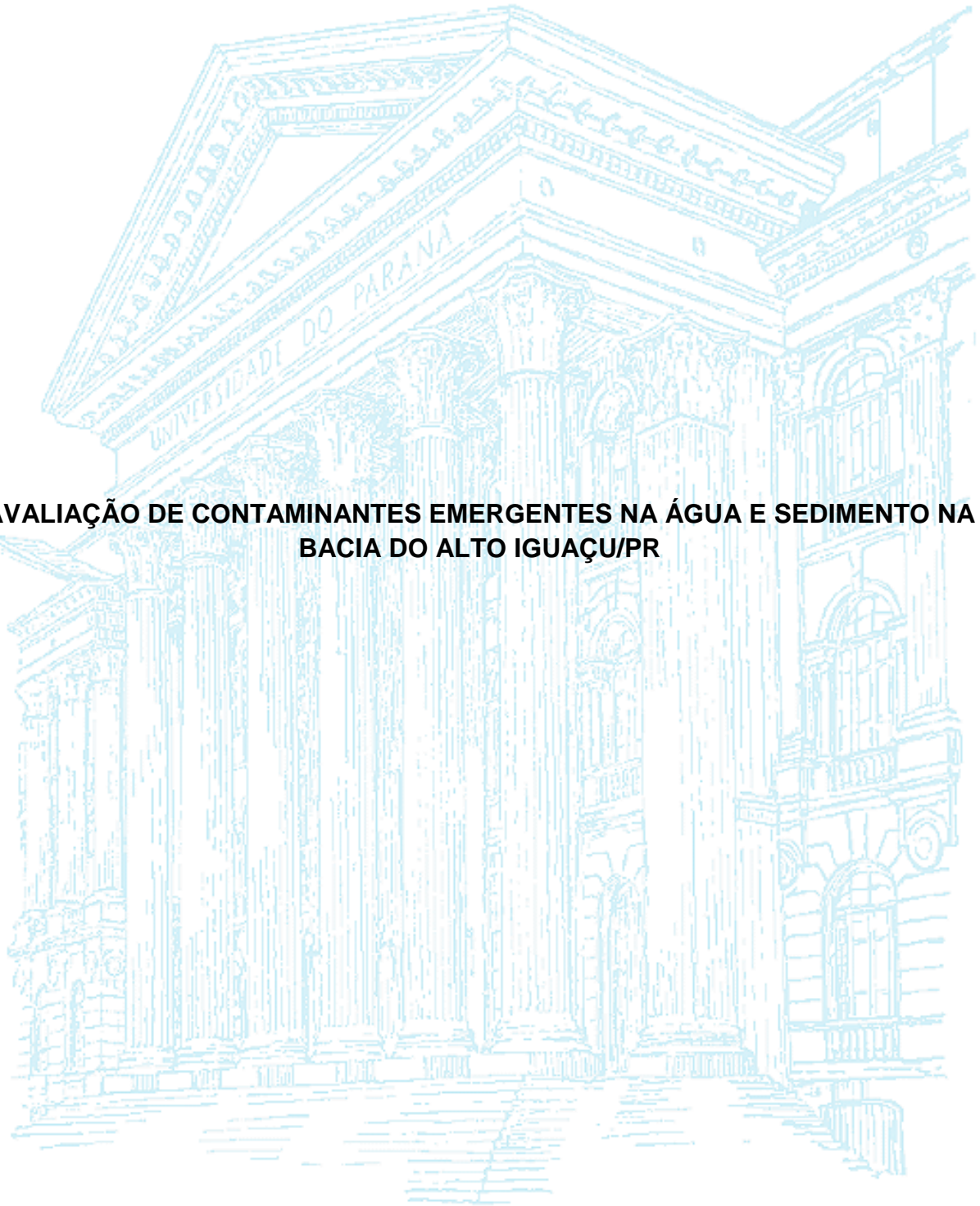


ALINNE MIZUKAWA

**AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES NA ÁGUA E SEDIMENTO NA
BACIA DO ALTO IGUAÇU/PR**



CURITIBA

2016

ALINNE MIZUKAWA

**AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES NA ÁGUA E SEDIMENTO NA
BACIA DO ALTO IGUAÇU/PR**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, área de concentração em Engenharia Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo

Supervisor no exterior: Dra. Sílvia Diaz Cruz

CURITIBA

2016

Mizukawa, Alinne

Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na Bacia do Alto Iguaçu/PR / Alinne Mizukawa. – Curitiba, 2016.

166 f. : il.; tabs.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Júlio César Rodrigues de Azevedo

Supervisor: Sílvia Diaz Cruz

1. Avaliação de riscos. 2. Contaminantes emergentes na água. 3. Bacias hidrográficas - Brasil. I. Azevedo, Júlio César Rodrigues de. II. Cruz, Sílvia Diaz. III. Título.

CDD 628




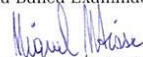
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E
AMBIENTAL
Código CAPES: 40001016021P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **ALINNE MIZUKAWA**, intitulada: **"AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES NA ÁGUA E SEDIMENTO NA BACIA DO ALTO IGUAÇU/PR"**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO.

Curitiba, 15 de Junho de 2016.


Prof JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


Prof MIGUEL MANSUR AISSE
Avaliador Interno (UFPR)


Prof REGINA TIEMY KISHI
Avaliador Interno (UFPR)


Prof BRUNO JOSE GONCALVES DA SILVA
Avaliador Externo (UFPR)


Prof FLAVIO BENTES FREIRE
Avaliador Externo (UTFPR)

Acendo um *senkô*, fecho meus olhos e de
alguma forma sei que estás ao meu lado.
Dedico essa tese ao meu pai, Isao Mizukawa.

AGRADECIMENTOS

À minha família, por todo amor, apoio e respeito. Em especial a minha querida mãe Evanila, meu irmão Rodrigo e minha nona Olga.

Ao meu orientador, Prof. Júlio César Rodrigues de Azevedo, por todos esses nove anos de amizade e conquistas, e principalmente, pela paciência e oportunidades em que me ofereceu.

Aos colegas e amigos do LEAQUA pelo apoio nas coletas e análises. Em especial a Taís e Fran que serei eternamente grata.

Ao Dr. Damià Barceló e Dra. M. Silvia Díaz-Cruz que me acolheram em seu grupo de pesquisa. Minha estada em Barcelona foi provida de muito conhecimento e uma experiência inesquecível. Aos amigos que lá ficaram, deixo meus agradecimentos (Cris, Meri, Alex, Caio, Margareto, Òscar, Thiago, Dani, Dani Molins, Jenny, Nuria, Mariane, Mar, Jaume, Josep, Kike, Gisele e Nicola).

À toda equipe do INTEGRA que me ensinaram muito em nossas reuniões. Em especial ao prof. Dr. Cristóvão V.S. Fernandes, por todas as oportunidades, ajudas e conselhos sempre oferecidos de bom grado.

À Luana, César e Ivan pela ajuda na elaboração dos mapas.

A todos os amigos que tive o prazer em conhecer nos seis anos que estive no PPGERHA, os quais convivi, ri e aprendi muito, e em especial ao César, M. Carol, Gabi, Ju, João, Jhonny, Leandro, Bruna, Cinthia, Tabs, Anderson, Maciel, Eileen e Rafa Kramer.

Aos professores e funcionários do PPGERHA pelo conhecimento transmitidos e auxílio para a conclusão do trabalho.

À UFPR e UTFPR pelos recursos e instalações essenciais para a realização desse trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa concedida e ao Governo do Estado do Paraná através da Secretária da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, Fundação Araucária, pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos queridos amigos pelos momentos de lazer e descontração. Não poderia deixar de citar a pessoa que me trouxe calma nos últimos momentos turbulentos (Rob), minhas queridas e eternas madrinhas (Fer, Camis, Isa, Dani, Ka e Paulinha), a japa que faz falta (Ale), a melhor amiga (Lu), a pessoal que sempre estará ao meu lado (Fer) e aos meus grandes amigos William e William.

E a todos que de forma direta ou indiretamente ajudaram na conclusão desta tese, meu agradecimento.

RESUMO

A introdução contínua de contaminantes emergentes no ambiente pode causar efeitos adversos sobre os ecossistemas das águas receptoras, devido à atividade química e biológica intrínseca de cada composto. Esses poluentes constituem classes de compostos orgânicos, sintéticos ou naturais, contido nos bens de consumo, utilizados por toda a população. Para investigar a presença e riscos desses poluentes, foi realizado monitoramento ao longo de cinco campanhas amostrais, em 10 pontos de coletas, localizados em três afluentes (rio Belém, Atuba e Palmital) do principal rio do Estado do Paraná, o rio Iguaçu. Em cada amostra, 29 compostos emergentes foram analisados, pertencentes a diversas classes (anti-inflamatórios, β -bloqueadores, reguladores lipídicos, antimicrobianos, antissépticos, hormônios sexuais femininos, esteróis e cafeína). A determinação dos compostos foi realizada utilizando extração em fase sólida e cromatografia em fase líquida com detector de arranjo de diodos e cromatografia em fase gasosa hifenada a espectrometria de massas. Para estimativas de risco de cada composto, índices de quociente de risco ambiental foram avaliados para os compostos mais representativos, considerando as concentrações medidas e as concentrações letais médias (CL50) em diferentes grupos tróficos de cada poluente, relatados na literatura. De maneira geral, os resultados indicam que os rios em questão apresentam uma clara influência antrópica, provavelmente proveniente de efluentes domésticos brutos ou oriundos das estações de tratamento de esgoto (ETE). O rio mais impactado foi o rio Belém, principalmente o ponto BL2, encontrando-se altas concentrações, como a de Paracetamol que chegou a $94,68 \mu\text{g L}^{-1}$, isso devido à falta de saneamento da região e por apresentar a maior densidade populacional entre as bacias. As concentrações de parabeno variaram de $0,04$ a $3,59 \mu\text{g L}^{-1}$, detectando as maiores concentrações nos pontos mais distantes da nascente, com maior área de drenagem (AT4, BL3 e PA3). Observou-se também que as estações de tratamento de esgoto contribuem para a entrada dos contaminantes ao meio aquático, as quais não são eficientes na remoção dos compostos. Este fato foi observado, pois as concentrações a jusante da ETE são superiores ao ponto de coleta a montante. Por exemplo, no ponto AT4, localizado após a ETE, a concentração Triclosan foi oito vezes superior que no ponto antecessor (AT3). O estudo da avaliação do risco ambiental demonstrou que os quocientes de risco tendem a aumentar ao longo de cada rio, sendo inferiores próximos a nascente e superiores na foz dos rios. Para cada nível trófico observou-se uma sensibilidade a certos compostos. O composto Triclosan tem influência em quatro grupos tróficos, outros apresentam mais especificidade com determinado grupo trófico, como o Diclofenaco e Ibuprofeno para algas, Gemfibrato para peixes ou o propil parabeno para bactérias.

Palavras-chave: Análise de Risco. Quociente de Risco. Microcontaminantes. Efluentes domésticos.

ABSTRACT

The continuous inputs of emerging contaminants into rivers may cause adverse effects in the aquatic ecosystem of receiving water bodies, due to the intrinsic chemistry and biological activity of these compounds. These pollutants constitute classes of organic compounds, synthetic or natural, contained in products consumed by the entire population. In order to investigate the presence and risk of these pollutants, five sampling campaigns were performed at ten collection points. The points are located in three tributaries (Belém, Atuba and Palmital river) of the main river of Paraná state, the Iguaçú River. In each water sample, 29 emerging compounds were determined, belonging to different classes (anti-inflammatories, β -blockers, lipid regulators, antimicrobials, antiseptics, female sexual hormones, sterols and caffeine). The determination of the target compounds was performed using solid phase extraction and liquid chromatography tandem diode array detector and gas chromatography tandem mass spectrometry. Hazardous quotient indexes were estimated for the most representative compounds considering the ratio between measures concentration and EC50 reported values in the literature at different trophic groups of each pollutant. In general, the results indicated that rivers in question have a perceptible anthropic influence, probably from raw domestic sewage or wastewater treatment plants (WWTP) inputs. The most impacted river was the Belém river, especially in BL2 sampling point, where was detected high concentrations, such as Paracetamol, that reached to $94.68 \mu\text{g L}^{-1}$, due to the lacks of sanitation in that area and high population densities. Parabens concentration ranged from 0.04 to $3.59 \mu\text{g L}^{-1}$, detecting the highest concentration in more distant sampling points of sources. It was also observed that the wastewater treatment plants are not efficient to removing these compounds, which contribute to aquatic environment pollution. This fact was observed at sampling point AT4, located downstream of WWTP, where the concentration of Triclosan, for example, was eight times higher than the predecessor point (AT3). The study of risk assessment showed the hazard quotients tend to increase downstream. Each trophic level shows its own sensitivity regarding to certain compounds. Whereas some compounds, such as the Triclosan, have influence in the four trophic groups, others show more specificity, such as the Diclofenac and the Ibuprofen for algae, or the Gemfibrozil for fish, or the ethyl paraben for bacteria.

Key words: Risk Assessment. Quotient risk. Microcontaminants. Domestic Sewage.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO TRICLOSAN.....	16
FIGURA 2. ESTRUTURA DA SÉRIE HOMÓLOGA DO P- HIDROXIBENZOATO.....	17
FIGURA 3. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA CAFEÍNA	24
FIGURA 4. FONTES, DISTRIBUIÇÃO E DESTINO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES NO MEIO AMBIENTE.....	29
FIGURA 5. PONTOS DE AMOSTRAGEM NA BACIA DO ALTO IGUAÇU	39
FIGURA 6. PONTOS DE MONITORAMENTO NO RIO BELÉM	42
FIGURA 7. MAPA DE DENSIDADE POPULACIONAL DO MUNICÍPIO DE CURITIBA.....	42
FIGURA 8. MAPA DA RENDA PER CAPITADA (R\$/MÊS) DO MUNICÍPIO DE CURITIBA	43
FIGURA 9. PONTOS DE MONITORAMENTO NO RIO PALMITAL	44
FIGURA 10. PONTOS DE MONITORAMENTO NO RIO ATUBA	46
FIGURA 11. FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES EM AMOSTRAS AQUOSAS.....	49
FIGURA 12. FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO	54
FIGURA 13. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS COM SOLUÇÃO PADRÃO EM HPLC, PARA 4 COMPOSTOS: PARACETAMOL (A), DICLOFENACO (B), FENOPROFENO (C) E IBUPROFENO (D)	61
FIGURA 14. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS COM SOLUÇÃO PADRÃO EM HPLC, PARA 8 COMPOSTOS: CAFEÍNA (A), AAS (B), AS (C), NAPROXENO (D), CETOPROFENO (E), ESTRADIOL (F), ETINILESTRADIOL (G) E ESTRONA (H)	63
FIGURA 15. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS COM SOLUÇÃO PADRÃO EM CG-MS/MS, PARA 7 COMPOSTOS: METIL PARABENO (A), ETIL PARABENO (B), PROPIL PARABENO (C), BUTIL PARABENO (D), TRICLOSAN (E), GEMFIBRATO (F) E FENOFIBRATO (G).....	66
FIGURA 16. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS COM SOLUÇÃO PADRÃO EM CG-MS/MS, PARA 7 COMPOSTOS: COPROSTANOL (H), COLESTEROL (I), EPICOPROSTANOL (J), COLESTANONA (K), CAMPESTEROL (L), ESTIGMAESTEROL (M) E SITOESTEROL (N)	67
FIGURA 17. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS COM SOLUÇÃO PADRÃO EM LC-MS/MS, PARA 6 COMPOSTOS: A) BP1- BENZOFENONA-1, B) BP3- BENZOFENONA -3, C) 4HB- 4-HIDROXIBENZOFENONA, D) 4DHB- 2,2'-DIHIDROXI-4-METOXIBENZOFENONA, E) 4-MB- CANFÔRA 4-METILBENZILIDENO, F) OC- OCTACRILENO	71
FIGURA 18. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS COM SOLUÇÃO PADRÃO EM LC-MS/MS, PARA 6 COMPOSTOS: G) ETPABA- ÁCIDO ETIL – P- AMINOBENZÓICO, H) ODPABA- OCTIL DIMETIL P- AMINOBENZOATO, I) EHMC- ETILHEXIL METOXICINAMATO, J) BZT- 1-H-BENZOTRIAZOLE, K) TBHPBT- 2-(2H-BENZOTRIAZOL-2-IL)- 4 TERC-BUTILFENOL, L) 5-MEBZT- 5-ME-1-H-BENZOTRIAZOLE.....	72
FIGURA 19. CONCENTRAÇÃO DE PARACETAMOL NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM	75
FIGURA 20. MAPA DA ESTIMATIVA DA DISTRIBUIÇÃO DA MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE PARACETAMOLNA BACIA DO ALTO IGUAÇU, UTILIZANDO A KRIGAGEM ORDINÁRIA E O MODELO ESFÉRICO.AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	76
FIGURA 21. CONCENTRAÇÃO DE IBUPROFENO NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE.AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM	77
FIGURA 22. CONCENTRAÇÃO DE DICLOFENACO NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE.AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM	79

FIGURA 23. CONCENTRAÇÃO DE AAS (A) E SEU METABÓLITO, AS (B), NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	81
FIGURA 24. MAPA DA ESTIMATIVA DA DISTRIBUIÇÃO DAS MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES DO AAS (A) E AS (B) NA BACIA DO ALTO IGUAÇU, UTILIZANDO A KRIGAGEM ORDINÁRIA E O MODELO ESFÉRICO. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	82
FIGURA 25. CONCENTRAÇÃO DE NAPROXENO NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	84
FIGURA 26. CONCENTRAÇÃO DE CETOPROFENO NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	85
FIGURA 27. CONCENTRAÇÃO DE GEMFIBRATO NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	86
FIGURA 28. BOX-PLOT DAS VAZÕES DOS RIOS AMOSTRADOS. AT: RIO ATUBA (AT4); PA: RIO PALMITAL (PA3); BL: RIO BELÉM (BL3).....	88
FIGURA 29. CONCENTRAÇÃO DOS PARABENOS MEP (A), ETP (B), PRP (C) E BUP (D) NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	90
FIGURA 30. CONCENTRAÇÃO DE TRICLOSAN NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	92
FIGURA 31. CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	101
FIGURA 32. MAPA DA ESTIMATIVA DA DISTRIBUIÇÃO DA MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE CAFÉINA NA BACIA DO ALTO IGUAÇU, UTILIZANDO A KRIGAGEM ORDINÁRIA E O MODELO ESFÉRICO. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	102
FIGURA 33. CONCENTRAÇÃO DE OD (mg L^{-1}) NOS PONTOS AMOSTRADOS NA CINCO COLETAS REALIZADAS. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	104
FIGURA 34. MAPA DA ESTIMATIVA DA DISTRIBUIÇÃO DA MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NA BACIA DO ALTO IGUAÇU, UTILIZANDO A KRIGAGEM ORDINÁRIA E O MODELO ESFÉRICO. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	105
FIGURA 35. CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL (mgL^{-1}) NOS PONTOS AMOSTRADOS NA CINCO COLETAS REALIZADAS. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	106
FIGURA 36. CONCENTRAÇÃO DE DQO (mgL^{-1}) NOS PONTOS AMOSTRADOS NA CINCO COLETAS REALIZADAS. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	107
FIGURA 37. VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE N-NH ₃ E PARACETAMOS NOS RIOS ATUBA, PALMITAL E BELÉM EM ABR/2014 (C1). AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	108
FIGURA 38. VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ORTOFOSFATO E IBUPROFENO NOS RIOS ATUBA, PALMITAL E BELÉM EM JUN/2014 (C2). AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	108
FIGURA 39. VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE DQO E DICLOFENACO NOS RIOS ATUBA, PALMITAL E BELÉM EM MAR/2015 (C3) AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	109
FIGURA 40. VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE N-NH ₃ E CAFEÍNA NOS RIOS ATUBA, PALMITAL E BELÉM EM JUN/2015 (C5). AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM.....	109

FIGURA 41. CONCENTRAÇÃO (ng g^{-1}) DE FILTROS UV NOS RIOS PALMITAL, ATUBA E BELÉM EM DUAS CAMPANHAS AMOSTRAIS (ABR/2014 - C1 E JUN/2014- C2). AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM	111
FIGURA 42. QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE AGUDA DO IBUPROFENO, DICLOFENACO E PARACETAMOL PARA DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU.....	117
FIGURA 43. QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE AGUDA DO AS, AAS E NAPROXENOPARA DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU.	118
FIGURA 44 QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE AGUDA DO CETOPROFENO E GEMFIBATRO DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU. ...	119
FIGURA 45. QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE AGUDA DOS PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL PARA DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU. 121	
FIGURA 46. QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE AGUDA DOS PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL E CAFEÍNA PARA DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU.....	122
FIGURA 47. PERCENTUAL DE CONTRIBUIÇÃO DE QUOCIENTE DE RISCO DE DIFERENTES COMPOSTOS PARA (A) BACTÉRIAS E (B) ALGAS	124
FIGURA 48. PERCENTUAL DE CONTRIBUIÇÃO DE QUOCIENTE DE RISCO DE DIFERENTES COMPOSTOS PARA (A) INVERTEBRADOS E (B) PEIXES.....	125
FIGURA 49. PERCENTUAL DE CONTRIBUIÇÃO DE QUOCIENTE DE RISCO DE DIFERENTES COMPOSTOS (EXCETO TRICLOSAN) PARA (A) ALGAS, (B) INVERTEBRADOS E (C) PEIXES.....	126
FIGURA 50. QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE CRÔNICA DOS PRODUTOS FARMACÊUTICOS PARA DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU. IBU (IBUPROFENO), DICLO (DILCOFENACO), AS (ÁCIDO SALICÍLICO), AAS (ÁCIDO ACETILSALICÍLICO), NAP (NAPROXENO), GEM (GEMFIBRATO), PA (PALMITAL), AT (ATUBA) E BL (BELÉM).	127
FIGURA 51. QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE CRÔNICA DOS PRODUTOS HIGINENE PESSOAL PARA DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU. MEP (METIL PARABENO), ETP (ETIL PARABENO), PRP (PROPIL PARABENO), BUP (BUTIL PARABENO), TCS (TRCILOSAN), PA (PALMITAL), AT (ATUBA) E BL (BELÉM).	128

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS ANTINFLAMATÓRIOS ESTUDADOS.....	10
TABELA 2. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS β -BLOQUEADORES ESTUDADOS	12
TABELA 3. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS FIBRATOS ESTUDADOS.....	14
TABELA 4. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS PARABENOS ESTUDADOS	19
TABELA 5. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS FILTROS UV ESTUDADOS	21
TABELA 6. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS HSF ESTUDADOS.....	23
TABELA 7. NOMENCLATURA OFICIAL E USUAL DOS ESTERÓIS ESTUDADOS.....	26
TABELA 8. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS ESTERÓIS ESTUDADOS.	27
TABELA 9. COORDENADAS, ÁREA DE DRENAGEM E DISTÂNCIA DA NASCENTE DE CADA PUNTO DE MONITORAMENTO	40
TABELA 10. DATAS DAS COLETAS REALIZADAS.....	47
TABELA 11. CURVAS ANALÍTICAS, COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R^2) E SENSIBILIDADE DO MÉTODO FÁRMACOS 1 (HPLC-DAD)	60
TABELA 12. LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO PARA OS COMPOSTOS ANALISADOS NO MÉTODO FÁRMACOS 1.....	61
TABELA 13. CURVAS ANALÍTICAS, COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R^2) E SENSIBILIDADE DO MÉTODO FÁRMACOS 2 (HPLC-DAD)	62
TABELA 14. LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO PARA OS COMPOSTOS ANALISADOS NO MÉTODO FÁRMACOS 2.....	64
TABELA 15. PARAMETROS INDIVIDUAIS DE CADA ANALITO PARA O MÉTODO DESENVOLVIDO NO CG/MS-MS	65
TABELA 16. CURVAS ANALÍTICAS, COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R^2) E SENSIBILIDADE (GC-MS/MS).....	68
TABELA 17. LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO PARA OS COMPOSTOS ANALISADOS NO CG-MS/MS, COMPRADOS A LD DA LITERATURA.....	69
TABELA 18. CURVAS ANALÍTICAS, COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R^2) E SENSIBILIDADE (LC-MS/MS).....	70
TABELA 19. LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO PARA OS COMPOSTOS ANALISADOS NO CG-MS/MS, COMPRADOS A LD DA LITERATURA.....	70
TABELA 20. VARIAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES E FREQUÊNCIA DE DETECÇÃO DOS ANTI-INFLAMATÓRIOS EM ÁGUA SUPERFICIAL.....	73
TABELA 21. CONCENTRAÇÕES DE FENOPROFENO ($\mu\text{g L}^{-1}$) NOS PONTOS AMOSTRADOS NAS TRÊS COLETAS REALIZADAS	80
TABELA 22. OCORRÊNCIA E CONCENTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE CUIDADOS PESSOAIS EM ÁGUA SUPERFICIAL	89
TABELA 23. OCORRÊNCIA E CONCENTRAÇÃO DOS HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS EM ÁGUA SUPERFICIAL	93
TABELA 24. OCORRÊNCIA E CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS EM ÁGUA SUPERFICIAL.	95
TABELA 25. CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS ($\mu\text{g L}^{-1}$) NOS PONTOS AMOSTRADOS EM CINCO COLETAS: C1: ABR/2014; C2: JUN/2014; C3: OUT/2014; C4: MAR/2015; C5: JUN/2015	96
TABELA 26. RAZÕES DE ESTERÓIS APLICADOS PARA DIFERENCIAÇÃO DE FONTE.....	97
TABELA 27. VALORES DAS RAZÕES APLICADAS PARA DIFERENCIAÇÃO DE FONTES DE ESTERÓIS.....	99
TABELA 28. OCORRÊNCIA E CONCENTRAÇÃO DA CAFEÍNA EM ÁGUA SUPERFICIAL.....	100
TABELA 29. CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA EM ÁGUA SUPERFICIAL EM DIVERSOS PAÍSES.	103
TABELA 30. OCORRÊNCIA E CONCENTRAÇÃO DOS FILTROS UV EM SEDIMENTO.....	110
TABELA 31. TESTE DE TOXIDADE AGUDA PARA OS COMPOSTOS SELECIONADOS EM ORGANISMOS AQUÁTICOS.....	114

TABELA 32. TESTE DE TOXIDADE CRÔNICA PARA OS COMPOSTOS SELECIONADOS EM ORGANISMOS AQUÁTICOS.....	129
--	-----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS	Ácido acetilsalicílico
ACN	Acetonitrila
AIQA	Avaliação Integrada da Qualidade das Águas
AllylBZT	2-(2H-Benzotriazol -2 -yl)4- metil- 6 – (2-propelil) fenol
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AS	Ácido salicílico
ASE	<i>Accelerated Solvent Extractor</i>
AT	Rio Atuba
AT1	Rio Atuba ponto 1
AT2	Rio Atuba ponto 2
AT3	Rio Atuba ponto 3
AT4	Rio Atuba ponto 4
BL	Rio Belém
BL1	Rio Belém ponto 1
BL2	Rio Belém ponto 2
BL3	Rio Belém ponto 3
BP1	Benzofenona -1
BP3	Benzofenona - 3
BP-d10	Benzofenona - d10
BSTFA	N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamina
BuP	Butil Parabeno
BZT	1-H- Benzotriazole
C1	Coleta 1
C2	Coleta 2

C3	Coleta 3
C4	Coleta 4
C5	Coleta 5
CAM	Concentrações ambientais medidas
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CE50	Concentração Efetiva Mediana
CG	Cromatografia em fase gasosa
CL50	Concentração Letal Mediana
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPSE	Concentrações Previsivelmente sem Efeito
CSEO	Concentração sem Efeito Observável
CSIC	<i>Consejo Superior de Investigaciones Cientificas</i>
DAD	<i>Diode Array Detector</i>
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DHMB	2,2'-Dihidroxi-4-metoxibenzofenona
DICLO	Diclofenaco
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EHMC	Etilhexil-metoxicinamato
ELP	Extração em líquido pressurizado
EMEA	<i>European Medicines Evaluation Agency</i>
ERA	Environmental Risk Assessment
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
EtP	Etil Parabeno
EtPABA	Ácido Etil-p-aminobenzóico
FA	Fator de avaliação

FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
GEM	Gemfibrato
HPLC	High performance liquid chromatography
HSF	Hormônios sexuais femininos
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LABEAM	Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto
LD	Limite de detecção
LEAQUA	Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental
LQ	Limite de quantificação
MeBZT	5-Me-1-H-benzotriazole
MeOH	Metanol
MeP	Metil Parabeno
MRM	Monitoramento de Reações Múltiplas
NAP	Naproxeno
NIPTA	Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais
OC	Octacrileno
OD	Oxigênio dissolvido
OD-PABA	Octil dimetil p- amonibenzoato
PA1	Rio Palmital ponto 1
PA2	Rio Palmital ponto 2
PA3	Rio Palmital ponto 3
PARA	Paracetamol
PCP	Produtos de Cuidados Pessoais
PFCP	Produtos Farmacêuticos e de cuidados pessoais
PrP	Propil Parabeno
QR	Quociente de Risco

RALF	Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado
RMC	Região Metropolitana de Curitiba
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
SEMA	Secretaria Estadual do Meio Ambiente
SIMEPAR	Sistema Meteorológico do Paraná
SPE	<i>Solid phase extraction</i>
SURHEMA	Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente
TBHPBT	2-(2H-Benzotriazol -2 -yl)4- tert-butilfenol
TMCS	Trimetil clorosilano
UE	União Européia
UFPR	Universidade Federal do Paraná
USEPA	<i>US Environmental Protect Agency</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
WWTP	<i>Wastewater Treatment Plant</i>
4HB	4-hidroxibenzolfenona
4MBC	Canfora 4-metilbenzilideno

Sumário

RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES.....	XII
1.INTRODUÇÃO.....	1
1.1 JUSTIFICATIVA.....	2
1.2 HIPÓTESE.....	4
2. OBJETIVOS.....	5
2.1 OBJETIVO GERAL.....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	6
3.1.1 <i>Fármacos</i>	6
3.1.1.1 <i>Anti-inflamatórios</i>	7
3.1.1.2 <i>Anti-hipertensivos</i>	11
3.1.1.3 <i>Reguladores lipídicos</i>	13
3.1.2 <i>Produtos de Cuidados Pessoais</i>	14
3.1.2.1 <i>Triclosan</i>	15
3.1.2.2 <i>Parabenos</i>	17
3.1.2.3 <i>Filtros UV</i>	19
3.1.3 <i>Hormônios Sexuais Femininos (HSF)</i>	21
3.1.4 <i>Cafeína</i>	24
3.2 FONTES E DESTINO DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO MEIO AQUÁTICO.....	28
3.3 PARÂMETROS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUPERFICIAL.....	30
3.3.1 <i>Nitrogênio</i>	31
3.3.2 <i>Fósforo</i>	32
3.3.3 <i>pH e Oxigênio dissolvido</i>	33
3.4 ANÁLISE DE RISCO.....	34
3.5 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL.....	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1 ÁREA DE ESTUDO.....	38
4.1.1 <i>Bacia do Rio Belém</i>	40
4.1.2 <i>Bacia do Rio Palmital</i>	43
4.1.2 <i>Bacia do Rio Atuba</i>	44
4.2 AMOSTRAGEM.....	46

4.3 ANÁLISE DE ÁGUA SUPERFICIAL	47
4.3.1 Padrões e Reagentes	47
4.3.2 Extração em Fase Sólida de Amostras Aquosas	48
4.3.3 Análise Cromatográfica.....	49
4.3.3.1 Fármacos 1	50
4.3.3.2 Fármacos 2	50
4.3.3.3 GC/MS-MS	51
4.4 ANÁLISE DE SEDIMENTO	52
4.4.1 Padrões e Reagentes	52
4.4.2 Extração dos Contaminantes em Matriz Sedimento	53
4.4.3 Análise Cromatográfica (HPLC/MS-MS).....	54
4.5 PARÂMETROS FÍSICOS, QUÍMICOS E BIOLÓGICOS E ANÁLISE DE MATÉRIA ORGÂNICA	55
4.6 ANÁLISE DE PARÂMETROS DE MÉRITO	56
4.7 ANÁLISE DE RISCO	57
4.8 MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1 DESEMPENHO ANALÍTICO E ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE MÉRITO ..	60
5.1.1 Fármacos 1	60
5.1.2 Fármacos 2	62
5.1.3 Cromatografia em Fase Gasosa	64
5.1.4 Cromatografia em Fase Líquida - Filtros UV.....	69
5.2 DETERMINAÇÕES DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS EM MATRIZ AQUOSA	72
5.2.1 Anti-Inflamatórios	73
5.2.2 Reguladores Lipídicos	86
5.3 DETERMINAÇÕES DE PRODUTOS DE CUIDADOS PESSOAIS EM MATRIZ AQUOSA.....	88
5.4 DETERMINAÇÕES DE HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS EM MATRIZ AQUOSA.....	93
5.5 ESTUDO DAS CONCENTRAÇÕES DE ESTERÓIS EM MATRIZ AQUOSA....	94
5.6 DETERMINAÇÕES DE NUTRIENTES, CAFEÍNA, PARÂMETROS BIOLÓGICOS EM MATRIZ AQUOSA E SUAS RELAÇÕES COM OS CONTAMINANTES EMERGENTES	100
5.7 DETERMINAÇÕES DE PRODUTOS DE CUIDADOS PESSOAIS (FILTROS UV) EM MATRIZ SEDIMENTO.....	110
5.8 ANÁLISE DE RISCO	113
5.8.1 Análise de Risco à exposição aguda	114
5.8.2 Análise de Risco para exposição crônica	127
6. CONCLUSÕES	130
REFERÊNCIAS.....	132
ANEXOS	154

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a ocorrência de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PFCEPs) é um assunto bem estabelecido e tornou-se uma questão de preocupação, tanto científica quanto pública (GINEBREDA *et al.*, 2010). Diferentes classes desses compostos podem ser encontradas no meio ambiente, podendo ser introduzidos diretamente ou indiretamente através de atividades antrópicas, tais como descargas de efluentes, pecuárias, agricultura, lixiviados de aterros, descartes e entre outras formas (BU *et al.*, 2013; CARACCILO; TOPP; GRENNI, 2015; YOU *et al.*, 2015).

O progresso nos desenvolvimentos das análises multiresíduos desses compostos, juntamente com a evolução dos métodos analíticos, como a cromatografia e detectores, permitiram a detecção e quantificação em corpos aquáticos e em águas residuárias, em concentrações na faixa de ng L^{-1} e ug L^{-1} (TOGOLA; BUDZINSKI, 2008; RODIL *et al.*, 2009; LÓPEZ-SERNA; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2012; GORGA; PETROVIC; BARCELO, 2013). Esse progresso tem substancialmente aumentado as possibilidades de monitoramento e controle ambiental desses novos contaminantes.

No entanto, nem todos os compostos presentes e mensuráveis nos ambientes aquáticos valem ser medidos. Assim, algum tipo de atribuição de prioridade ou classificação é necessária, a fim de atribuir os esforços de monitoramento em compostos alvos relevantes (GINEBREDA *et al.*, 2010).

Para a maioria das listas de prioridades de produtos químicos levam-se em consideração os riscos que estes podem trazer aos ecossistemas e a saúde pública, baseando-se nas avaliações de risco de cada composto (GUILLÉN *et al.*, 2012). A avaliação de risco ambiental é definida como a combinação da probabilidade da ocorrência de alguma exposição ao evento com os efeitos de risco associado (HERNANDO *et al.*, 2006). As implicações dos riscos a exposição de cada composto estão intrinsecamente relacionados às propriedades tóxicas dos mesmos.

A grande parte dos dados sobre essas substâncias no ambiente provem da Europa, Estados Unidos, Japão e China e pouco se sabe sobre a prevalência

desses compostos em ambientes aquáticos no Brasil. A escassez de dados sobre a ocorrência ambiental impede uma estimativa adequada à exposição aos produtos farmacêuticos e de cuidado pessoais, bem como uma elaboração de priorização de monitoramento desses compostos, uma vez que as características de poluição diferem entre um país e outro.

Dessa maneira, o presente estudo teve como objetivo investigar a ocorrência de alguns fármacos e produtos de cuidados pessoais normalmente utilizados, na Bacia do Alto Iguaçu, no sul do Brasil, e avaliar os potenciais riscos aos organismos aquáticos nos rios que esses compostos podem trazer, por meio do cálculo de quociente de risco.

1.1 JUSTIFICATIVA

Atualmente, problemas ambientais causados pelo crescimento populacional, tem sido uma grande preocupação, tanto para as autoridades governamentais, como para a própria sociedade. O crescimento de algumas cidades, sem devido controle, acarreta na degradação dos recursos naturais básicos, dentre eles, a água. Atualmente, existem cerca de 100 milhões de substâncias químicas registradas no CAS (*Chemical Abstracts Service*), sendo atualizadas diariamente cerca de 15.000 substâncias. Dentre as substâncias registradas, uma extensa gama de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PFCP) são amplamente utilizados diariamente. Sabe-se que a maior parte das substâncias tem como destino final os corpos hídricos.

Hoje a água é reconhecida como um dos bens naturais mais importantes do planeta, onde a preocupação com o uso, destino e, principalmente, estado de degradação tem mobilizado pessoas de todas as áreas quanto a sua preservação. Estudos demonstram que nos próximos anos a situação global das reservas hídricas tende consideravelmente a piorar, caso não haja ações emergentes para a melhoria da gestão da oferta d'água. Eutrofização, metais tóxicos, acidificação, poluentes orgânicos e efluentes tóxicos tem degradado os corpos d'água principalmente em áreas densamente povoadas. Os recursos hídricos superficiais são os primeiros a

serem afetados e os responsáveis pela alteração da qualidade de vida da população deles servida.

Também se torna importante avaliar os sedimentos, os quais podem ser considerados como o resultado da integração de todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático, sendo que sua composição pode dar indicativo do seu estado trófico, nível de contaminação (sazonal, temporal) proveniente das diferentes atividades antropogênicas. Recentemente, têm-se proposto a quantificação de substâncias tóxicas e a sua bioacumulação, como bifenilas policloradas, pesticidas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos, onde as concentrações podem ser várias ordens de grandeza maiores do que nas águas correspondentes. Esta análise pode ser empregada como um bom indicador de poluição ambiental ou acumulação, tanto atual como remota.

Sabe-se que a maior parte das substâncias tem como destino final os corpos hídricos, seja por ação da chuva ou principalmente pelo lançamento de esgoto. Atualmente, sabe-se pouco das causas e dos efeitos destes contaminantes em águas naturais, mas muitos deles são classificados como tóxicos ou interferentes endócrinos, ou seja, compostos orgânicos hormonalmente ativos que podem causar distúrbios no sistema endócrino de seres humanos e animais, mesmo em baixas concentrações (SODRÉ *et al*, 2007).

O projeto de pesquisa realizado visou à quantificação de substâncias emergentes em diferentes ambientes aquáticos da Região Metropolitana de Curitiba (RMC), pertencentes a bacia do Alto Iguaçu, já que se conhece pouco sobre os riscos à saúde humana dessas substâncias e em sua maioria não são contemplados em legislações ambientais. Neste âmbito, as informações trazidas nesta pesquisa contribuirão para a percepção do estado de degradação dos ambientes amostrados e disponibilizará informações de avaliação de risco a exposição desse composto, sendo ferramentas importantes na tomada de decisões para novas políticas públicas.

1.2 HIPÓTESE

A utilização do quociente de risco ambiental e fatores socioambientais possibilitam avaliar os riscos dos contaminantes emergentes quantificados em ambientes aquáticos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta pesquisa é realizar a avaliação de riscos dos contaminantes emergentes, na Bacia do Alto Iguaçu, em amostras de água superficial e de sedimentos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- a. Desenvolver metodologias para a determinação de contaminantes emergentes em matrizes aquosas e em sedimentos;
- b. Estudar a variação das concentrações de hormônios sexuais femininos, anti-inflamatórios, β -bloqueadores, fibratos, produtos de cuidados pessoais e esteróis na água nos pontos amostrais;
- c. Utilizar parâmetros físicos, químicos e biológicos, matéria orgânica dissolvida (COD) e cafeína para avaliar a qualidade da água;
- d. Estudar a variação de filtros UV no sedimento dos ambientes;
- e. Avaliar possíveis efeitos dos compostos emergentes nos ambientes aquáticos através da avaliação de risco por meio do uso de quocientes de risco (QR);
- f. Utilizar ferramentas de distribuição espacial das concentrações do contaminantes para avaliar os resultados obtidos entre os pontos amostrados;
- g. Fornecer informações à banco de dados que permitam análise das informações de modo a subsidiar as ações dos órgãos gestores.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

3.1.1 Fármacos

Os fármacos são amplamente conhecidos como contaminantes ambientais, originários principalmente da descarga de esgoto bruto ou tratado em águas superficiais (GILART *et al.*, 2013a; DAI *et al.*, 2015; SUI *et al.*, 2015; YOU *et al.*, 2015; ALYGIZAKIS *et al.*, 2016). A ocorrência desses fármacos em matrizes ambientais é geralmente estudada pelo fato de seus possíveis efeitos adversos sobre a vida aquática e humana (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006) e vêm ganhando cada vez mais espaço nas pesquisas ambientais, devido ao grande progresso que a medicina vem tendo no desenvolvimento de novas drogas, as quais são substâncias ativas no tratamento de doenças humanas e animais.

O primeiro relato da presença de fármacos em água tratada e seus efeitos adversos sobre a fauna e a flora foram realizados em 1976 em Kansas, nos Estados Unidos, o qual permitiu que a *US food and drug administration* (FDA) dos Estados Unidos e a União Europeia (EU) orientassem seus estudos para a quantificação de seus impactos ambientais e desenvolvessem estratégias de tratamento, estudos de metabólitos, toxicidade, remoção, bioremediação e técnicas instrumentais para a determinação e quantificação dos fármacos (KÜMMERER, 2009; ONESIOS; YU; BOUWER, 2009; CARTAGENA, 2011).

Durante as últimas décadas ocorreu um aumento significativo no consumo desses medicamentos, principalmente daqueles vendidos sem prescrição médica (RAIMUNDO, 2007), e entre as principais fontes dos produtos farmacêuticos nos ambientes aquáticos estão os processos de eliminação animal e humano, efluente da indústria farmacêutica, os resíduos hospitalares e a disposição inadequada dos medicamentos vencidos e não utilizados.

3.1.1.1 Anti-inflamatórios

Os anti-inflamatórios são uma das classes de produtos farmacêuticos mais frequentemente utilizados para o tratamento de doenças humanas e animais (RODRÍGUEZ *et al.*, 2004; ARAUJO *et al.*, 2008) e por não necessitarem de prescrição médica para compra são utilizados em demasiada quantidade. Esses compostos tem a ação comum analgésica, anti-inflamatória e antipiréticos (não sendo utilizado especificamente neste último caso). Dentre os principais fármacos, como relação à sua abundância destaca-se o Ibuprofeno, o Diclofenaco, o Paracetamol, o ácido acetilsalicílico (AAS) e o Naproxeno.

O Ibuprofeno (Tabela 1) é comumente vendido sem prescrição médica e também utilizado na medicina veterinária. É um dos fármacos mais detectados em água de rios (CARACCILO; TOPP; GRENNI, 2015). É um medicamento indicado para redução da febre (antitérmico) e para alívio das dores em geral (analgésico). É a terceira droga mais utilizada no mundo, todavia no Brasil seu consumo não é muito elevado (WEIGEL *et al.*, 2004; RAIMUNDO, 2007). O Ibuprofeno tem mostrado propriedades antimicrobianas (HALLING-SERENSEN *et al.*, 1998), as quais podem induzir anomalias em organismos aquáticos, observadas com o desenvolvimento e alterações cardíacas (DAVID; PANCHARATNA, 2009). Em estudos toxicológicos, estes medicamentos têm alta toxicidade em bactérias (FARRÉ *et al.*, 2001; FERRARI *et al.*, 2003; HERNANDO *et al.*, 2006), efeitos tóxicos em Invertebrados (CLEUVERS, 2003; FERRARI *et al.*, 2003; GINEBREDA *et al.*, 2010) e em algas (CLEUVERS, 2003; FERRARI *et al.*, 2003), pode causar morte em peixes e aumentar a abundância de fitoplâncton e zooplâncton, porém com uma diminuição na diversidade (RICHARDS *et al.*, 2004). Pomati *et al.* (2004) mostraram que o Ibuprofeno estimula o crescimento da cianobactéria *Synechocystis sp.* em uma concentração de 10 µg L⁻¹ do fármaco e inibe o crescimento da macrófita *Lemna gibba* a 1 mg L⁻¹.

O Ibuprofeno pode ser encontrado em duas formas enantioméricas, formas S (ativa) e forma R (inativa), mas seu efeito farmacológico é dado exclusivamente à forma S (CARACCILO; TOPP; GRENNI, 2015). Quando administrada a forma racêmica do Ibuprofeno, aproximadamente 85% é absorvido pelo organismo, 1% é excretado na urina como Ibuprofeno inalterado e cerca de 14% como Ibuprofeno

conjugado. Mesmo sendo a forma S a mais excretada, estudos demonstram que ela degrada mais rapidamente quando presente em efluentes domésticos e águas superficiais (LAHTI; OIKARI, 2011).

O Diclofenaco é um dos anti-inflamatórios mais prescritos no Brasil (RAIMUNDO, 2007). Pode ser encontrado sob a forma sódica e potássica e é encontrado em matrizes aquáticas por ser facilmente dissociado (pKa 4,55 - Tabela 1). Apresentou-se muito tóxico em estudos em bactérias (FARRÉ *et al.*, 2001; FERRARI *et al.*, 2003; DAUGHTON, 2004; HERNANDO *et al.*, 2006) e assim como o Ibuprofeno causa efeitos tóxicos em invertebrados e algas (CLEUVERS, 2003; FERRARI *et al.*, 2003). Segundo Ternes (1998), 15% do Diclofenaco ingerido sai inalterado e o restante é absorvido e metabolizado pelo corpo humano e quando chega ao meio ambiente é facilmente foto degradado, não sendo persistente (ASHTON; HILTON; THOMAS, 2004), com meia vida em sistemas aquáticos de pouco mais de 4 horas (POIRIER-LARABIE; SEGURA; GAGNON, 2016).

O Paracetamol (também conhecido como Acetaminofeno) e o Ácido acetilsalicílico (AAS - Tabela 1) são popularmente utilizados como analgésicos e antitérmicos, para alívio de dor e febre. O Paracetamol, após ser metabolizado pelo organismo, 3% da dose sai pela urina na forma livre e inalterado. Tem uma boa remoção em ETEs, acima de 98%, sendo explicada pela alta degradabilidade pela luz, pelo tempo de meia vida de 56 horas (YAMAMOTO *et al.*, 2009) e pela degradabilidade microbiana, tendo neste caso um tempo de meia vida de 0,68 a 11 dias (BENOTTI; BROWNAWELL, 2009).

O AAS é facilmente degradado em sua forma mais ativa, o ácido salicílico, mas outros dois metabólitos também são eliminados, os ácidos orto-hidroxihipúrico e gentísico. Ternes (2001) detectou a presença destes compostos em amostra na ETE em concentração que variavam de 54 mg L⁻¹ de ácido salicílico e 4,6 mg L⁻¹ de gentísico (ROUTLEDGE *et al.*, 1998; TERNES, 2001).

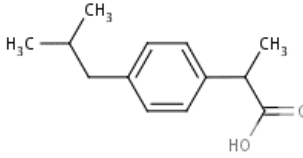
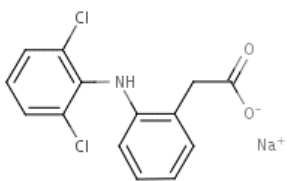
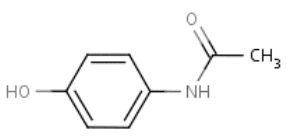
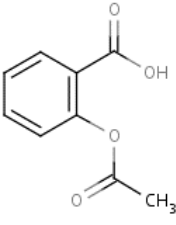
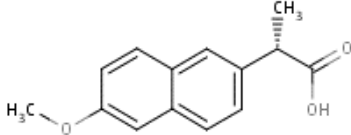
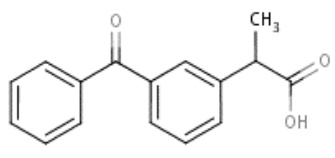
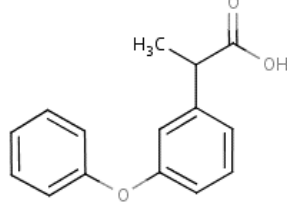
O Cetoprofeno é um anti-inflamatório indicado no tratamento de dores decorrentes de processos reumáticos, traumatismos e de dores em geral. O Fenoprofeno cálcico é uma droga não esteroide com propriedade analgésica, antipirética, anti-inflamatória e antiartrítica. Tanto o Cetoprofeno e o Fenoprofeno são derivados do ácido propiônico, ou seja, apresentam em comum, um grupo

carboxílico separado de um núcleo aromático, na maioria das vezes, por um átomo de carbono.

O Naproxeno é um medicamento anti-inflamatório com acentuada ação analgésica e antipirética, sendo um dos produtos farmacêuticos mais consumidos no mundo (SELKE *et al.*, 2010). Como consequência, tem sido detectado em várias matrizes aquosas, tais como rios e águas subterrâneas (TIXIER *et al.*, 2003; GRENNI *et al.*, 2013; CARACCIOLO; TOPP; GRENNI, 2015). O Naproxeno é persistente em águas superficiais, como relatado em diversos estudos (ARAUJO *et al.*, 2011; GRENNI *et al.*, 2013). Sua ecotoxicidade e de seus metabólitos foram testados em alguns organismos aquáticos, como bactérias, micro crustáceo e algas (DELLAGRECA *et al.*, 2009; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014) e indicaram que alguns de seus metabólitos são mais tóxicos que o Naproxeno, ambos em condições agudas e crônicas, enquanto que efeitos genotóxicos e mutagênicos não foram encontrados (MAROTTA *et al.*, 2013). Apesar de a toxicidade ter sido relatada, não existe conhecimento sobre a ocorrência dos metabólitos no meio ambiente (SELKE *et al.*, 2010), sendo que, aproximadamente 30% da dose administrada de Naproxeno são excretadas sob a forma de seu principal metabólito (6-orto-desmetilnaproxeno) (SELKE *et al.*, 2010).

Um aspecto importante compreende na quiralidade de diversos compostos farmacêticamente ativo, ou seja, esses compostos têm em sua estrutura um ou mais átomos que tem sua orientação tridimensional definida, a modificação dessa orientação tridimensional pode ocasionar a diminuição do efeito biológico do fármaco ou a total supressão ao aparecimento de um efeito biológico adverso (e.g. Talidomida). Nos últimos anos, as análises dos enantiômeros individuais também estão sendo estudadas no meio ambiente, a fim de se obter uma compreensão mais detalhada sobre a composição enantioméricas e os problemas causados pelos compostos quirais (SELKE *et al.*, 2010). Este é o caso dos compostos como Ibuprofeno e Naproxeno que podem sofrer alterações na composição de seus enantiômeros durante a passagem pela ETE (MATAMOROS; HIJOSA; BAYONA, 2009).

TABELA 1. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS ANTINFLAMATÓRIOS ESTUDADOS

Composto	Estrutura química	Fórmula molecular	N°CAS	PM	pKa	LogKow
Ibuprofeno		$C_{13}H_{18}O_2$	15687-27-1	206,28	4,00	4,40
Diclofenaco		$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	15307-79-6	296,14	4,55	3,65
Paracetamol		$C_8H_9NO_2$	103-90-2	151,16	9,38	0,46
AAS		$C_9H_8O_4$	50-78-2	180,15	3,49	1,19
Naproxeno		$C_{14}H_{14}O_3$	22204-53-1	230,26	4,20	3,18
Cetoprofeno		$C_{16}H_{14}O_3$	22071-15-4	254,28	4,45	3,12
Fenoprofeno		$C_{15}H_{14}O_3$	31879-05-7	242,27	7,3	3,9

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; PM- peso molecular ($g\ mol^{-1}$); AAS- Ácido acetilsalicílico
 Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov>

Os anti-inflamatórios tem sido frequentemente detectados em matrizes aquosas, como águas superficiais (GORGA; PETROVIC; BARCELO, 2013; IDE *et al.*, 2013; THOMAS *et al.*, 2014; DAI *et al.*, 2015; KRAMER *et al.*, 2015; YOU *et al.*, 2015) e águas residuárias (MATAMOROS; SALVADÓ, 2012; ORTIZ DE GARCÍA *et al.*, 2014; VIENO; SILLANPAA, 2014; YAN *et al.*, 2014a).

3.1.1.2. Anti-hipertensivos

Um grupo de fármacos estudados atualmente pertence à classe dos β -bloqueadores, ou anti-hipertensivos, que são usados para tratar doenças cardiovasculares, como a hipertensão arterial sistêmica, angina, arritmia cardíaca, enfarte do miocárdio e insuficiência cardíaca. A doença é um problema de saúde pública relevante no Brasil e no mundo. No Brasil, estima-se a ocorrência de 300mil a 400mil casos anuais de infarto, e que a cada 5 a 7 casos ocorra um óbito (BRASIL, 2011). No mundo, estima-se que 6% do total de mortes por ano estão relacionadas à hipertensão arterial sistêmica (DE SOUZA, 2006).

Segundo dados do Ministério da Saúde (BRASIL, 2006), são cerca de 17 milhões de brasileiros que apresentam a hipertensão arterial, 35% da população de 40 anos ou mais são portadores da doença e estima-se que 4% das crianças e adolescentes também são portadoras; sua incidência passou de 21,6%, em 2006, para 23,3%, em 2010 (Brasil, 2013).

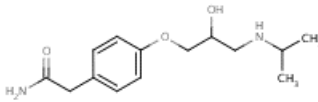
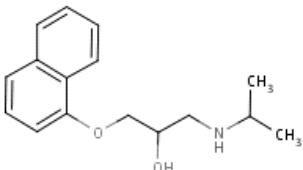
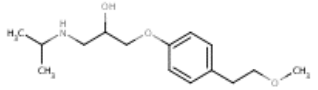
Os bloqueadores adrenérgicos atuam em receptores β -adrenérgicos e α -adrenérgicos reduzindo a pressão arterial. Os β -bloqueadores mais utilizados para tratar a hipertensão no Brasil são: Atenolol, propranolol e Metoprolol.

O Atenolol (Tabela 2) é indicado para o controle de hipertensão, dores no peito devido ao esforço, controle de arritmias cardíacas, tratamento do infarto do miocárdio e tratamento precoce e tardio após infarto do miocárdio. É um bloqueador β_1 seletivo, ou seja, inibe preferencialmente os β_1 -receptores reduzindo a frequência e a contratilidade cardíaca e determinando redução no consumo de oxigênio no miocárdio. É classificado como β -bloqueador hidrossolúvel, o qual é absorvido pelo trato gastrointestinal, sendo pouco ou nada metabolizados e

eliminados sob forma inalterada na urina. Apresenta uma meia vida de eliminação de 6 a 8 horas (BOSCO, 2001).

O Propranolol (Tabela 2) é um β -bloqueador não seletivo indicado para o tratamento de hipertensão arterial, arritmia cardíacas, controle de angina, enxaqueca e ansiedade. Interage com receptores β_1 e β_2 , sendo o β_1 encontrado principalmente no miocárdio e o β_2 no músculo liso, pulmões, vasos sanguíneos e outros órgãos (BORTOLOTT, 2009). É lipossolúvel, absorvido quase completamente pelo trato digestivo, sofre efeito de primeira passagem hepática, pois é metabolizado no fígado, podendo dar origem a metabolitos ativos (BOSCO, 2001). Apresenta tempo de meia vida de eliminação de 3 a 5 horas (BOSCO, 2001), aproximadamente 4% da dose é inalterada nas fezes e seu principal metabolito é o 4-hidroxiopropranolol (MCEVOY, 2003).

TABELA 2. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS β -BLOQUEADORES ESTUDADOS

Composto	Estrutura química	Fórmula molecular	Nº CAS	PM	pKa	logKow
Atenolol		$C_{14}H_{22}N_2O_3$	29122-68-7	266,336	9,6	0,16
Propranolol		$C_{16}H_{21}NO_2$	525-66-6	259,34	9,42	3,48
Metoprolol		$C_{15}H_{25}NO_3$	51384-51-1	267,36	9,68	1,88

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; PM- peso molecular ($g\ mol^{-1}$).

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov>

O Metoprolol (Tabela 2) é utilizado para a diminuição da pressão arterial, dor no peito, tontura e insônia. Em altas dosagens possui atividades em receptores β_1 e β_2 , assim como o propranolol, tem lipoficidade moderada com tempo de meia vida de eliminação de 2,5 a 5 horas (BOSCO, 2001). Estes compostos são absorvidos

rapidamente pelo organismo e são excretados 95% pela urina na forma de metabólitos como o α -hidroximetoprolol e cerca de 5% são eliminados sem alteração (MCEVOY, 2003).

Os β -bloqueadores tem sido frequentemente detectados em matrizes aquosas, como água superficial (CALAMARI *et al.*, 2003; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; GROS; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2006; KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008; YAMAMOTO *et al.*, 2009; GINEBREDA *et al.*, 2010) e estações de tratamento de esgoto (GROS; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2006; ONESIOS; YU; BOUWER, 2009).

3.1.1.3 Reguladores lipídicos

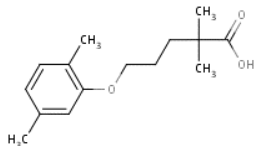
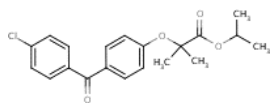
Os medicamentos do grupo fibratos são reguladores lipídicos utilizados para reduzir os níveis de colesterol e triglicerídeos no sangue, inibindo a produção destes no fígado (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006). O colesterol e os triglicerídeos são gorduras que podem formar placas nos vasos do coração, causando entupimento e aumentando o risco de infarto e morte. Os medicamentos associados a este grupo estudados neste trabalho são: Gemfibrato e Fenofibrato.

O Gemfibrato (Tabela 3) é um agente regulador dos lipídios indicado como um adjuvante da dieta ou outro tratamento não farmacológico (por exemplo, exercícios físicos e redução de peso) para o tratamento da hipertrigliceridemia, hiperlipidemia mista ou hipercolesterolemia. Segundo informações contidas na bula, este medicamento é bem absorvido pelo trato gastrointestinal e eliminado principalmente pelo metabolismo. Cerca de 70% da dose administrada é excretada na urina, na sua maior parte como conjugados de Gemfibrato e dos seus metabólitos. Menos de 6% da dose é excretada na urina, na forma inalterada e 6% da dose são excretadas nas fezes. Este composto apresenta um tempo de meia vida de 1,5 horas.

O Fenofibrato (Tabela 3) é um medicamento que reduz os níveis de colesterol e de triglicerídeos do sangue. O Fenofibrato é uma pré-droga rapidamente hidrolisada em sua forma farmacologicamente ativa, o ácido fenofíbrico. Segundo

informações disponíveis na bula após administração oral, 60% a 93% da dose de Fenofibrato é excretada pelos rins em até 6 dias, sendo a maior parte excretada nos primeiros 2 dias, principalmente na forma de ácido fenofibrato e seu conjugado glucuronado. Cerca de 5% a 25% da dose é excretada pelas fezes. E o tempo de meia vida é de 20 a 22 horas.

TABELA 3. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS FIBRATOS ESTUDADOS

Composto	Estrutura química	Fórmula molecular	Nº CAS	PM (g mol ⁻¹)	pKa	logKow
Gemfibrato		C ₁₅ H ₂₂ O ₃	25812-30-0	250,33	4,42	4,77
Fenofibrato		C ₂₀ H ₂₁ ClO ₄	49562-28-9	360,83	3,09	5,19

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; PM- peso molecular (g mol⁻¹).
 Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov>

Esse grupo de medicamentos vem sendo estudado em diversas matrizes ambientais (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; GROS; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2006; KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008; ONESIOS; YU; BOUWER, 2009; RODIL *et al.*, 2009; GINEBREDA *et al.*, 2010). Os efeitos de toxicidade nos reguladores lipídicos são heterogêneos e em relação a sua toxicidade aguda ainda não está extensivamente relatada. O Gemfibrato é tóxico para bactérias ao contrário da maioria dos reguladores lipídicos que não são prejudiciais para invertebrados, exceto o Fenofibrato (HERNANDO *et al.*, 2006). Estudos de Ferrari *et al.* (2003) indicaram mudanças na truta arco íris e no peixe dourado em presença de Gemfibrato.

3.1.2 Produtos de Cuidados Pessoais

Produtos de cuidados pessoais (PCP) é um tópico que tem despertado crescente interesse, devido ao seu intenso uso mundial. Esses produtos chegam até

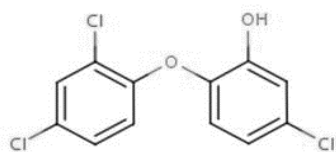
as estações de tratamento de efluentes em concentrações potencialmente tóxicas ao meio ambiente e não são totalmente eliminados (LI *et al.*, 2016).

As classes primárias do PCP incluem antissépticos (ex. triclosan), fragrâncias (ex. musk), repelentes (ex. DEET), conservantes (ex. parabenos) e filtros UV (ex. benzil cinnamato). Muitas dessas substâncias são utilizadas em larga escala e estudos recentes têm indicado que muitos são ambientalmente persistentes, bioativos e possuem um potencial de bioacumulação (BRAUSCH; RAND, 2011; HAMAN *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2016).

Os PCP são comumente detectados em águas superficiais (BLAIR *et al.*, 2013; BRAUSCH; RAND, 2011; LI *et al.*, 2015), porém, em comparação aos produtos farmacêuticos, pouco se sabe sobre sua toxicidade (DAUGHTON; TERNES, 1999). Vários trabalhos foram publicados examinando a ocorrência e a toxicidade farmacêutica (HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; entre outros), porém, menos atenção tem sido colocada em determinar os riscos potenciais do PCP no ambiente. Assim, neste trabalho, serão estudados três grupos dessa classe: antissépticos, conservantes e filtros UV.

3.1.2.1 Triclosan

O Triclosan (Figura 1), do grupo dos antissépticos, é um éter bifenil utilizados em sabonetes, desodorantes, hidratantes corporais, cremes dentais e plásticos (MCAVOY *et al.*, 2002), o qual apresenta ação bactericida de amplo espectro. Também pode ser incorporado em polímeros e fibras e está entre os 10 compostos orgânicos mais comumente detectados em água residuais (KOLPIN *et al.*, 2002; HALDEN; PAULL, 2005). Em águas superficiais também são detectados com alta frequência. Estudos dirigidos por Kolpin *et al.* (2002) detectaram o Triclosan em 56,8% das amostras de água superficial analisadas nos EUA. Outros estudos relacionam a presença do Triclosan em águas superficiais de lagos e rios com o desequilíbrio da cadeia alimentar, devido sua ação tóxica a certos tipos de algas e organismos aquáticos (SILVA; NOGUEIRA, 2008).



Fórmula molecular: C₁₂H₇Cl₃O₂

Nº Cas: 3380-34-5

pKa: 7,9

Log K_{ow}: 4,76

FIGURA 1. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO TRICLOSAN

Em relação à toxicidade, as algas são o grupo trófico com maior sensibilidade a concentrações ambientais do Triclosan (BRAUSCH; RAND, 2011). No entanto, é possível que concentrações ambientalmente relevantes pudessem afetar invertebrados bentônicos, devido a potencial sorção desse contaminante em sedimentos, porém nenhum estudo investigou os efeitos crônicos e agudos nesse grupo (ORVOS *et al.*, 2002). Além disso, tem se observado o desenvolvimento de bactérias resistentes à antimicrobianos, assim como bactérias resistente a antibióticos, através da resistência cruzada (BRAOUDAKI; HILTON, 2004), porém os impactos ambientais dessa resistência em ecossistemas aquáticos são baixos, embora poderiam ter grandes implicações a saúde humana (BRAUSCH; RAND, 2011).

Uma das grandes preocupações relacionadas com a presença deste contaminante nos ambientes aquáticos está na sua capacidade de absorver radiação solar, sofrer fotodegradação e gerar subprodutos clorados e dioxinas (RAIMUNDO, 2011). Além disso, nas ETES, o uso de cloro livre como agente desinfetante pode desencadear a degradação do Triclosan e formação de vários derivados de dioxinas. As dioxinas são comprovadamente interferentes endócrinos e a sua toxicidade aumenta com o aumento do número de cloros substituídos (MCAVOY *et al.*, 2002; MEZCUA *et al.*, 2004; LATCH *et al.*, 2005; ARANAMI; READMAN, 2007; BUTH *et al.*, 2009; RAIMUNDO, 2011).

A concentração máxima permitida de Triclosan em produtos de higiene e cuidado pessoal é de 0,30% (m/m), de acordo com a Resolução nº 162 da ANVISA (ANVISA, 2001).

3.1.2.2 Parabenos

Os parabenos são um grupo de série homóloga do ácido hidroxibenzóico, esterificado na posição C4 (incluindo metil-, etil-, propil-, butil-, heptil- e benzil como radical- Figura 2 e Tabela 4), utilizados na indústria cosmética, farmacêutica e alimentícia como conservantes antimicrobianos, por exercerem atividade inibitória a crescimento de fungos e leveduras (SONI; CARABIN; BURDOCK, 2005; YE *et al.*, 2006), podendo ser utilizado isolado ou em sinergia com outros conservantes.

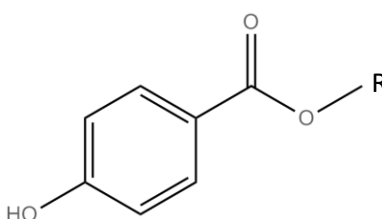


FIGURA 2. ESTRUTURA DA SÉRIE HOMÓLOGA DO p- HIDROXIBENZOATO

Os parabenos podem ter várias ações biológicas, mas acredita-se que seus efeitos inibitórios sobre o transporte de membrana e os processos da função mitocondrial são as ações recorrentes (SONI; CARABIN; BURDOCK, 2005). A atividade antimicrobiana é maior na forma não ionizada dessas moléculas, pois a não ionização facilita a penetração nas membranas celulares dos microrganismos, desta maneira a redução do pH de um produto cosmético, por exemplo, deverá resultar em um aumento de moléculas de parabenos não ionizado e conseqüentemente o aumento da ação antimicrobiana .

O comprimento da cadeia do grupo éster do parabeno é proporcional a atividade antimicrobiana e inversamente proporcional a sua solubilidade em água, ou seja, quanto maior o grupo alquil, melhor a atividade antimicrobiana e conseqüentemente menos sua solubilidade em água. Por esta razão, ésteres de menor massa molar são os mais utilizados (metil-, etil-, propil- e butil-). Os valores da constante de dissociação ácida (pKa) variam entre 8,17 e 8,47 dependendo da espécie do parabeno, sendo assim, são encontrados na sua forma de ácido livre em ambientes aquáticos. Estes compostos não são muito voláteis e seu ponto de ebulição relativamente alto (HAMAN *et al.*, 2015).

Os parabenos foram utilizados primeiramente como conservantes antimicrobianos em produtos farmacêuticos em meados da década de 1920, mas hoje são amplamente utilizados na indústria cosmética e alimentícia (GUO; KANNAN, 2013). Os parabenos estão rotineiramente presentes em nossas vidas, principalmente em hidratantes, cremes dentais, sabonetes, desodorantes, xampus, perfume entre outros. Para garantir a segurança dos consumidores, níveis de tolerância foram estabelecidos por órgãos governamentais como o FDA dos EUA e a União Europeia (UE). No Brasil, o órgão responsável pela regulamentação é a ANVISA que através da Resolução nº 162 de 11 de setembro de 2001 (BRASIL, 2001) estabeleceu as concentrações máximas permitidas para o ácido 4-hidrobencóico, seus sais e ésteres (parabenos) de 0,4% para um éster individual (expresso como ácido) ou 0,8% para misturas dos sais ou ésteres (expresso como ácido).

Estudos toxicológicos de parabenos demonstraram baixa toxicidade aguda em pesquisas realizadas *in vivo* em animais de laboratório, e a medida que o comprimento cadeia aumenta a toxicidade diminui (SONI; CARABIN; BURDOCK, 2005). Darbre *et al.* (2004) identificaram e quantificaram traços de parabenos na forma não hidrolisada em amostras de tecidos coletados de tumores de câncer de mama, entre os parabenos estudados o Metil parabeno foi identificado em 62% das amostras, sendo o mais abundante avaliado (DARBRE *et al.*, 2004).

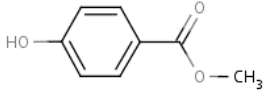
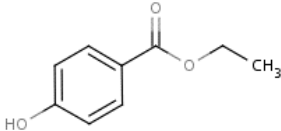
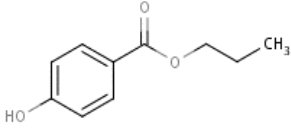
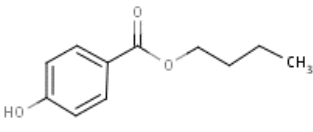
Estudos *in vitro* sugerem que os parabenos podem diminuir a ação do hormônio feminino, inibindo a atividade estrogênica, sendo este relacionado à câncer de mama (DARBRE *et al.*, 2004; SONI; CARABIN; BURDOCK, 2005). Em estudos *in vivo* que utilizaram roedores, indicam um aumento no peso do útero após exposição ao butil e benzil parabenos (HOSSAINI; LARSEN; LARSEN, 2000), já em roedores do sexo masculinos demonstraram diminuição do nível de excreção da testosterona e, alguns, redução do aparelho reprodutor após exposição ao Butil e Propil parabeno, não sendo observados os mesmo efeitos para exposição ao Metil e Etil parabeno (OISHI, 2001, 2002a, 2002b, 2004).

A determinação dos parabenos em matrizes ambientais aquáticas tem sido alvo de estudos apresentados na literatura, e o monitoramento destas substâncias desperta um crescente interesse devido aos seus efeitos ainda pouco conhecidos

(BUCHBERGER, 2011; GONZÁLEZ-MARIÑO *et al.*, 2011; RAMASWAMY *et al.*, 2011; GILART *et al.*, 2013b; LIU; WONG, 2013; HAMAN *et al.*, 2015).

Neste trabalho os parabenos estudados estão presentes na Tabela 4.

TABELA 4. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS PARABENOS ESTUDADOS

Composto	Abrev	Estrutura química	Fórmula molecular	Nº CAS	PM	pKa	Log Kow
Metil parabeno	MeP		C ₈ H ₈ O ₃	99-76-3	152,16	8,17	1,96
Etil parabeno	EtP		C ₉ H ₁₀ O ₃	120-47-8	166,18	8,22	2,47
Propil parabeno	PrP		C ₁₀ H ₁₂ O ₃	94-13-3	180,21	8,35	3,04
Butil parabeno	BuP		C ₁₁ H ₁₄ O ₃	94-26-8	194,23	8,47	3,57

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; PM- peso molecular (g mol⁻¹).

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov>

3.1.2.3 Filtros UV

A crescente preocupação dos efeitos da radiação ultravioleta em seres humanos vem ocasionando um aumento no uso cotidiano de filtros UV. Os filtros UV são utilizados em formulações de produtos de proteção solar, produtos cosméticos, sabonetes e spray para cabelos, para absorver a radiação solar protegendo contra seus efeitos nocivos. Também, podem ser utilizados em vários processos industriais e estabilidade de produtos (Tabela 5).

Esses contaminantes entram nos ambientes aquáticos indiretamente por efluentes de ETEs, os quais não são totalmente eliminados nos tratamentos

aeróbios (MOLINS-DELGADO; DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2014). Podem também ser incorporados diretamente através de despejos efluentes não tratados.

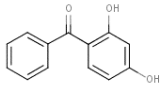
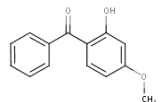
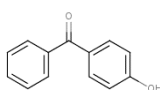
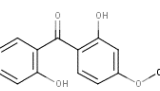
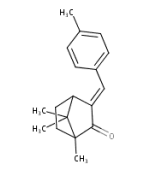
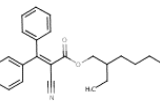
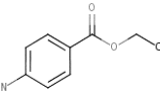
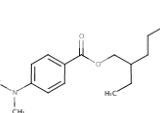
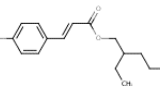
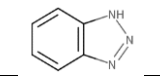
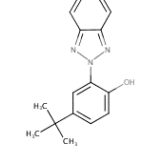
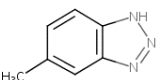
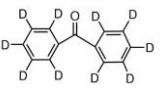
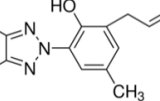
Estudos realizados na Suíça, estimaram a carga de filtros UV na entrada de uma ETE. Apresentaram cargas de consumo de 118 g de 2-etil-hexil-4-methoxycinamate (EHMC), 49 g de cânfora metilbenzilideno (4MBC) e 28 g de octocrileno (OC) por 10.000 pessoas por dia (BALMER *et al.*, 2005). Além disso, POIGER *et al.* (2004), estimam que até 1263 mg de filtros UV são aplicados por pessoa por dia, o qual resulta em até 966 kg por ano de filtros UV lançados diretamente em um pequeno lago na Suíça. Apesar dos filtros UV serem utilizados em níveis elevados e susceptíveis a entrar em ambientes aquáticos, pouco se sabe sobre suas concentrações ambientais devido à falta de métodos analíticos sensíveis. Poucos trabalhos indicam concentração desses compostos em ETE e águas superficiais (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008; ONESIOS; YU; BOUWER, 2009; RODIL *et al.*, 2009; BUCHBERGER, 2011; LIU; WONG, 2013).

Devido ao alto valor de Koc de alguns filtros UV, a sorção desses contaminantes em solo e a matéria orgânica no sedimento são significativas. Estudos indicam a persistência desses compostos no meio ambiente e susceptível a bioacumulação (GAGO-FERRERO; DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2015).

Diversos estudos relatam seu potencial tóxico e sua capacidade de desregulador endócrino, apresentando efeitos adversos na fecundidade e reprodução em organismos (FENT; ZENKER; RAPP, 2010).

Estudos *in vitro* indicaram que os filtros UV podem diminuir a ação estrogênica afetando negativamente na fecundidade e reprodução em peixes. Em estudo *in vivo* em roedores, demonstram a redução do peso das gônadas e produção de hormônios esteroides e afetaram o desenvolvimento dos órgãos sexuais em ratos machos após longo período de exposição (SCHLUMPF *et al.*, 2004). Estas informações indicam um potencial risco a organismos aquáticos, no entanto, o grau do risco dos filtros UV em efluentes e água superficial é desconhecido baseado na escassez de dados sobre concentração ambiental (BRAUSCH; RAND, 2011).

TABELA 5. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS FILTROS UV ESTUDADOS

Família	Nome	Abbr	Estrutura Química	CAS	PM	Log Kow
Benzofenonas	Benzofenona-1	BP1		131-56-6	214,22	3,24
	Benzofenona-3	BP3		131-57-7	228,24	3,86
	4-hidroxibenzofenona	4HB		1137-42-4	198,22	2,89
	2,2'-Dihidroxi-4-metoxibenzofenona	DHMB		131-53-3	244,24	3,82
Cânfora	Canfôra 4-metilbenzilideno	4MBC		36861-47-9	254,37	4,92
Crile- nos	Octocrileno	OC		6197-30-4	361,48	7,53
Derivados PABA	Ácido Etil-p-aminobenzóico	EtPABA		94-09-7	165,19	1,79
	Octil dimetil p-aminobenzoato	ODPABA		21245-02-3	277,4	5,41
Cinama- -to	Etilhexil-metoxicinamato	EHMC		83834-59-7	290,4	5,8
Benzotriazoles	1-H-Benzotriazole	BZT		95-14-7	119,12	1,23
	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-tert-butilfenol	TBHPBT		3147-76-0	267,33	4,46
	5-Me-1-H-benzotriazole	MeBZT		136-85-6	133,15	1,8
Padrão Interno	Benzofenona-d10	BP-d10		22583-75-1		3,18
	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-metil-6-(2-propetil)fenol	AllylBZT		2170-39-0		5,3

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; PM- peso molecular (g mol^{-1}).Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov>

3.1.3 Hormônios Sexuais Femininos (HSF)

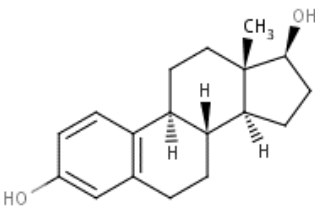
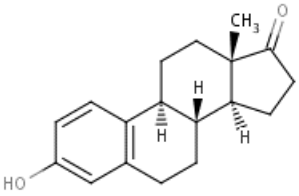
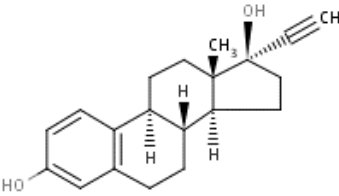
Hormônios sexuais, também conhecidos por estrogênios, são substâncias químicas, produtos de secreção das glândulas endócrinas, que são lançados diretamente na corrente sanguínea. Os hormônios são detectados no sangue em concentrações muito pequenas e se ligam aos sítios específicos de células chamadas receptoras, localizadas nos tecidos e órgãos, onde exercem seus efeitos sobre o desenvolvimento, crescimento e reprodução, além de outras funções corporais (USEPA, 1997). Portanto, os hormônios sexuais, naturais ou sintéticos como os contraceptivos, influenciam o sistema hormonal e são considerados como desreguladores endócrinos por diversas entidades (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Os estrogênios naturais como o estradiol, estriol e estrona (Tabela 6), são produzidos principalmente pelos ovários, sob o comando de hormônios proteínóides liberados na corrente sanguínea, sendo responsáveis pelo desenvolvimento de características femininas no início da puberdade e pelo aumento das glândulas mamárias durante a gravidez. Além dessas funções, também assumem importante papel na diferenciação sexual e no desenvolvimento de características femininas pré e pós nascimento (LOPEZ, 2007). Já outros são produzidos sinteticamente, como é o caso do etinilestradiol (Tabela 6), comumente utilizado na formulação de anticoncepcionais (VENDRAMI, 1998; RAIMUNDO, 2007). Em geral, os estrogênios tanto naturais como sintéticos, são rapidamente absorvidos pelo organismo e então metabolizados no fígado (CHAMPE; HARVEY; FERRIER, 2006). Depois de metabolizados, sua eliminação ocorre diariamente pela urina e em menor proporção pelas fezes (RAIMUNDO, 2007).

Apesar de possuírem meia vida relativamente curta (cerca de 2 aos 6 dias), são continuamente lançados no ambiente, o que lhes concede um caráter de persistência. Embora, grande parte dos estrogênios sejam metabolizados e excretados na forma inativa e conjugada, a ação de enzimas produzidas por bactérias encontradas em áreas de despejo de efluentes, facilmente os biotransformam em compostos biologicamente ativos e passíveis de desencadear efeitos nocivos ao ser humano e à biota local (RAIMUNDO, 2007). Os efeitos nocivos podem ocorrer mesmo em baixas concentrações, que podem ser da ordem

de ng L^{-1} . Tanto os estrogênios de origem natural como sintética tem a habilidade de interferir na glândula endócrina de animais e de seres humanos alterando o funcionamento normal do sistema endócrino e influenciando as etapas de desenvolvimento, crescimento e reprodução (WEN *et al.*, 2006).

TABELA 6. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS HSF ESTUDADOS

Composto	Estrutura química	Fórmula molecular	Nº CAS	PM	logKow
Estradiol		$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$	50-28-2	272,38	4,01
Estrona		$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$	53-16-7	270,36	3,13
Etil-estradiol		$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$	57-63-6	296,40	3,67

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; PM- peso molecular (g mol^{-1}).

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov>

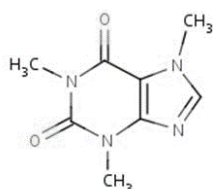
Estes estrogênios despertam maior preocupação tanto pela potência como pela quantidade contínua introduzida no ambiente. Eles possuem a melhor conformação reconhecida pelos receptores resultando assim em respostas máximas, sendo considerados como os responsáveis pela maioria dos efeitos desreguladores desencadeados pela disposição no meio-ambiente (ARAÚJO, 2006).

Os hormônios sexuais são compostos orgânicos hidrofóbicos, ou seja, possuem baixa solubilidade em água, apresentam baixa volatilidade e a sorção nos solos e sedimentos poderá corresponder um fator significativo de redução das concentrações dessas substâncias na fase aquosa (ARAÚJO, 2006).

3.1.4 Cafeína

A Cafeína (1,3,7-trimetilxantina), Figura 3, é classificada como a droga mais consumida do mundo e geralmente é empregada como estimulante comumente encontrado em café, chá, refrigerantes e chocolates. Também está presente na composição de diversos medicamentos e moderadores de apetite.

A quantidade de cafeína presente nos alimentos varia bastante: no café pode variar de 29 a 176 mg por xícara, no chá, de 8 a 107 mg por xícara, no chocolate de 5 a 10 mg por xícara no refrigerante do tipo cola de 32 a 65 mg/360mL (BUNKER; MCWILLIAMS, 1979). Com relação aos medicamentos, a cafeína pode ser encontrada em comprimidos para resfriados e alergias, e em analgésicos (15 a 64mg U⁻¹), moderadores de apetite (50 a 200 mg U⁻¹) e estimulantes (100 a 200 mg U⁻¹) (SRISUPHAN; BRACKEN, 1986). Levando em consideração todas as fontes, o consumo médio global per capita de cafeína é de cerca de 70 mg dia⁻¹ (BUERGE *et al.*, 2003), podendo variar se acordo com as características de cada país. Por exemplo, nos EUA e no Brasil o consumo médio de cafeína é de 200 mg dia⁻¹ por pessoa (BUERGE *et al.*, 2003).



Fórmula molecular: C₈H₁₀N₄O₂

Nº Cas: 58-08-2

pKa: 10,4

LogK_{ow}: 0,07

FIGURA 3. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA CAFEÍNA

No organismo humano, aproximadamente 3% da cafeína é excretada de forma inalterada por meio da urina (TANG-LIU; WILLIAMS; RIEGELMAN, 1983), entretanto alimentos e bebidas que não são consumidos podem ser lançados junto a efluentes líquidos, os quais constituem em uma importante fonte desta substância nos esgotos. A incidência da cafeína em águas residuárias, superficiais e subterrâneas tem sido relatada na literatura (CHEN *et al.*, 2002; GARDINALI; ZHAO,

2002; VERENITCH; LOWE; MAZUMDER, 2006; KNEE *et al.*, 2010; KURISSERY *et al.*, 2012; IDE *et al.*, 2013).

A determinação da concentração da cafeína pode ser empregada com maior eficiência que análises microbiológicas, devido a sua natureza antrópica, confirmando a entrada de águas residuárias domésticas nos ambientes (GARDINALI; ZHAO, 2002; PELLER *et al.*, 2006; KNEE *et al.*, 2010). Apresenta alta solubilidade (13,5 g L⁻¹), baixo coeficiente de partição octanol-água e volatilidade pouco significativa, dessa forma é esperado uma elevada persistência deste composto na coluna d'água. A cafeína também é uma substância estável no ambiente e não apresenta outras fontes significativas além da humana o que a torna um bom traçador de atividade antrópica (GARDINALI; ZHAO, 2002).

3.1.5 Esteróis

Uma das causas mais significativas da degradação da qualidade da água é a contaminação fecal, que por muitas vezes leva o aumento das concentrações de nutrientes (BIACHE; PHILP, 2013). Outro problema relacionado à contaminação fecal é a possível presença de organismos patogênicos, os quais são um grande problema de saúde pública, especialmente quando a água é utilizada para atividades recreativas e / ou como fonte de água de abastecimento para a população.

Normalmente são utilizados como indicadores fecais a contagem de microrganismos nas amostras (SINTON; FINLAY; HANNAH, 1998; SIMPSON; DOMINGO; REASONER, 2002), porém essa determinação apresenta uma serie de desvantagens, como por exemplo: necessita de um tempo relativamente longo para a análise (normalmente de 18 e 48h) e as análises devem ocorrer imediatamente após sua coleta. Outro problema relacionado a esses ensaios tradicionais é a questão de confiabilidade da técnica, pois as bactérias são ubíquas no meio ambiente e contaminações de amostras ocorre com frequência. Por fim, a contagem de microrganismos não é uma metodologia específica, ou seja, ela apenas irá

indicar a presença ou ausência por contaminação fecal, não indicando a fonte de contaminação (BIACHE; PHILP, 2013).

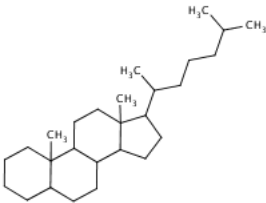
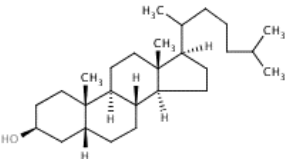
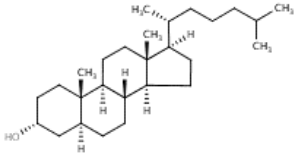
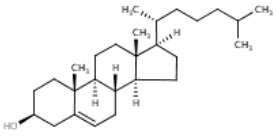
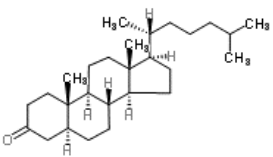
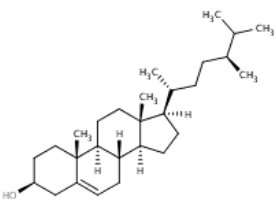
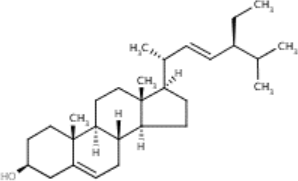
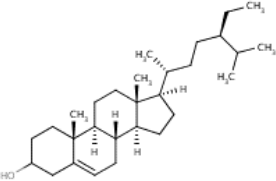
O uso da distribuição de esteróis oferece uma boa alternativa para os problemas encontrados durante os ensaios microbiológicos, demonstrando como biomarcadores confiáveis para avaliar fontes e níveis de contaminação antrópica, principalmente devido sua especificidade, natureza hidrofóbica e longo tempo de resistência no meio ambiente (MUDGE; DUCE, 2005; MATIĆ BUJAGIĆ *et al.*, 2016).

Há várias espécies de esteróis (Tabela 7), por exemplo, o colesterol é o principal esterol de origem animal, mas também apresenta origem vegetal, como por exemplo, produzido por algas, diatomáceas, macrófitas aquáticas, fitoplâncton e zooplâncton (PENG *et al.*, 2005; SOJINU *et al.*, 2012). O coprostanol é produzido principalmente no intestino de mamíferos através de redução microbiana do colesterol e tem sido utilizado frequentemente para a avaliação da poluição por efluentes domésticos no meio ambiente (CARREIRA; WAGENER; READMAN, 2004). O Epicoprostanol, isômero de coprostanol, pode ser encontrado em baixas concentrações nas fezes de humanos e também pode ser formado durante o processo anaeróbico de tratamento de águas residuais (MCCALLEY *et al.*, 1981). Assim, podem ser utilizados como um indicador do nível de tratamento de esgoto (MUDGE *et al.*, 1999) ou a idade da matéria fecal (FROEHNER; MARTINS; ERRERA, 2009). Já alguns fitoesteróis (tais como o campesterol, stigmaesterol e β -Sitoesterol) são constituintes importantes de plantas superiores (HUANG; MEINSCHEIN, 1976).

TABELA 7. NOMENCLATURA OFICIAL E USUAL DOS ESTERÓIS ESTUDADOS

Origem	Nomenclatura Usual	Nome Oficial
Padrão Interno	Colestano	5 α - Colestano
Humana e animal	Coprostanol	5 β -colestano-3 β -ol
Humana e animal	Colesterol	colest-5-em-3 β -ol
Humana e animal	Epicoprostanol	5 α -Colestano-3 α -ol
Humana e animal	Colestanona	5 α -Colestano-3-ona
Plantas	Campesterol	24-metilcolest-5-em-3 β -ol
Plantas	Estigmaesterol	24-etilcolest-5,22(E)-dien-3 β -ol
Plantas	Sitoesterol	24-etilcolest-5-en-3 β -ol

TABELA 8. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS ESTERÓIS ESTUDADOS

Composto	Estrutura química	Fórmula molecular	Nº CAS	PM	logKow
Colestano		$C_{27}H_{48}$	14982-53-7	372,67	10,36
Coprostanol		$C_{27}H_{48}O$	360-68-9	388,67	8,820
Epicoprostanol		$C_{27}H_{48}O$	516-95-0	388,67	8,820
Colesterol		$C_{27}H_{46}O$	57-88-5	386,65	8,740
Colestanona		$C_{27}H_{46}O$	566-88-1	386,65	8,31
Campesterol		$C_{28}H_{48}O$	474-62-4	400,68	9,160
Estigmaesterol		$C_{29}H_{48}O$	83-48-7	412,69	9,430
β -Sitoesterol		$C_{29}H_{50}O$	5779-62-4	414,71	9,65

Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*; PM- peso molecular ($g\ mol^{-1}$).

Fonte: <http://toxnet.nlm.nih.gov>

Pelo fato do Coprostanol não ser exclusivamente de origem humana, foram propostos alguns índices utilizando razões entre esteróis que são empregados para determinar fontes predominantes (SOJINU *et al.*, 2012; BIACHE; PHILP, 2013; GOTTSCHALL *et al.*, 2013; TSE *et al.*, 2014; MATIĆ BUJAGIĆ *et al.*, 2016). A relação entre Coprostanol e Epicoprostanol que possibilitam identificar a presença de esgotos em ambientes aquáticos, pois de acordo com os valores dessas relações, existem uma diferenciação com esteróis de origem natural (VENKATESAN; SANTIAGO, 1989; ZHANG; WANG; QI, 2008), também é possível a verificação se o esgoto presente no meio aquático é tratado ou não ou de origem mais antiga (MATIĆ BUJAGIĆ *et al.*, 2016). Ainda segundo Venkatesan e Santiago (1989), a relação entre a porcentagem de colesterol e esteróis totais quantificados também pode ser empregada para os mesmos fins. A relação Coprostanol e Colesterol também vêm sendo utilizada como indicativo do grau de poluição em ambientes aquáticos (ADNAN *et al.*, 2012; FURTULA *et al.*, 2012; TOLOSA; MESA; ALONSO-HERNANDEZ, 2014; TSE *et al.*, 2014).

Os esteróis, de maneira geral, são pouco solúveis em água, devido seu caráter hidrofóbico, atribuído por seus altos valores de Kow (Tabela 8), tendem a se acumular nos sedimentos, principalmente aqueles com níveis mais elevados de carbono orgânico (TOLOSA; MESA; ALONSO-HERNANDEZ, 2014). Neste trabalho, serão estudados oitos esteróis que estão demonstrados na Tabela 7 e 8.

3.2 FONTES E DESTINO DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO MEIO AQUÁTICO

Os contaminantes emergentes podem chegar ao meio ambiente por inúmeras vias (Figura 4), tanto como fontes pontuais ou difusas. As fontes pontuais são de fácil identificação, como: estações de tratamento de efluentes; introdução de efluentes *in natura* diretamente aos ambientes aquáticos; eliminação do composto puro (muitos medicamentos, por exemplo, são descartados sem uso, podendo chegar inalterados e em altas concentrações em efluentes domésticos); contaminação ambiental por meio de efluentes das instalações de produção industrial e efluentes hospitalares. Já as difusas costumam ocorrer em áreas

extensas e estão associadas principalmente ao escoamento superficial das águas pluviais e lixiviação dos compostos no solo (GRUNG *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2010; BOXALL *et al.*, 2012; THOMAS *et al.*, 2014).

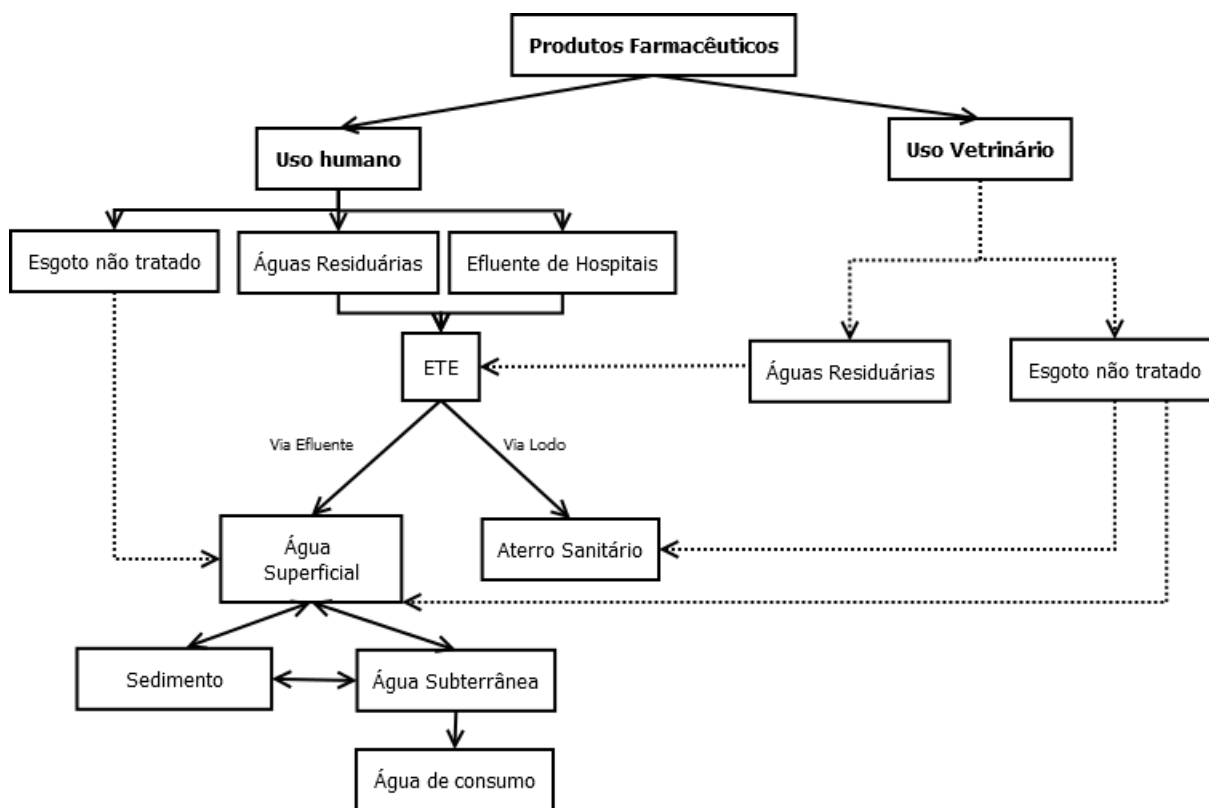


FIGURA 4. FONTES, DISTRIBUIÇÃO E DESTINO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES NO MEIO AMBIENTE

Fonte: Adaptado de SANTOS *et al.* (2010)

O destino e comportamentos dos contaminantes emergentes no meio ambiente ainda requerem uma maior elucidação (SANTOS *et al.*, 2010). A característica da poluição por esses contaminantes é intrínseca a cada país. O padrão de uso dos compostos pela população, o marketing aplicado aos produtos, a epidemiologia da região, a regulamentação e práticas de prescrição de medicamentos (BOXALL *et al.*, 2012) podem alterar as concentrações de cada composto no ambiente aquático. Isto, juntamente com as informações regionais tais como presença ou ausência de indústrias, dados demográficos, econômicos e sociais da população, fatores climáticos, o potencial de diluição de águas receptoras e do tipo de tratamento e disposição de efluentes desempenham um papel crucial no

estudo desses compostos (BOXALL *et al.*, 2012). Isto se torna cada vez mais importante quando há um aumento populacional que resulta em um crescimento urbano não planejado e não gerenciado (THOMAS *et al.*, 2014).

No entanto, o caminho percorrido pelos contaminantes no meio, desde sua produção até sua total degradação, ainda é um fator desconhecido (PÉREZ; 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). Assim com possível presença de contaminantes emergentes em águas superficiais, juntamente com os problemas de infraestrutura de saneamento, acarreta-se a necessidade de mais estudos que determinem concentrações dos contaminantes emergentes e seus efeitos tóxicos no meio ambiente.

3.3 PARÂMETROS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUPERFICIAL

Para entendimento dos ambientes aquáticos e determinação da qualidade da água, é necessária a obtenção de alguns parâmetros químicos, físicos e biológicos, como: análises bacteriológicas (coliformes totais e termo tolerantes), temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido, concentração de nutrientes, bem como quantidade de material em suspensão e as concentrações de clorofila- α (SILVEIRA, 2004). Aliados a essas características, tem-se a natureza do solo, as condições climáticas e o grau de poluição que é conferido ao ambiente, especialmente pelos despejos domésticos e industriais (SETTI *et al.*, 2001), que fazem com que a quantidade e a natureza dos constituintes presentes na água variem constantemente.

Os teores de nutrientes estão frequentemente relacionados ao grau de poluição doméstica e agropecuária de um ecossistema aquático, e os altos valores de nutrientes são, muitas vezes, interpretados como indicadores de poluição (CARMOUZE, 1994).

3.3.1 Nitrogênio

O nitrogênio é um dos elementos mais importantes no metabolismo nos ecossistemas aquáticos, e apenas 2% se encontram biodisponíveis, mesmo sendo um elemento abundante na face da Terra (WETZEL, 2001), e pode, em baixas concentrações, atuar como fator limitante na produção primária (ESTEVEZ, 1998; MANSOR, 2005). O nitrogênio ocorre na água em diversas formas, como: nitrogênio molecular dissolvido (N_2), compostos orgânicos provenientes de aminoácidos, aminas, proteínas, compostos húmicos recalcitrantes, amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). As principais origens antropogênicas desse elemento são o emprego de fertilizantes nitrogenados e os esgotos sanitários.

A amônia é gerada pela dissimilação biológica do nitrato, conhecida também como desnitrificação, entretanto, pode ser gerada pelo produto primário da decomposição de matéria orgânica por bactérias heterotróficas da desaminação de proteínas, aminoácidos, ureia e outros componentes orgânicos nitrogenados. (WETZEL, 2001). Quando esta substância é encontrada em ambientes aquáticos, indica poluição recente (DHAGE *et al.*, 2006), principalmente de efluentes domésticos.

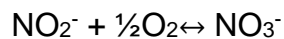
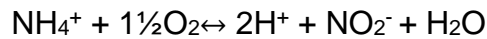
A amônia é a forma mais reduzida de nitrogênio inorgânico presente na água, e inclui NH_3 (amônia) e NH_4^+ (ion amônio) dissolvidos, representada como N-amoniacal. Embora a amônia seja somente um pequeno componente no ciclo total do nitrogênio, esta contribui para a fertilização da água considerando que o nitrogênio é um essencial nutriente para as plantas.

Quando presentes em altas concentrações, o N-amoniacal pode acarretar impactos ecológicos nos sistemas aquáticos, em peixes e na população bentônica. Os impactos podem ser de toxicidade crônica, com efeitos sobre a capacidade reprodutiva, o crescimento, os tecidos (como mudanças patológicas nos tecidos das brânquias, rins e fígados dos peixes) e alterações bioquímicas e fisiológicas (SILVA; JARDIM, 2006).

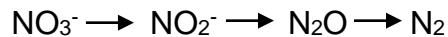
O nitrito é encontrado em águas superficiais em pequenas quantidades, pois é instável na presença de oxigênio. Este ocorre como uma forma intermediária entre a amônia e o nitrato (nitrificação) ou entre nitrato e gás nitrogênio (desnitrificação). O

íon nitrito pode ser utilizado como uma fonte de nitrogênio para as plantas (WETZEL, 2001).

A nitrificação pode ser definida como a conversão biológica de componentes nitrogenados orgânicos e inorgânicos de um estado reduzido para um estado mais oxidado:



A desnitrificação por bactérias é a redução bioquímica de ânions oxidados do nitrogênio, NO_3^- e NO_2^- . A sequência geral desse progresso é:



O NO_3^- é a principal forma do nitrogênio combinado encontrado em águas naturais, sendo o resultado da completa oxidação dos compostos de nitrogênio. Assim o nitrato sendo um dos principais componentes da nitrificação (conversão de amônia ou nitrito a nitrato) que por sua vez é um dos principais processos no ciclo do nitrogênio.

3.3.2 Fósforo

A ocorrência de fósforo em águas naturais e em águas residuárias se dá quase que exclusivamente sob a forma de fosfato, que pode ser classificado como: ortofosfato, fosfatos condensados e fosfatos organicamente ligados (APHA, 1998). O fósforo, assim como o nitrogênio, é um nutriente essencial para todas as formas de vida, atuando como fator limitante em ecossistemas aquáticos, pois a sua concentração pode controlar o crescimento de algas. Quando consumido totalmente no ambiente, o crescimento de plantas nesse sistema cessará independentemente da quantidade de nitrogênio presente (WETZEL, 2001). Nos ambientes aquáticos, altas concentrações de fósforo são originárias principalmente de detergentes provenientes de descargas de esgotos domésticos. Outras fontes como os efluentes

industriais e os fertilizantes agrícolas contribuem de forma significativa para a eutrofização dos ambientes (APHA, 1998; ESTEVES, 1998; MANSOR, 2005).

O interesse ecológico no fósforo é que, em comparação a outros fatores nutricionais e componentes estruturais presentes na biota (carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre), o fósforo é o menos abundante e mais limitante na produção biológica (WETZEL, 2001).

Ao contrário das numerosas formas de nitrogênio encontrado no ambiente, a distribuição do fósforo é mais significativa na forma de fósforo inorgânico e ortofosfato. A grande proporção de fósforo nos ambientes aquático ocorre como: fosfatos orgânicos, componentes celulares da biota, inorgânicos adsorvidos e detritos orgânicos particulados (ESTEVES, 1998; WETZEL, 2001).

A disponibilidade do fósforo na água depende da interação qualitativa e quantitativa entre os sedimentos e a água (REYNOLDS; DAVIES, 2001). O fósforo encontra-se na natureza, quase que exclusivamente, na forma de oxi-ânion (fosfato), cujos átomos de oxigênio apresentam alta reatividade com os grupos funcionais dos colóides inorgânicos do solo (argilominerais e óxidos - OH- monocoordenados com ferro, alumínio e silício, principalmente). Mesmo nas formas orgânicas de fósforo do solo, ele permanece como fosfato e, portanto, pode ser altamente adsorvido.

3.3.3 pH e Oxigênio dissolvido

Por apresentar influência nos ecossistemas aquáticos naturais, devido aos seus efeitos na fisiologia de diversas espécies, o pH é um parâmetro importante. O pH de águas naturais geralmente é governado pelo equilíbrio dióxido de carbono/bicarbonato e permanece em uma faixa entre 6 a 9 (ESTEVES, 1998). Suas concentrações podem ser afetadas por substâncias húmicas, pelo equilíbrio dióxido de carbono/carbonato, por águas residuárias e águas naturais contaminadas. O pH tem um efeito indireto na precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados, e, juntamente com outros fatores, pode exercer efeitos sobre a solubilidade de nutrientes.

Oxigênio dissolvido (OD) na água é essencial para o metabolismo de todos os organismos aeróbicos aquáticos e a sua distribuição no ambiente aquático afeta fortemente a solubilidade de vários nutrientes inorgânicos. O OD é disposto nos ambientes naturais através da difusão do oxigênio da atmosfera para a superfície aquática e pela fotossíntese; e sua solubilidade é afetada pela pressão atmosférica, temperatura do ambiente e salinidade (WETZEL, 2001; USEPA, 2003). A concentração de OD está associada à respiração de animais aquáticos, plantas e bactérias, processos químicos, como oxidação de sulfetos e a nitrificação, e a decomposição da matéria orgânica (USEPA, 2003; COSTA *et al.*, 2006).

3.4 ANÁLISE DE RISCO

Segundo Molak (1996), entende-se como análise de risco uma metodologia que avalia e deriva uma probabilidade de um efeito adverso em humanos ou outras espécies e ecossistemas expostos a agentes perigosos a um determinado período de tempo.

Metodologias de análise de risco têm sido empregadas em diversas áreas, porém algumas etapas comuns são necessárias para quantificar o processo de análise de risco. Essas etapas são:

1. Identificação de perigos: objetivo de identificação dos possíveis agentes e dos efeitos em situações adversas;
2. Avaliação da relação dose-resposta: visa estimar a quantidade, intensidade ou concentração de um perigo relacionado com os efeitos adversos;
3. Avaliação de exposição: determina os níveis de exposição das populações sob condições específicas;
4. Caracterização de riscos: Compreende a última etapa da avaliação que integra e reúne as informações dos itens anteriores como base para expressar as informações qualitativas e quantitativas de risco.

Princípios gerais e orientações para a avaliação dos riscos ambientais (*environmental risk assessment- ERA*) de produtos químicos foram propostos pela Agencia Europeia de avaliação de medicamentos (*European Medicines Evaluation*

Agency - EMEA) e pela *Food and Drug Administration (FDA)*, que empregam sistema de análises semelhantes. O guia de avaliação dos riscos ambientais de medicamentos para uso humano (EMEA, 2006) descreve como avaliar potenciais riscos de medicamentos no meio ambiente. Baseia-se na comparação entre concentrações ambientais medidas e concentrações previsivelmente sem efeito (CPSE) estimados a partir de ensaios toxicológicos em piores cenários, ou seja, em concentrações as quais os organismos são mais sensíveis.

Para melhoria significativa na avaliação de riscos, estudos são baseados em um conjunto de estudos toxicológicos de curto prazo em três a quatro diferentes espécies, comportamento ambiental e a aplicação de fatores de avaliação utilizados para reduzir incertezas (COMISSÃO EUROPEIA, 2003).

Geralmente, as concentrações sem efeito previstos nos estudos ecotoxicológicos são superestimadas (HERNANDO *et al.*, 2006). No entanto, as informações das concentrações reais medidas dos contaminantes no meio aquático, permitem uma avaliação mais precisa e uma melhor visão sobre a exposição humana e da biota aos contaminantes (PEREIRA *et al.*, 2015). Sendo assim demonstrando uma vantagem dos estudos de riscos ambientais frente a estudos de ecotoxicidade.

A ocorrência de contaminantes emergente e avaliação de risco têm sido investigadas em diversos compartimentos ambientais. Kosma *et al.* (2014) realizaram estudos de produtos farmacêuticos e de cuidado pessoais em ETE da Grécia que utilizam lodo ativado como tratamento. O resultado da caracterização de risco apresentou alto risco agudo e crônico para alguns compostos, principalmente do contaminante Triclosan. O alto risco ocasionado pelo Triclosan também foi observado em água superficial de rios da Índia (RAMASWAMY *et al.*, 2011).

Já em estudos realizado em água superficial de rios da região urbana de Pequim, China, o grupo de parabenos não apresentou risco significativo aos organismos aquáticos (LI *et al.*, 2016), o mesmo observado para rios localizado na Índia (RAMASWAMY *et al.*, 2011).

Liu *et al.* (2015), realizou a avaliação de risco de oito fármacos em cinco rios impactados localizados a jusante de ETEs na China. O estudo indicou que, em

alguns pontos amostrais, os peixes foram expostos a um elevado risco crônico de Diclofenaco e Ibuprofeno e o grupo das algas foram sensíveis a alguns fármacos, indicando o monitoramento dos mesmos (LIU *et al.*, 2015).

3.5 MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL

Os mapas de distribuição espacial vêm sendo largamente utilizados para avaliação de dados ambientais (DOZSA *et al.*, 2016). Basicamente é uma metodologia que se utiliza de procedimentos estatísticos aplicados a situações os quais os dados estão relacionados a fenômenos naturais espacialmente distribuídos e correlacionados. As técnicas de geoestatística podem ser utilizadas para: descrever e modelizar padrões espaciais (variograma), prever valores em locais não amostrados (Krigagem), obter incerteza associada a um valor estimado em locais não amostrados (variância de Krigagem) e aperfeiçoar malhas de amostragem (ANDRIOTTI, 2000).

Dentre os modelos de distribuição espacial, a estimativa por Krigagem vem sendo utilizada para monitoramento ambiental em solos, sedimentos e água superficial e subterrânea (YAN *et al.*, 2008; BAALLOUSHA, 2010; BAI *et al.*, 2011). Estudos propõem a utilização dessa ferramenta para mapeamento de vulnerabilidade, sendo assim possível identificar áreas que são susceptíveis a estarem contaminados, e também utilizar a variação espacial de dados de coleta de campo para identificar áreas que não são cobertos pelo monitoramento (BAALLOUSHA, 2010).

A Krigagem compreende em um conjunto de técnicas utilizadas para estimar e prever superfícies, baseadas na modelagem da estrutura de correlação espacial (CÂMARA, 2000). São métodos que fornecem soluções para problemas de estimativas que tem como objetivo diminuir o erro da interpolação dos dados (BELÉM, 2010).

Para procedimentos estacionários aplica-se a Krigagem Ordinária. A Krigagem ordinária é um interpolador exato no sentido de que os valores interpolados irão coincidir com os valores dos pontos amostrais (CÂMARA, 2000), isso porque o algoritmo de Krigagem Ordinária realiza a interpolação através da

estimativa linear que consiste que a partir de um ponto amostrado é possível estimar o resto dos pontos desejados (BELÉM, 2010).

Para aplicação da técnica de Krigagem é necessário realizar análise de semivariogramas. O semivariograma caracteriza-se por apresentar as amostras de campo através de um gráfico, e assim possibilitar a verificação das relações espaciais entre as amostras (BELÉM, 2010). O semivariograma também calcula os valores de dependência espacial para certa distância, o qual é necessário para a realização da Krigagem (YAMAMOTO, 2001).

Após a construção de semivariogramas experimentais (com dados das amostras de campo), deve-se ajustá-los a modelos empíricos (ANDRIOTTI, 2000). Esses modelos teóricos de ajuste se baseiam em funções matemáticas e estatísticas teóricas. Foi utilizada para este trabalho a função esférica de ajuste, que caracteriza por apresentar semivariogramas parabólicos, o qual essa característica demonstra o fenômeno especializado como uma variável regionalizada linear no espaço (EMERY, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Estudos preliminares já foram desenvolvidos na bacia em estudo, identificando concentração de HSF em rios da região metropolitana de Curitiba, altas concentrações de cafeína (IDE *et al.*, 2013; KRAMER *et al.*, 2015; OSAWA *et al.*, 2015) e de outros fármacos. Assim o presente trabalho iniciou-se pela escolha dos contaminantes, como:

- Fármacos: Anti-inflamatórios (Diclofenaco, Ibuprofeno, ASS, AS, Paracetamol, Naproxeno, Fenoprofeno e Cetoprofeno), β -bloqueadores (Atenolol, Propranolol e Metoprolol) e reguladores lipídicos (Gemfibrato e Fenofibrato);
- Produtos de Cuidados Pessoais: Parabenos (Metil parabeno, Etil parabeno, Propil parabeno e Butil parabeno), Antissépticos (Triclosan) e Filtros UV (BP1, BP3, 4HB, DHMB, 4MBC, OC, EtPABA, ODPABA, EHMC, BZT, TBHPBT E MeBZT);
- Hormônios Sexuais Femininos: Estrona, Etilnilestradiol e Estradiol;
- Esteróis (Colesterol, Coprostanol, Campesterol, β -Sitoesterol, Estigmaesterol, Epicoprostanol e Colestanona).
- Estimulantes (Cafeína).

4.1 ÁREA DE ESTUDO

O rio Iguaçu, o maior rio do estado do Paraná, tem sua nascente na Região Metropolitana de Curitiba (RMC). Formado da união das águas dos rios Atuba e Iraí, o rio Iguaçu tem 1275 km de extensão e sua bacia abrange 70.799 km² que inclui seus 98 afluentes.

A bacia do Alto Iguaçu faz parte da Bacia do Rio Iguaçu que compreende importantes mananciais de abastecimento da região de Curitiba. A população pertencente à bacia é de aproximadamente 3 milhões de habitantes, distribuídos em 14 municípios (IBGE, 2010). Possui uma área de drenagem de 2700 km² e está dividida em 26 sub-bacias principais. Aproximadamente 25% da população total e 30% da população urbana do estado concentram-se na bacia do Alto Iguaçu, a qual

os habitantes carecem de atendimento e tratamento de esgoto (PORTO *et al.*, 2007).

Os tributários do rio Iguaçu da margem direita passam pela cidade de Curitiba e RMC que acabam recebendo cargas proveniente da poluição difusa e de efluentes domésticos e/ou industriais, os quais são os principais contribuintes para a poluição do rio Iguaçu (IDE, 2014). Portanto, maiores controles e monitoramento de recursos hídricos devem ser realizados nesta região, onde se localizam os pontos de coleta desse estudo (Figura 5).

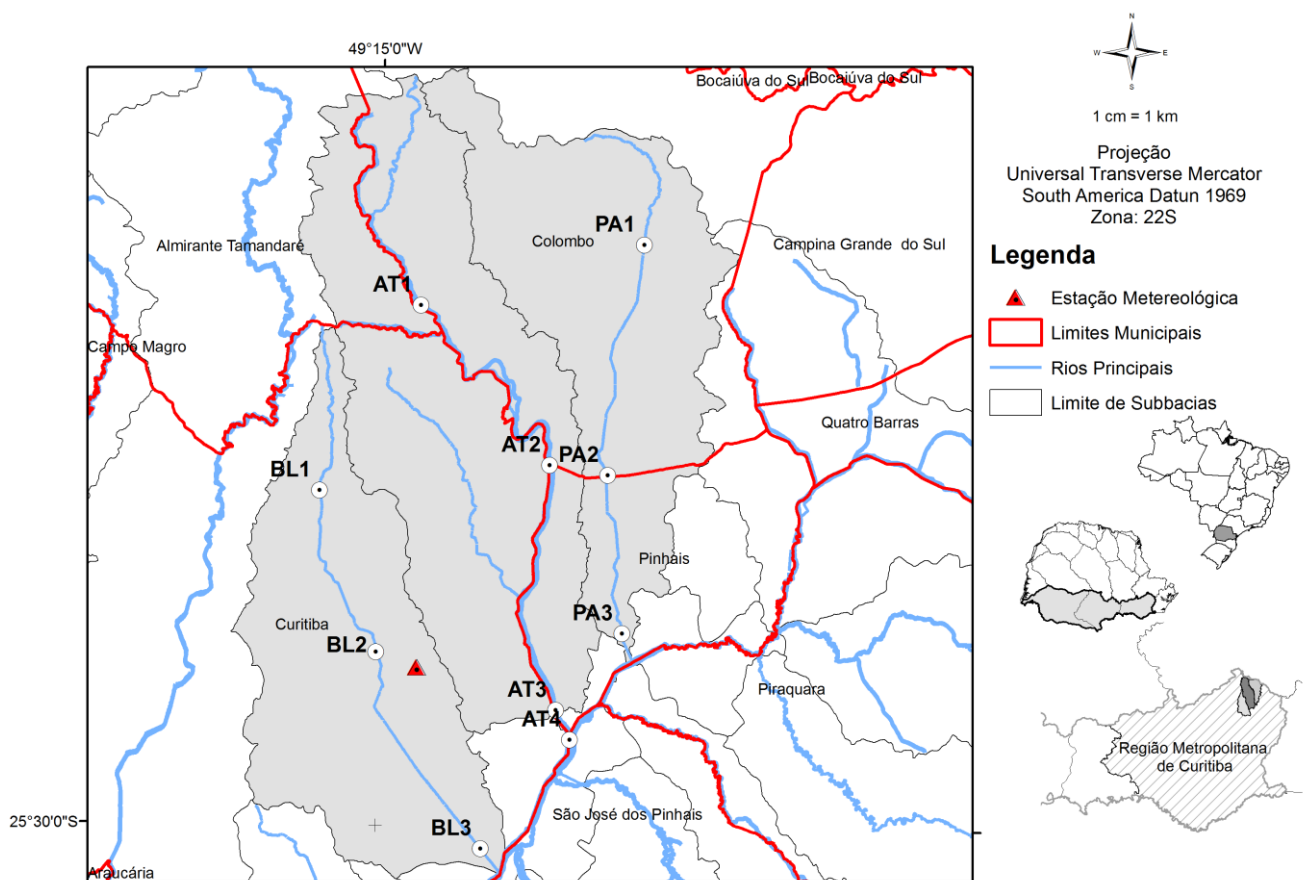


FIGURA 5. PONTOS DE AMOSTRAGEM NA BACIA DO ALTO IGUAÇU

Fonte: O Autor com dados SUDERSHA (2007)

Desta forma, três sub-bacias da Bacia do Alto Iguaçu foram escolhidas como área de estudo, bacias do rio Atuba, Belém e Palmital (Tabela 9 e Figura 5). Essas regiões foram escolhidas por possuírem diversos mananciais com alto potencial para abastecimento humano e por apresentarem condições de poluição notáveis, com classificações da Avaliação Integrada da Qualidade das Águas (AIQA) variando de “Poluída” a “Muito Poluída” (IAP, 2009).

Os dados de pluviosidade utilizados neste estudo foram adquiridos da estação meteorológica de Curitiba (código 25264016) do Sistema Meteorológicos do Paraná (SIMEPAR).

TABELA 9. COORDENADAS, ÁREA DE DRENAGEM E DISTÂNCIA DA NASCENTE DE CADA PONTO DE MONITORAMENTO

Rio	Ponto	Latitude	Longitude	Município	Área de drenagem (km ²)**	Distancia da Nascente (km)
Belém	BL1	25°22'44" S	49°16'00" O	Curitiba	3,7	1,87
	BL2	25°26'51,93" S	49°15'4,10" O	Curitiba	43,0	10,35
	BL3	25°30'26,58" S	49°12'54,22" O	Curitiba	86,0	18,41
Atuba	AT1	25°20'30,99" S	49°14'14,69" O	Colombo	-	7,59
	AT2	25°23'25,00" S	49°11'36,60" O	Curitiba	-	14,87
	AT3	25°27'53,73" S	49°11'25,56" O	Curitiba	126,0	23,53
	AT4*	25°28'25,81" S	49°11'7,90" O	Curitiba	126,0	24,41
Palmital	PA1	25°23'35,06" S	49°10'26,18" O	Colombo	27,2	8,48
	PA2	25°26'28,84" S	49°10'6,43" O	Pinhais	71,1	16,34
	PA3	25°23'55,46" S	49°16'14,44" O	Pinhais	89,2	21,68

Nota: *Jusante a ETE Atuba Sul; **Fonte: Hidroweb, 2016.

4.1.1 Bacia do Rio Belém

O rio Belém tem extensão de 21 km, desde a sua nascente até a sua foz, está dentro do município de Curitiba, compreendendo 37 bairros. Envolve uma área de drenagem de 87,77 km² com 690.684 habitantes (Porto *et al.*, 2007). O rio nasce no bairro Cachoeira e deságua nas cavas do rio Iguaçu, no bairro do Boqueirão.

Por ser uma bacia totalmente urbana, o rio Belém sofre muitos desequilíbrios ambientais, consequência de uma infraestrutura de esgotamento sanitário precária, ocupações irregulares nas margens, presença de lixo, de desmatamento e alteração da forma original do rio – retificação do canal, confinamento do seu leito e impermeabilização do solo devido ao processo de urbanização, entre outros (PREFEITURA DE CURITIBA, 2007).

Segundo a Portaria SUREHMA 20/92, que enquadra os cursos d'água da bacia do rio Iguaçu, a bacia rio Belém está classificada como Classe 2 (pouco

comprometido) à montante do Bosque João Paulo II e Classe 3 (moderadamente comprometido), à jusante do Bosque.

De acordo a Resolução CONAMA 357/05, as águas de Classe 2, são águas que podem ser destinadas ao abastecimento doméstico, porém, após tratamento por processos químicos, filtração e desinfecção. Já as águas de Classe 3, são águas que podem ser usadas para abastecimento somente após tratamento convencional ou avançado.

O Instituto Ambiental do Paraná (IAP) realiza a avaliação da qualidade dos ambientes aquáticos por meio da Avaliação Integrada da Qualidade das Águas (AIQA). Ao longo dos anos de 1992 a 2005, o rio tem apresentado condições de poluição notáveis, com classificação de AIQA variando de “Poluída” a “Muito Poluída”, devido às precárias condições de saneamento, cujos efluentes não tratados geram no rio baixos teores de OD, níveis altos de DBO, fósforo total, Nitrogênio amoniacal e *E. coli*, além da ocorrência frequente de efeito tóxico agudo à *Daphnia Magna*. No último relatório de qualidade de água, verificou-se que a situação piorou e foi classificado como “Extremamente Poluído”, extrapolando os limites da Classe 4 do CONAMA 357/05 (IAP, 2009). A conclusão desse relatório aponta o rio Belém, dentre os afluentes monitorados na margem direita do rio Iguaçu, como o mais impactado pela urbanização da cidade de Curitiba.

Neste estudo 3 pontos amostrais foram selecionados no rio Belém (Figura 6). O ponto BL1 é o ponto menos impactado neste rio, localiza-se a 3,7 km da nascente do rio e tem uma área de drenagem de 3,7 km² com baixa densidade populacional (Figura 7). O ponto BL2 encontra-se a 10,35 km da nascente com 43km² de área de drenagem. Este local de amostragem está dentro da Vila Torres que apresenta alta densidade populacional de baixa renda (Figura 8). O ponto BL3 está localizado próximo ao Parque Náutico, a montante da ETE Belém, encontra-se também em uma área densamente povoada. Neste ponto a área de drenagem é 86,0 km².



FIGURA 6. PONTOS DE MONITORAMENTO NO RIO BELÉM

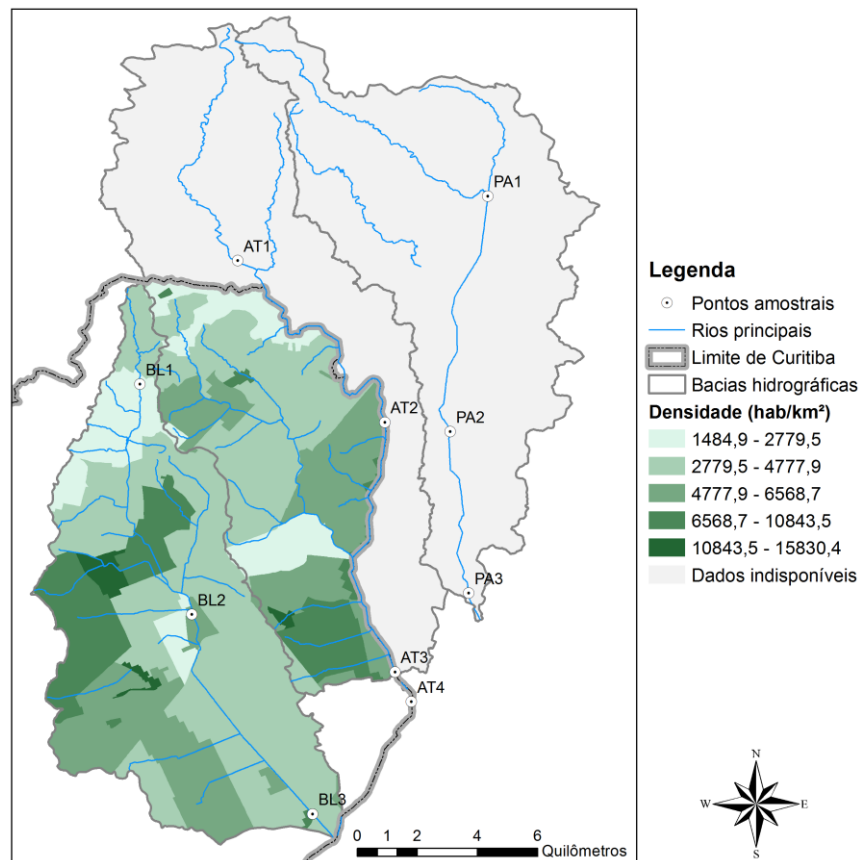


FIGURA 7. MAPA DE DENSIDADE POPULACIONAL DO MUNICÍPIO DE CURITIBA

Fonte: O Autor com dados IBGE (2010)

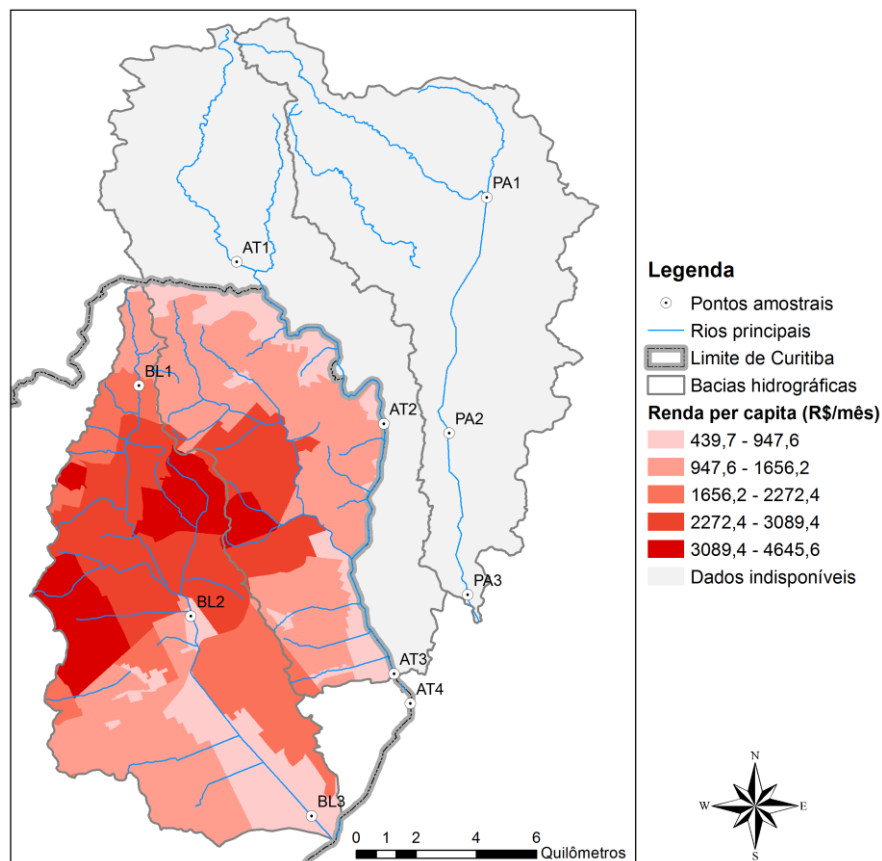


FIGURA 8. MAPA DA RENDA PER CAPITADA (R\$/MÊS) DO MUNICÍPIO DE CURITIBA

Fonte: O Autor com dados IBGE (2010)

4.1.2 Bacia do Rio Palmital

A bacia do rio Palmital, localizada na RMC, nasce no município de Colombo e tem sua foz no rio Iraí, em Pinhais. O rio principal tem uma extensão total de 23 km, abrangendo uma área de drenagem de 95,27 km². Cerca de 220 mil habitantes residem nesta bacia (Porto *et al.*, 2007).

Na região da nascente da bacia predomina o uso rural do solo, com a ocorrência de alguns núcleos urbanos dispersos, localizados município de Colombo. No restante da bacia o uso urbano é preponderante, apresentando nas regiões mais ao sul, no município de Pinhais, maiores densidades demográfica. O rio Palmital tem problemas de assoreamento em suas margens principalmente devido a ocupações irregulares em algumas áreas (ANDREOLI *et al.*, 2003).

De acordo com o Relatório de qualidade das águas (IAP, 2009), as águas do rio Palmital apresentaram classificação variando de “medianamente poluída” a “muito Poluída”, parâmetros que violam a atual classe do rio, que está classificado com classe 2 segundo a portaria nº 20 da SUREHMA.

Neste estudo foram determinados 3 pontos de amostragem no rio Palmital (Figura 9). O ponto PA1 localiza-se em uma área rural em Colombo a uma distância de 8,48 km da nascente que drena uma área de 27,2 km². O ponto PA2 está localizado a 16,34 km da nascente, no município de Pinhais e nas proximidades da Vila Zumbi, um aglomerado urbano com mais de 2 mil habitações que carecem de estrutura de coleta e tratamento de efluentes. O ponto PA3 está situado em uma área de drenagem de 89,2 km², também no município de Pinhais em uma área de alta urbanização.

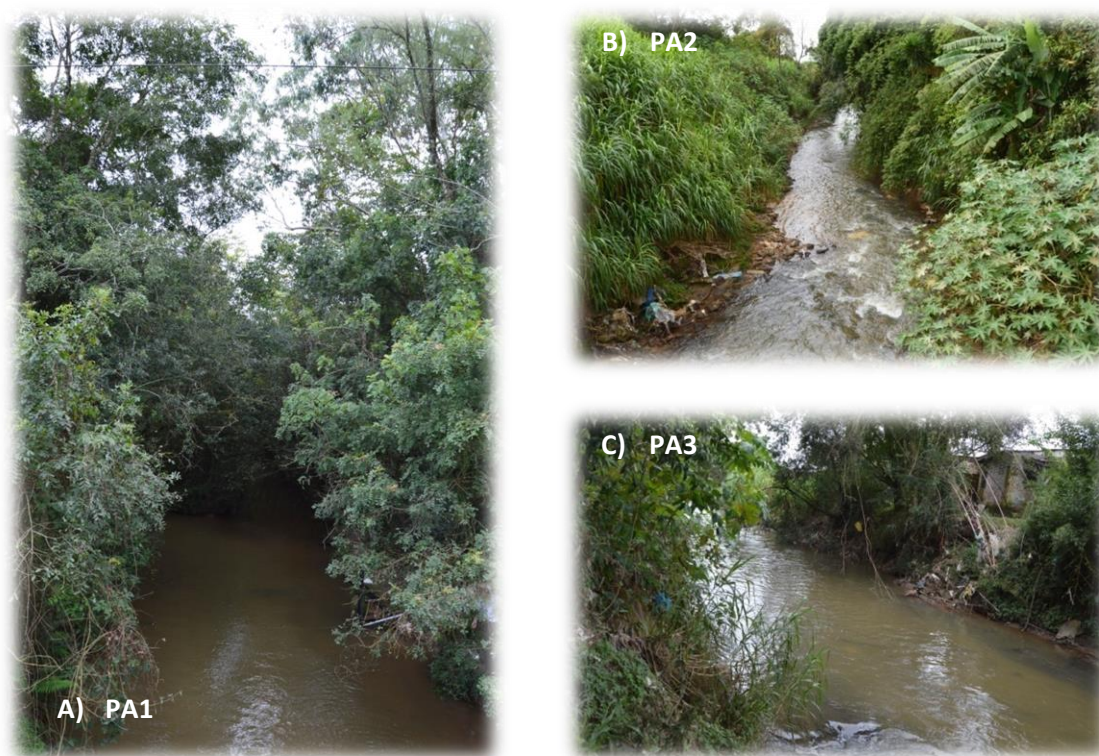


FIGURA 9. PONTOS DE MONITORAMENTO NO RIO PALMITAL

4.1.2 Bacia do Rio Atuba

O rio Atuba, ao unir-se com o rio Iraí, forma o rio Iguaçu em Curitiba. A bacia do rio Atuba possui uma área de drenagem de 128,6 km² com uma população cerca

de 500 mil habitantes (Porto *et al.*, 2007). Nasce no município de Colombo e conta com uma extensão de 29,5 km. Localizam-se, nesta sub-bacia, partes dos municípios de Almirante Tamandaré, Colombo, Curitiba e Pinhais. A sub-bacia do rio Atuba abrange no Município de Curitiba em uma área de cerca de 63,7 km² e de aproximadamente 23 km de extensão (Porto *et al.*, 2007).

Nas margens do rio Atuba se deu o início da colonização da cidade de Curitiba, e por este motivo recebe também uma grande carga de poluição proveniente de esgotos domésticos e o crescimento da população ocasiona um aumento da impermeabilização do solo e riscos de inundação (SEMA, 2013).

Nas cabeceiras da bacia do rio Atuba encontra-se parte da formação geológica que constitui o Aquífero Karst, um dos mananciais abastecedores de água potável da RMC. Porém, as águas do Rio Atuba são classificadas, segundo o AIQA, como “poluídas” (IAP, 2009), onde não cumprem os requisitos de Classe 2, as quais são enquadradas.

A 1,5 km da foz do rio Atuba está localizada a ETE Atuba Sul, a maior estação de tratamento de Esgoto do estado do Paraná. Está ETE atende 14 bairros de Curitiba e parte dos municípios de Pinhais e São José dos Pinhais. Utiliza-se de reatores anaeróbios de lodo fluidizado (RALF) e flotação por ar dissolvido como tratamento e atende cerca de 580 mil habitantes, em uma rede de 720 km de extensão (SANEPAR, 2010).

Quatro pontos de amostragem foram estudados (Figura 10) na bacia do rio Atuba. O ponto AT1 localiza-se em Colombo a 7,59 km da nascente do rio. O ponto AT2 situa-se na divisa dos municípios de Curitiba e Colombo, a 14,87 km de distância da nascente. Observa-se nos Figuras 7 e 8, que a densidade populacional do ponto de coleta na porção de Curitiba é mediana, com renda mensal variando de meio a dois salários mínimos. O ponto AT3 fica localizado na divisa entre Curitiba e Pinhais, a montante da ETE Atuba Sul e está inserido em um lugar de baixa renda com alta densidade populacional. Já o ponto AT4 está localizado a jusante da ETE, próximo a BR-277 em Curitiba.



FIGURA 10. PONTOS DE MONITORAMENTO NO RIO ATUBA

4.2 AMOSTRAGEM

Amostras de água superficial foram coletadas em cinco campanhas amostrais e as de sedimento coletadas em duas campanhas amostrais (Tabela10).

Para a coleta de água foi utilizada uma garrafa do tipo *Van Dorn* de 5L. As amostras foram armazenadas em garrafa PET de 500 mL para as análises físico-químicas, previamente descontaminadas em solução de HCl 5% v/v, e em garrafas âmbar de 1L para as análises dos contaminantes orgânicos, previamente descontaminadas em solução de detergente extran 5% v/v. As amostras de sedimento foram coletadas utilizando draga de *Petersen* modificada, armazenadas em recipientes de alumínio previamente descontaminados em mufla a 440°C por duas horas. Após coletadas, as amostras foram preservadas a 4°C, em caixas térmicas e transportadas imediatamente ao laboratório.

TABELA 10. DATAS DAS COLETAS REALIZADAS

Coleta	Data	Coleta água	Coleta Sedimento
Coleta 1 – C1	Abril/2014	x	x
Coleta 2 – C2	Junho/2014	x	x
Coleta 3 – C3	Outubro/2014	x	
Coleta 4 – C4	Março/2015	x	
Coleta 5 – C5	Junho/2015	x	

As análises foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) e no Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (NIPTA), ambos na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Também foram realizadas algumas análises no Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto (LABEAM), na Universidade Federal do Paraná (UFPR), e no *Instituto de Diagnostico Ambiental y Estudios Del água* do *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC), Barcelona (Espanha).

Todos os materiais e vidrarias utilizados para a coleta e análises foram devidamente lavados com água corrente, detergente Extran e enxaguados com água deionizada. As vidrarias não volumétricas, tais como *vials* utilizados para armazenar os extratos, foram secos em mufla a 440°C por 2 horas conforme recomendado por Ghiselli (2006), como forma de eliminar resíduos orgânicos. Já as vidrarias volumétricas foram deixadas por aproximadamente 24 horas em solução de Extran 8% (v/v).

4.3 ANÁLISE DE ÁGUA SUPERFICIAL

4.3.1 Padrões e Reagentes

Padrões analíticos do AS, AAS, Diclofenaco, Ibuprofeno, Paracetamol, Naproxeno, Fenoprofeno, Cetoprofeno, Atenolol, Propanolol, Gemfibrato, Fenofibrato, Metil Parabeno, Etil Parabeno, Propil parabeno, Butil Parabeno, Triclosan, Estradiol, Etil estradiol, Estrona, Colesterol, Coprostanol, Campesterol,

Sitoesterol, Estigmaesterol, Epicoprostanol, Colestanona, Cafeína o derivatizante BSTFA (1% TMCS) foram adquiridos de Sigma Aldrich.

Os cartuchos SPE HLB 12 mL e 500 mg de fase adsorvente foram adquiridos da Supelco. Os solventes utilizados, tanto no preparo de amostras como na análise cromatográfica, foram de grau HPLC das marcas Sigma Aldrich. A água ultrapura utilizada foi obtida por meio do equipamento da Milipore®. Os gases N₂ e He (adquiridos da White Martins) de grau 5.0 de pureza.

As soluções padrões de estoque individuais foram preparados em MeOH a 100 mg mL⁻¹ e armazenados em freezer até à sua utilização. Mix de soluções padrões dos compostos foram preparadas em diluições apropriadas da solução mãe. Este mix foi utilizado para a preparação de padrões de calibração.

4.3.2 Extração em Fase Sólida de Amostras Aquosas

Como as propriedades físicas e químicas são intrínsecas a cada contaminante, a etapa de extração dos contaminantes consistiu em adaptar um procedimento capaz de isolar o maior número de compostos de interesse em matrizes aquáticas de forma simultânea e separa-los em cromatografia gasosa ou líquida de alta eficiência. Nesta etapa, testes de cartuchos (C18 e HLB), de pH (ácido, neutro ou básico) e de solvente de eluição foram realizados. Foi selecionado o cartucho tipo HLB devido suas características, as quais podem extrair uma grande gama de composto tanto apolares como polares. O pH ótimo selecionado para extração foi de 3, pois a maioria dos compostos estudados tem pka ácido, esse pH mantém as moléculas protonadas e dessa maneira irão ter uma afinidade maior com a fase extratora. Assim, o procedimento otimizado para a extração em fase sólida (SPE) está resumido na Figura 11.

Foram utilizados o volume de um litro de amostras filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm e acidificadas com HCl 6,0 mol L⁻¹ até o pH ≤ 3. Para a extração, utilizou-se cartuchos HLB 12mL previamente condicionados com hexano, acetato de etila, metanol e água ultrapura acidificada em pH 3 (6mL de cada solvente) e logo após, as amostras filtradas foram passadas pelos cartuchos em uma velocidade de 6 a 8 mL min⁻¹, posteriormente, secas a vácuo. Assim, os

cartuchos foram eluídos com uma mistura de 10 mL de acetonitrila e acetona (v/v 1:1), o extrato rotaevaporados a 40 °C e o conteúdo redissolvido em 1 mL de acetonitrila e transferidos para frascos *vials* de 2 mL, totalizando uma pré-concentração de 1000 vezes. A partir desse extrato, metade da amostra foi destinada a análise por HPLC-DAD e a outra metade para GC-MS/MS.

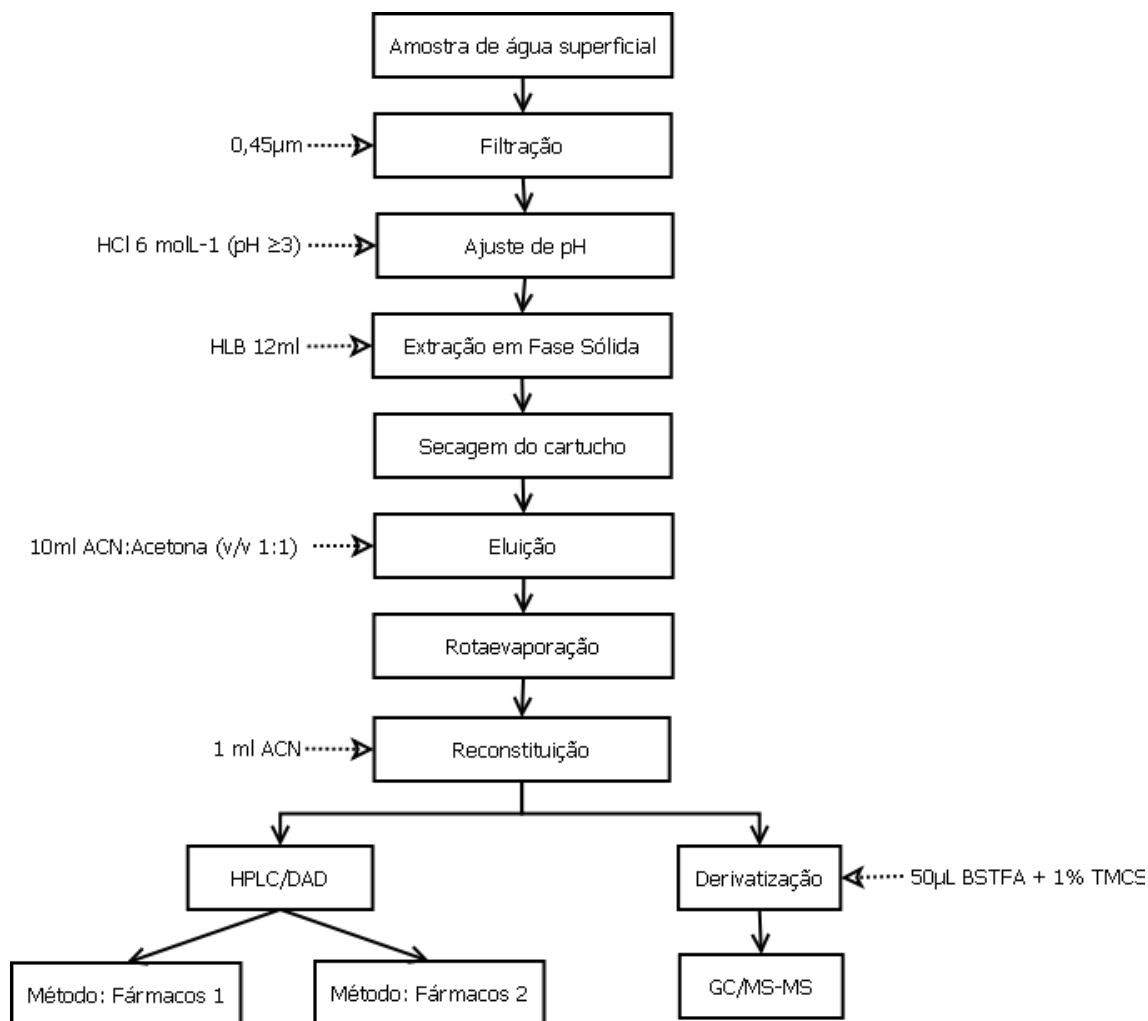


FIGURA 11. FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES EM AMOSTRAS AQUOSAS

4.3.3 Análise Cromatográfica

Na etapa de quantificação dos contaminantes emergentes três métodos foram desenvolvidos e adaptados: dois em cromatografia em fase líquida e um em

cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS/MS), dependendo do composto químico e suas características.

4.3.3.1 Fármacos 1

As análises de quatro anti-inflamatórios foram realizadas utilizando HPLC-DAD. O grupo denominado Fármacos 1, compreende os compostos Paracetamol, Diclofenaco, Ibuprofeno e Fenoprofeno. Para esses compostos, um novo método cromatográfico foi desenvolvido no Cromatógrafo Agilent modelo 1260, bomba quaternária de 600 bar, equipado com coluna de octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com 5 μm de diâmetro de partícula, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. Utilizou-se detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260.

No desenvolvimento do método, para definir a melhor separação cromatográfica utilizando como fase móvel acetonitrila e água, foram estudadas variações da fase móvel, variação da vazão, volume de injeção e influência do pH na fase móvel. Também espectros de absorção 3D foram realizados a fim de determinar o melhor comprimento de onda de monitoramento para cada composto.

Por fim, utilizou-se eluição isocrática com fase móvel composta de 75% de Acetonitrila e 25% de água ultrapura acidificada a pH 3,0, a injeção foi de 5 μL a uma vazão de 1,0 ml min^{-1} . Os comprimentos de onda monitorados foram: 210 nm (Ibuprofeno e Fenoprofeno) e 274 nm (Paracetamol e Diclofenaco). O tempo de análise totalizou 7 minutos.

4.3.3.2 Fármacos 2

As análises de oito contaminantes foram realizadas utilizando o método descrito por IDE (2014), entre eles: cafeína, AS, AAS, Naproxeno, Cetoprofeno, Estradiol, Etnilestradiol e Estrona. Foi utilizado o cromatógrafo líquido Agilent modelo 1260, equipado com bomba quaternária de 600 bar, equipado com uma coluna octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com 5 μm de diâmetro de partícula, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. Utilizou-se detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260 para detecção. A injeção de amostra foi de 5 μL a uma

vazão de $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ no modo isocrático com a composição de 1:1 de Acetonitrila e água ultrapura com pH ajustado para 3,0 na fase móvel. 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). O tempo de análise totalizou 12 minutos.

4.3.3.3 GC/MS-MS

Foi utilizada a cromatografia gasosa para a análise de 18 analitos: Metil Parabeno, Etil Parabeno, Propil Parabeno, Butil Parabeno, Triclosan, Gemfibrato, Fenofibrato, Atenolol, Propranolol, Metoprolol, Colestano, Coprostanol, Colesterol, Epicoprostanol, Colestanona, Campesterol, Estigmaesterol e Sitoesterol.

Por alguns compostos não serem voláteis, as amostras destinadas ao GC/MS-MS tiveram que passar pelo processo de derivatização. A derivatização, que consistiu em uma reação de silição, 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 durante 30 minutos, logo após avolumados a 100 μL com acetato de etila, estando assim prontos para a injeção.

As análises em cromatografia gasosa foram realizadas utilizando um sistema Agilent modelo 7890A, acoplado a um sistema de espectrometria de massa triplo quadropolo modelo 700 com amostrador automático Agilent CG sampler 80. As análises foram realizadas em uma coluna capilar de sílica HP-5Msi (30m x 0,25mm e 0,25 μm de espessura do filme interno).

Assim, 2 μl da amostra foram injetados utilizando a temperatura da porta de injeção de 280 °C. A injeção foi realizada em modo *Splitless*, mantendo a válvula *split* fechada por 1 min e 50 mL min^{-1} de vazão na purga. Uma vazão constante de hélio a 1 mL min^{-1} foi utilizada como gás de arraste. A temperatura do forno foi programada para 100 °C (mantendo-se nessa temperatura por 2 min) seguido de uma elevação de 15 °C min^{-1} até 180 °C, 6 °C min^{-1} até 270 °C e 5 °C min^{-1} até 310°C, mantendo-se nesta temperatura por 3min. O tempo total de corrida foi de

33,33 minutos. A linha de transferência e a fonte de ionização foram de 280 °C. O nitrogênio utilizado como gás de colisão permaneceu em fluxo de 1.5 mL min⁻¹.

O processo de íon produto no detector de massa triplo quadrupolo envolve o isolamento de um único íon precursor e, em seguida, a dissociação desse íon em íons produtos característicos. Inicialmente, os padrões individuais foram injetados no cromatógrafo em modo varredura, para determinar os tempos de retenção de cada composto e o íon com maior abundância (íon precursor) de cada analito selecionado. Escolhido o íon precursor, uma nova injeção foi realizada em modo *íon produto* na faixa de 50-500 de massa m/z de controle de fragmentação, onde as duas fragmentações mais abundantes foram selecionadas, os íons produtos. A fragmentação mais abundante foi utilizada para a quantificação e a segunda mais abundante para confirmação. Selecionados os fragmentos uma terceira injeção foi realizada, desta vez no modo MRM, submetendo diferentes voltagens de energia de colisão (entre 5 e 25 eV), a qual foi selecionada a melhor para cada analito.

4.4 ANÁLISE DE SEDIMENTO

4.4.1 Padrões e Reagentes

Padrões analíticos do BP1 (99% de pureza), BP3 (99% de pureza), 4HB (98% de pureza), 4DHB (99% de pureza), OC (98% de pureza), OD-PABA (98% de pureza), EtPABA (98% de pureza), BZT (pureza > 99%) foram obtidos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha).

Os compostos marcados isotopicamente benzofenona-d10 (BP-d10; 99% de pureza) e 2-(2H-benzotriazol-2yl)-4-metil-6-(2-popenil)fenol (AllylBZT) (pureza >99%) usados como padrões internos (PI), foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). 4MBC (99% de pureza) foi fornecido por Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), MeBZT (>99% de pureza) e TBHPBT (>98% de pureza) foram produzidos por TCI (Zwijndrecht, Bélgica) e EHMC (98% purity) pela Merck (Darmstadt, Alemanha).

Os solventes orgânicos: Metanol (MeOH) (>99,8% de pureza), acetonitrila (ACN) e água de grau HPLC foram obtidas da J.T. Backer (Deventer, Holanda), assim como ácido fórmico (> 99% de pureza) e óxido de alumínio foram providos

pela Merck. N₂ e Ar (adquiridos da Air liquid – Barcelona, Espanha) de 99,995% de pureza. As seringas e filtros de celulose utilizados na ELP foram obtidos na Whatman (Londres, Reino Unido) e na Dionex Corporation (Sunnyvale, EUA), respectivamente.

As soluções padrões de estoque individuais foram preparados em MeOH a 100 mg mL⁻¹ e armazenados no escuro a -4 °C até à sua utilização. Mix de soluções padrão dos compostos foram preparadas em diluições apropriadas da solução mãe. Este mix foi utilizado para a preparação de padrões de calibração.

4.4.2 Extração dos Contaminantes em Matriz Sedimento

As amostras de sedimento foram liofilizadas a -50 °C e vácuo de 0,7 bar no equipamento L101 Liotop da Liobras (São Carlos, Brasil). Em seguida, as amostras foram trituradas, peneiradas através de peneira de 120 µm e armazenadas a -20 °C até a extração.

O procedimento analítico para a determinação de filtros UV foi baseada na metodologia descrita por Gago-Ferrero *et al.* (2011), e descrita resumidamente na Figura 12. As amostras foram extraídas e purificadas por extração de líquido pressurizado (ELP) utilizando um sistema automático ASE 200 *Accelerated Solvent Extractor* da Dionex Corporation (Sunnyvale, EUA). Um grama da amostra foi misturado com 1g de óxido de alumínio (previamente seco a 130°C durante 24 horas) na célula de extração de ELP. Foi utilizado MeOH e uma mistura de MeOH:H₂O (1:1, v:v) como solventes de extração. O extrato produzido (aproximadamente 20ml) foi avolumado para 25 ml e uma alíquota de 6 ml dessa solução foi filtrada com filtro de seringa 0,45 µm. Esse extrato foi então evaporado sob fluxo de nitrogênio por meio do sistema Turbo-Vap (Zymark, Hopkin, EUA) até total secura. Os extratos foram reconstituídos com 500µL de ACN contendo dois padrões internos.

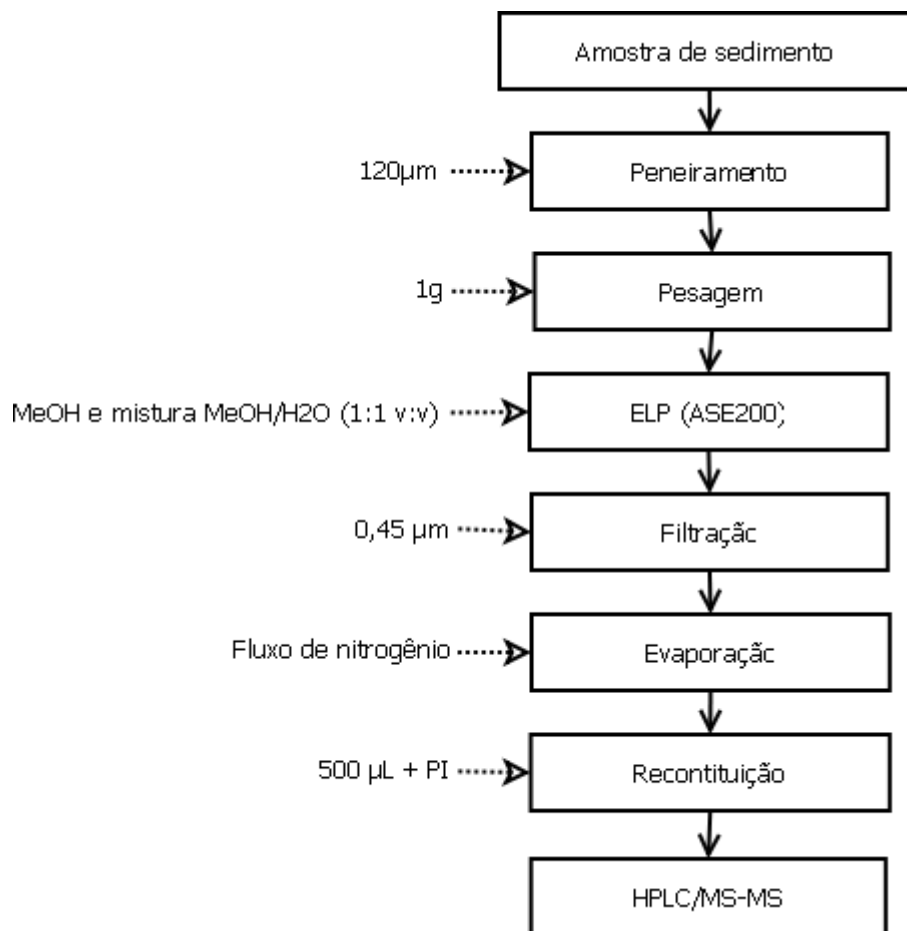


FIGURA 12. FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO

4.4.3 Análise Cromatográfica (HPLC/MS-MS)

As análises por HPLC-MS/MS foram realizadas em um sistema consistindo de uma bomba Agilent modelo HP 1100 ligado a um sistema 4000 Q TRAP™ MS/MS da Applied Biosystems Sciex (Califórnia, EUA). A separação cromatográfica foi realizada na coluna LiChroCART® Purospher® STAR RP-18 ec (125 mm x 2,0 mm, 5 µm) da Merck, precedida por uma pré-coluna LiChroCART® 4-4 Purospher® STAR RP – 18 ec (5 µm). A fase móvel foi utilizada em modo de gradiente e composta por um sistema binário: solvente A consistiu em água grau HPLC e o solvente B em ACN, ambos 0,3 % em ácido fórmico.

A gradiente de eluição seguiu as etapas: começou com 5 % de ACN; aumentando em 2 min a 80 % de ACN; logo após aumentou a 100 % de ACN nos seguintes 9 min e manteve-se constante durante 2 minutos; para finalizar, voltou a

condição inicial em 2 min. 3 minutos foram adicionados ao tempo de corrida para permitir o equilíbrio da coluna. O volume injetado do extrato foi de 10 μl , a uma vazão de 0,4 ml min^{-1} e a temperatura da coluna foi ajustada para 50 °C.

A detecção dos filtros UV ocorreu em detector tipo triplo quadrupolo, os quais foram obtidos em modo positivo de eletrospray (ESI+) e em modo MRM. Para cada composto, dois fragmentos característicos da molécula protonada $[\text{M} + \text{H}]^+$ foram monitoradas. A transição mais abundante foi utilizado para quantificação do analito, e o segundo mais abundante foi utilizado para confirmação. Mais informações sobre o método analíticos pode ser encontrado em um trabalho prévio de Gago-Ferrero *et al.* (2011a) e no Anexo 1.

4.5 PARÂMETROS FÍSICOS, QUÍMICOS E BIOLÓGICOS E ANÁLISE DE MATÉRIA ORGÂNICA

Em campo, foram obtidos pH, temperatura da água, concentração de oxigênio dissolvido (OD), saturação de oxigênio, resistividade, salinidade, potencial redox e condutividade com auxílio da sonda multiparâmetros Hanna HI9828. A turbidez foi determinada com o turbidímetro da marca Hanna modelo HI98703.

As análises físico-químicas da água foram realizadas em amostras *in natura* e filtradas. Sendo as filtrações realizadas utilizando-se membranas *Millipore* e éster de celulose, 0,45 μm . Todos os materiais foram descontaminados de acordo com a análise a ser realizada.

A concentração do fósforo total (mg L^{-1}) foi determinada após a digestão em autoclave com persulfato de potássio aplicando o método espectrofotométrico da reação com molibdato/ácido ascórbico. O ortofosfato foi determinado na amostra filtrada e após reação com molibdato/ácido ascórbico, de acordo com método descrito no *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 1998).

As formas de nitrogênio foram analisadas através do método espectrofotométrico em amostras filtradas. A concentração do nitrogênio amoniacal (mg L^{-1}) foi determinada pelo método colorimétrico do nitroprussiato/fenol. O nitrito

(mg L⁻¹), pelo método de sulfanilamida/N-naftil. O nitrato (mg L⁻¹) reduzido a nitrito, através da coluna de cádmio, e determinado pelo método colorimétrico do sulfanilamida/N-naftil (APHA, 1998). O nitrogênio total (mg L⁻¹) foi determinado após digestão da amostra em autoclave, com persulfato de potássio, oxidando todo o nitrogênio a nitrato, que foi reduzido a nitrito pela coluna de cádmio e determinado pelo método da sulfanilamida/N-naftil. O nitrogênio orgânico dissolvido foi estimado através da subtração entre a concentração do nitrogênio total e do inorgânico (N-amoniacoal, N-nitrito e N-nitrato) (APHA, 1998).

A demanda química de oxigênio foi determinada através do método de refluxo colorimétrico (APHA, 1998). Para análise de coliformes totais e termotolerantes (*E. coli*), foi utilizada Técnica do Substrato Definido utilizando o substrato da marca *Colilert*.

4.6 ANÁLISE DE PARÂMETROS DE MÉRITO

As análises de parâmetros de mérito seguiram a metodologia utilizada para a validação dos métodos analíticos da resolução ANVISA n° 899, de 29/05/2003 (ANVISA, 2003), que consiste em estabelecer parâmetros e requisitos mínimos para um determinado procedimento por meio de estudos experimentais, visando garantir a confiabilidade dos resultados.

Utilizou-se padronização externa para a preparação da curva analítica. As quais foram obtidas por meio de análise de padrões com concentrações conhecidas para determinar a equação linear e o coeficiente de correlação. Preparou-se soluções estoque na concentração de 1000 mg L⁻¹ de cada analito, por meio da pesagem do padrão sólido, dissolvidos em ACN e armazenados no escuro a -4 °C até sua utilização. Mix de soluções padrões dos compostos foram preparadas em diluições apropriadas da solução mãe para cada método cromatográfico proposto. Estes mix foram utilizados para a preparação de padrões de calibração.

A linearidade é a capacidade do método em obter resultados linearmente proporcionais às concentrações do analito. Foi considerada a resolução 899/03 da ANVISA, que recomenda como critério mínimo um coeficiente de correlação igual a 0,99 (ANVISA, 2003).

A sensibilidade é a capacidade do método em diferenciar duas concentrações próximas. Foi avaliada pela a inclinação da curva analítica de regressão linear e determinada simultaneamente aos testes de linearidade.

Os limites de detecção (LD) é a menor concentração do analito que pode ser detectado, porém não quantificado enquanto que o limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração do analito que pode ser quantificado. Esses foram obtidos pelo método estatístico recomendado pela ANVISA, descritos na equação 1 e 2:

$$LD = \frac{3.S_a}{IC} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{10.S_a}{IC} \quad (2)$$

Onde S_a é a estimativa do desvio padrão no intercepto com o eixo y de, no mínimo, três curvas analíticas construídas contendo concentrações de analitos próximas ao suporte limite de quantificação e IC é a inclinação da curva analítica.

4.7 ANÁLISE DE RISCO

A avaliação de risco ambiental foi baseada no guia de avaliação dos riscos ambientais de medicamentos para uso humano (EMEA, 2006). Seguindo essa diretriz, o risco foi avaliado com base no valor de quociente de risco (QR) do composto i no ponto de amostragem j, que é expresso como a razão entre a concentração ambiental medida (CAM) e da concentração previsivelmente sem efeitos (CPSE) de um composto individual (Eq.3). As concentrações máximas dos compostos detectados nas cinco campanhas amostrais foram usadas como CAM, a fim de definir uma abordagem de pior cenário (RAMASWAMY *et al.*, 2011; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014; LI *et al.*, 2016).

O CPSE foi calculado com base nos valores de concentração efetiva mediana (CE50) e concentração letal mediana (CL50) para testes agudos e valores

de concentração sem efeito observável (CSEO) para testes crônicos em três níveis tróficos representativos do ecossistema: peixes, invertebrados e algas. Quando disponíveis, dados de toxicidade para bactérias e anfíbios também foram utilizados. Um levantamento bibliográfico foi realizado e os valores mais sensíveis para cada nível trófico foi utilizado. Os valores de CPSE agudo e CPSE crônico foram determinados dividindo a CE50 (ou CL50) e os valores de CSEO, respectivamente, por um fator de avaliação (FA) (Eq. 4-5) (FERRARI *et al.*, 2004; GINEBREDA *et al.*, 2010).

$$QR_{ij} = \frac{CAM_{ij}}{CPSE_i} \quad (3)$$

$$CPSE_i \text{ agudo} = \frac{CL50_i \text{ ou } CE50_i}{FA} \quad (4)$$

$$CPSE_i \text{ crônico} = \frac{CSEO_i}{FA} \quad (5)$$

O fator de avaliação foi aplicado seguindo as diretrizes do Documento de Orientação Técnica de Avaliação dos Riscos da União Europeia (COMISSÃO EUROPEIA, 2003). Um FA de 1000 foi para os testes de toxicidade aguda, e um FA 100 foi aplicada para teste de toxicidade crônica.

Para a análise de risco, um critério de classificação foi aplicado. Quando o QR for igual ou superior a 1, existe um alto risco ambiental, enquanto que quando os valores $1 < QR < 0,1$ indicam risco médio e valores menores que 0,1 não apresentam riscos (HERNANDO *et al.*, 2006).

Para estimar uma contribuição total dos contaminantes em cada ambiente estudado, foi considerada a soma dos QR de cada ponto amostrado representando uma mistura dos componentes (Eq. 6), assumindo que os compostos agiram de forma ativa em concentrações ambientalmente relevantes (ZHANG *et al.*, 2010).

$$qr_j = \sum_i QR_{ij} \quad (6)$$

O peso das contribuições relativas dos diferentes compostos para o quociente total de risco em cada ponto amostrado foi então estimado utilizando a seguinte expressão (Eq.7) (GINEBREDÁ *et al.*, 2010; YAN *et al.*, 2014b):

$$q_{rij}(\%) = \frac{q_{rij}}{QR_i} \times 100 \quad (7)$$

4.8 MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL

Os mapas de distribuição espacial visam representar o comportamento de compostos no meio ambiente, e, quando associado a outros dados, como os sócios ambientais da região, podem auxiliar na tomada de decisões que envolvem as bacias.

Utilizou-se o software ArcGis 10.2.2 através do *Geoestatistical Analyst* para realizar a estimativas geoestatísticas dos compostos estudados na bacia do Alto Iguaçu. Foram gerados os semivariogramas empíricos para os dados da concentração dos contaminantes emergente e dos parâmetros da qualidade da água, detectados em uma frequência superior a 25 %, a fim de verificar a existência de continuidade espacial entre as variáveis (Anexo 9). Foi utilizada a média das concentrações de cada composto entre as campanhas amostrais, representando a variabilidade anual.

Após a análise dos semivariogramas, os gráficos que apresentavam correlação espacial, passaram ao processo da krigagem ordinária dos dados utilizando os parâmetros do modelo esférico do semivariograma para representar a distribuição espacial dos contaminantes. Não foi possível gerar os mapas de distribuição espacial de todos os compostos, pois alguns gráficos de semivariogramas apresentaram efeito pepita puro, o qual indica inexistência de correlação espacial (ANDRIOTTI, 2000).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DESEMPENHO ANALÍTICO E ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE MÉRITO

5.1.1 Fármacos 1

O Grupo Fármacos 1 inclui os anti-inflamatório Paracetamol, Ibuprofeno, Fenoprofeno e Diclofenaco, analisados com HPLC-DAD. Para a análise de parâmetros de méritos as curvas analíticas tiveram concentrações variando de 0,1 a 2,0 mg L⁻¹ (Figura 13). Na Tabela 11, estão dispostas as equações da regressão linear, o coeficiente de correlação (r^2) e a sensibilidades dos quatro compostos analisados.

Como recomendado pela resolução da ANVISA 899/03, todas as curvas analíticas dos padrões apresentaram coeficiente de regressão mínimo igual a 0,99. A sensibilidade, expressa pela inclinação da reta analítica, indicou que a análise do Paracetamol apresentou maior sensibilidade dentre os quatro fármacos analisados.

TABELA 11. CURVAS ANALÍTICAS, COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R^2) E SENSIBILIDADE DO MÉTODO FÁRMACOS 1 (HPLC-DAD)

Composto	Curva Analítica	R^2	Sensibilidade
Paracetamol	Área = 22,55.Conc +1,53	0,9978	22,55
Diclofenaco	Área = 9,14.Conc +0,60	0,9956	9,14
Fenoprofeno	Área = 22,35.Conc +1,49	0,9968	22,35
Ibuprofeno	Área = 10,02.Conc +0,68	0,9932	10,20

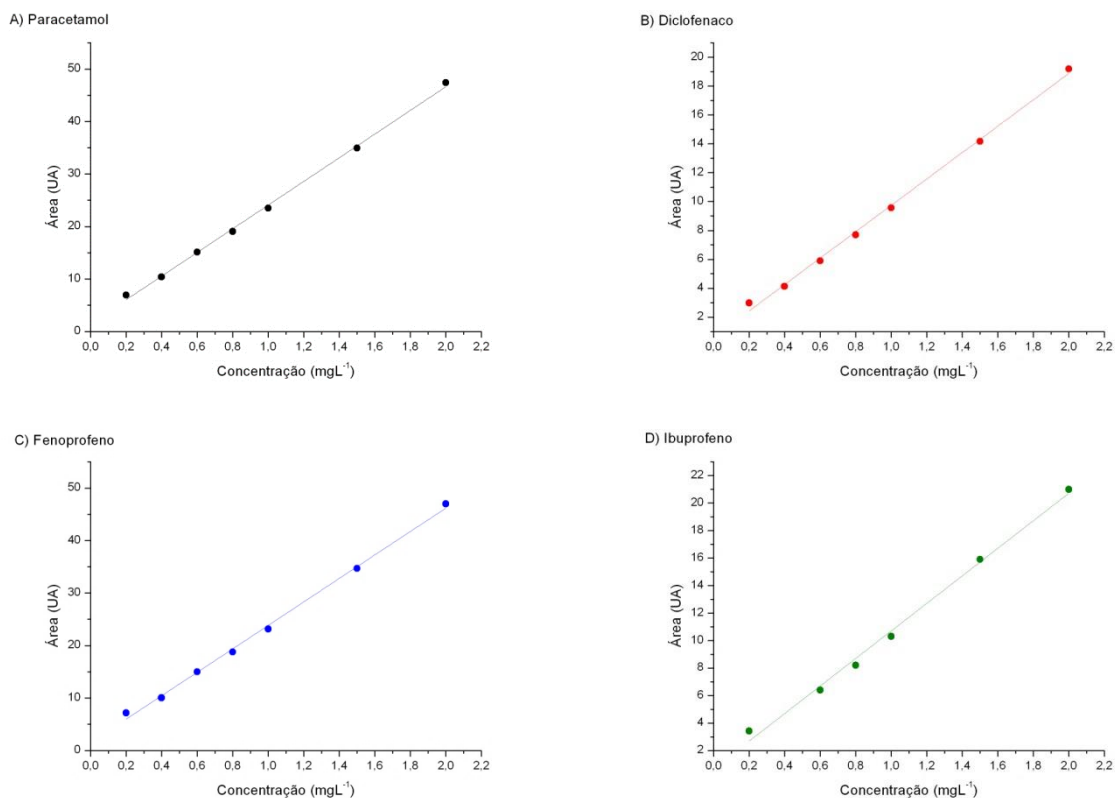


FIGURA 13. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS COM SOLUÇÃO PADRÃO EM HPLC, PARA 4 COMPOSTOS: PARACETAMOL (A), DICLOFENACO (B), FENOPROFENO (C) E IBUPROFENO (D)

Os limites de detecção do método variaram de 4,42 a 99,51 ng L⁻¹ (Tabela 12). Os limites de quantificação ficaram compreendidos entre 14,73 a 331,69 ng L⁻¹. Quando comparáveis os valores de LQ a outros estudos que utilizam o mesmo método de detecção, os valores no presente estudos são compatíveis aos encontrados por Montagner e Jardim (2011) que obtiveram LQ de 112 ng L⁻¹ para Paracetamol, 170 ng L⁻¹ para o Ibuprofeno e 46 ng L⁻¹ para o Diclofenaco.

TABELA 12. LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO PARA OS COMPOSTOS ANALISADOS NO MÉTODO FÁRMACOS 1.

Composto	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹) na literatura
Paracetamol	4,42	14,73	112*
Diclofenaco	8,61	28,71	46*
Fenoprofeno	99,51	331,69	-
Ibuprofeno	32,57	108,56	170*

Nota: *Montagner e Jardim (2011)

5.1.2 Fármacos 2

No Grupo Fármacos 2 foram analisados: Cafeína, AAS, AS, Naproxeno, Cetoprofeno, Estradiol, Etinilestradiol e Estrona. A detecção foi realizada em HPLC-DAD onde as curvas analíticas foram preparadas com oito concentrações variando de 0,1 a 2,0 mg L⁻¹ (Figura 14). Os coeficientes de correlação (Tabela 13) foram superiores a 0,9951, considerados satisfatórios para a resolução ANVISA 899/03.

TABELA 13. CURVAS ANALÍTICAS, COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R²) E SENSIBILIDADE DO MÉTODO FÁRMACOS 2 (HPLC-DAD)

Composto	Curva Analítica	R²	Sensibilidade
Cafeína	Área = 13,94.Conc +0,01	0,9974	13,94
Ácido Acetilsalicílico	Área = 11,27.Conc +0,03	0,9985	11,27
Ácido Salicílico	Área = 12,55.Conc -0,93	0,9991	12,55
Naproxeno	Área = 6,89.Conc -0,07	0,9990	6,89
Cetoprofeno	Área = 17,2.Conc -0,6	0,9993	17,2
Estradiol	Área = 2,10.Conc -0,07	0,9959	2,10
Etinilestradiol	Área = 1,95.Conc -0,08	0,9976	1,95
Estrona	Área = 2,07.Conc -0,11	0,9951	2,07

Observou-se que o Cetoprofeno foi o composto de maior sensibilidade analítica, seguido da Cafeína (Tabela 13). Os hormônios sexuais femininos (estradiol, etinilestradiol e estrona) apresentaram sensibilidade inferior aos demais compostos.

Os LD e LQ constam na Tabela 14. Os LQ foram próximos aos encontrados na literatura que utilizam o mesmo método de detecção: Cafeína de 38 ng L⁻¹, Ácido Acetilsalicílico de 146 ng L⁻¹, Estradiol de 152 ng L⁻¹, Estrona de 55 ng L⁻¹, Etinilestradiol de 56 ng L⁻¹ (MONTAGNER; JARDIM, 2011), Cetoprofeno de 50 ng L⁻¹ e Naproxeno de 800 ng L⁻¹ (PATROLECCO *et al.*, 2013).

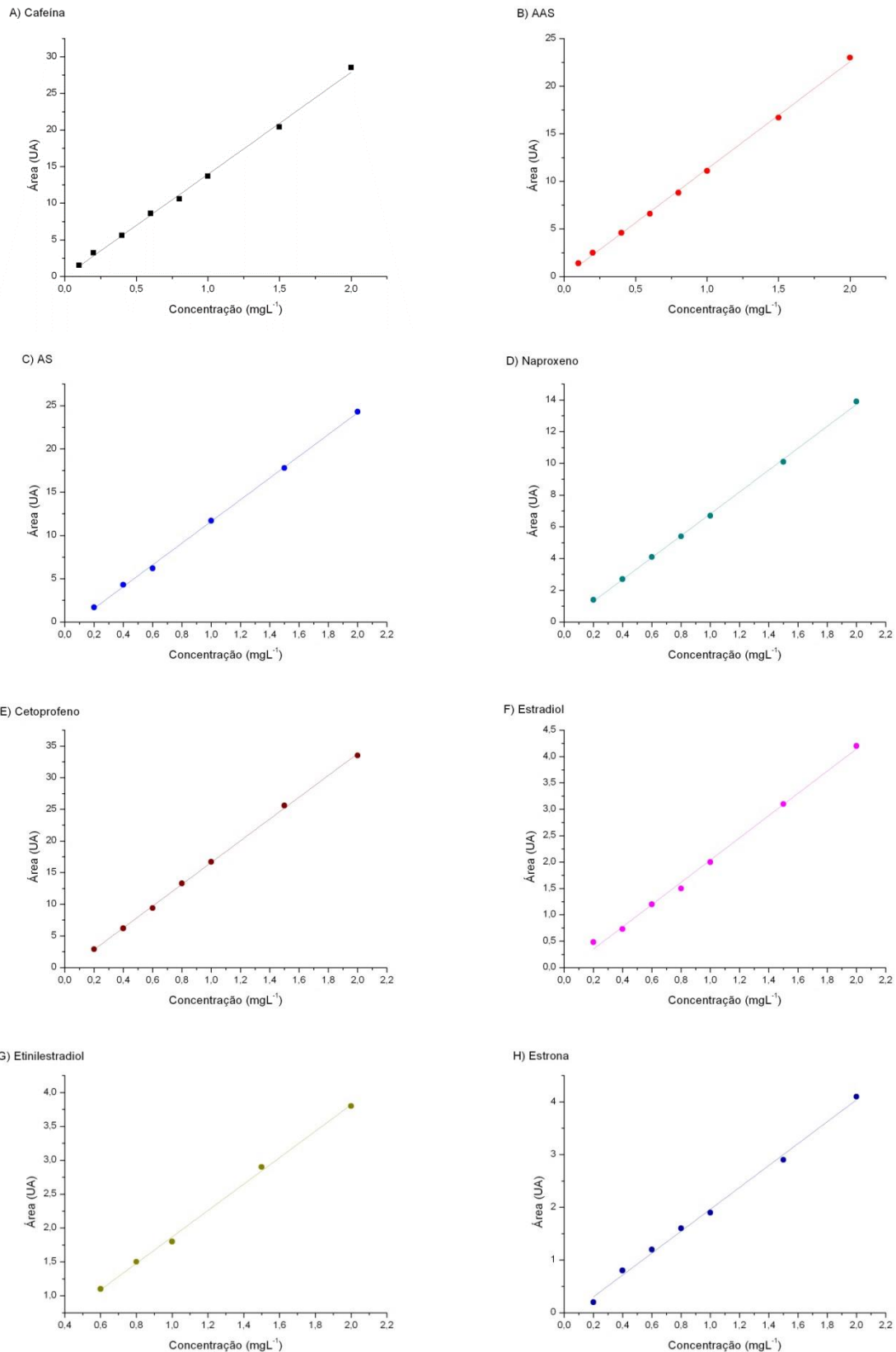


FIGURA 14. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS COM SOLUÇÃO PADRÃO EM HPLC, PARA 8 COMPOSTOS: CAFEÍNA (A), AAS (B), AS (C), NAPROXENO (D), CETOPROFENO (E), ESTRADIOL (F), ETINILESTRADIOL (G) E ESTRONA (H)

TABELA 14 LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO PARA OS COMPOSTOS ANALISADOS NO MÉTODO FÁRMACOS 2

Composto	LD (ng L⁻¹)	LQ (ng L⁻¹)	LQ (ng L⁻¹) na literatura
Cafeína	8,0	27,00	38,00*
Ácido Acetilsalicílico	36,16	120,40	146,00*
Ácido Salicílico	33,71	112,50	-
Naproxeno	9,51	31,63	800,00**
Cetoprofeno	5,00	16,68	50,00**
Estradiol	25,40	84,8	152,00*
Etinilestradiol	26,70	89,02	56,00*
Estrona	48,23	160,71	55,00*

Nota: * MONTAGNER; JARDIM, 2011; **PATROLECCO *et al.*, 2013

5.1.3 Cromatografia em Fase Gasosa

Utilizando o CG-MS/MS, 18 analitos foram analisados. Dentre eles estão: Metil Parabeno, Etil Parabeno, Propil Parabeno, Butil Parabeno, Triclosan, Gemfibrato, Fenofibrato e 7 esteróis (Colesterol, Coprostanol, Epicoprostanol, Colestanona, Estigmaesterol, Sitoesterol e Campesterol).

Os fragmentos selecionados e os valores de energia de colisão específicos foram definidos para cada composto, e estão disponíveis na Tabela 15. Esses dados foram aplicados no método para a realização da curva analítica e análise dos compostos nas matrizes ambientais.

As curvas analíticas foram preparadas com oito concentrações diferentes, compreendidas entre 0,06 a 1 ppm e estão representadas nas Figuras 15 e 16.

Como o recomendado pela resolução 899/03 da ANVISA, todas as curvas analíticas apresentaram coeficientes de correlação superior a 0,99 (Tabela 16). A sensibilidade foi expressa pela inclinação da curva analítica, assim observou que o MeP apresentou melhor sensibilidade, enquanto que os fármacos (Gemfibrato e Fenofibrato) apresentaram sensibilidade inferior.

TABELA 15. PARAMETROS INDIVIDUAIS DE CADA ANALITO PARA O MÉTODO DESENVOLVIDO NO CG/MS-MS

Composto	Tempo de retenção (min)	Transição de quantificação	Energia de colisão (eV)	Transição de confirmação	Energia de colisão (eV)
Metil parabeno	7,40	224,1>209,1	5	209,1>177	5
Etil parabeno	8,05	238,2>223,1	5	223>151,1	5
Propil parabeno	8,98	252>195	15	252>210	15
Butil parabeno	10,06	266>210	5	251,2>195	5
Gemfibrato	12,01	201,1>129	20	194>105	20
Metoprolol	14,01	223,3>72	10	324>239,1	5
Triclosan	14,62	362>347	5	347>312	10
Propranolol	15,47	144,2>115	15	215>144	15
Nadolol	19,44	510,4>420,2	10	510,4>454,4	5
Fenofibrato	20,09	360>273,1	15	273,1>139	15
Coprostanol	25,82	370,4>215,3	10	217,1>121,1	10
Epicoprostanol	25,91	215,2>158,9	15	368,9>107	25
Colesterol	26,91	329,1>121,1	15	329,1>106,8	25
Colestanona	27,04	231,2>121,1	5	231,2>213,3	5
Campesterol	28,02	355,3>73,1	25	355,1>267	15
Estigmaesterol	28,47	394,5>255,3	10	394,5>255,3	10
Sitoesterol	29,10	357,5>121,1	15	355,3>73,1	25

Em relação aos valores obtidos de LD e LQ houve uma grande variabilidade entres os compostos (Tabela 17). Os valores de LD do Gemfibrato, Fenofibrato, Colesterol, Colestanona e Estigmaesterol são superiores as concentrações encontradas na literatura em detectores semelhantes. Já os demais compostos, estiveram em valores compatíveis a literatura.

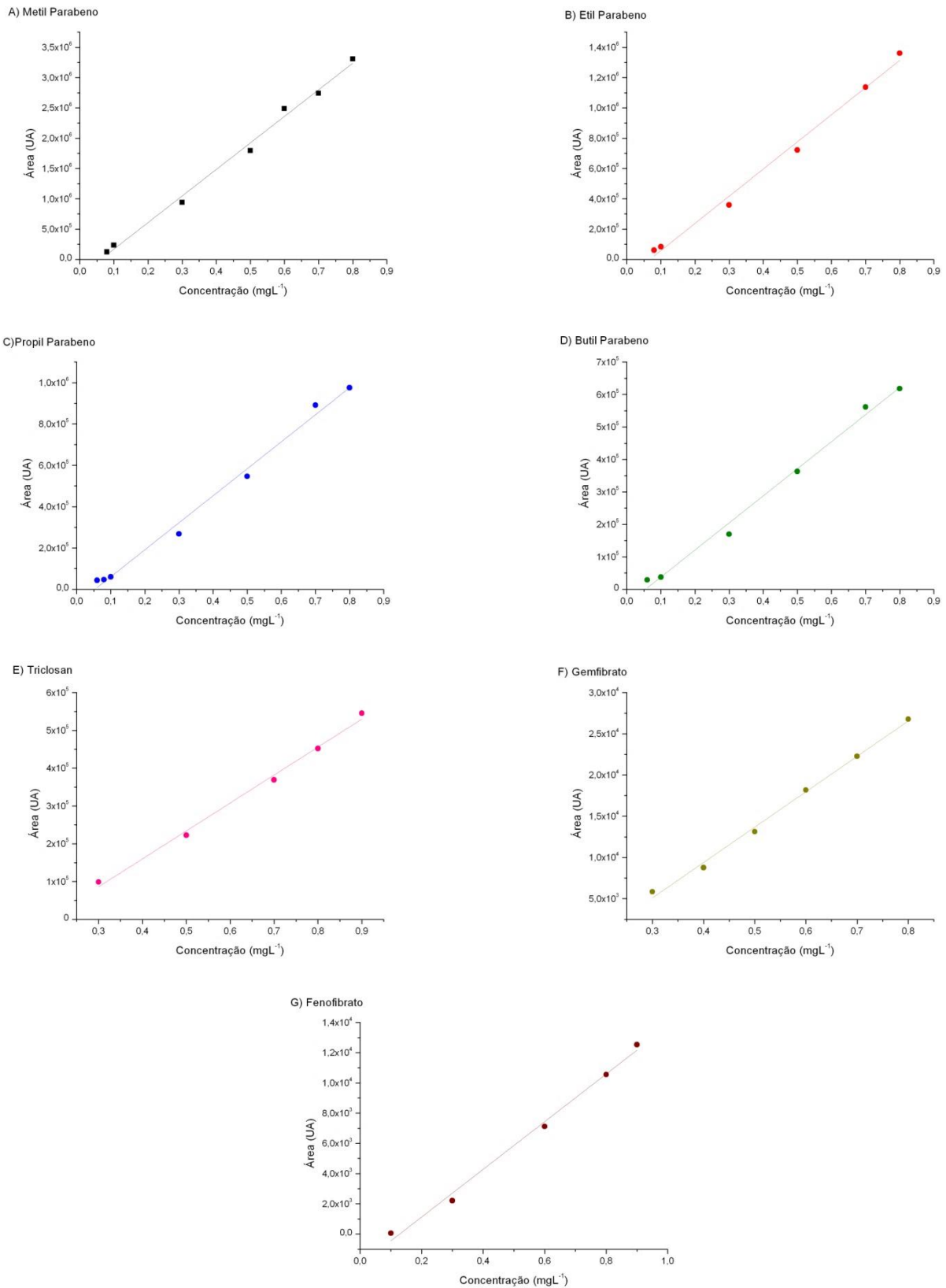


FIGURA 15. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS COM SOLUÇÃO PADRÃO EM CG-MS/MS, PARA 7 COMPOSTOS: METIL PARABENO (A), ETIL PARABENO (B), PROPIL PARABENO (C), BUTIL PARABENO (D), TRICLOSAN (E), GEMFIBRATO (F) E FENOFIBRATO (G)

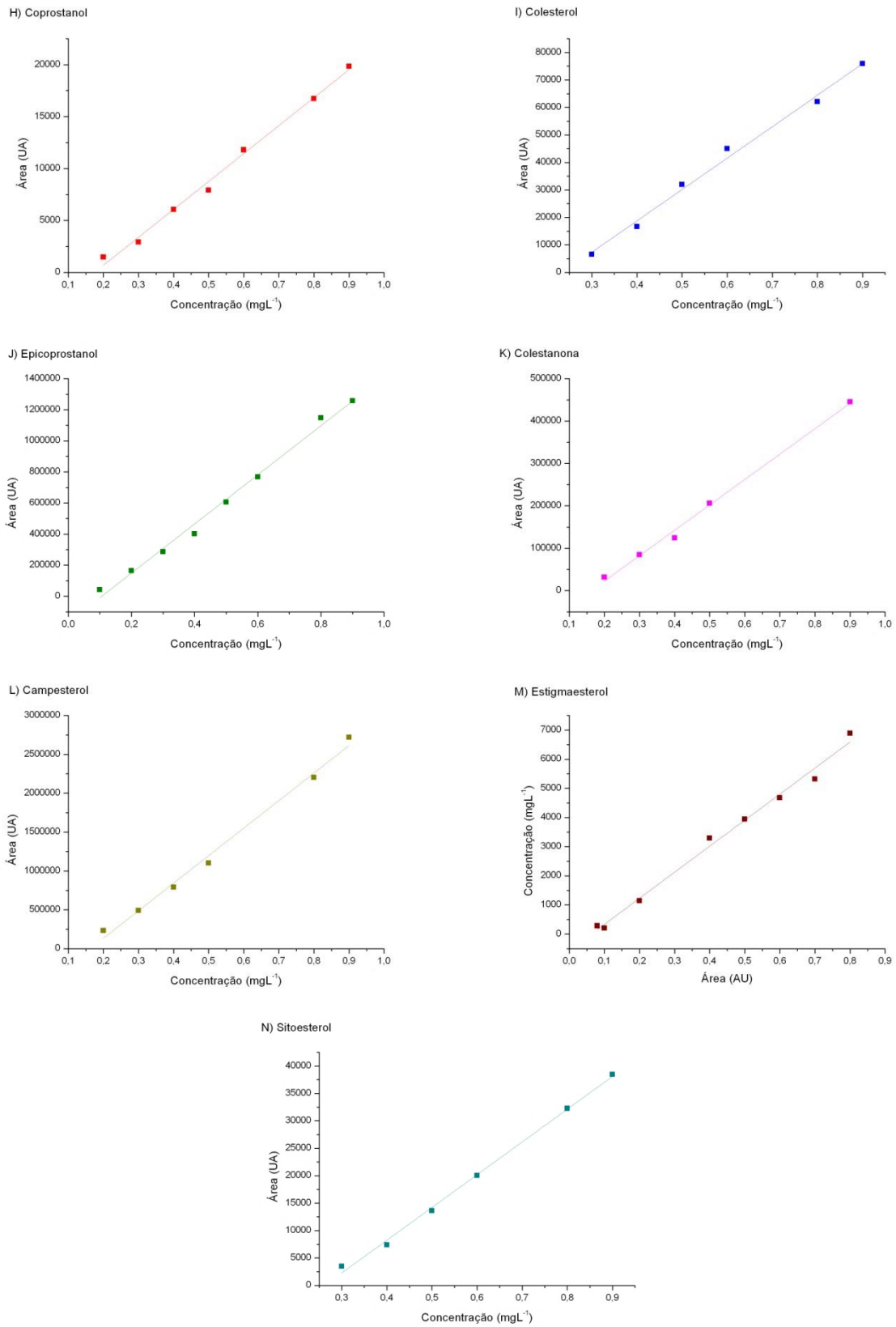


FIGURA 16. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS COM SOLUÇÃO PADRÃO EM CG-MS/MS, PARA 7 COMPOSTOS: COPROSTANOL (H), COLESTEROL (I), EPICOPROSTANOL (J), COLESTANONA (K), CAMPESTEROL (L), ESTIGMAESTEROL (M) E SITOESTEROL (N)

TABELA 16. CURVAS ANALÍTICAS, COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R²) E SENSIBILIDADE (GC-MS/MS)

Composto	Curva Analítica	R²	Sensibilidade
MeP	Área = 4,38E6.Conc -2,67E6	0,9928	4,38E6
EtP	Área = 1,79E6.Conc -1,20E6	0,9911	1,79E6
PrP	Área = 1,30E6.Conc -6,97E4	0,9904	1,30E6
BuP	Área = 0,83E6.Conc -4,55E4	0,9908	0,83E6
Triclosan	Área = 0,73E6.Conc -1,35E7	0,9924	0,73E6
Gemfibrato	Área = 0,42E5.Conc -7,77E3	0,9948	0,42E5
Coprostanol	Área = 0,26E5.Conc – 4677,37	0,9924	0,26E5
Colesterol	Área = 0,11E6.Conc – 26971,18	0,9910	0,11E6
Epicoprostranol	Área = 1,56E6.Conc – 166458,53	0,9931	1,56E6
Colestanona	Área = 0,59E6.Conc – 97115,51	0,9944	0,59E6
Campesterol	Área = 3,54E6.Conc – 574909,79	0,9907	3,54E6
Estigmaesterol	Área = 0,89E4.Conc – 556,25	0,9900	0,89E4
Sitoesterol	Área = 0,59E5.Conc – 15638,06	0,9964	0,59E5

TABELA 17. LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO PARA OS COMPOSTOS ANALISADOS NO CG-MS/MS, COMPARADOS A LD DA LITERATURA

Composto	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	LD (ng L ⁻¹) na literatura
MeP	7,34	24,47	17*
EtP	4,02	13,40	8,8*
PrP	7,23	24,11	4,0*
BuP	7,46	24,86	5,7*
Triclosan	6,87	22,90	6,5*
Gemfibrato	16,04	53,47	1,5**
Fenofibrato	11,92	39,72	1,2**
Coprostanol	6,85	22,83	5,0 ⁽¹⁾
Epicoprostanol	9,94	33,14	5,0 ⁽¹⁾
Colesterol	57,39	191,30	9,0 ⁽¹⁾
Colestanona	70,54	235,16	5,0 ⁽¹⁾
Campesterol	7,08	23,63	5,0 ⁽¹⁾
Estigmaesterol	19,27	64,25	7,0 ⁽¹⁾
Sitoesterol	3,29	10,96	7,0 ⁽¹⁾

Nota: *(REGUEIRO *et al.*, 2009); ** (ALBERO *et al.*, 2014); ⁽¹⁾(FURTULA *et al.*, 2012)

5.1.4 Cromatografia em Fase Líquida - Filtros UV

Os 11 filtros UV estudados foram analisados em Cromatografia Líquida acoplada a espectrofotometria de massa. As equações da regressão linear, o coeficiente de correlação e os valores de sensibilidade estão listados na Tabela 18.

As variações da resposta linear foram testadas utilizando concentrações crescentes de solução padrão que variaram de 0,1 – 50 ng L⁻¹ (Figuras 17 e 18). O método apresentou uma boa linearidade com coeficientes de correlação (r^2) superiores a 0,99 para todos os compostos. O composto ODPABA foi que apresentou uma maior sensibilidade, seguido do EtPABA.

Os limites de detecção do método (Tabela 19) foram consideravelmente baixos para todos os compostos, com intervalo de 1,2 – 17,3 ng L⁻¹. Os LQ alcançados variaram entre 3,9 a 57,8 ng L⁻¹. Comparativamente a outros estudos utilizando o mesmo equipamento, os valores de LD foram semelhantes ao presente estudo.

TABELA 18. CURVAS ANALÍTICAS, COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R²) E SENSIBILIDADE (LC-MS/MS)

Composto	Curva Analítica	R ²	Sensibilidade
BP3	Área = 16,48E4.Conc +44,76E4	0,9974	16,48E4
BP1	Área = 11,72E4.Conc +61,04E4	0,9964	11,72E4
4HB	Área = 12,62E4.Conc +5,14E4	0,9994	12,62E4
DHB	Área = 13,75E4.Conc +1,16E4	0,9996	13,75E4
4MBC	Área = 1,14E4.Conc +18,23E4	0,9922	1,14E4
OC	Área = 2,42E4.Conc +17,49E4	0,9939	2,42E4
EtPABA	Área = 22,35E4.Conc +69,28E4	0,9997	22,35E4
ODPABA	Área = 50,0E4.Conc +50,54E4	0,9982	50,0E4.
EHMC	Área = 4,83E4.Conc +25,31E4	0,9992	4,83E4
BZT	Área = 5,28E4.Conc +61,10E4	0,9991	5,28E4
TBHPBT	Área = 10,31E4.Conc +54,23E4	0,9948	10,31E4
5-MeBZT	Área = 16,46E4.Conc +1,11E4	0,9996	16,46E4

TABELA 19. LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO PARA OS COMPOSTOS ANALISADOS NO CG-MS/MS, COMPARADOS A LD DA LITERATURA

Composto	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	LD (ng L ⁻¹) na literatura
BP3	1,2	3,9	0,8*
BP1	3,0	10,1	15,5*
4HB	7,8	25,9	2,4*
DHB	6,2	20,6	2,8*
4MBDC	9,8	31,8	8,0*
OC	3,8	12,8	2,2*
EtPABA	6,3	20,9	-
ODPABA	17,3	57,8	0,5*
EHMC	6,4	21,4	1,6*
BZT	4,5	14,9	67**
TBHPBT	9,4	31,2	-
5-MeBZT	6,9	23,1	67**

Nota: * (GAGO-FERRERO; DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2011);**(ZHANG *et al.*, 2011)

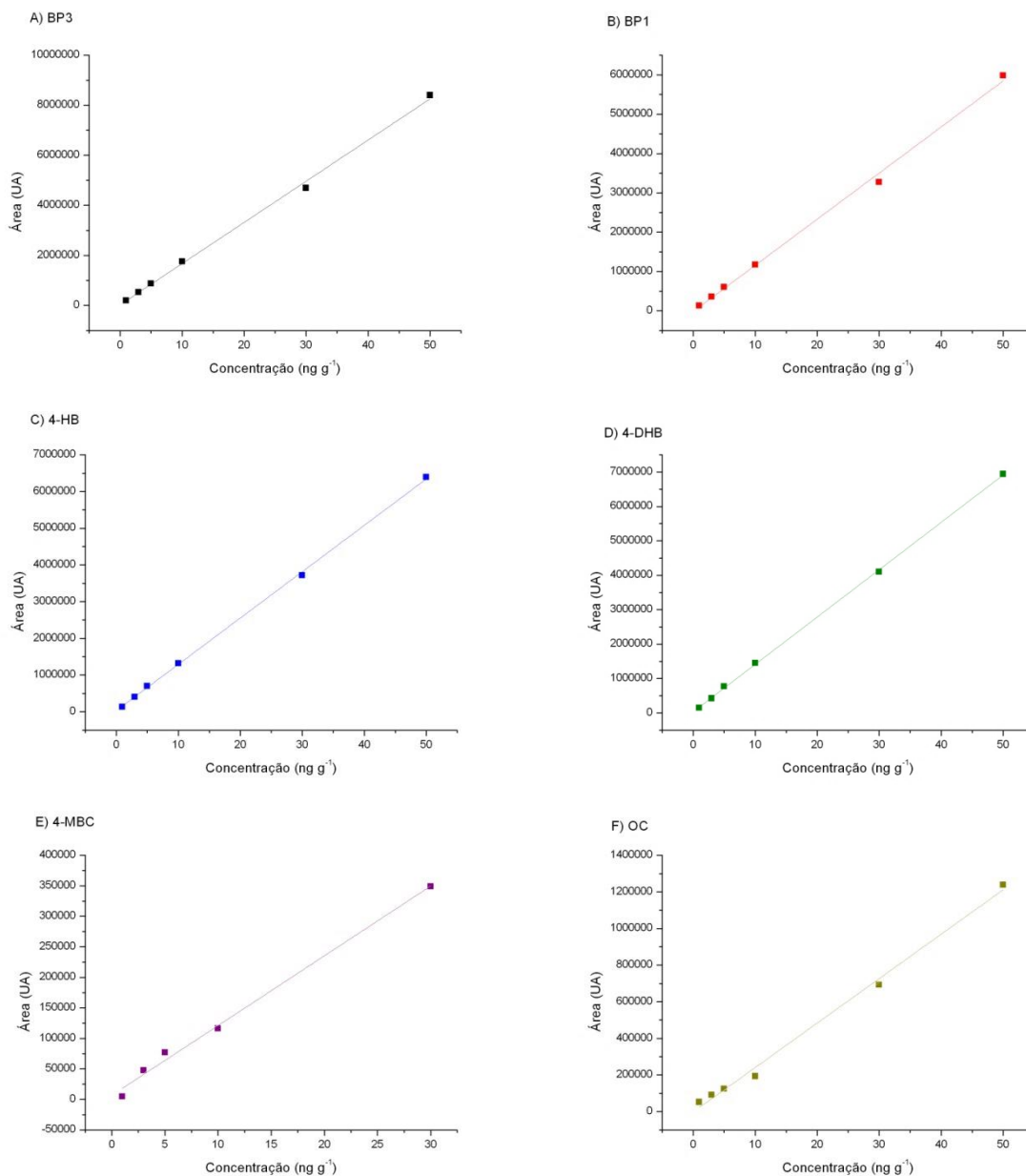


FIGURA 17. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS COM SOLUÇÃO PADRÃO EM LC-MS/MS, PARA 6 COMPOSTOS: A) BP1- BENZOFENONA-1, B) BP3- BENZOFENONA -3, C) 4HB- 4-HIDROXIBENZOFENONA, D) 4DHB- 2,2'-DIHIDROXI-4-METOXIBENZOFENONA, E) 4-MB-CANFÔRA 4-METILBENZILIDENO, F) OC- OCTACRILENO

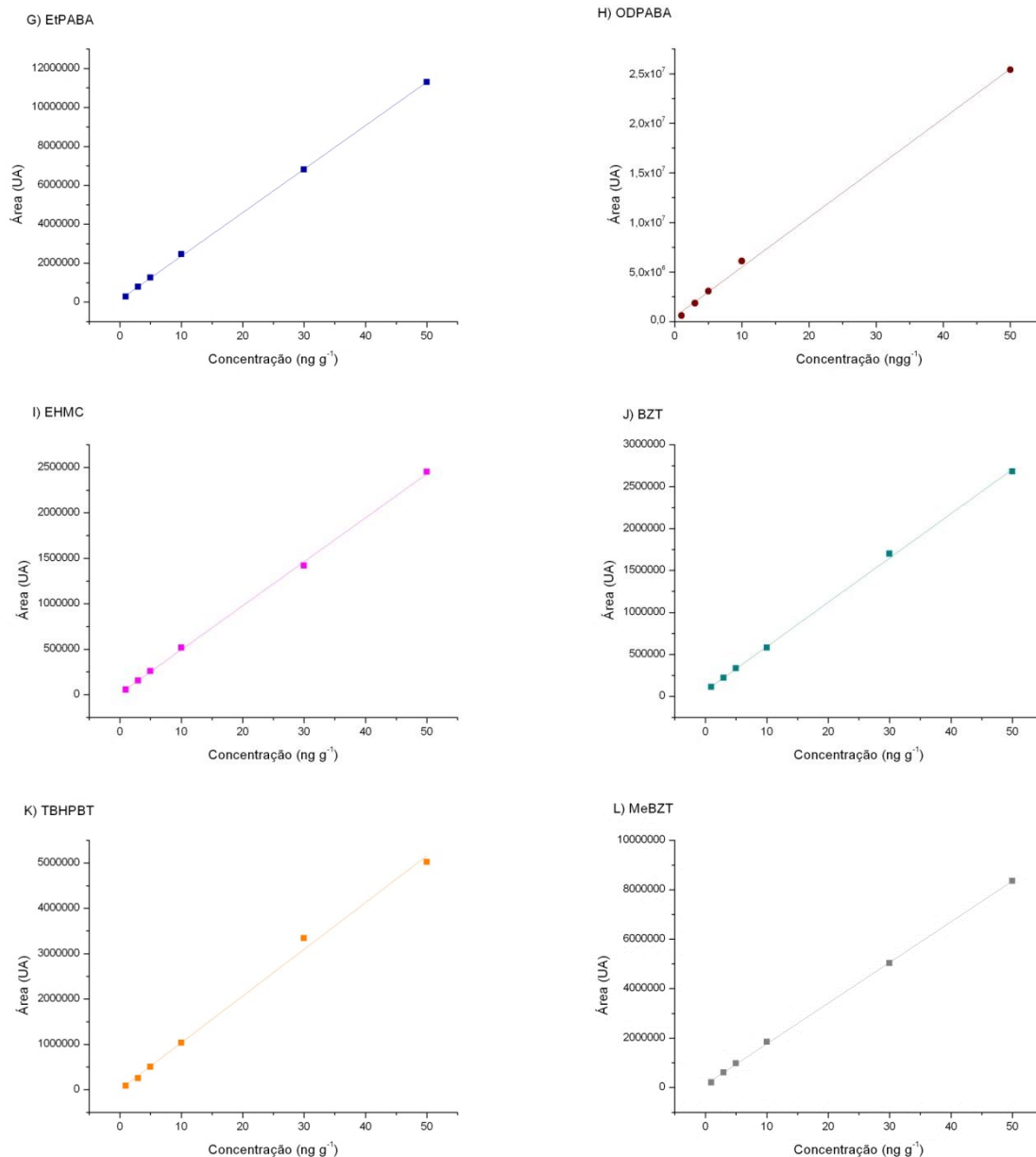


FIGURA 18. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS COM SOLUÇÃO PADRÃO EM LC-MS/MS, PARA 6 COMPOSTOS: G) ETPABA- ÁCIDO ETIL – P- AMINOBENZÓICO, H) ODPABA- OCTIL DIMETIL P- AMINOBENZOATO, I) EHMC- ETILHEXIL METOXICINAMATO, J) BZT- 1-H-BENZOTRIAZOLE, K) TBHPBT- 2-(2H-BENZOTRIAZOL-2-IL)- 4 TERC-BUTILFENOL, L) 5-MEBZT- 5-ME-1-H-BENZOTRIAZOLE

5.2 DETERMINAÇÕES DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS EM MATRIZ AQUOSA

Foram analisados 12 fármacos e um metabólito neste trabalho. Utilizando cromatografia líquida, foram avaliados sete anti-inflamatórios e um metabólito: Paracetamol, Ibuprofeno, Fenoprofeno, Diclofenaco, AS (metabólito), AAS, Cetoprofeno e Naproxeno. Com o emprego da cromatografia gasosa foram

estudados outros dois grupos de produtos Farmacêuticos: reguladores lipídicos (Fenofibrato e Gemfibrato) e Beta-bloqueadores (Metaprolol, Nadolol e Propanolol). Este último grupo não será apresentado nos resultados, pois estiveram, em todas as amostras estudadas, abaixo do limite de quantificação do método, devido, provavelmente, a baixa recuperação dos mesmos, já que seus pKa são de caráter básico e a extração ocorreu em pH ácido (pH=3).

5.2.1 Anti-Inflamatórios

As variações das concentrações e frequência de detecção desses fármacos estão resumidas na Tabela 20. As concentrações no rio Atuba variaram entre 0,01 e 12,89 $\mu\text{g L}^{-1}$; no Rio Palmital foram de 0,02 – 5,90 $\mu\text{g L}^{-1}$, no Rio Belém entre 0,04 – 94,68 $\mu\text{g L}^{-1}$. A frequência de detecção foi determinada através da razão de amostras com concentração detectáveis (acima do limite de detecção do método) sobre a quantidade de amostras realizadas nas cinco campanhas amostrais de cada rio. As concentrações de cada ponto amostral estão dispostas no Anexo, Tabela 2.

TABELA 20. VARIAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES E FREQUÊNCIA DE DETECÇÃO DOS ANTI-INFLAMATÓRIOS EM ÁGUA SUPERFICIAL EM CINCO CAMPANHAS AMOSTRAIS

Composto	Fármacos							
	Rio Atuba		Rio Palmital		Rio Belém		Total	
	Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Freq.	Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Freq.	Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Freq.	Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Freq.
Paracetamol	0,01 - 12,89	80%	0,11 - 3,33	33%	1,34 - 94,68	86%	0,01 - 94,68	67%
Ibuprofeno	0,06 - 9,72	55%	0,13 - 5,90	47%	0,54 - 9,87	57%	0,06 - 9,87	53%
Fenoprofeno	0,41 - 0,90	20%	nd	0%	0,34 - 6,27	29%	0,34 - 6,27	22%
Diclofenaco	0,01 - 4,88	70%	0,26 - 2,01	27%	0,11 - 4,13	57%	0,01 - 4,88	53%
AS	0,11 - 2,50	45%	0,02 - 2,62	27%	0,11 - 6,29	79%	0,11 - 6,29	49%
AAS	0,01 - 0,37	25%	0,26	20%	0,21 - 19,11	43%	0,01 - 19,11	29%
Cetoprofeno	0,05 - 1,83	35%	nd	0%	0,04 - 0,76	36%	0,04 - 1,83	25%
Naproxeno	0,10 - 0,49	40%	0,09 - 0,27	47%	0,25 - 0,88	43%	0,09 - 0,88	45%

Nota: Conc.: Concentração; Freq.: Frequência de detecção; nd: Não detectado.

Dentre os anti-inflamatórios estudados o Paracetamol foi o quantificado em maiores concentrações (Tabela 2), variando entre 0,01 – 94,68 $\mu\text{g L}^{-1}$, estando presente em 67% das amostras analisadas. As maiores concentrações desse anti-inflamatório, em comparação aos demais, pode estar associada à sua venda que

ocorre sem prescrição médica e seu consumo é difundido como analgésico, para a febre e dores de diversas origens.

A Figura 19 apresenta a variação da concentração do Paracetamol nas cinco campanhas amostrais realizadas. As cores vermelhas do gráfico representam o rio Atuba, verde o rio Palmital e azul o Rio Belém. Os tons mais claros indicam os pontos mais próximos às nascentes e a intensidade das cores do respectivo rio aumentam seguindo seu leito, por exemplo, azul claro ponto próximo a nascente (BL1), azul Royal representa o próximo ponto de amostragem do rio (BL2) e o azul marinho o ponto mais próximo a foz do rio (BL3). No gráfico, o eixo x superior indica os índices de precipitação ocorrida durante o período de amostragem.

As maiores concentrações de Paracetamol quantificadas foram nos pontos BL2 e BL3, isso pode ser justificado pela alta densidade populacional de baixa renda localizada nos entornos desses pontos, as quais carecem de coleta de efluentes domésticos. Em comparação entre rios, a população residente na bacia do rio Belém é superior as outras duas (cerca de 700 mil habitantes), indicando que a população da bacia contribui para a carga antrópica de contaminação nesse rio.

O rio Atuba apresentou um perfil de contaminação ao longo do seu leito, sendo os pontos mais próximos a nascente (AT1 e AT2) os menos contaminados. No ponto AT3 o rio recebeu um acréscimo de contaminação, porém, foi no ponto AT4 que as maiores concentrações foram encontradas. Isso se explica pelo fato do quarto ponto (AT4) estar localizado a jusante de uma estação de tratamento de efluentes, o qual sugere que o tratamento não foi eficiente para a remoção total deste contaminante.

O rio Palmital, que tem a menor população das bacias em estudos (220 mil habitantes), é o rio menos afetado por esse composto, apresentando uma frequência de amostragem de 33 % em todos os pontos coletados. Na nascente do rio (PA1) foi detectado o Paracetamol apenas na última coleta, e nos pontos com mais densidade populacional em seu leito (PA2 e PA3), as concentrações não ultrapassaram $3,31 \mu\text{g L}^{-1}$.

Em comparação entre as coletas, as amostragens realizadas em abr/2014 (C1) e out/2014 (C3) foram as que apresentaram maiores concentrações de paracetamol. Nestas coletas ocorreram os períodos de maior estiagem, com baixo nível de precipitação no período amostrado (Figura 19).

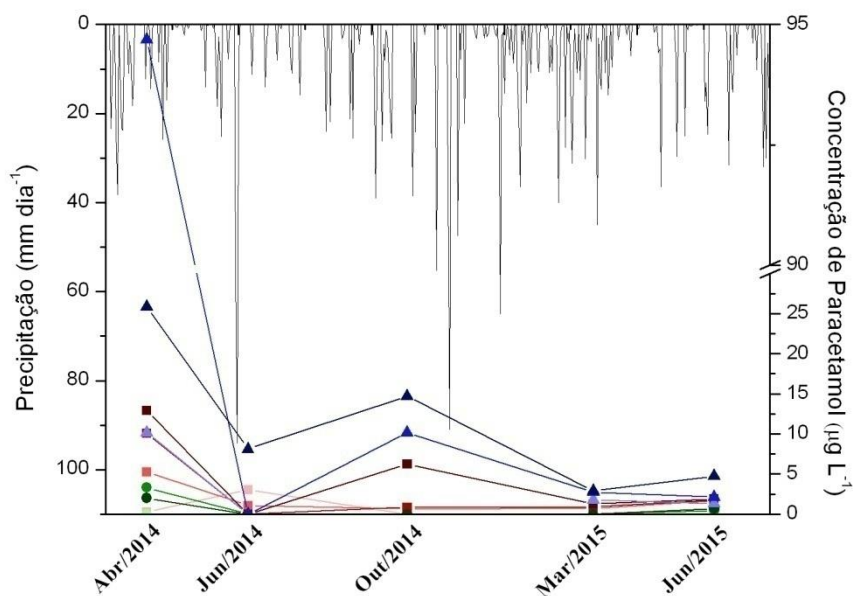


FIGURA 19. CONCENTRAÇÃO DE PARACETAMOL NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

Para observar a distribuição espacial da concentração do Paracetamol, foi gerado um mapa com as médias anuais das concentrações (Figura 20). Foi observado que concentrações encontradas no rio Belém são superiores aos outros rios e existe uma tendência das regiões das nascentes apresentarem menores influencia deste contaminante. Como discutidos anteriormente, a Bacia do Rio Belém apresenta uma densidade populacional superior às demais bacias, sendo assim mais susceptível a contaminação. Na região dos pontos BL2 e BL3, além da alta densidade populacional, há também áreas de baixa renda per capita, o que pode indicar uma falta de saneamento básico e por consequência maior vulnerabilidade a contaminação.

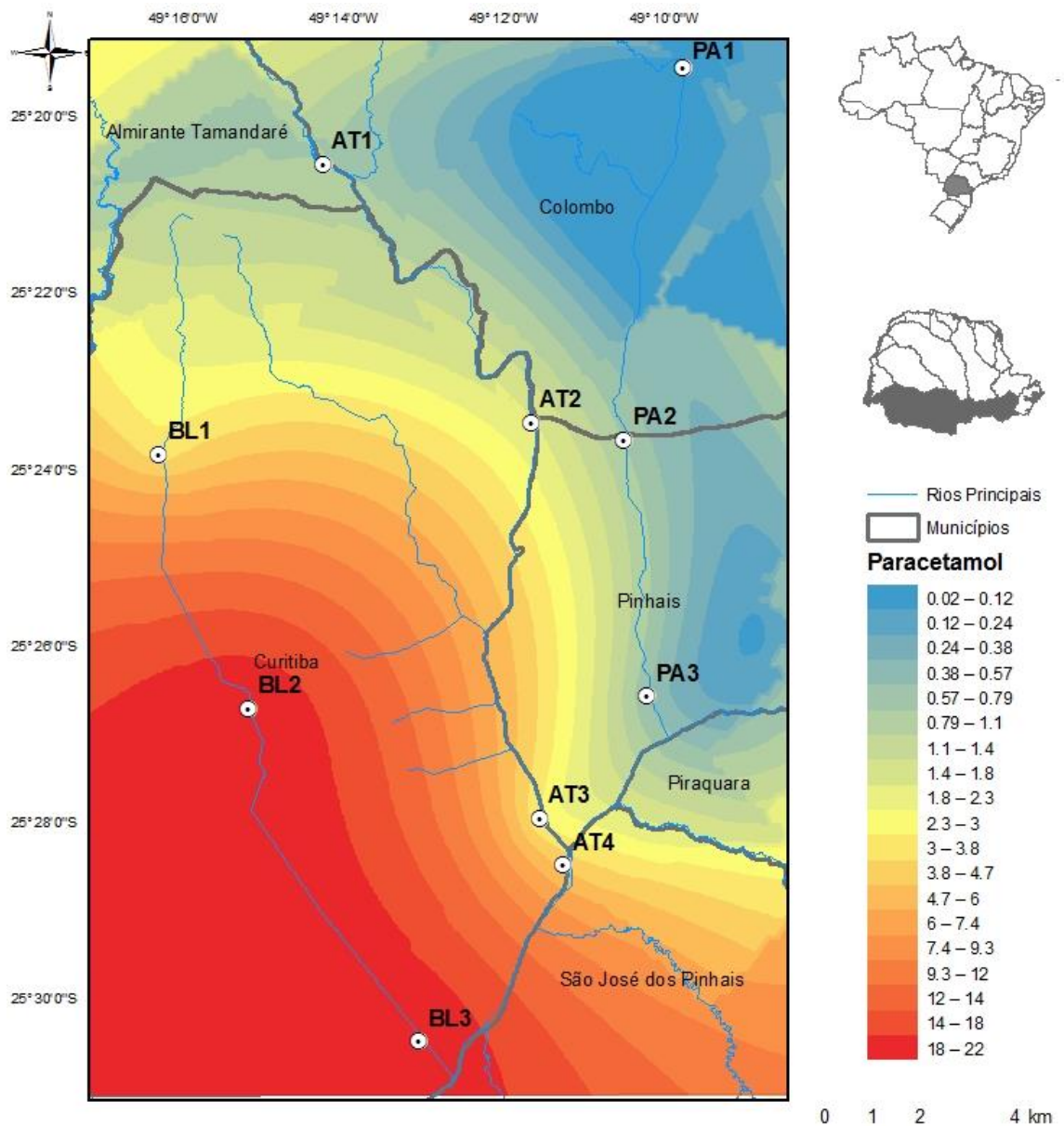


FIGURA 20. MAPA DA ESTIMATIVA DA DISTRIBUIÇÃO DA MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE PARACETAMOL NA BACIA DO ALTO IGUAÇU, UTILIZANDO A KRIGAGEM ORDINÁRIA E O MODELO ESFÉRICO. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

Em estudos prévios, Montagner e Jardim (2011) quantificaram Paracetamol no rio Anhumas (São Paulo, Brasil) e encontraram concentrações de até $13,44 \mu\text{g L}^{-1}$, valores semelhantes aos obtidos no presente estudo. Em outras áreas do mundo, o Paracetamol foi detectado em concentrações bem inferiores. Como no Reino Unido no rio Taff, as concentrações foram inferiores a $2,38 \mu\text{g L}^{-1}$ e no rio Ely foi de $1,37 \mu\text{g L}^{-1}$ (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008). Tagola e Budzinski (2008) quantificaram o Paracetamol em ETEs e águas superficiais, com as

concentrações na ETE variando entre 0,10 a 11,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ e em água superficial de rios de 0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0,72 $\mu\text{g L}^{-1}$. Já em estudos realizados na Espanha e em Singapura, as concentrações foram ainda menores, na ordem de nanogramas litro, inferiores a 0,712 $\mu\text{g L}^{-1}$ na Espanha (LÓPEZ-SERNA; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2012) e a 0,485 $\mu\text{g L}^{-1}$ em Singapura (YOU *et al.*, 2015).

O Ibuprofeno foi o segundo anti-inflamatório quantificado em maiores concentrações, variando entre 0,06 - 9,87 $\mu\text{g L}^{-1}$, presente em 53 % das amostras analisadas (Tabela 20). Na Figura 21 constam as variações das concentrações nos pontos analisados nas cinco coletas realizadas e os índices de pluviosidade.

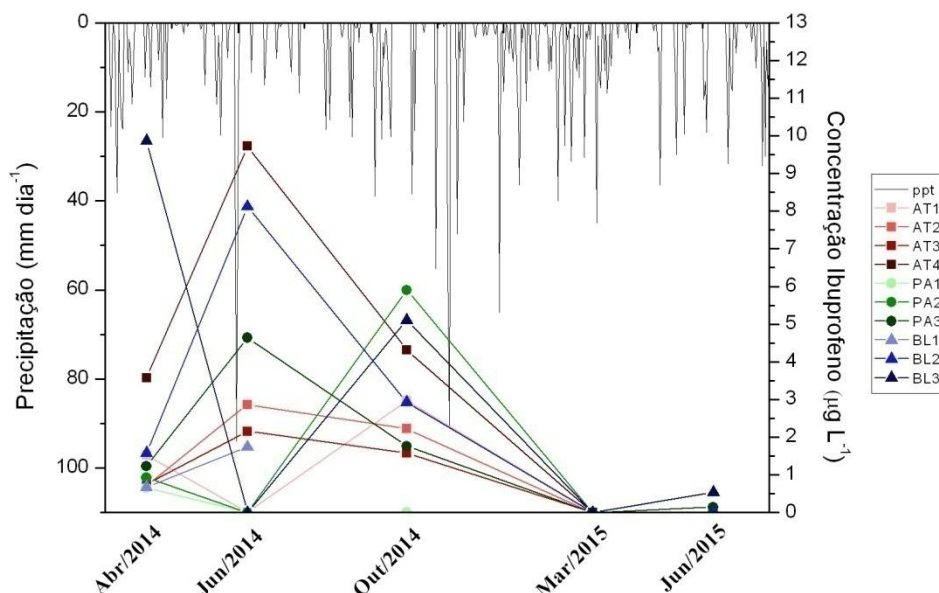


FIGURA 21. CONCENTRAÇÃO DE IBUPROFENO NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

O Ibuprofeno não foi detectado nos períodos de maior pluviosidade, como na coleta 4 (mar/2015) e na coleta 5 (jun/2015) esteve presente apenas nos pontos PA3 (0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$) e BL3 (0,54 $\mu\text{g L}^{-1}$). A coleta 2 (jun/2014) foi a que apresentou maiores concentrações, considerando a soma das concentrações nos 10 pontos de amostragem ($\sum 29,25 \mu\text{g L}^{-1}$), seguida da coleta 3 ($\sum 26,77 \mu\text{g L}^{-1}$), coleta 1 ($\sum 21,48 \mu\text{g L}^{-1}$), coleta 5 ($\sum 0,68 \mu\text{g L}^{-1}$) e coleta 4 (não detectado).

O ponto com maior aporte desse contaminante foi no rio Atuba, no quarto ponto de amostragem (AT4), chegando a concentrações de 9,72 $\mu\text{g L}^{-1}$ na coleta 2.

Valor esse 4 vezes superior ao ponto antecessor AT3 (2,15 $\mu\text{g L}^{-1}$), que está localizado a montante da ETE. Resultado que condiz aos discutidos para o Paracetamol, que indica que a ETE não está sendo eficiente na remoção desses contaminantes.

O rio Belém também recebeu grande aporte desse contaminante, detectados altas concentração no ponto BL3 (9,87 $\mu\text{g L}^{-1}$ - Coleta 1) e BL2 (8,12 $\mu\text{g L}^{-1}$ - Coleta 2). Já o rio Palmital, novamente, foi o menos contaminado, com menores concentrações observadas no ponto PA1 (detectado Ibuprofeno apenas na Coleta 1) e nos demais pontos encontrados em concentração não superiores a 5,90 $\mu\text{g L}^{-1}$ (PA2, Coleta 2).

Estudos conduzidos por Montagner e Jardim (2011) detectaram o Ibuprofeno, no rio Atibaia em São Carlos (Brasil), em concentração que variaram de abaixo do LD até 51 ng L^{-1} , essas concentrações foram inferiores as encontradas neste estudo que foram detectados na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. No rio Monjolinho (São Carlos, Brasil), concentração de Ibuprofeno ficou abaixo de 743,9 ng L^{-1} (CAMPANHA *et al.*, 2014).

Em outras áreas do mundo, o Ibuprofeno foi identificado também em concentrações inferiores. Na China, a concentração máxima foi de 1,41 $\mu\text{g L}^{-1}$ (PENG *et al.*, 2008). Em outros países como no Reino Unido, Coréia do Sul, Espanha, França e Canadá, as concentrações são na ordem de nanogramas por litro em concentrações inferiores a 414 ng L^{-1} (VERENITCH; LOWE; MAZUMDER, 2006b; KUSTER *et al.*, 2008; KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008b; TOGOLA; BUDZINSKI, 2008; KIM *et al.*, 2009). Dessa forma, os resultados justificam a necessidade de melhoria no sistema de coleta e tratamento de efluentes, uma vez que as concentrações detectadas nesse estudo são muito superiores a outros estudos pelo mundo.

O Diclofenaco é o anti-inflamatório mais prescrito no Brasil (RAIMUNDO, 2007). Foi detectado em 53% das amostras analisadas variando de 0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ no ponto AT1 em abr/2014 a 4,88 $\mu\text{g L}^{-1}$ no ponto AT4 em jun/2014. Na Figura 22 constam os resultados obtidos na determinação de Diclofenaco nos rios estudados.

No ponto coletado a jusante da ETE (AT4), o Diclofenaco foi detectado nas campanhas 1,2 e 3, sugerindo que a ETE é uma fonte que contribui com a contaminação desse rio por esta substância. Provavelmente, o tratamento anaeróbio não apresentou alta eficiência na remoção do Diclofenaco. Estudos realizados indicam 89 % de eficiência de remoção de Diclofenaco em reatores anaeróbios de

lodo fluidizado (RALF), porém os processos biológicos levam a quebra parcial desses compostos, o qual pode gerar subprodutos, alguns com ação mais tóxica que o princípio ativo (AMÉRICO *et al.*, 2012).

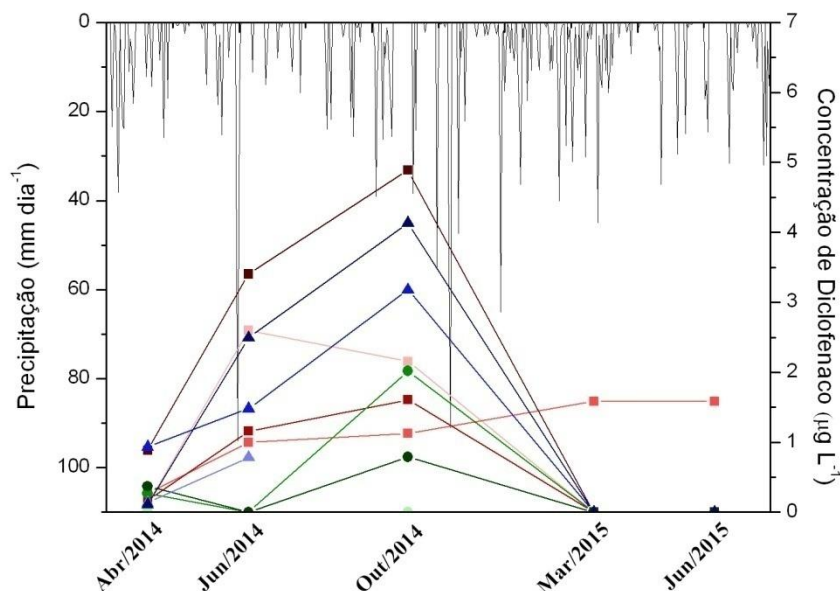


FIGURA 22. CONCENTRAÇÃO DE DICLOFENACO NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

Nos pontos BL2 e BL3, o Diclofenaco esteve presente nas três primeiras coletas. Por se tratar de um rio totalmente urbano com alta densidade populacional em seu leito, este está propenso a receber carga de efluentes domésticos sem tratamento, apresentando-se assim altamente degradado.

Em comparação a outros estudos realizados no Brasil, o Diclofenaco foi detectado em concentração bem inferiores às obtidas no presente estudo, com máximo de $0,785 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Negro (THOMAS *et al.*, 2014), $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Paraíba (STUMPF *et al.*, 1999) e $0,115 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Pinheiros (MONTAGNER; JARDIM, 2011).

Comparativamente a outros rios pelo mundo as concentrações nos rios em estudo são também inferiores a obtidas nesta pesquisa. No rio Taff e Ely, localizados no Reino Unido, as concentrações de Diclofenaco variaram entre $<0,5 - 85 \text{ ng L}^{-1}$ e $<0,5 - 261 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008). No rio Llobregat (Espanha), as concentrações são inferiores a $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$

(KUSTER *et al.*, 2008). Já em tributários do rio Ebro (Espanha), a concentração máxima encontrado foi de 260 ng L⁻¹ e no rio Ebro não foi detectado esse composto (LÓPEZ-SERNA; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2012). Acredita-se que a alta concentração encontrada nos ambientes em questões seja pela entrada *in natura* de esgoto juntamente com a baixa vazão dos rios.

O Fenoprofeno foi o anti-inflamatório detectado com menor frequência. Em apenas 22% das amostras analisadas. Na Tabela 21, estão dispostas as concentrações encontradas para esse fármaco. As concentrações variaram de <LQ - 6,27 µg L⁻¹ e estiveram presente apenas na coleta 1. Nas demais coletas as concentrações do Fenoprofeno estiveram abaixo do limite de quantificação para a maioria dos casos, sendo que na segunda coleta foi quantificado apenas no ponto BL2 (6,27 µg L⁻¹). A baixa frequência de amostragem e baixas concentrações já eram um resultado esperado, pois no Brasil o Fenoprofeno é um anti-inflamatório pouco consumido. Trabalhos prévios realizados por Stumpf *et al.* (1999) em ETE's no estado do Rio de Janeiro, mostraram que este contaminante não foi detectado.

TABELA 21. CONCENTRAÇÕES DE FENOPROFENO (µg L⁻¹) NOS PONTOS AMOSTRADOS NAS TRÊS COLETAS REALIZADAS

Coletas	C1(µg L ⁻¹)	C2(µg L ⁻¹)	C3(µg L ⁻¹)	C4(µg L ⁻¹)	C5(µg L ⁻¹)
AT1	<LQ	nd	nd	nd	nd
AT2	<LQ	nd	nd	nd	nd
AT3	0,418	nd	nd	nd	nd
AT4	0,900	nd	nd	nd	nd
PA1	<LQ	nd	nd	nd	nd
PA2	<LQ	nd	nd	nd	nd
PA3	<LQ	nd	nd	nd	nd
BL1	0,842	nd	nd	nd	nd
BL2	0,344	6,277	nd	nd	nd
BL3	<LQ	nd	nd	nd	nd

Nota; <LQ: Abaixo do limite de quantificação no método; nd: não detectado

O Ácido Acetilsalicílico (AAS) e seu metabólito Ácido Salicílico (AS) estiveram presentes em 29% e 49% das amostras, respectivamente. As concentrações variaram entre abaixo do limite de quantificação do método até 19,11 µg L⁻¹ (de AAS) e 6,29 µg L⁻¹ (de AS) (Figura 23).

O AAS foi encontrado em concentrações mais significativas apenas no Rio Belém, nos pontos BL2 (19,11 µg L⁻¹, na coleta 3) e no ponto BL3 (6,89 µg L⁻¹ na C3 e 3,97 µg L⁻¹ na C4). Nos demais pontos as concentrações não ultrapassaram 0,88 µg L⁻¹. O AS esteve presente em maior frequência, na coleta de mar/2015 teve as

maiores concentrações, chegando a $6,29 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL2 e $5,91 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL3.

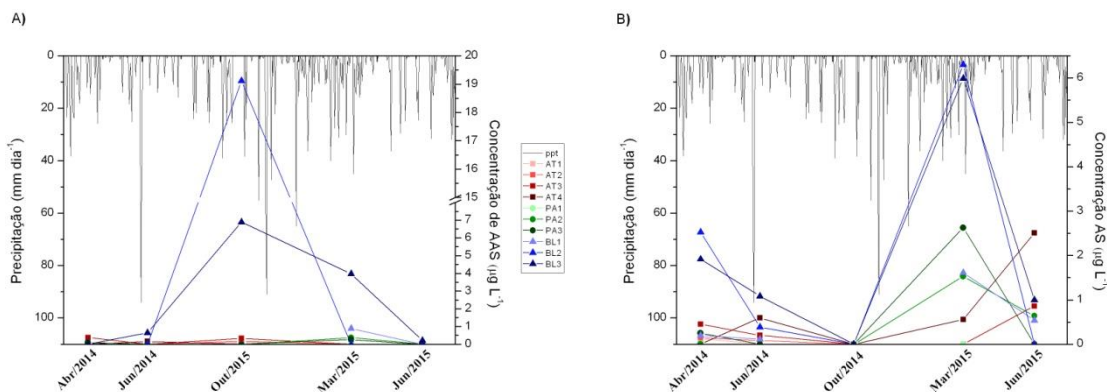


FIGURA 23. CONCENTRAÇÃO DE AAS (A) E SEU METABÓLITO, AS (B), NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

O AAS é considerado um composto com baixo tempo de residência nos ambientes aquáticos, assim supõem-se que a entrada desse composto consiste em ser constante, cuja principal fonte seja o efluente doméstico não tratado.

Na Figura 24, estão apresentados os mapas de distribuição espacial do AAS e seu metabólito AS, indicando distribuição semelhante ao Paracetamol. Pode-se observar que há uma tendência de maiores contaminações nos pontos e maior densidade urbana, em destaque ao rio Belém. Nas regiões de nascente a influência por esses compostos são menores.

Ide (2014) estudou previamente a presença desse composto nas mesmas bacias em questão. Em relação ao AAS os valores foram similares aos detectados neste trabalho, variaram de $<LQ$ até $18,7 \mu\text{g L}^{-1}$ na bacia do rio Atuba; $<LD - 8,57 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Belém; e no rio Palmital as concentrações não ultrapassaram $1,40 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os resultados obtidos nesses estudos também podem ser comparados aos alcançados por Montagner e Jardim (2007) na bacia do rio Atibaia (São Carlos, Brasil), os quais variaram de $0,48 \mu\text{g L}^{-1}$, em períodos de intensa precipitação, a $20,96 \mu\text{g L}^{-1}$, durante a estiagem, o mesmo observado neste estudo onde as maiores concentrações foram observadas no período de maior estiagem (Coleta 3 – Out/2015).

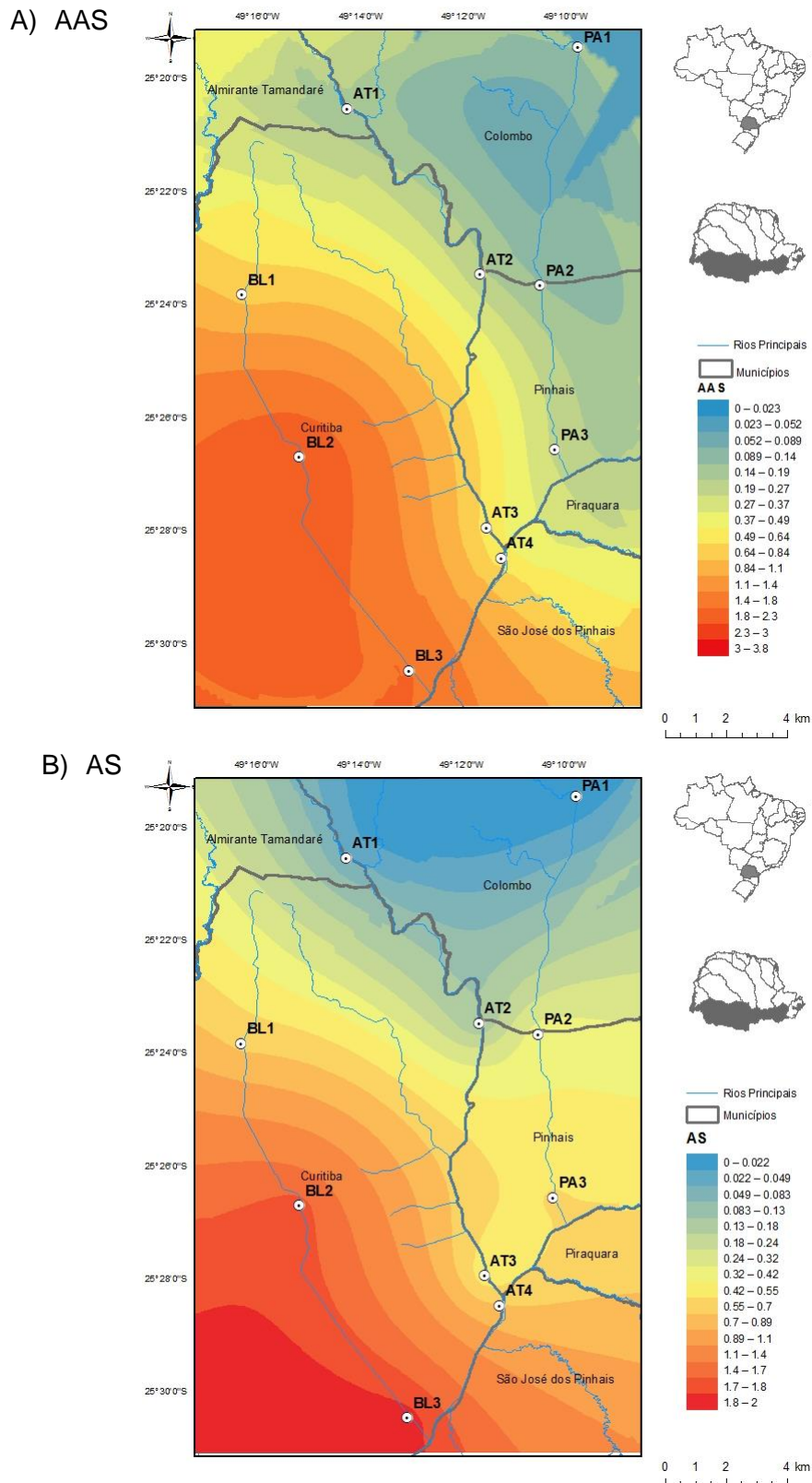


FIGURA 24. MAPA DA ESTIMATIVA DA DISTRIBUIÇÃO DAS MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES DO AAS (A) E AS (B) NA BACIA DO ALTO IGUAÇU, UTILIZANDO A KRIGAGEM ORDINÁRIA E O MODELO ESFÉRICO. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

Comparativamente a outros países pelo mundo, as concentrações neste estudo foram muito superiores. Tagola e Budzinski quantificaram esse composto em ETE (51,1 ng L⁻¹), porém não o detectaram em água superficiais. Já Kasprzyk-Hordern *et al.* (2008a), no Reino Unido, obtiveram concentrações inferiores a 36 ng L⁻¹. E Kuster *et al.* (2008), na Espanha, concentrações máxima de 50 ng L⁻¹.

Para o AS, os valores encontrados por Ide (2014) não ultrapassaram 1,55 µg L⁻¹ e foram detectados em uma frequência de 33%, similar aos encontrados neste estudo. Já no rio Ebro e em seus tributários (Espanha) e em um reservatório de abastecimento de água e seus tributários (Singapura) esse composto esteve presente em 100% das amostras analisadas, porém as concentrações foram inferiores ao do presente estudo, chegando ao máximo a 89,1ng L⁻¹ no estudo conduzido na Espanha (LÓPEZ-SERNA; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2012) e a 838 ng L⁻¹ no estudo realizado em Singapura (YOU *et al.*, 2015). No Canadá, concentrações máximas de 363,9 ng L⁻¹ foram detectadas (Verenitch *et al.*, 2006) e no Reino Unido, concentrações de 302 ng L⁻¹ no rio Taff e de 234 ng L⁻¹ no rio Ely (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2008).

O Naproxeno foi detectado em 45% das amostras e sua concentração variou entre <LQ a 0,88 µg L⁻¹. A Figura 25 apresenta os resultados obtidos na análise de Naproxeno em águas superficiais dos rios amostrados nas cinco campanhas amostrais. A coleta realizada em abr/2014 apresentou as maiores concentrações desse fármaco, presente em todos os pontos amostrados.

O rio Atuba apresentou as concentrações mais altas comparadas aos demais rios, principalmente no ponto a jusante da ETE (AT4), onde foram detectados Naproxeno em todas as coletas, exceto C5, e o rio Belém no ponto BL3, detectado na coleta 1,4 e 5.

No Brasil, Stumpf *et al.* (1999) detectaram pioneiramente esse composto, encontrando concentrações variando de 0,01 a 0,05 µg L⁻¹. Ide (2014) detectou em 2012 e 2013 concentrações de Naproxeno que variaram de 0,04 até 0,58 µg L⁻¹ na bacia do rio Belém e de 0,18 – 0,42 µg L⁻¹ na bacia do rio Atuba; valores muito semelhantes aos encontrados neste trabalho.

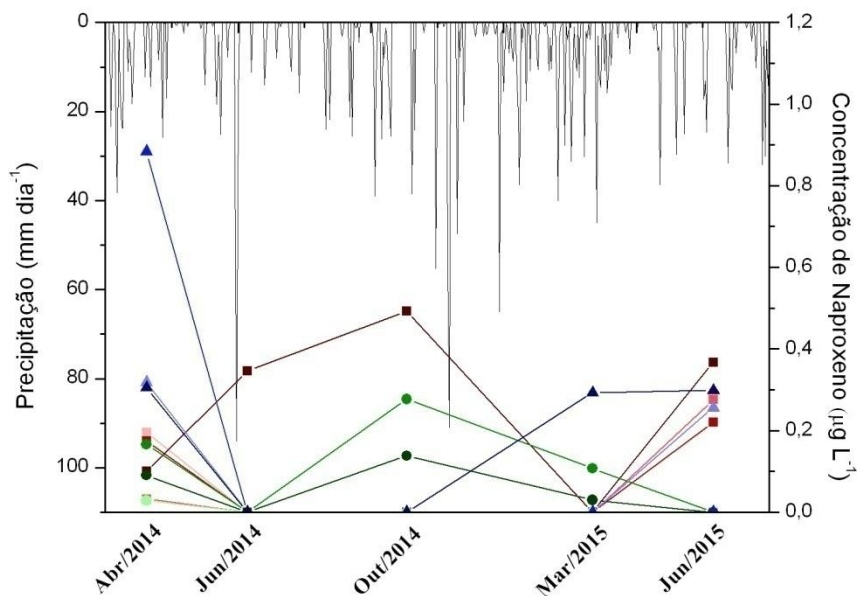


FIGURA 25. CONCENTRAÇÃO DE NAPROXENO NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

Em outros países, no entanto, as concentrações de Naproxeno detectadas foram bastante inferiores às obtidas neste estudo. López-Serna *et al.* (2012) detectaram concentrações de $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Naproxeno no rio Ebro (na Espanha). Togola e Budzinski (2008) encontraram concentração máxima de $0,009 \mu\text{g L}^{-1}$ de Naproxeno em águas superficiais na França. You *et al.* (2015), em Singapura, quantificaram concentrações não superiores a $0,022 \mu\text{g L}^{-1}$. Kasprzyk-Hordern *et al.* (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. Verenitch *et al.* (2006) quantificou o Naproxeno no Canadá e obteve concentração máxima de $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$. Provavelmente estes valores mais baixos na concentração do Naproxeno podem ser pelo fato que nestas regiões a coleta e tratamento de esgotos serem mais eficientes que na região mostrada neste estudo.

O Cetoprofeno foi detectado em 35 % das amostras do rio Atuba e em 36 % das amostras do rio Belém. O Rio Palmital foi único rio onde não foi detectado o Cetoprofeno em nenhuma coleta ou ponto. Na Figura 26, está disposta a variação de concentração nas coletas e rios amostrados.

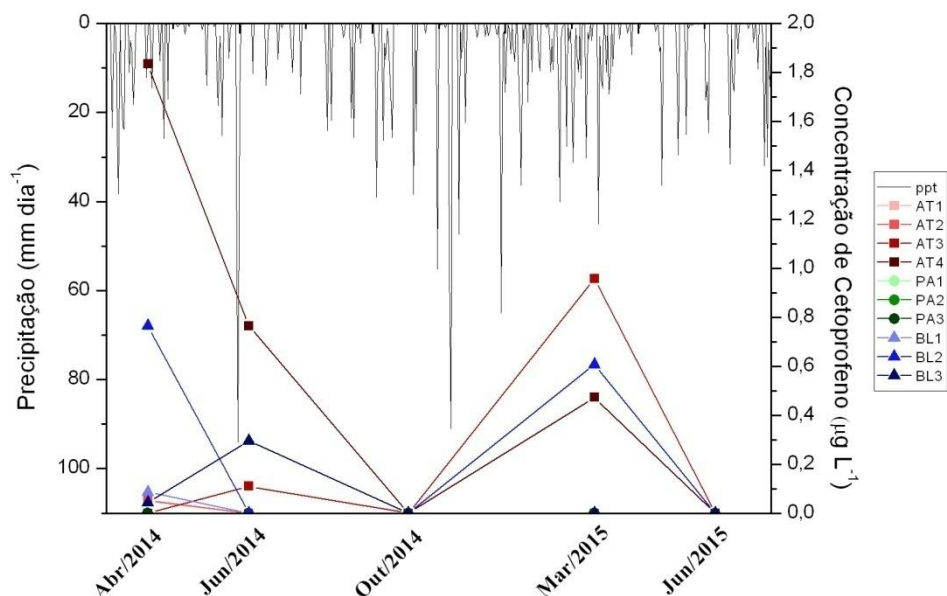


FIGURA 26. CONCENTRAÇÃO DE CETOPROFENO NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

Entre coletas, o Cetoprofeno apenas foi identificado nas coletas de abr/2014 (C1), jun/2014 (C2) e mar/2015 (C4). Os pontos com maior influência antrópica foram os pontos AT4 (concentração máxima de 3,07 µg L⁻¹) e BL2 (concentração máxima de 0,76 µg L⁻¹).

Estudos conduzidos por Ide (2014) também não detectaram o Cetoprofeno no rio Palmital; no Rio Atuba, apenas após a ETE, houve concentrações significativas desse composto (1,52 µg L⁻¹); e no Rio Belém, as concentração não ultrapassaram 2,54 µg L⁻¹. Valores esses muito semelhantes ao do presente estudo. No cenário mundial, o Cetoprofeno foi detectado em concentrações inferiores às quantificadas neste trabalho, com máxima de 0,0145 µg L⁻¹ na bacia Hérault, na França (TOGOLA; BUDZINSKI, 2008). No Reino Unido, as concentrações não ultrapassaram 0,014 µg L⁻¹ no rio Taff e 0,012 µg L⁻¹ no rio Ely (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008).

5.2.2 Reguladores Lipídicos

Dois reguladores lipídicos foram estudados neste trabalho: Gemfibrato e Fenofibrato. Ambos analisados por cromatografia gasosa hifenado a espectrofotometria de massas. O Fenofibrato não foi detectado na matriz aquosa nesta pesquisa, sendo que a ausência desse composto pode estar associada ao seu alto valor de log Kow (5,19), o qual pode indicar que está ligado ao material particulado ou sedimento.

O Gemfibrato esteve ubíquo em todas as amostras analisadas, variando a concentração de 0,01 a 7,80 $\mu\text{g L}^{-1}$. Na Figura 27 consta a variação desse contaminante nas coletas realizadas, separados por pontos amostrados.

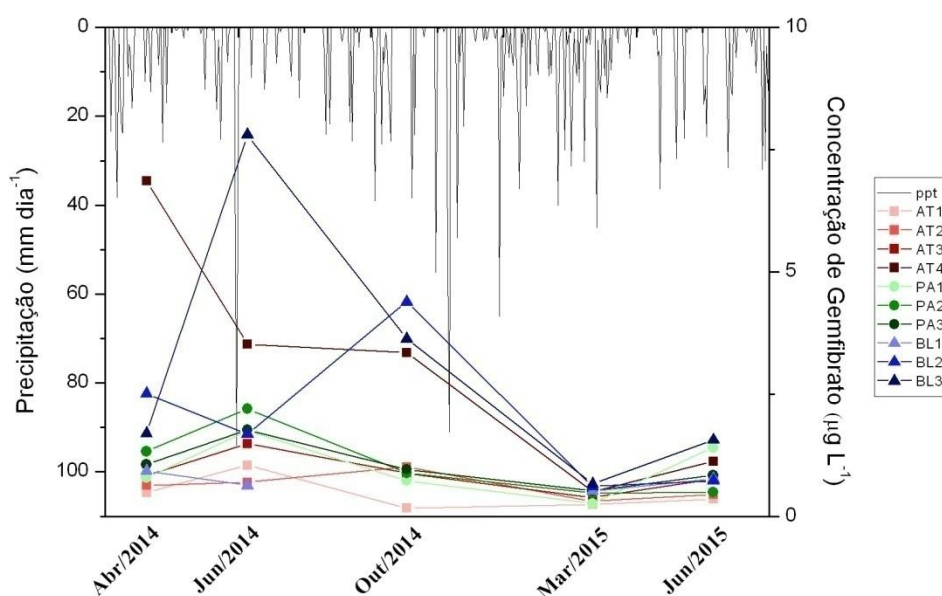


FIGURA 27. CONCENTRAÇÃO DE GEMFIBRATO NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

As maiores concentrações de Gemfibrato foram obtidas no rio Belém. Próximo a nascente do rio, as concentrações não superaram a 0,92 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Coleta 1). Porém, ao longo do leito, o rio Belém sofre maior influência antrópica, principalmente, devido ao aumento da densidade populacional. No ponto BL2, as concentrações chegam a 4,38 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Coleta 3) e a 7,80 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Coleta 2) no ponto BL3.

No rio Atuba, o ponto AT4 recebeu o maior aporte desse contaminante. Em todas as coletas as concentrações do ponto a jusante da ETE são superiores ao ponto a montante da ETE (AT3), chegando a concentração de $6,86 \mu\text{g L}^{-1}$ na coleta 1. Valor esse 8 vezes superior à concentração no ponto AT3 ($0,83 \mu\text{g L}^{-1}$). Uma preocupação em torno desse fármaco é que o Gemfibrato é tóxico para bactérias, ao contrário da maioria dos reguladores lipídicos (HERNANDO *et al.*, 2006), isto pode acarretar diversos problemas com a eficiência no tratamento de efluentes domésticos, uma vez que a maioria das ETEs brasileiras utilizam o tratamento biológico.

Em estudos realizados previamente na bacia do rio Iguaçu, as concentrações de Gemfibrato foram inferiores às obtidas nesse estudo. No rio Belém concentração não ultrapassam a $0,217 \mu\text{g L}^{-1}$, no rio Atuba permaneceram inferiores a $0,168 \mu\text{g L}^{-1}$ e no rio Palmital menores que $0,009 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ide, 2014). Em estudos feitos em outros países, as concentrações de Gemfibrato foram novamente inferiores às encontradas nesse estudo. Na Espanha, López-Serna *et al.*(2012) obtiveram concentrações de $60,14 \text{ ng L}^{-1}$ no Rio Ebro e de 113 ng L^{-1} em seus tributários. Na França, Tagola e Budzinski (2008) obtiveram concentrações de $2,3 \text{ ng L}^{-1}$ em água superficiais e de $17,2 \text{ ng L}^{-1}$ em ETE.

As diferenças nas concentrações entre os fármacos podem ser atribuídas, principalmente, a diferentes padrões de consumo entre as populações, a eficiência de remoção de ETEs ou fatores hídricos como a vazão de rio e pluviosidade da região, os quais determinam a diluição dos compostos, ou mesmo de sorção / sedimentação e fotodegradação que são dependentes do composto e peculiaridade da área de estudo. Bem como fatores relacionados à bacia hidrográfica, como área de drenagem, uso e ocupação do solo e população residente.

Na Figura 28 são mostrados os Box plot das vazões nos três rios em estudo. Mesmo tendo uma pequena diferença das médias entre eles, o rio Belém recebe grande aporte de contaminação devido, principalmente, a alta densidade populacional de baixa renda em seu leito, que carece de coleta e tratamento de efluentes adequados (aproximadamente 7800 hab/km^2). O rio Atuba, mesmo tendo maior vazão comparada aos outros rios, recebe aporte de contaminantes emergentes, principalmente, no ponto a jusante da ETE, o que indica que o tratamento anaeróbio não elimina completamente os contaminantes em questão. Já o rio Palmital, mesmo sendo o menos afetado, ao longo de seu leito recebe aportes

de contaminantes, isso fica evidente, pois em sua nascente o rio apresenta baixas concentrações de fármacos, diferente dos pontos PA2 e PA3 que se localizam em regiões com maior densidade populacional. Dessa maneira, os resultados justificam a necessidade de melhoria no sistema de saneamento, incluindo coleta e tratamento de efluentes domésticos.

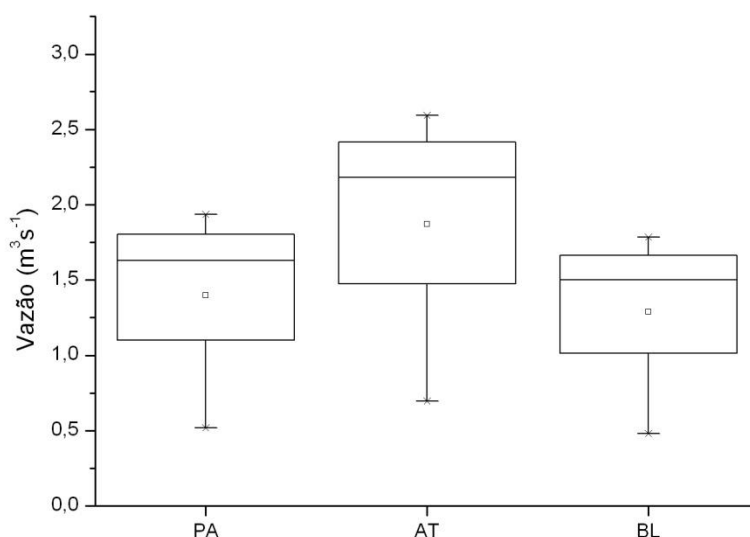


FIGURA 28. BOX-PLOT DAS VAZÕES DOS RIOS AMOSTRADOS. AT: RIO ATUBA (AT4); PA: RIO PALMITAL (PA3); BL: RIO BELÉM (BL3)

5.3 DETERMINAÇÕES DE PRODUTOS DE CUIDADOS PESSOAIS EM MATRIZ AQUOSA

Os produtos de cuidados pessoais estudados foram os parabenos (na forma de metil, etil, propil e butil parabenos) e o triclosan (Tabela 22), ambos analisados em cromatografia gasosa acoplado com espectrometria de massas. Os valores das concentrações dos produtos de cuidados pessoais em cada ponto de amostragem estão disponíveis no anexo (Tabela 3).

Os parabenos são um grupo de série homóloga do ácido hidroxibenzóico, esterificado na posição C4 (incluindo metil-, etil-, propil- e butil- como radical), utilizados na indústria cosmética, farmacêutica e alimentícia como conservantes

antimicrobianos, por exercerem atividade inibitória a crescimento de fungos e leveduras (SONI; CARABIN; BURDOCK, 2005; YE *et al.*, 2006).

TABELA 22. OCORRÊNCIA E CONCENTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE CUIDADOS PESSOAIS EM ÁGUA SUPERFICIAL

Composto	Produtos de Cuidados Pessoais ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	Rio Atuba	Rio Palmital	Rio Belém	Total
MeP	0,05 - 1,09	0,07 - 1,31	0,01 - 3,59	0,01 - 3,59
EtP	0,04 - 0,35	0,04 - 0,20	0,04 - 2,05	0,04 - 2,05
PrP	0,05 - 0,58	0,04 - 0,56	0,06 - 1,58	0,04 - 1,58
BuP	0,04 - 0,66	0,04 - 1,09	0,04 - 0,65	0,04 - 1,09
Triclosan	0,02 - 8,45	0,02 - 10,3	0,11 - 7,51	0,02 - 10,30

Os parabenos estiveram presentes em 100% das amostras analisadas (Tabela 22), sendo o MeP o parabeno mais abundante, chegando a uma concentração total de $31 \mu\text{g L}^{-1}$ nas cinco campanhas em todos os pontos amostrados. Geralmente ésteres de menor massa molar são os mais utilizados pela indústria devido à solubilidade em água.

O MeP está representado na Figura 29, onde está plotada a variação da concentração através das coletas. As campanhas amostrais realizadas em jun/2014 (C2) e out/2014 (C3) foram as que apresentaram as maiores concentrações desse composto. Sendo que a coleta 3 foi o período de maior estiagem. Nesta campanha, os valores de MeP chegaram a $3,59 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL2 e $3,29 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL3.

O rio Belém, que em seu leito recebe cargas de efluentes domésticos sem tratamento, foi o rio de maior contaminação. Sendo o ponto BL2 o de maior contaminação ($\sum 9,82 \mu\text{g L}^{-1}$) seguido do ponto BL3 ($\sum 5,20 \mu\text{g L}^{-1}$). Já na nascente do rio, onde não há muita interferência antrópica, as concentrações não ultrapassaram $0,79 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para este composto, os rios Atuba e Palmital não se encontram tão contaminados quanto o rio Belém. No rio Atuba, as concentrações não ultrapassam $1,09 \mu\text{g L}^{-1}$ (ponto AT3 - C2). E no rio Palmital os valores de concentração são inferiores a $1,31 \mu\text{g L}^{-1}$ (ponto PA1 - C4).

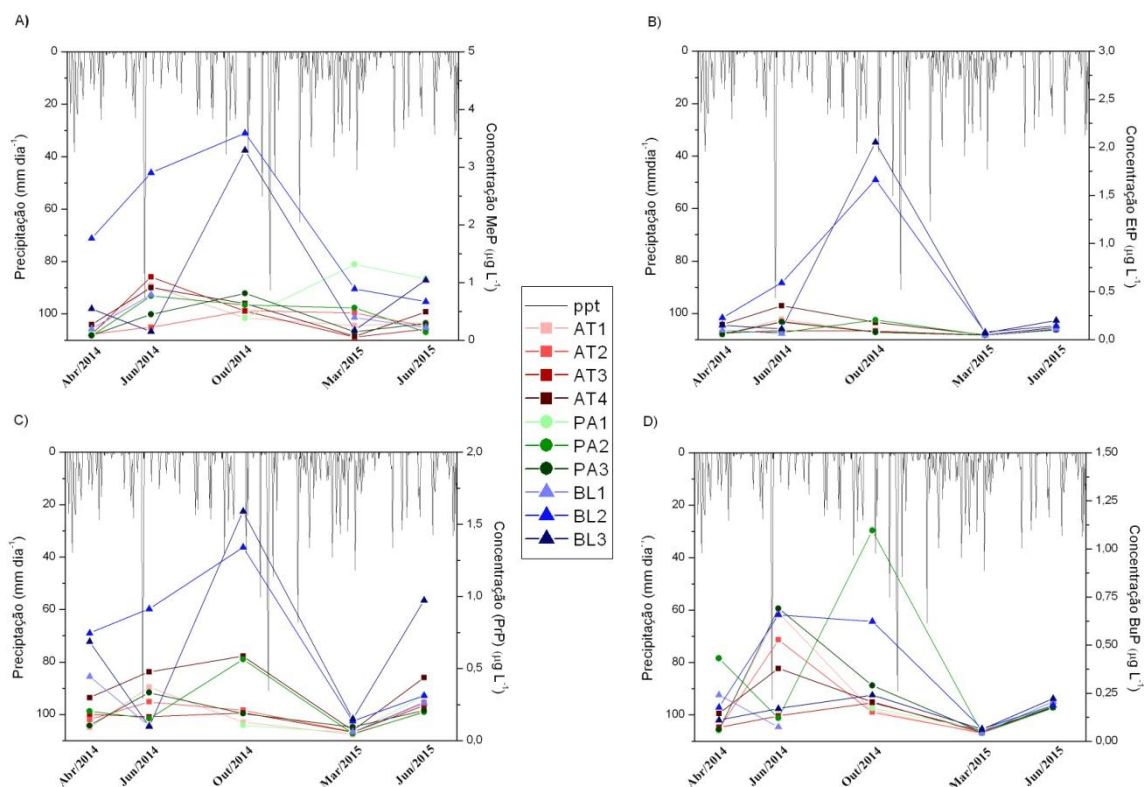


FIGURA 29. CONCENTRAÇÃO DOS PARABENOS MEP (A), ETP (B), PRP (C) E BUP (D) NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

Os compostos EtP e PrP (segundo mais quantificado entre os Parabenos), Figura 29, seguem o mesmo perfil do MeP. Estando mais abundantes durante a coleta 3 e em maiores concentrações no rio Belém ($2,05 \mu\text{g L}^{-1}$ de EtP no ponto BL3 e $1,59 \mu\text{g L}^{-1}$ de PrP no ponto BL3).

O composto BuP (Figura 29-D) esteve em maiores concentrações na coleta 2, seguido da coleta 3. Diferente dos demais parabenos, as concentrações mais elevadas foram detectadas no rio Palmital, principalmente no ponto PA2 que as concentrações alcançaram $1,09 \mu\text{g L}^{-1}$. O ponto BL2 também recebeu cargas desse composto, com concentrações variando de $0,06$ a $0,65 \mu\text{g L}^{-1}$ durante o período amostral.

Diferente dos produtos farmacêuticos, o ponto a jusante da ETE (AT4) não demonstrou elevadas concentrações. Estudos indicam, que compostos como os parabenos possuem altas eficiências de remoção em ETEs, acima de 90% (GONZÁLEZ-MARIÑO *et al.*, 2011). Isso indica que o tratamento anaeróbio utilizado pela ETE pode estar sendo eficiente para a remoção desses compostos.

Os parabenos foram estudados preliminarmente na bacia do Alto Iguaçu (Santos, 2014). O MeP (74%) foi o detectado com maior frequência, seguido do PrP (54%). As concentrações foram inferiores a $2,87 \mu\text{g L}^{-1}$ (MeP), $1,48 \mu\text{g L}^{-1}$ (EtP), $0,48 \mu\text{g L}^{-1}$ (PrP) e $0,28 \mu\text{g L}^{-1}$ (BuP), valores compatíveis ao atual estudo.

Em outros estudos pelo mundo, as concentrações de MeP são superiores aos demais parabenos, assim como o presente estudo. Porém as concentrações são inferiores as detectadas neste estudo. Na Espanha, estudos conduzidos por Gorga *et al.* (2013) as concentrações detectadas no Rio Ebro são da ordem de nanogramas por litro, não superando 13 ng L^{-1} (EtP). No Japão, as concentrações máximas encontradas variam entre 163 ng L^{-1} (BuP) a 676 ng L^{-1} (MeP) (YAMAMOTO *et al.*, 2011). Já na China, as concentrações detectadas de MeP e PrP são equivalentes as encontradas na bacia do alto Iguaçu ($1,06 \mu\text{g L}^{-1}$ de MeP e $2,14 \mu\text{g L}^{-1}$ de PrP) (PENG *et al.*, 2008).

A presença de parabenos detectadas na bacia do Alto Iguaçu em concentrações muito superiores a outros locais do mundo, comparados a países desenvolvidos, pode ser explicada pelo alto descarte direto de efluentes domésticos que os rios recebem, devido à alta urbanização da área de estudo.

O Triclosan, do grupo dos antissépticos, é um éter bifenil utilizados em sabonetes, desodorantes, hidratantes corporais, cremes dentais e plásticos (MCAVOY *et al.*, 2002). Apresenta ação bactericida de amplo espectro. Também pode ser incorporado em polímeros e fibras e está entre os 10 compostos orgânicos mais comumente detectados em água residuais (KOLPIN *et al.*, 2002; HALDEN; PAULL, 2005), estando presente em 100% das amostras analisadas neste estudo (Tabela 22). Em 2002, estudos dirigidos por Kolpin *et al.* (2002) detectaram o Triclosan em 56,8 % das amostras de água superficial analisadas nos EUA com uma média de concentração de 50 ng L^{-1} .

Os valores de Triclosan encontrados nesse estudo (Figura 30) sugerem concentrações superiores às encontradas em estudos anteriores na bacia do Alto Iguaçu – até $0,415 \mu\text{g L}^{-1}$ (SANTOS, 2014).

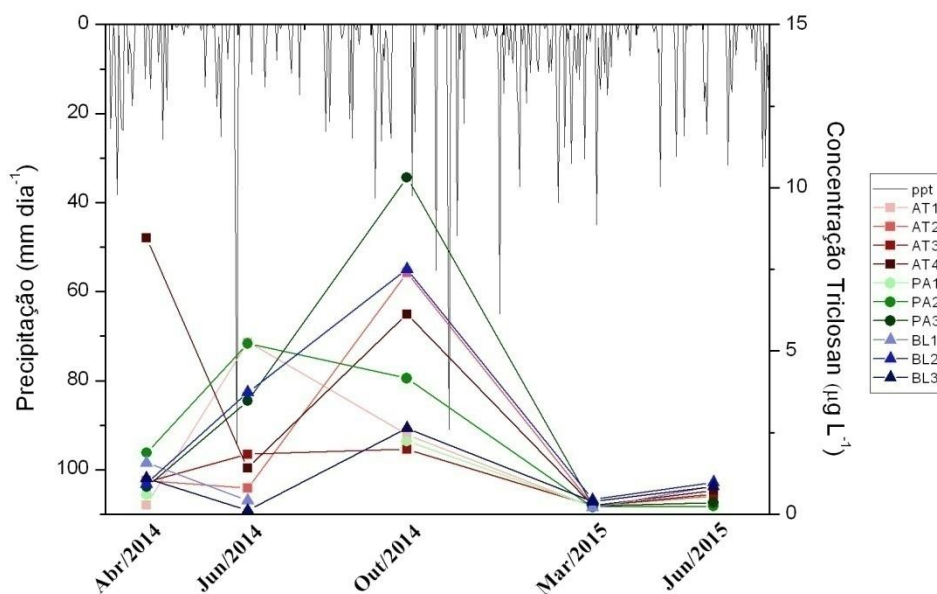


FIGURA 30. CONCENTRAÇÃO DE TRICLOSAN NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

A máxima concentração observada foi de $10,30 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Palmital em jun/2014 (C3). De maneira geral foram observadas as maiores concentrações de Triclosan na terceira campanha amostral. As menores concentrações ocorreram durante as coletas realizadas em mar/2015 e jun/2015.

As concentrações observadas de Triclosan nos ambientes em estudos podem estar relacionadas às questões de saneamento. Os pontos mais contaminados estão localizados em regiões de alta urbanização que carecem de infraestrutura, podendo ocasionar descartes diretos de esgotos sem tratamento nesses rios. Outro fator que sugere essa interferência é que os pontos amostrais perto das nascentes, (AT1, PA1 e BL1) com menor influência da urbanização, foram detectadas concentrações em menores concentrações.

No cenário mundial, as concentrações mais elevadas estão na ordem de nanogramas por litro. No Reino Unido as concentrações variam entre 5 a 24 ng L^{-1} (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008), na China variação de 35 a 1023 ng L^{-1} (PENG *et al.*, 2008) e concentrações inferiores a 2200 ng L^{-1} em águas superficiais nos EUA (KOLPIN *et al.*, 2002). Em Singapura as concentrações detectadas estiveram compreendidas entre 0,23 e $61,2 \text{ ng L}^{-1}$ (YOU *et al.*, 2015) e na

Espanha concentrações inferiores a 45 ng L⁻¹ (KUSTER *et al.*, 2008). Neste estudo as concentrações variaram de 120 – 10308 ng L⁻¹. Assim como os Parabenos, as altas concentrações detectadas neste estudo refletem a carência de coleta e tratamento de efluentes domésticos.

Uma das grandes preocupações relacionadas com a presença deste contaminante nos ambientes aquáticos está na sua capacidade de absorver radiação solar, sofrer fotodegradação e gerar subprodutos clorados e dioxinas (RAIMUNDO, 2011). Além disso, nas ETEs e ETAs, o uso de cloro livre como agente desinfetante pode desencadear a degradação do Triclosan e formação de vários derivados de dioxinas. As dioxinas são comprovadamente interferentes endócrinos e a sua toxicidade aumenta com o aumento do número de cloros substituídos (MCAVOY *et al.*, 2002; MEZCUA *et al.*, 2004; LATCH *et al.*, 2005; ARANAMI; READMAN, 2007; BUTH *et al.*, 2009; RAIMUNDO, 2011).

5.4 DETERMINAÇÕES DE HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS EM MATRIZ AQUOSA

Os Hormônios sexuais femininos analisados foram o etinilestradiol, estrona e estradiol (Tabela 23), os valores das concentrações em cada ponto amostral estão apresentados nos anexos (Anexo - Tabela 4).

TABELA 23. OCORRÊNCIA E CONCENTRAÇÃO DOS HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS EM ÁGUA SUPERFICIAL.

Composto	Rio Atuba		Rio Palmital		Rio Belém		Total	
	Conc.(µg L ⁻¹)	Freq.	Conc.(µg L ⁻¹)	Freq.	Conc.(µg L ⁻¹)	Freq.	Conc.(µg L ⁻¹)	Freq.
Etinilestradiol	0,21 - 0,81	20%	0,7	7%	0,28 - 2,81	29%	0,21 - 2,81	18%
Estrona	nd	0%	nd	0%	0,75 - 1,09	14%	0,75 - 1,09	4%
Estradiol	2,79 - 6,67	25%	<LQ - 8,30	20%	2,39 - 8,46	21%	<LQ - 8,46	22%

Nota: Conc.: Concentração; Freq.: Frequência; nd: não detectado.

O Etinilestradiol foi detectado em apenas 18% das amostras coletadas, em concentrações que variam de 0,21 µg L⁻¹, no ponto AT3 em jun/2015, a 2,81 µg L⁻¹, no ponto BL3 em jun/ 2015. Nos pontos AT1, PA1 e PA3, não foi detectado etinilestradiol em nenhuma campanha de amostragem. Ide (2014), detectou esse composto em 19% de frequência em amostra na bacia do Iguaçu, em concentrações

inferiores a $1,59 \mu\text{g L}^{-1}$. Montagner e Jardim (2011), detectaram esse composto em concentrações máximas de $4,39 \mu\text{g L}^{-1}$ em período de estiagem.

A Estrona foi o hormônio menos detectado, presente em dois pontos amostrais, ponto BL2 ($0,75 \mu\text{g L}^{-1}$ durante a coleta de out/2015) e BL3 ($1,09 \mu\text{g L}^{-1}$ na coleta de out/2015). Ide (2014) obteve resultado semelhante em seu estudo realizado no rio Iguaçu, a qual a concentração máxima encontrada foi $0,95 \mu\text{g L}^{-1}$. You *et al.* (2015) em trabalhos realizados em Singapura, detectaram a estrona em 44% das amostras em concentrações inferiores a $0,004 \mu\text{g L}^{-1}$. Na Espanha, no rio Llobregat, as concentrações desse contaminante também foram baixas, não ultrapassando $0,0016 \mu\text{g L}^{-1}$ (KUSTER *et al.*, 2008).

O Estradiol foi o hormônio detectado em maior frequência, 33% das amostras analisadas. As concentrações variaram de <LQ (PA3 em jun/2014) a $8,46 \mu\text{g L}^{-1}$ (BL3 em abr/2014). A presença deste hormônio em relação aos demais se explica pelo fato que o estradiol, além de ser produzido naturalmente pelo organismo, também é sintetizado pela indústria farmacêutica para a produção de anticoncepcionais femininos. Na bacia do rio Atibaia, em São Carlos, as concentrações de estradiol variaram entre $0,106$ a $6,80 \mu\text{g L}^{-1}$, chegando as máximas concentrações nos períodos de estiagem (MONTAGNER; JARDIM, 2011). Na bacia do rio Iguaçu, concentrações foram encontradas entre $0,14$ a $5,88 \mu\text{g L}^{-1}$. Valores estes comparáveis aos obtidos neste estudo. Já em outros trabalhos realizados fora do Brasil, as concentrações detectadas de estradiol são bem inferiores. Por exemplo. Peng *et al.* (2008) na china, encontrou concentrações máximas de 2 ng L^{-1} e Gorga *et al.* (2013) na Espanha, as concentrações detectadas foram inferiores a 19 ng L^{-1} .

5.5 ESTUDO DAS CONCENTRAÇÕES DE ESTERÓIS EM MATRIZ AQUOSA

As frequências de detecção e variação das concentrações dos esteróis estudados estão dispostas na Tabela 24, todos analisados por cromatografia gasosa. Dos sete esteróis analisados, cinco foram detectados em uma frequência de amostragem superior a 50% (Coprostanol, Colesterol, Campesterol, Estigmaesterol e Sitoesterol). Já o composto Colestanona não foi quantificado em nenhum ponto amostral.

TABELA 24. OCORRÊNCIA E CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS EM ÁGUA SUPERFICIAL.

Composto	Atuba		Palmital		Belém		Total	
	Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Freq.	Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Freq.	Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Freq.	Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Freq.
Coprostanol	0,17 - 40,38	70%	0,17 - 13,78	73%	0,29 - 18,55	77%	0,17 - 40,38	69%
Colesterol	0,23 - 1,90	75%	0,23 - 0,71	73%	0,26 - 2,09	77%	0,23 - 2,09	76%
Epicoprostanol	0,10 - 0,83	35%	0,10 - 0,11	33%	0,15 - 0,16	15%	0,10 - 0,83	27%
Colestanona	nd	0%	nd	0%	nd	0%	nd	0%
Campesterol	0,15 - 2,36	70%	0,16 - 1,12	87%	0,10 - 15,30	10%	0,15 - 15,30	84%
Estigmaesterol	0,06 - 0,63	50%	0,06 - 0,17	67%	0,09 - 0,42	54%	0,06 - 0,63	59%
Sitoesterol	0,26 - 0,97	80%	0,26 - 0,63	73%	0,26 - 0,95	92%	0,26 - 0,97	82%

Nota: Conc.: Concentração; Freq.: Frequência; nd: não detectado.

O Coprostanol foi o esterol mais abundante em todos os rios (Tabela 25), variando de concentrações de 0,17 a 40,38 $\mu\text{g L}^{-1}$. Este esterol é um produto de bio-hidrogenação do colesterol por bactérias entéricas de mamíferos superiores, em especial seres humanos (SEGUEL *et al.*, 2001), e esteve presente em 69% das amostras analisadas. Por sua fonte, o Coprostanol é considerado um biomarcador associado à poluição antropogênicas de efluentes domésticos (ADNAN *et al.*, 2012). As maiores concentrações deste composto foram observadas nos pontos AT3, AT4 e BL2.

O Colesterol foi o segundo esterol mais abundante encontrado nas amostras dos rios da Bacia do Alto Iguaçu. As concentrações variaram de 0,23 - 2,09 $\mu\text{g L}^{-1}$, presente em 79% das amostras analisadas. As concentrações mais elevadas foram encontradas no ponto BL2 durante a primeira coleta (2,09 $\mu\text{g L}^{-1}$) – Tabela 25, sendo este o ponto mais afetado por este composto. Indicando a contaminação que este rio recebe de efluentes domésticos, uma vez que o colesterol está associado à poluição fecal.

O Epicoprostanol, isômero do Coprostanol, foi encontrado em menores concentrações e frequência de amostragem. As maiores concentrações foram encontradas no ponto AT4, a jusante da ETE que utiliza tratamento anaeróbico. Era esperado encontrar as maiores concentrações neste ponto por o Epicoprostanol ser produzido a partir do colesterol durante a anaerobiose de ETEs (ADNAN *et al.*, 2012).

TABELA 25. CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS ($\mu\text{g L}^{-1}$) NOS PONTOS AMOSTRADOS EM CINCO COLETAS: C1: ABR/2014; C2: JUN/2014; C3: OUT/2014; C4: MAR/2015; C5: JUN/2015

Pto/Coleta		Coprostanol	Colesterol	Epicoprostanol	Campesterol	Estigmaesterol	Sitoesterol
PA1	C1	1,030	<LD	<LQ	0,188	0,170	0,318
	C2	1,409	0,326	0,106	0,323	<LD	0,633
	C3	0,177	0,236	<LD	<LD	<LD	<LD
	C4	0,224	0,257	0,106	0,198	0,102	0,267
	C5	<LD	0,392	<LQ	0,164	0,067	0,372
PA2	C1	1,293	<LQ	<LQ	0,181	<LQ	0,313
	C2	13,787	0,719	0,113	1,122	0,148	0,463
	C3	<LD	<LD	<LD	0,176	0,103	<LD
	C4	0,602	0,261	<LQ	0,165	0,079	0,273
	C5	<LD	0,369	<LQ	0,168	0,085	0,311
PA3	C1	1,066	<LD	<LQ	0,297	<LQ	0,297
	C2	0,883	0,398	0,111	<LD	0,152	0,345
	C3	0,187	0,236	0,106	0,272	<LD	<LD
	C4	0,287	0,282	<LQ	0,169	0,120	0,268
	C5	<LD	0,440	<LQ	0,165	0,166	<LQ
AT1	C1	0,657	<LD	<LQ	0,159	<LQ	0,306
	C2	13,121	0,644	<LQ	0,445	0,639	0,694
	C3	<LD	0,236	<LD	<LD	<LD	<LD
	C4	0,321	0,253	0,106	0,164	0,069	0,273
	C5	<LD	0,306	<LD	<LD	<LD	0,281
AT2	C1	1,035	<LD	<LQ	0,165	<LQ	0,297
	C2	0,176	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	C3	0,174	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ
	C4	0,924	0,300	<LD	0,171	0,083	0,275
	C5	<LD	0,526	0,106	<LD	0,141	0,368
AT3	C1	2,554	<LQ	<LQ	0,166	<LQ	0,332
	C2	40,382	1,901	0,106	0,460	0,490	0,979
	C3	<LD	0,236	<LQ	0,396	<LD	0,264
	C4	0,809	0,292	<LQ	0,165	0,084	0,279
	C5	<LD	0,318	<LQ	0,164	<LD	0,289
AT4	C1	15,053	0,896	0,834	0,174	0,209	0,565
	C2	17,452	1,017	0,107	2,362	0,243	0,639
	C3	<LD	0,236	<LD	<LD	<LD	<LD
	C4	3,262	0,406	0,106	0,169	0,105	0,306
	C5	<LD	0,746	0,107	0,165	0,224	0,489
BL1	C1	3,831	0,267	<LQ	0,178	0,117	0,387
	C2	<LD	<LD	<LD	0,175	<LD	<LD
	C4	1,357	0,323	<LQ	0,175	0,091	0,287
	C5	<LD	0,508	<LQ	0,164	0,107	0,348
BL2	C1	18,557	2,096	<LQ	0,256	0,342	0,952
	C2	12,198	1,490	0,106	0,245	0,421	0,749
	C3	1,520	<LD	<LD	0,225	<LD	0,341
	C4	2,324	0,445	<LQ	0,168	<LD	0,324
	C5	<LD	0,513	<LQ	0,165	0,152	0,358
BL3	C1	5,725	0,361	<LQ	0,184	<LQ	0,408
	C2	4,716	0,593	<LQ	0,222	<LD	0,397
	C3	0,292	<LD	<LD	15,306	0,103	0,268
	C4	1,474	0,349	0,105	0,165	<LD	0,292
	C5	<LD	0,878	0,105	0,168	0,168	0,515

Os esteróis de origem biogênica (Campesterol, Estigmaesterol e Sitoesterol) foram detectados em alta frequência (84%, 59% e 82%, respectivamente), porém em concentrações bem inferiores aos esteróis de origem fecal (Coprostanol e Colesterol). De maneira geral, ocorreu pouca variação nas concentrações entre os pontos amostrais, exceto para o ponto BL3 que a concentração de Campesterol chegou a 15,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ na coleta 3.

Pelo fato do Coprostanol não ser exclusivamente de origem humana, algumas razões entre esteróis vêm sendo propostas para identificar a predominância de fonte de esteróis. As razões utilizadas entre as concentrações de esteróis constam na Tabela 26. Já os resultados obtidos destas razões constam na Tabela 27.

TABELA 26. RAZÕES DE ESTERÓIS APLICADOS PARA DIFERENCIAÇÃO DE FONTE

Nº	Razão de esteróis	Valor indicativo de poluição fecal			Referência
		Certeza	Incerteza	Sem poluição	
1	$\frac{\text{Coprostanol}}{\text{Epicoprostanol}}$	>1,5	-	<1,5	(FROEHNER; SÁNEZ, 2013; FURTULA <i>et al.</i> , 2012; MUDGE <i>et al.</i> , 1999; VENKATESAN; SANTIAGO, 1989; ZHANG <i>et al.</i> , 2008)
2	$\frac{\text{Epicoprostanol}}{\text{Coprostanol}}$	<0,2	0,2 - 0,8	>0,8	(ADNAN <i>et al.</i> , 2012; FRENA <i>et al.</i> , 2016; FROEHNER; SÁNEZ, 2013; MUDGE <i>et al.</i> , 1999)
3	$\frac{\text{Coprostanol}}{\text{Colesterol}}$	>1,0	-	<1,0	(FRENA <i>et al.</i> , 2016; FURTULA <i>et al.</i> , 2012; QUÉMÉNEUR; MARTY, 1994; TOLOSA <i>et al.</i> , 2014)
4	$\frac{\text{Coprostanol}}{\text{Coprostanol} + \text{Colesterol}}$	>0,7	>0,3		(FRENA <i>et al.</i> , 2016; GOTTSCHALL <i>et al.</i> , 2013; GRIMALT <i>et al.</i> , 1990)
5	$\frac{\text{Coprostanol}}{\sum \text{esteróis}}$	%			(GOTTSCHALL <i>et al.</i> , 2013; MATIĆ BUJAGIĆ <i>et al.</i> , 2016; VENKATESAN; SANTIAGO, 1989)

As razões 1 e 2 levam em consideração as concentrações de Coprostanol e Epicoprostanol e podem ser examinadas simultaneamente. Os valores superiores a 1,5 (na razão nº1), bem como os valores inferiores a 0,2 (na relação nº2) indicam poluição antropogênica por efluentes domésticos não tratados. Os valores calculados pela razão nº1 indicam esgoto como fonte de poluição de todas as

amostras possíveis de serem investigadas. Esta razão geralmente é utilizada para a diferenciação de contaminação humana de outras fontes naturais de Coprostanol (MATIĆ BUJAGIĆ *et al.*, 2016; ZHANG; WANG; QI, 2008). Em relação à Epicoprostanol / Coprostanol (Relação N ° 2), o valor mais elevado que 0,8 sugere que os esteróis originam a partir do efluente tratado ou esgoto não tratado liberado no meio ambiente há algum tempo. Seguindo o valor limite de 0,2, a maior parte das amostras foi identificada como contaminada por esgoto não tratado. A exceção foi para a amostra PA1 na coleta 4, que indicou efluente mais antigo ou tratado, e alguns pontos onde é incerto a aplicação da razão (valores maiores a 0,2 e menores a 0,8).

A razão Coprostanol / Colesterol (Razão n°3) diferencia as fontes antropogênicas e biogênicas de fontes naturais. Considerando os valores da razão, a maior parte dos pontos analisados foi maior que o valor de referência de 1, indicando como contaminado por esgoto. Exceto para algumas amostras no ponto PA1 que os valores inferiores a 1 indicam influência de fontes biogênicas naturais (plantas ou animais).

Na razão n° 4, valores superiores ao de referência (0,7) sugerem contaminação de esteróis provenientes de descarga de esgoto, no presente estudos está razão indica que os rios Atuba e Belém foram contaminados por efluentes. Já no rio Palmital, pelos valores estarem inferiores a 0,7 é estimado uma contaminação inferior, porém considerável.

Os resultados obtidos pela aplicação das razões estão de acordo com a porcentagem de Coprostanol em relação à concentração total dos esteróis. As menores porcentagens foram determinadas no rio Palmital (18 %), ao contrário das maiores porcentagens encontradas no rio Atuba (91%).

Com base nos resultados da avaliação da poluição por esteróis, os locais amostrados indicam uma clara contaminação por efluentes domésticos. Porém em alguns pontos as concentrações estiveram inferiores ao limite de detecção do método impossibilitando a aplicação de algumas razões. Outra questão é que os esteróis são pouco solúveis em água, assim estudos em material particulado ou sedimentos podem indicar uma suposição mais concreta das fontes de esteróis no meio ambiente (TOLOSA; MESA; ALONSO-HERNANDEZ, 2014).

TABELA 27. VALORES DAS RAZÕES APLICADAS PARA DIFERENCIAÇÃO DE FONTES DE ESTERÓIS

Ponto	Coleta	Razões				
		n°1	n° 2	n°3	n° 4	n° 5
PA1	C1	-	-	-	-	60%
	C2	13,32	0,07	4,32	0,81	49%
	C3	-	-	0,75	0,42	43%
	C4	2,11	0,473	0,87	0,46	18%
	C5	-	-	-	-	-
PA2	C1	-	-	-	-	69%
	C2	122,21	0,008	19,18	0,95	83%
	C3	-	-	-	-	-
	C4	5,72	0,17	2,30	0,69	41%
	C5	-	-	-	-	-
PA3	C1	-	-	-	-	64%
	C2	7,94	0,12	2,21	0,68	45%
	C3	1,76	0,56	0,79	0,44	23%
	C4	2,73	0,36	1,01	0,50	23%
	C5	-	-	-	-	-
AT1	C1	-	-	-	-	59%
	C2	124,90	0,008	20,36	0,95	83%
	C3	-	-	-	-	-
	C4	3,03	0,32	1,26	0,55	26%
	C5	-	-	-	-	-
AT2	C1	-	-	-	-	69%
	C2	-	-	-	-	-
	C3	1,66	0,60	-	-	62%
	C4	--	-	3,07	0,75	53%
	C5	-	-	-	-	-
AT3	C1	-	-	-	-	84%
	C2	379,25	0,002	21,24	0,95	91%
	C3	-	-	-	-	-
	C4	7,712	0,12	2,77	0,73	47%
	C5	-	-	-	-	-
AT4	C1	18,04	0,05	16,80	0,94	85%
	C2	163,77	0,006	17,15	0,94	80%
	C3	-	-	-	-	-
	C4	30,78	0,03-	8,03	0,88	75%
	C5	-	-	-	-	-
BL1	C1	-	-	14,34	0,93	80%
	C2	-	-	-	-	-
	C4	12,95	0,07	4,20	0,80	58%
	C5	-	-	-	-	-
	BL2	C1	-	-	8,85	0,89
C2		115,44	0,008	8,18	0,89	80%
C3		-	-	-	-	70%
C4		22,17	0,04	5,22	0,83	69%
C5		-	-	-	-	-
BL3	C1	-	-	15,85	0,94	86%
	C2	44,86	0,02	7,95	0,88	77%
	C3	-	-	-	-	-
	C4	14,05	0,07	4,22	0,80	62%
	C5	-	-	-	-	-

5.6 DETERMINAÇÕES DE NUTRIENTES, CAFEÍNA, PARÂMETROS BIOLÓGICOS EM MATRIZ AQUOSA E SUAS RELAÇÕES COM OS CONTAMINANTES EMERGENTES

As análises de nutrientes e parâmetros biológicos foram realizadas para corroborar no entendimento das fontes de contaminação, bem como a da qualidade das águas dos ambientes em questão. Juntamente, a análise de cafeína foi utilizada como indicador de atividade antrópica em ambientes naturais (GARDINALI; ZHAO, 2002). A presença desse composto está diretamente ligada à descarga de efluentes domésticos, pelo fato de sua presença estar ligada exclusivamente a uso humano. Mesmo com tempo de meia vida inferior a 20 horas, sua entrada contínua no ambiente aquático torna este contaminante persistente ao meio.

TABELA 28. OCORRÊNCIA E CONCENTRAÇÃO DA CAFEÍNA EM ÁGUA SUPERFICIAL

Rio	Cafeína (μgL^{-1})	
Rio Atuba	Concentração	0,07 - 6,51
	Frequência	100%
Rio Palmital	Concentração	0,07 - 4,58
	Frequência	93%
Rio Belém	Concentração	2,49 - 23,08
	Frequência	100%

A cafeína foi detectada em 98% das amostras analisadas dos rios Atuba e Belém. A concentração variou de $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$, no ponto PA1 na primeira coleta, a $23,08 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL2, coleta 1. As variações das concentrações e frequência de detecção nos rios em estudos estão dispostas na Tabela 28, as concentrações de cada amostra estão dispostas na Tabela 4 do Anexos.

A Figura 31 mostra a variação da concentração de cafeína encontradas no rio Atuba, Palmital e Belém, bem como os índices de pluviosidade no período de amostragem. De maneira geral, não houve grande variação na concentração entre as coletas, variando de $31,84 \mu\text{g L}^{-1}$ de cafeína total na coleta 4 a $50,64 \mu\text{g L}^{-1}$ de cafeína total na coleta 3.

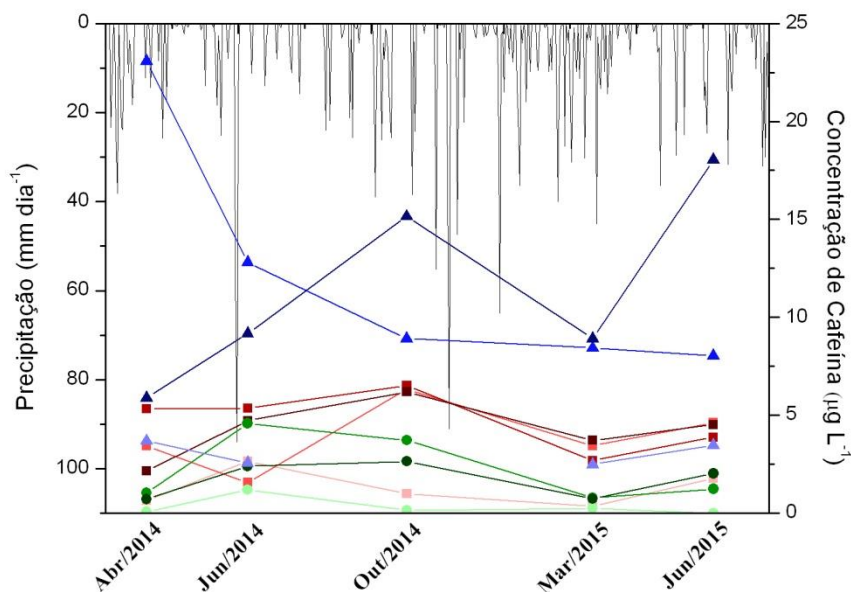


FIGURA 31. CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA NOS PONTOS AMOSTRADOS, DURANTES AS 5 COLETAS AMOSTRADAS, E ÍNDICES DE PLUVIOSIDADE. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

O rio Palmital foi o rio que apresentou as menores concentrações desse contaminante. O ponto PA1, localizado na nascente do rio, em uma região rural, foi o ponto mais preservado do rio, com concentração de cafeína inferior a $1,20 \mu\text{g L}^{-1}$. O ponto PA2 apresentou as maiores concentrações de cafeína. Justifica-se pelo fato desse ponto estar localizado próximo a um grande aglomerado urbano, que carece de coleta e tratamento de efluentes, a Vila Zumbi. O ponto PA3 também se mostrou impactado com concentrações variando de $0,71$ a $2,64 \mu\text{g L}^{-1}$.

O rio Atuba apresentou maior degradação nos pontos AT3 e AT4. Apesar do ponto AT4 estar localizado a jusante da ETE, este não recebeu acréscimo na concentração de cafeína, comparado ao ponto a montante (AT3). Isto indica que o ETE, provavelmente, consegue remover parte da cafeína, como indicado em IDE (2014). O tempo de meia-vida da cafeína ETE varia entre 0,8 a 5 horas dependendo da atividade biológica (MORET; HIDALGO; SANCHEZ, 2012), sugerindo então a biodegradação como um importante destino dessa substância. O ponto AT1, localizado próximo a nascente do rio, foi o menos impactado dos pontos.

No rio Belém, as maiores concentrações foram detectadas. No ponto BL1, ponto de menor impacto, as concentrações variaram de $2,49$ a $3,69 \mu\text{g L}^{-1}$ nas

coletas amostradas. À medida que o rio entra em áreas mais urbanizadas, como a Vila Torres, recebe um grande acréscimo desse composto. No ponto BL2 as concentrações variam entre 8,03 a 23,08 $\mu\text{g L}^{-1}$. O ponto BL3 permanece com altas concentrações, sendo a máxima de 18,04 $\mu\text{g L}^{-1}$, quantificada na última coleta.

Na Figura 32, está disposto o mapa com a distribuição espacial das médias das concentrações de cafeína em cada ponto amostrado. Neste mapa observou-se que a bacia do rio Belém tem uma maior tendência à contaminação pela cafeína, sendo os pontos BL2 e BL3 os mais críticos. Os pontos próximos a nascente estão menos suscetíveis a degradação por esse composto. Também pode estar relacionada a densidade demográfica, onde na bacia do Rio Belém é maior que as demais bacias amostradas, influenciando nesta tendência de se encontrar as maiores concentrações de cafeína.

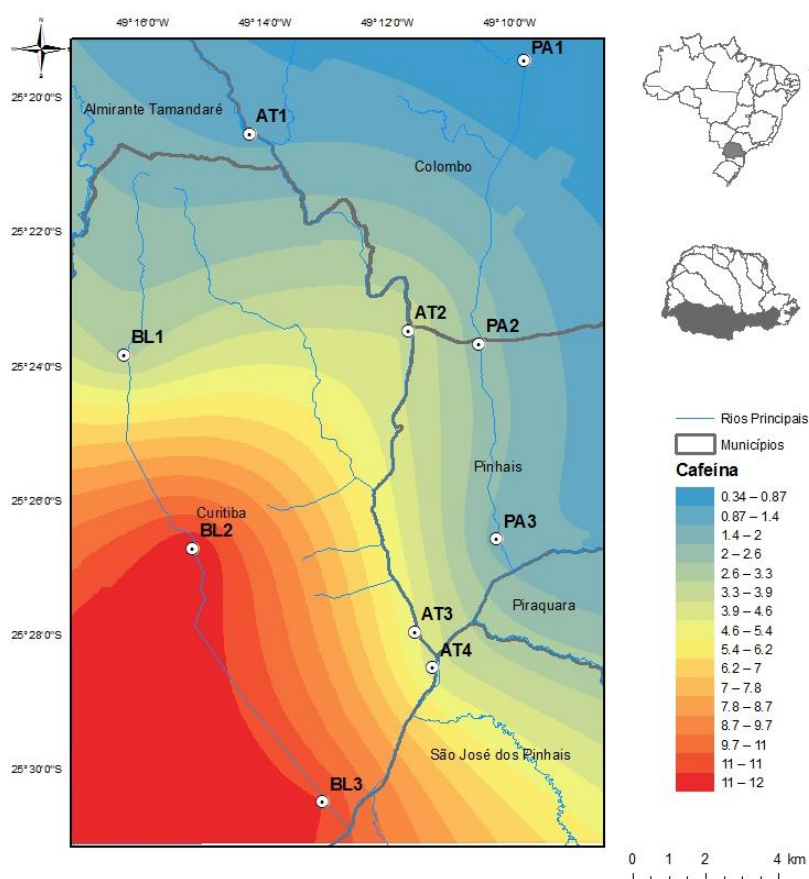


FIGURA 32. MAPA DA ESTIMATIVA DA DISTRIBUIÇÃO DA MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE CAFÉINA NA BACIA DO ALTO IGUAÇU, UTILIZANDO A KRIGAGEM ORDINÁRIA E O MODELO ESFÉRICO. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

Para avaliar o grau de contaminação dos rios do Alto Iguaçu foi realizada comparação a outros rios de diferentes regiões (Tabela 29). As concentrações de cafeína quando comparadas a estudos prévios na Bacia do Alto Iguaçu, ou em estudos localizados em outros lugares do Brasil, apresentam valores compatíveis. Porém, ao comparar com as concentrações em outros locais do mundo, os valores do presente estudo foram muito superiores. Isso se deve, provavelmente, melhores condições de saneamento nos países desenvolvidos.

TABELA 29. CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA EM ÁGUA SUPERFICIAL EM DIVERSOS PAÍSES

Local	País	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
Bacia do Alto Iguaçu, Curitiba	Brasil	0,07-23,08	Presente estudo
Bacia do Alto Iguaçu, Curitiba	Brasil	0,07-59,81	(IDE, 2014)
Bacia do rio Atibaia, São Carlos	Brasil	0,17-127,09	(MONTAGNER; JARDIM, 2011)
West Coast, Vancouver	Canadá	0,02-1,59	(VERENITCH; LOWE; MAZUMDER, 2006)
Bacia Hérault, Marseilles	França	0,01-0,10	(TOGOLA; BUDZINSKI, 2008)
Rio Ebro	Espanha	0,41	(GORGA; PETROVIC; BARCELO, 2013)
Bacia do rio Ochlocknee, Georgia	EUA	0,19	(PEELER; OPSAHL; CHANTON, 2006)
Reservatório de água e tributários	Singapura	0,03 – 2,98	(YOU <i>et al.</i> , 2015)

A Figura 33 apresenta as concentrações de oxigênio dissolvido nas amostras coletadas nas cinco campanhas amostrais. Segundo a Portaria SUREHMA 20/92, que enquadra os cursos d'água da bacia do rio Iguaçu, a bacia rio Palmital, Atuba e Belém no ponto BL1 são classificadas como classe 2. No entanto, segundo os valores determinados pelo CONAMA 357, esses rios encontram-se fora de classe na maioria das amostragens (Figura 33). Apenas o ponto PA1, esteve de acordo com a legislação, com concentração de OD acima de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ em todas as coletas. Já para rios da classe 3, como os rios Belém nos pontos 2 e 3, a concentração mínima de OD é de 4 mg L^{-1} . Neste caso apenas na coleta 4 no BL3 esteve de acordo com o estabelecido pela legislação, nas demais coletas, tanto o ponto BL3 quando o BL2 estiveram abaixo das concentrações estabelecida pela norma.

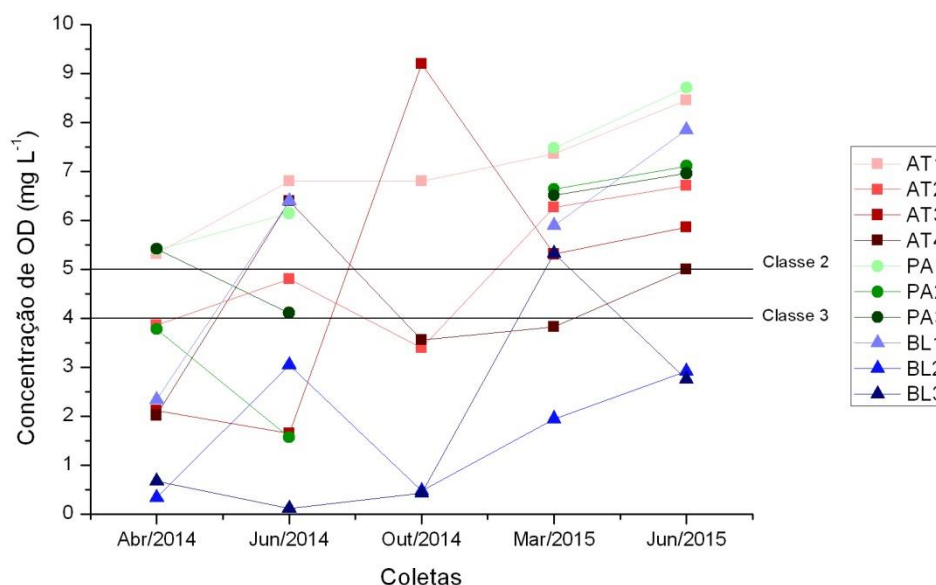


FIGURA 33. CONCENTRAÇÃO DE OD (mg L^{-1}) NOS PONTOS AMOSTRADOS NA CINCO COLETAS REALIZADAS. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

Os baixos valores de OD, provavelmente, foram consequência da entrada de matéria orgânica em ambientes aquáticos, provenientes, principalmente, de efluentes domésticos, confirmado pelas concentrações dos contaminantes emergentes. Para degradar essa matéria orgânica, os microrganismos do meio consomem o oxigênio dissolvido, assim reduzindo suas concentrações.

Na Figura 34, é possível observar a distribuição espacial das médias anuais da concentração de oxigênio dissolvido na área de estudo. Os pontos BL2 e BL3 apresentaram baixas concentrações de OD, que induz que a região próxima à foz do rio apresentou mais degradação (com médias abaixo de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$). Os pontos AT1 e PA1 apresentam mais preservados, mas também apresentam influência antrópica, com médias das concentrações superiores a 5 mg L^{-1} .

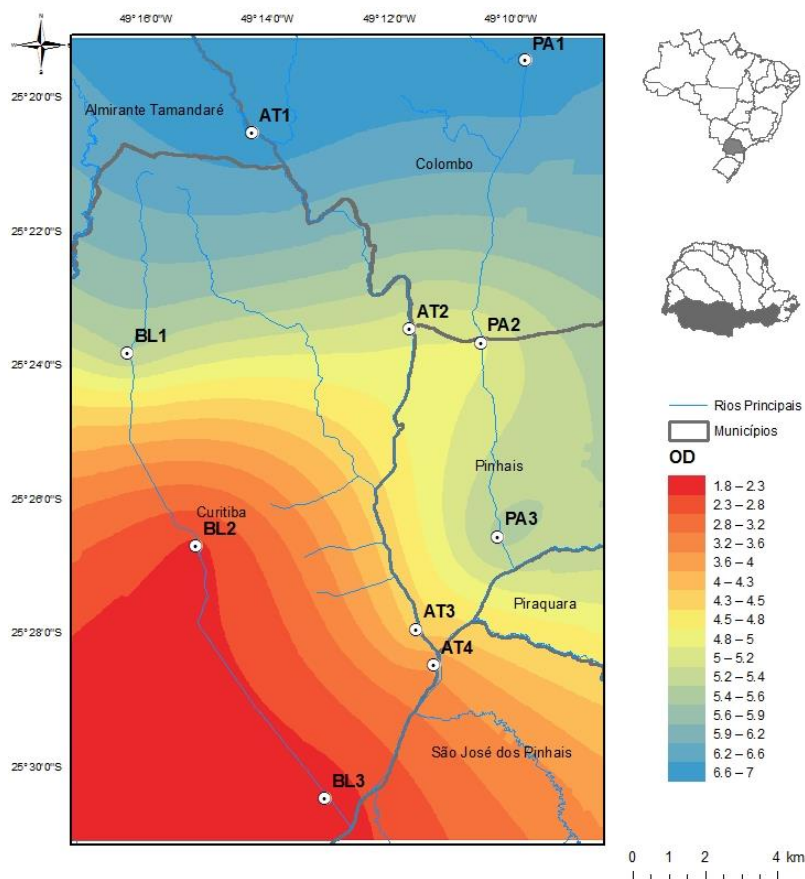


FIGURA 34. MAPA DA ESTIMATIVA DA DISTRIBUIÇÃO DA MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NA BACIA DO ALTO IGUAÇU, UTILIZANDO A KRIGAGEM ORDINÁRIA E O MODELO ESFÉRICO. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

As concentrações de nitrogênio amoniacal (Figura 35) foi um importante parâmetro utilizado para classificação de águas naturais, uma vez que esse composto é formado pela hidrólise da ureia na água, os quais podem estar relacionados à descarga de efluente doméstico sem tratamento nos ambientes aquáticos. 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 e de 13,3 mg L⁻¹ para rios classes 3 (BRASIL, 2005).

As maiores concentrações de nitrogênio amoniacal foram detectadas no ponto a jusante da ETE, AT4, chegando a concentrações de 46,54 mg L⁻¹. Concentrações no ponto a montante da ETE (AT3) não ultrapassam 15,48 mg L⁻¹. Esse aumento da concentração de nitrogênio amoniacal a jusante da ETE era esperada, pois a ETE utiliza-se de tratamento anaeróbio realizados por Reatores Anaeróbio de Leito Fluidizado (RALF), seguido de flutuadores por ar dissolvido, o qual

aumenta a concentração de amônia no reator, e a mesma não apresenta tratamento terciário para remoção de nitrogênio amoniacal. O rio Belém, principalmente nos pontos BL2 e BL3, também foi um ambiente com altas concentrações de nitrogênio amoniacal. Neste caso, a entrada de efluente bruto, pode indicar as altas concentrações.

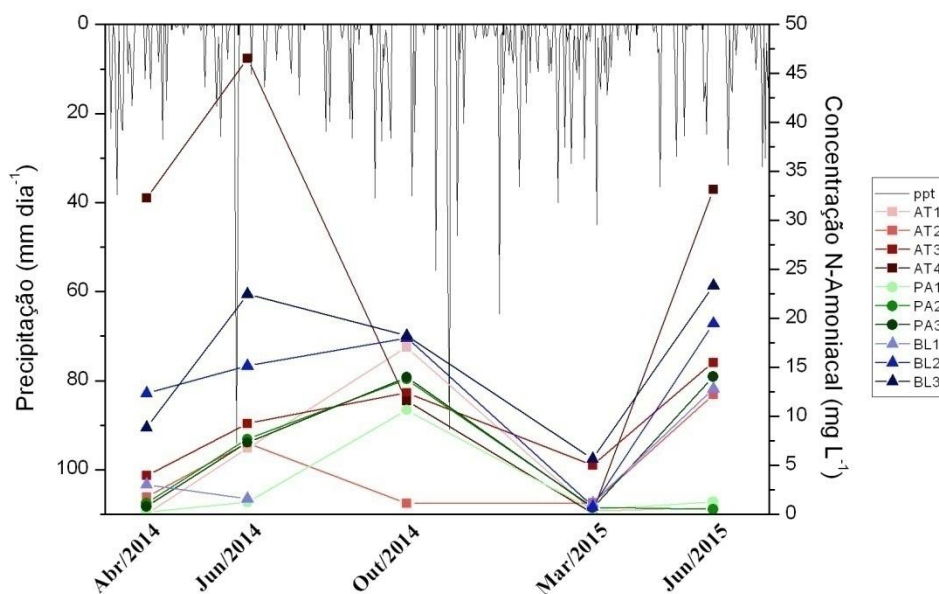


FIGURA 35. CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL (mg L^{-1}) NOS PONTOS AMOSTRADOS NA CINCO COLETAS REALIZADAS. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

A DQO, parâmetro utilizado como indicador da quantidade da matéria orgânica presente em águas, apresenta o mesmo comportamento que o nitrogênio amoniacal. Os valores de DQO nos pontos AT4, BL2 e BL3 foram muito superiores aos demais analisados (Figura 36). O aumento da concentração de DQO em um ambiente natural deve-se principalmente a despejos de efluentes. Como discutidos, tantos os resultados obtidos para os contaminantes emergentes, quantos as concentrações de nutrientes indicam que os ambientes mais degradados foram os que recebem cargas de efluentes *in natura* (principalmente rio Belém) ou onde a ETE não foi eficiente na remoção dos compostos em questão (ponto AT4).

As Figuras 37 a 40 correlacionam alguns contaminantes emergentes com parâmetros de qualidade da água em distintas campanhas amostrais, a fim de indicar que as concentrações se comportam semelhantemente, indicando assim que as origens de ambos foram ocasionadas pela mesma fonte.

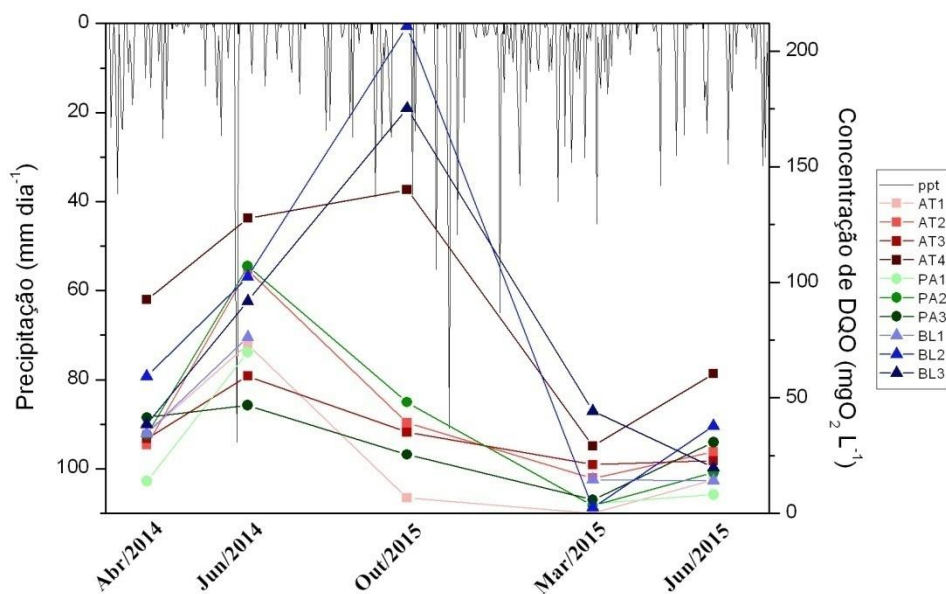


FIGURA 36. CONCENTRAÇÃO DE DQO (mg L^{-1}) NOS PONTOS AMOSTRADOS NA CINCO COLETAS REALIZADAS. AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

A Figura 37 apresenta a variação da concentração de Paracetamol e Nitrogênio amoniacal durante a Coleta 1. Observou-se que ambos apresentaram o mesmo perfil de contaminação. Sendo inferiores nos pontos amostrais localizado nas nascentes dos rios (AT1, PA1 e BL1) e maiores nos pontos de alta urbanização, como no caso do ponto BL2 e BL3. Nota-se que a concentração de Nitrogênio amoniacal é superior aos outros pontos no AT4, isso é principalmente causado pelo a ETE que gera N-amoniacal e contribui para contaminação neste ponto.

Na Figura 38 pode-se ser observada a variação das concentrações de ortofosfato e Ibuprofeno durante a coleta 2. E a Figura 39, a variação das concentrações de DQO e Diclofenaco durante a coleta 3. O ortofosfato e a DQO foram parâmetros de qualidade da água que indicaram contaminação recente, principalmente, por efluentes domésticos. Ambos se correlacionam aos anti-inflamatórios Ibuprofeno e Diclofenaco como demonstrando pelas Figuras 38 e 39. Isso corrobora com o fato dos contaminantes emergentes estarem sendo dispostos ao meio da mesma maneira que os contaminantes indicativos de poluição antrópica.

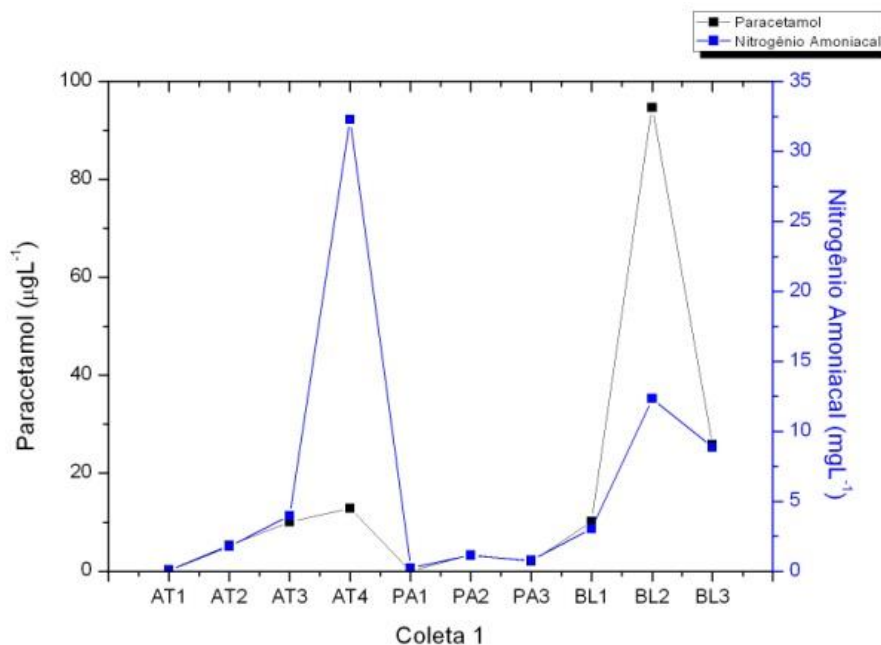


FIGURA 37. VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE N-NH₃ E PARACETAMOS NOS RIOS ATUBA, PALMITAL E BELÉM EM ABR/2014 (C1). AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

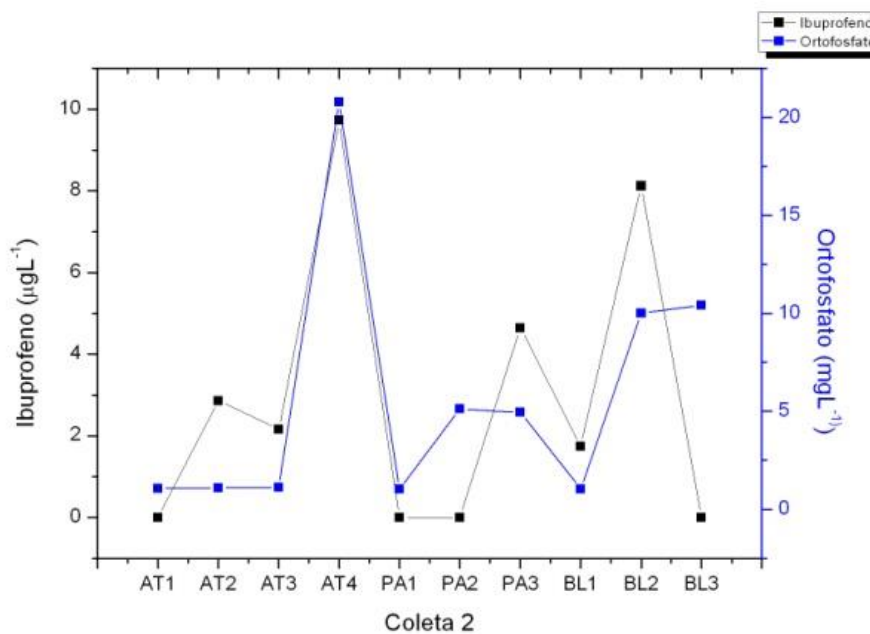


FIGURA 38. VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ORTOFOSFATO E IBUPROFENO NOS RIOS ATUBA, PALMITAL E BELÉM EM JUN/2014 (C2). AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

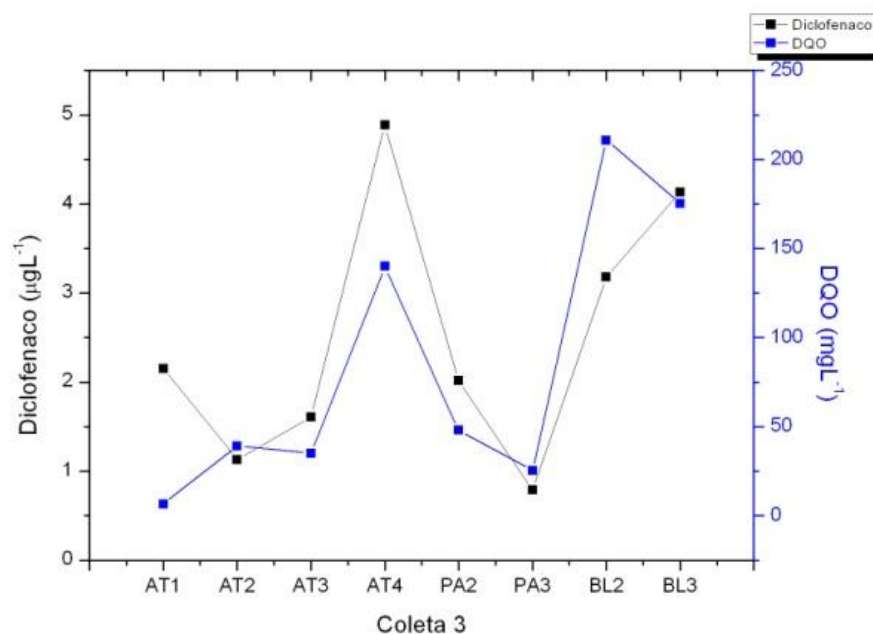


FIGURA 39. VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE DQO E DICLOFENACO NOS RIOS ATUBA, PALMITAL E BELÉM EM MAR/2015 (C3)AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

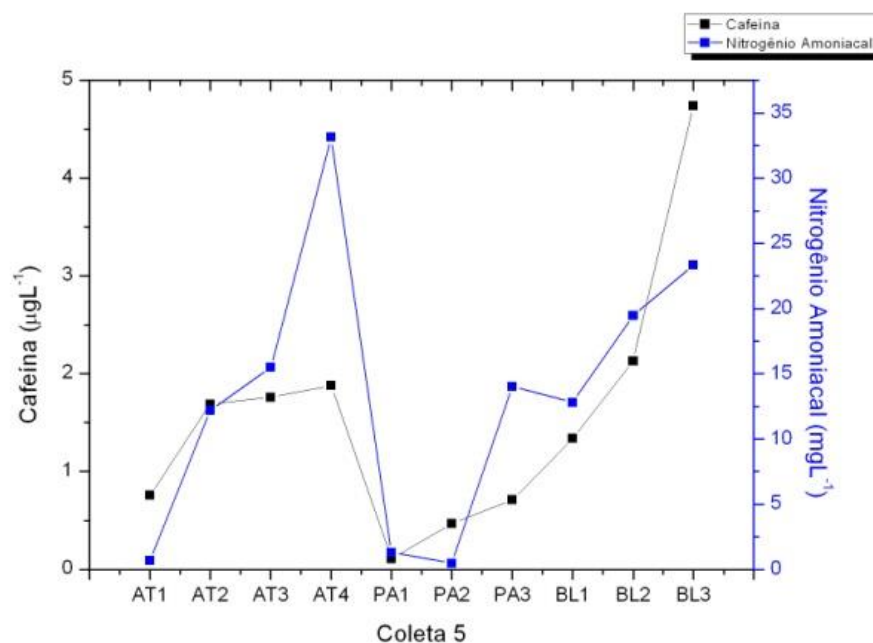


FIGURA 40. VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE N-NH₃ E CAFEÍNA NOS RIOS ATUBA, PALMITAL E BELÉM EM JUN/2015 (C5). AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

Na Figura 40 é apresentada as variações das concentrações de nitrogênio amoniacal e Cafeína durante a última coleta (C5). Como era o esperado, a cafeína também se correlacionou aos nutrientes, assim como a relação do ortofosfato, DQO e nitrogênio amoniacal com os anti-inflamatórios (Diclofenaco, Ibuprofeno e Paracetamol). Nota-se neste caso, que o ponto AT4 a cafeína e Nitrogênio amoniacal não se comportam igualmente. Como discutido anteriormente, as concentrações encontradas neste ponto de cafeína são semelhantes ao ponto a jusante da ETE, o qual indica que a ETE não contribui para a contaminação desse composto no rio Atuba, diferente do nitrogênio amoniacal.

5.7 DETERMINAÇÕES DE PRODUTOS DE CUIDADOS PESSOAIS (FILTROS UV) EM MATRIZ SEDIMENTO

As concentrações dos filtros de UV nas amostras de sedimento analisadas estão resumidas na Tabela 30 e Figura 41. As concentrações determinadas no rio Palmital variaram entre 6,78 e 243,6 ng g⁻¹; no Rio Belém entre 9,36 e 313,8 ng g⁻¹ e no Rio Atuba, entre 5,78 e 322,2 ng g⁻¹. ODPABA, MeBzt e TBHPBT não foram detectados.

TABELA 30. OCORRÊNCIA E CONCENTRAÇÃO DOS FILTROS UV EM SEDIMENTO

Composto	Frequência	Concentração (ngg ⁻¹)
BP3	71%	6,9 - 50,94
BP1	12%	31,56-61,8
EHMC	53%	22,02-166,8
4-MBC	65%	38,46-49,38
OC	94%	25,98-322,2
EtPABA	29%	4,78-151,8
BZT	41%	36,6-243,6

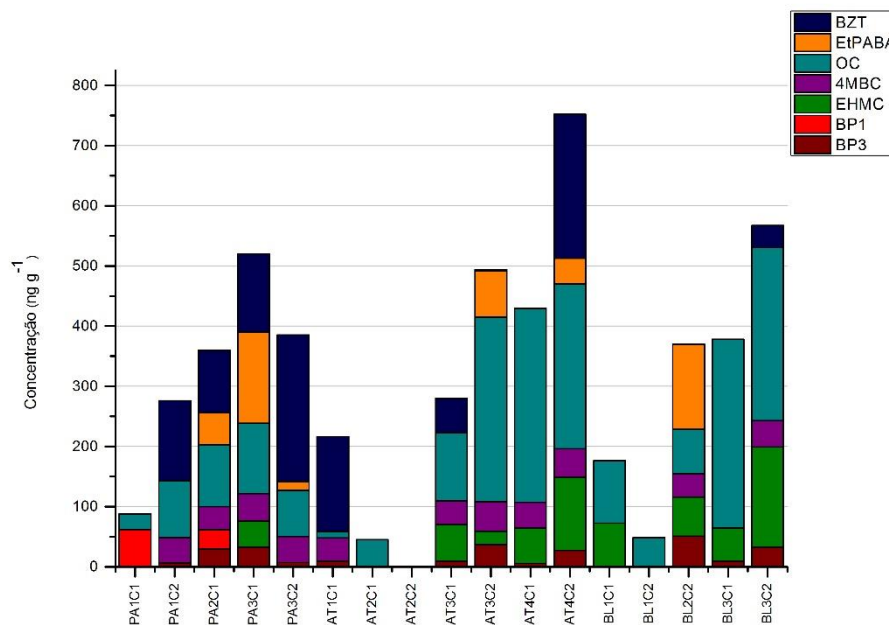


FIGURA 41. CONCENTRAÇÃO (ng g^{-1}) DE FILTROS UV NOS RIOS PALMITAL, ATUBA E BELÉM EM DUAS CAMPANHAS AMOSTRAIS (ABR/2014 - C1 E JUN/2014- C2). AT: RIO ATUBA; PA: RIO PALMITAL; BL: RIO BELÉM

O BZT e o OC tiveram as concentrações mais elevadas (Figura 41). BZT apresentou valor máximo de $243,6 \text{ ng g}^{-1}$. De acordo com o seu log Kow não é esperado que este contaminante se adsorva em sedimentos. No entanto, o seu elevado valor pKa de 8,37 indica que está presente, sob a forma protonada, na maioria dos ecossistemas aquosos, e sua forma protonada é esperada que ligue-se fortemente a sedimentos. O coeficiente de partição do carbono orgânico do solo-água (K_{oc}), derivada de Kow, é de 145, indicando que BZT tem uma mobilidade significativa em solos. Como consequência, o BZT pode chegar a água subterrâneas abaixo dos sedimentos dos rios.

O composto OC foi o que apresentou a concentração mais alta, chegando a $322,2 \text{ ng g}^{-1}$ (no ponto AT4) e $313,8 \text{ ng g}^{-1}$ (no ponto BL3), observado em 94% das amostras analisadas e onipresente nos rios Palmital e Belém. OC é o composto mais hidrofóbico, por conseguinte, espera-se ser adsorvido pelos os sedimentos. Para este composto, o valor de K_{oc} é de $3,3 \cdot 10^5$, indicando ainda mais um potencial de mobilidade nos sedimentos do que o BZT. Entre os filtros UV, o OC foi o composto

de maior preocupação devido a sua alta hidrofobicidade, estabilidade e resistência à degradação luz solar, podendo produzir radicais livres prejudiciais (principalmente quando reage com oxigênio) quando liberam a energia absorvida. A ocorrência generalizada deste composto, bem como as elevadas concentrações encontradas em lodos de ETEs parece estar associada com o seu uso extensivo, especialmente, em produtos de cuidados pessoais. Protegem de ambas as regiões UV-A e UV-B, e aumentam capacidade de absorção de luz UV de outros filtros UV orgânicos, como o EHMC e BP3. Uma vez que a manutenção da capacidade de absorção é importante para reduzir o risco de desenvolvimento de melanoma, as formulações que contêm OC, obtiveram um desempenho superior em comparação com outras formulações que não contêm OC, e, assim, utilizada preferencialmente.

O EHMC foi detectado na frequência de 53%, e as concentrações variaram de 20,02 para 166,80 ng g⁻¹ de sedimento seco (ponto BL3). O seu potencial acumulativo no sedimento está associado à sua alta hidrofobicidade. O EHMC é um composto de atual significância, pois foi incluído na “lista de observação” da União Europeia como uma das 10 substâncias que devem ser monitoradas, em nível da União Europeia, com a finalidade de apoiar políticas de priorização futura (COMISSÃO EUROPEIA, 2015) com base em seu potencial toxicológico. Para fins de comparabilidade, todas as substâncias devem ser monitoradas em amostras de água. Entretanto, e de acordo com esta decisão da UE, seria conveniente monitorar o EHMC também em material particulado em suspensão ou sedimento, devido à sua tendência de partição nessas matrizes.

O BP3 e seu metabolito BP1 estiveram presentes em 71% e 12% das amostras, respectivamente, com concentrações inferiores a 53,22 ng g⁻¹ de sedimento seco. Sua hidrofobicidade moderada e a utilização extensiva de BP3 em produtos de higiene pessoal e materiais industriais justificam a sua presença nos sedimentos. O BP3 também é um composto de preocupação atual, pois recentemente verificou-se ser um disruptor endócrino esquelético, o que representa um perigo para a conservação de recifes de coral (DOWNS *et al.*, 2015). As concentrações mais elevadas foram encontradas no ponto de monitoramento AT4, situada a jusante da ETE, indicando que o tratamento não é adequado para a remoção de alguns filtros UV. Estudos atestam que algumas técnicas não são eficientes para a remoção de todos os filtros UV (LIU *et al.*, 2012; MOLINS-

DELGADO; SILVIA DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2014; TSUI *et al.*, 2014). O segundo local com mais contaminação foi o ponto BL3, o qual é um rio urbanizado, com várias entradas irregular de efluentes domésticos sem tratamento. Em geral, os pontos de monitoramento localizados nas áreas mais urbanizadas foram mais afetados do que as nascentes dos rios.

Poucos estudos têm relatado a ocorrência de filtros UV em amostras de sedimentos. Estudos realizados na Espanha detectaram EHMC no rio Gualdaquivir presente em 80% das amostras, sendo o OC o composto mais frequentemente encontrado nesse estudo (GAGO-FERRERO; DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2015). No Japão, o OC tem estado presente em 62% das amostras analisadas e a maior concentração encontrada foi de 635 ng g⁻¹ em sedimento seco (KAMEDA; KIMURA; MIYAZAKI, 2011). Benzotriazole – tipo de estabilizadores UV, têm sido previamente relatados em sedimentos do rio Songhua, na China, e Saginaw e Detroit Rivers, estudo, foi encontrado BZT em concentrações abaixo de 33,4 ng g⁻¹ de sedimento seco a uma frequência de 58,3% (ZHANG *et al.*, 2011). Concentrações relatadas em sedimentos provenientes da América do Sul foram abaixo àquelas encontradas nos sedimentos da bacia hidrográfica do Alto Iguaçu. Na Colômbia, o EHMC foi detectado com uma frequência de 38% e foi o composto em maior concentração das amostras analisadas. BP3 foi o composto mais ubíquo em concentrações que variaram de <LOQ a 5,38 ng g⁻¹ de sedimento seco. O OC não estava presente em nenhuma amostra do Chile e da Colômbia, diferente deste atual estudo, onde o OC esteve presente em 72,2% das amostras de sedimentos (BARÓN *et al.*, 2013).

5.8 ANÁLISE DE RISCO

A Análise de risco foi realizada em teste aguda e crônica para os compostos presentes em uma frequência de detecção superior a 25%. Para os compostos analisados em sedimento, a análise de risco não foi possível de ser realizada, uma vez que os testes de toxicidade dos compostos em estudo são realizados em água e a escassez de dados de toxicidade em sedimento não permitiu a análise dos mesmos.

5.8.1 Análise de Risco à exposição aguda

A fim de estimar o risco ambiental pelos contaminantes emergentes nos ecossistemas aquáticos, quatro níveis tróficos representativos no meio aquático foram utilizados: bactérias, algas, invertebrados e peixes. A partir da literatura, dados de CE50 foram coletados (resultados nas Tabelas nos anexos 5 e 6) e os valores de toxicidade mais sensíveis aos organismos foram escolhidos e estão resumidos na Tabela 31.

Na avaliação de risco, valores de quociente de risco (QR) superiores a 1 indicam concentrações ambientais relevantes com alto risco para organismos, enquanto que valores compreendidos entre 1 e 0,1 indicam risco médio ou moderado. Já valores inferiores a 0,1 sugerem baixo risco do composto sob o nível trófico avaliado (HERNANDO *et al.*, 2006).

TABELA 31. TESTE DE TOXIDADE AGUDA PARA OS COMPOSTOS SELECIONADOS EM ORGANISMOS AQUÁTICOS

Analito	Grupo		CE50 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CPSE	Referência
	Taxonômico	Espécie			
Paraceta- mol	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	549700	549,7	Kim <i>et al.</i> , 2007
	Alga	<i>Green algal</i>	40000	40	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	9200	9,2	Stuer-Lauridsen <i>et al.</i> 2000
	Peixe	<i>D. rerio</i>	40000	40	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
Ibuprofeno	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	12100	12,1	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Alga	<i>L. minor</i>	2200	2,2	Cleuvers 2003
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	9020	9,02	Ginebreda <i>et al.</i> , 2010
	Peixe		4000	4	Ginebreda <i>et al.</i> , 2010
Diclifenaco	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	11454	11,454	Ferrari <i>et al.</i> , 2003
	Alga	<i>C. meneghiniana</i>	19,2	0,0192	Ferrari <i>et al.</i> , 2004
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	22430	22,43	Ferrari <i>et al.</i> , 2003
	Peixe	<i>D. rerio</i>	7800	7,8	van den Brandhof
AS	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	43100	43,1	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Alga	<i>Green algal</i>	48000	48	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	59000	59	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Peixe	<i>D. rerio</i>	1290	1,29	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
AAS	Alga	<i>D. subspicatus</i>	106700	106,7	Cleuvers 2003
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	88100	88,1	Cleuvers 2003

Continuação TABELA 31. TESTE DE TOXIDADE AGUDA PARA OS COMPOSTOS SELECIONADOS EM ORGANISMOS AQUÁTICOS

Análito	Grupo		CE50 (µg/L-1)	CPSE	Referência
	Taxonômico	Espécie			
Naproxeno	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	21200	21,2	Farré et al., 2001
	Alga	<i>Green algal</i>	22000	22	Sandersen et al., 2003 *
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	6000	6	Sandersen et al., 2003 *
	Peixe	<i>D. rerio</i>	34000	34	Sandersen et al., 2003 *
Cetoprofeno	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	15600	15,6	Farré et al., 2001
	Alga	<i>Green algal</i>	164000	164	Sandersen et al., 2003 *
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	248000	248	Sandersen et al., 2003 *
	Peixe	<i>D. rerio</i>	32000	32	Sandersen et al., 2003 *
Gemfibrozil	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	18800	18,8	Farré et al., 2001
	Alga		4000	4	Hernando et al., 2007
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	6000	6	Sandersen et al., 2003 *
	Peixe		900	0,9	Hernando et al., 2007
Metilparabenol	Bactéria	<i>Vibrio Peixeeri</i>	5900	5,9	Terasaki et al., 2008
	Alga	<i>P. subcapitata</i>	80000	80	Yamamoto et al., 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	3400	3,4	Yamamoto et al., 2011
	Peixe	<i>O. latipes</i>	63000	63	Yamamoto et al., 2011
Etilparabenol	Bactéria	<i>Vibrio Peixeeri</i>	2500	2,5	Bazin et al., 2010
	Alga	<i>P. subcapitata</i>	52000	52	Yamamoto et al., 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	23000	23	Bazin et al., 2010
	Peixe	<i>O. latipes</i>	14000	14	Yamamoto et al., 2011
Propilparabenol	Bactéria	<i>V. Peixeeri</i>	260	0,26	Terasaki et al., 2008
	Alga	<i>P. subcapitata</i>	36000	36	Yamamoto et al., 2011
	Invertebrado	<i>Daphnia magna</i>	2000	2	Yamamoto et al., 2011
	Peixe	<i>Oryzias latipes</i>	4500	4,5	Yamamoto et al., 2011
Butilparabenol	Bactéria	<i>Vibrio Peixeeri</i>	1200	1,2	Terasaki et al., 2008
	Alga	<i>P. subcapitata</i>	4000	4	Yamamoto et al., 2011
	Invertebrado	<i>Daphnia magna</i>	3300	3,3	Yamamoto et al., 2011
	Peixe	<i>P. promelas</i>	4200	4,2	Dobbins et al., 2009
Triclosan	Alga	<i>A. flos-aquae</i>	0,97	0,0097	Orvos et al, 2002
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	338	0,338	Wang et al., 2013
	Peixe	<i>M. anguilicaudatus</i>	45	0,045	Wang et al., 2013
Cafeína	Alga	<i>Green Alga</i>	6900	6,9	Muñoz et al., 2008
	Invertebrado	<i>Daphnid</i>	46000	46	Sanderson; Thomsen 2009
	Fish	<i>B. rerio</i>	87000	87	Sanderson; Thomsen 2009

Os resultados derivados de abordagem de quociente de risco em quatro níveis tróficos em pior cenário estipulados dos produtos farmacêuticos estudados estão dispostos na Figura 42 - 44. Entre os fármacos com risco significativos

($QR > 1$), o Ibuprofeno (Figura 42) apresenta um potencial adverso para o grupo das algas (todos os pontos de amostragem) e peixes (em pontos mais impactados com BL2, BL3 e AT4). Para os grupos das bactérias e invertebrados, este contaminante apresentou níveis moderados de risco ($1 < QR < 0,1$).

O Diclofenaco (Figura 42) apresentou potencial risco para algas. Aos demais níveis tróficos, encontraram-se valores de QR a níveis moderados de risco. Já o Paracetamol (Figura 42), fármaco presente em maiores concentrações no monitoramento ambiental, apresentou risco moderado a todos os níveis tróficos.

Os resultados calculados para o AS (Figura 43), indicou que nos pontos localizados com maior conturbação urbana (como PA3, AT4, BL2 e BL3) apresentou alto risco para peixes. Em relação ao AAS (Figura 43), devido à falta de informações de toxicidade, apenas foi realizada a análise de risco para dois grupos tróficos, algas e invertebrados, o qual não ofereceu riscos relevantes.

O quociente de risco calculado para o fármaco Gemfibrato (Figura 44) apresentou efeitos adversos às classes de níveis tróficos mais elevados: sendo alto risco para peixes, médio risco à invertebrados e algas e baixo risco à bactérias. Já o Cetoprofeno e Naproxeno não apresentaram riscos ao ambiente aquático.

Mesmo realizando a avaliação de riscos dos fármacos de maneira isolada de cada composto, os anti-inflamatórios Paracetamol, Diclofenaco, Ibuprofeno e AS e o fibrato Gemfibrato, apresentaram alto risco ambiental pelo menos em um nível trófico. Entretanto, nos ambientes aquáticos os contaminantes não ocorreram de maneira isolada, e sim como um mistura de multi - componentes, ignorando assim os possíveis efeitos da mistura, podendo subestimar o impacto real dos produtos farmacêuticos ambientais (BACKHAUS; KARLSSON, 2014; GONZÁLEZ-PLEITER *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2015). Também a escassez de estudos ecotoxicológicos envolvendo misturas de contaminantes impede uma real análise dos riscos ambientais.

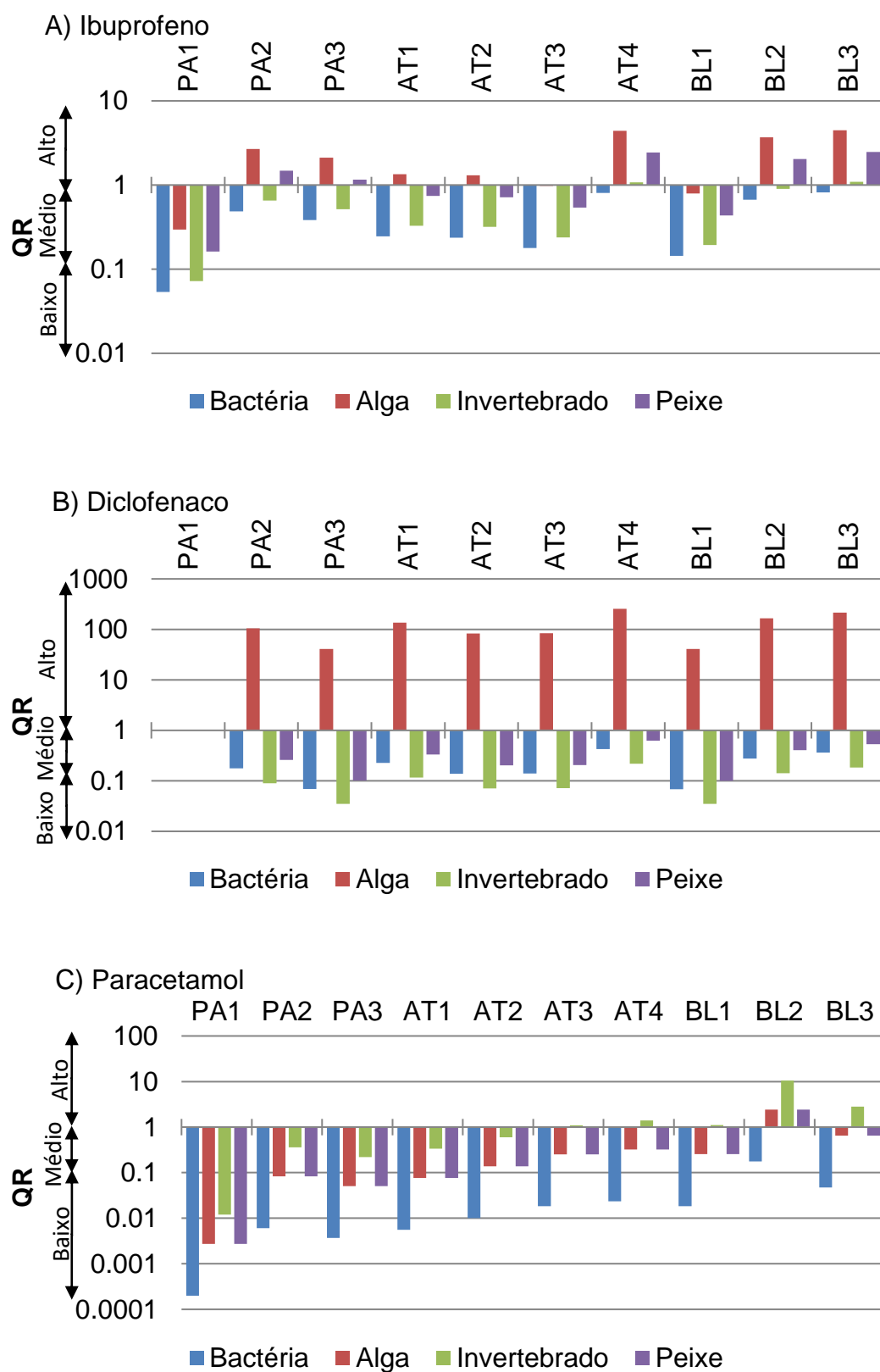


FIGURA 42. QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE AGUDA DO IBUPROFENO, DICLOFENACO E PARACETAMOL PARA DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU.

Nota: PA: Palmital, AT: Atuba e BL: Belém.

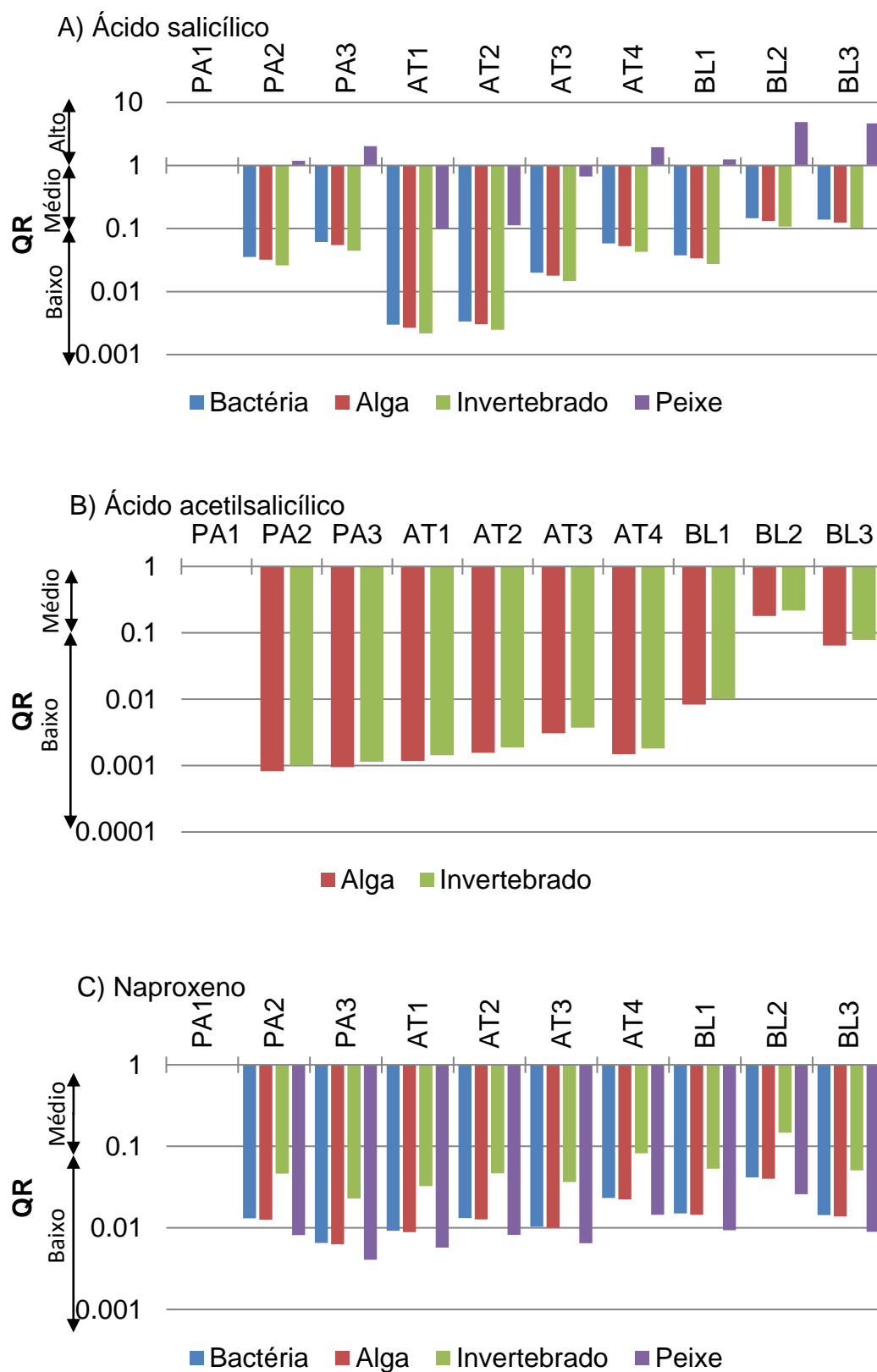


FIGURA 43. QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE AGUDA DO AS, AAS E NAPROXENO PARA DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU.

Nota: PA: Palmital, AT: Atuba e BL: Belém.

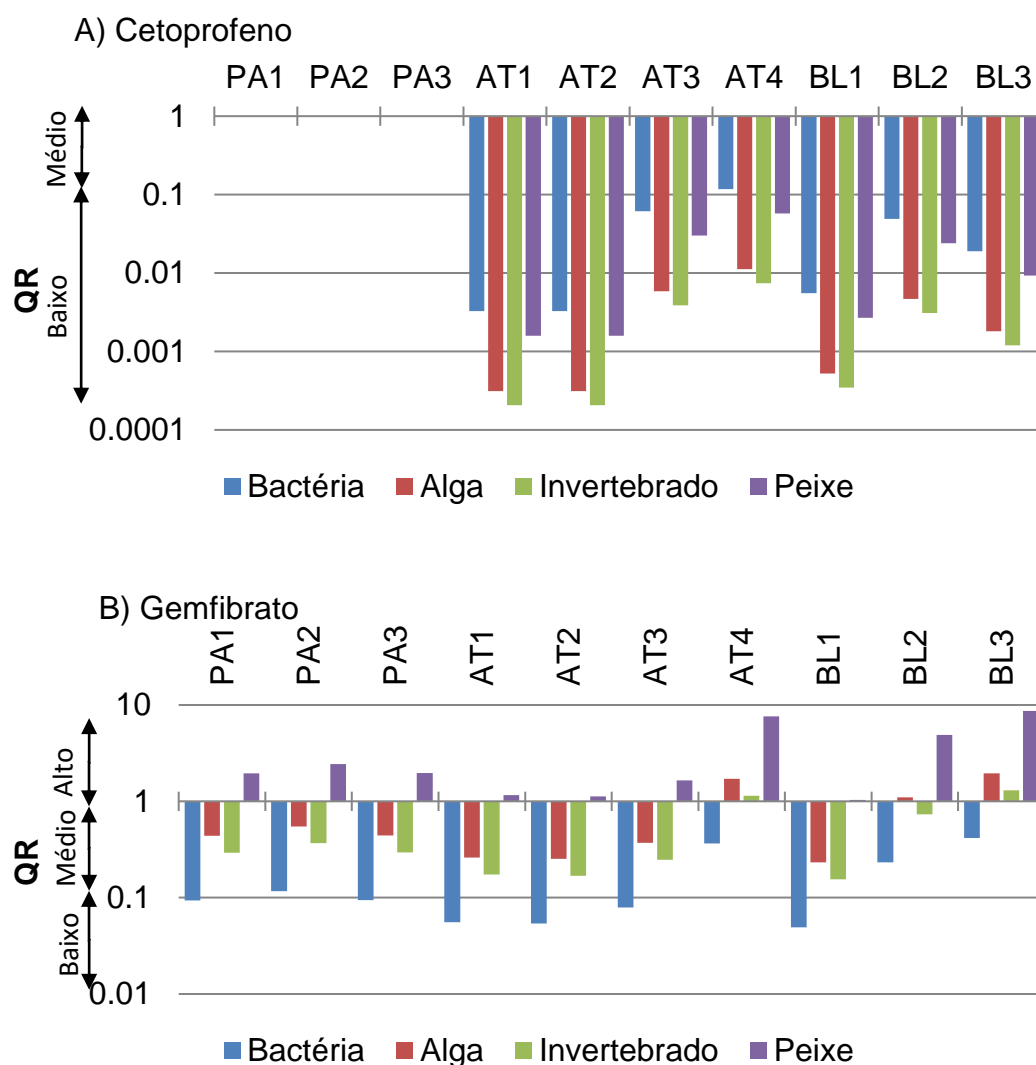


FIGURA 44 QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE AGUDA DO CETOPROFENO E GEMFIBATRO DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU.

Nota: PA: Palmital, AT: Atuba e BL: Belém.

Resultados para esses produtos farmacêuticos com elevados riscos também foram encontrados em água superficial de outras regiões. Em rios da China, o Diclofenaco apresentou QR maiores que 1, indicando alto risco (WANG *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2010). Hernando *et al.* (2006) determinaram elevado risco para o Ibuprofeno, Diclofenaco e Naproxeno em águas superficiais da Espanha. Valores de alto risco para o Ibuprofeno foram diagnosticados em ambientes na Dinamarca (STUER-LAURIDSEN *et al.*, 2000) e Noruega (GRUNG *et al.*, 2008).

Os resultados do quociente de riscos (QR) em quatro níveis tróficos para o grupo de produtos de cuidados pessoais (Parabenos e Triclosan) estão dispostos

nas Figuras 45 e 46. Para os parabenos, as bactérias (CE50: 0,26 – 5,9 mg L⁻¹) são o grupo mais sensível. Isto era esperado devido principalmente seu amplo espectro bactericida (LI *et al.*, 2016). Entretanto, com exceção do EtP, a maioria dos valores do QR para bactérias foram inferiores a 1, indicando risco moderado (MeP e BuP) ou nenhum risco (EtP) aos ecossistemas estudados. Para os outros tipos de organismos, os parabenos oferecem risco moderado aos invertebrados, porém pouco potencial adverso aos outros níveis tróficos. Assim como os fármacos, os parabenos nos ambientes aquáticos ocorrem como misturas complexas, seus efeitos sinérgicos podem levar a riscos de toxicidade que não resultam em compostos individuais, subestimando os reais riscos a biota (COMISSÃO EUROPÉIA, 2003; CLEUVERS, 2003; GROS; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2006; LI *et al.*, 2016)

O Triclosan (Figura 46) foi o composto mais crítico em termo de contribuição a riscos ambientais, nos quatros grupos taxonômicos estudados (Alga, invertebrado, peixe e anfíbio) apresentou elevado risco (QR>1). Estudos relatam que o Triclosan pode ingressar, dispersar e persistir no meio aquático em uma extensão maior que o esperado, além de sua tendência de bioacumulação e sua forma de dioxina que causam crescente preocupação sobre o potencial impacto a saúde humana e dos ecossistemas (VON DER OHE *et al.*, 2012). A realização de avaliação de risco desse composto realizada por outros pesquisadores demonstram claramente que o TCS deve ser considerado como candidato para priorização de monitoramento com base nos valores de CPSE (WANG *et al.*, 2010; VON DER OHE *et al.*, 2012).

O composto do grupo dos estimulantes, a cafeína, presente em 100% das amostras realizadas, está apresentada na Figura 46. As altas concentrações observadas nos pontos de amostragem sugerem um risco moderada ao grupo trófico das algas. Já nos pontos mais afetados por esse contaminante (BL2 e 3), as algas sofrem um risco alto pela presença desses compostos. Logo aos demais grupos tróficos, a cafeína não oferece riscos relevantes.

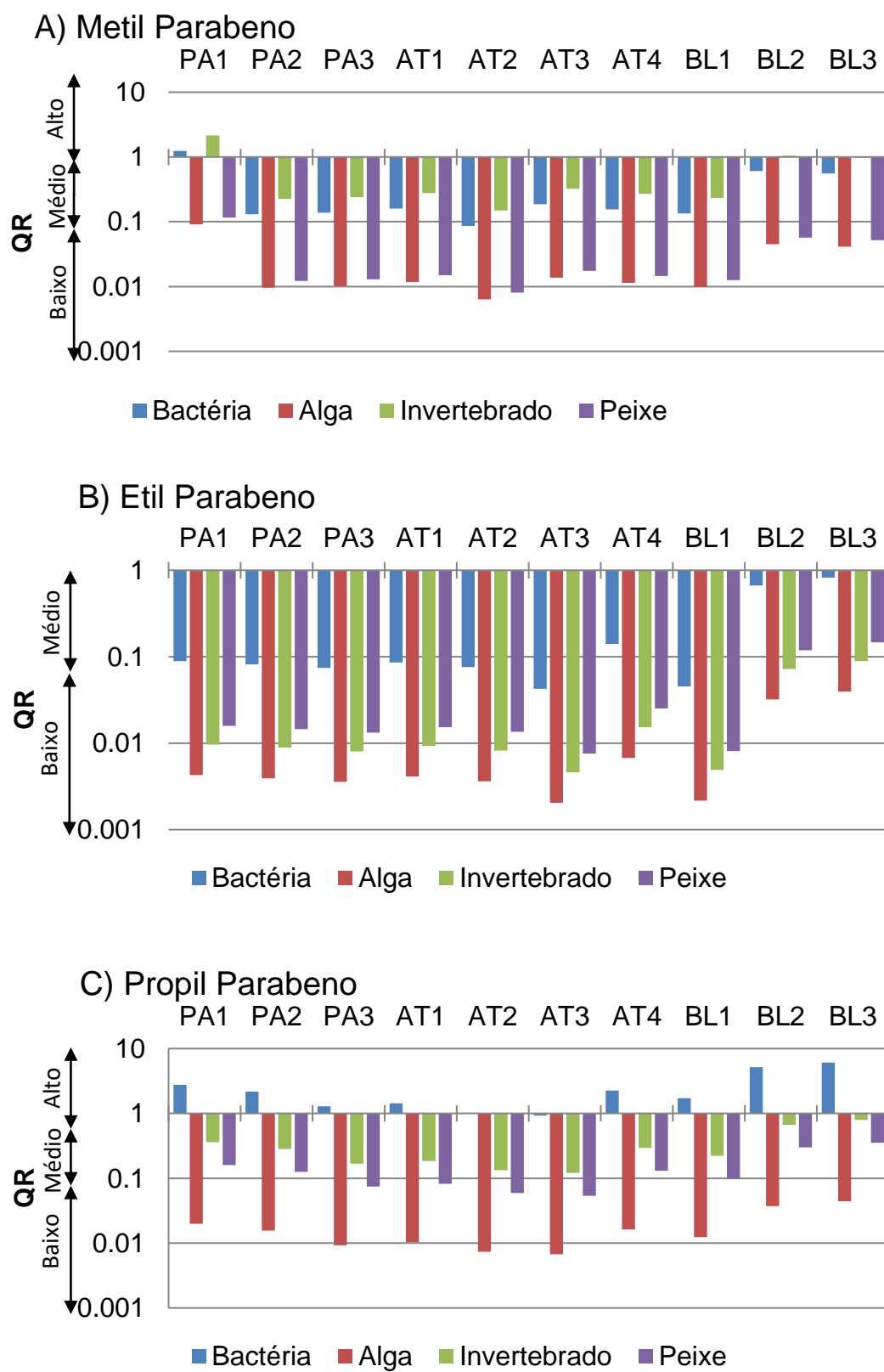


FIGURA 45. QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE AGUDA DOS PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL PARA DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU.

Nota: PA: Palmital, AT: Atuba e BL: Belém.

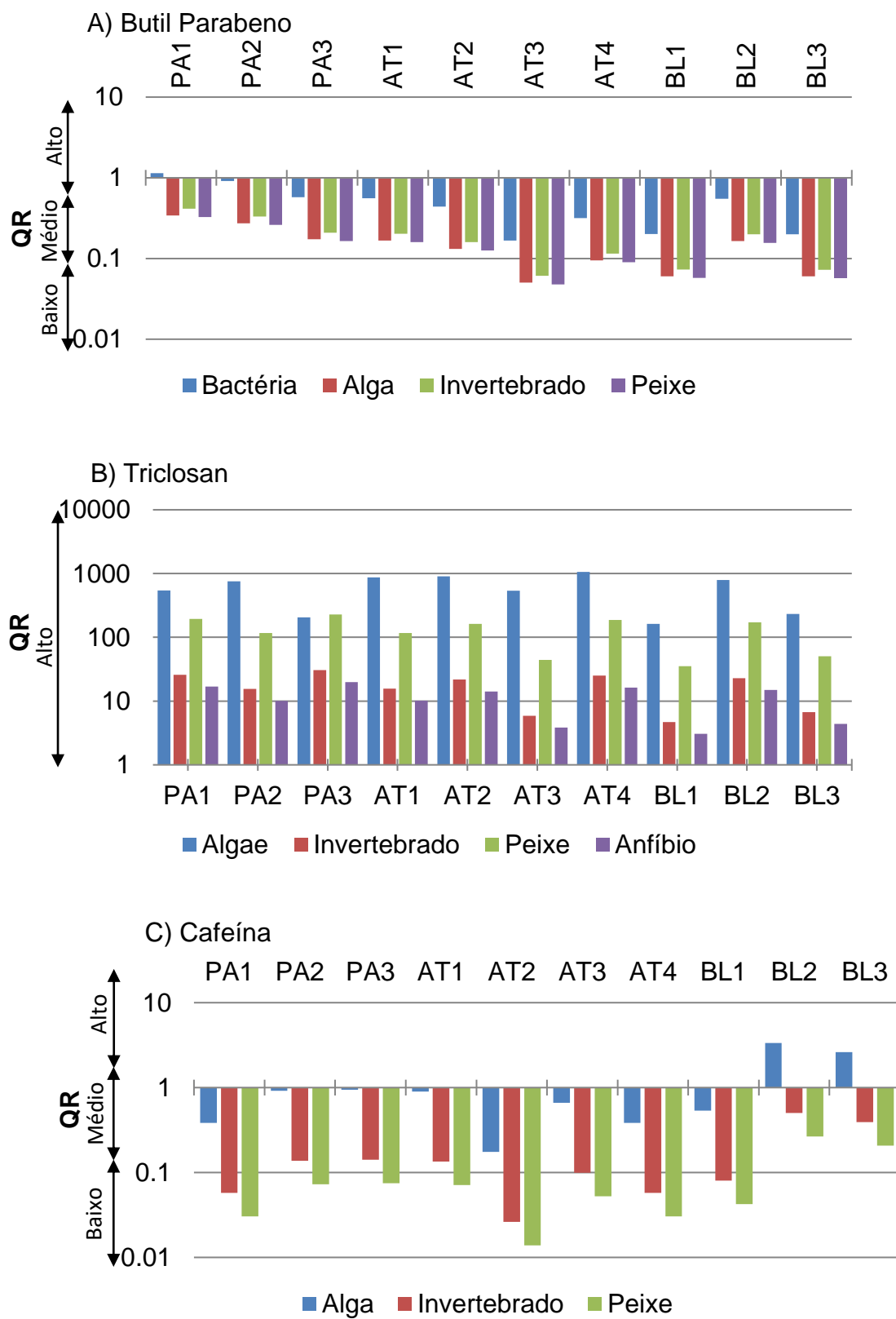


FIGURA 46. QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE AGUDA DOS PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL E CAFEÍNA PARA DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU.

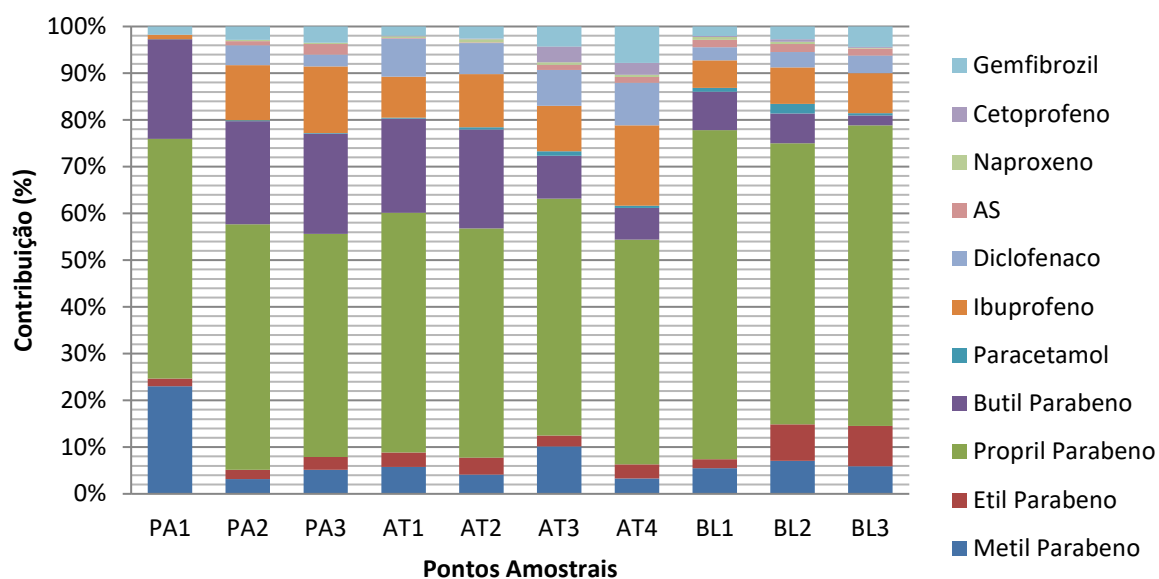
Nota: PA: Palmital, AT: Atuba e BL: Belém.

Nas Figuras 47 e 48, estão representados os percentuais de contribuição de riscos de cada compostos em determinado nível trófico. Os quocientes de risco qr_{ij} (%) para cada composto “j” em cada ponto de amostragem “i”. Como esperado, cada grupo trófico mostra sua própria sensibilidade a determinados compostos, uma vez que as respectivas toxicidades são diferentes para cada um dos grupos. Assim, para o grupo das bactérias a maior contribuição de risco é atribuído ao Propil parabeno, seguido do Butil Parabeno e Ibuprofeno.

Para os demais níveis tróficos, o Triclosan apresentou índices de QR aproximadamente 10 a 1000 vezes mais elevados do que os outros componentes detectados, apresentando maiores contribuição de risco em relação aos demais compostos. A Figuras 49 apresentam as contribuições dos outros compostos sem a contribuição do Triclosan, nota-se que os compostos com efeito significativo foram o Diclofenaco (representativo a algas), Paracetamol, Ibuprofeno (representativos a invertebrados) e Gemfibrato (referente aos peixes).

Assim, sugere-se os compostos Triclosan, Ibuprofeno, Diclofenaco, e Gemfibrato, como os poluentes de controle prioritários em monitoramento de contaminantes emergentes em águas superficiais, levando em consideração suas concentrações e riscos aos ambientes em estudo.

A)



B)

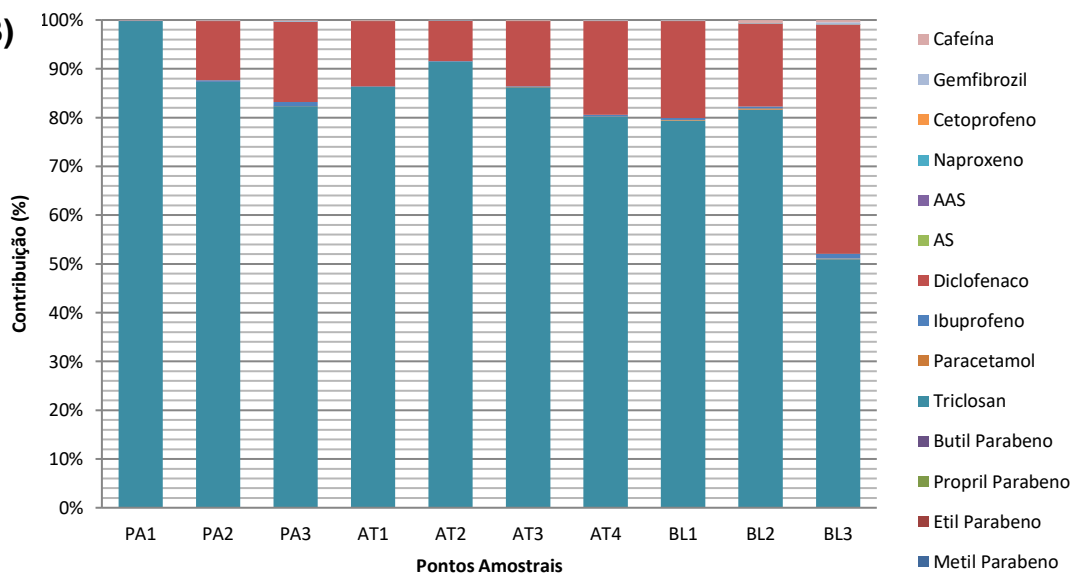
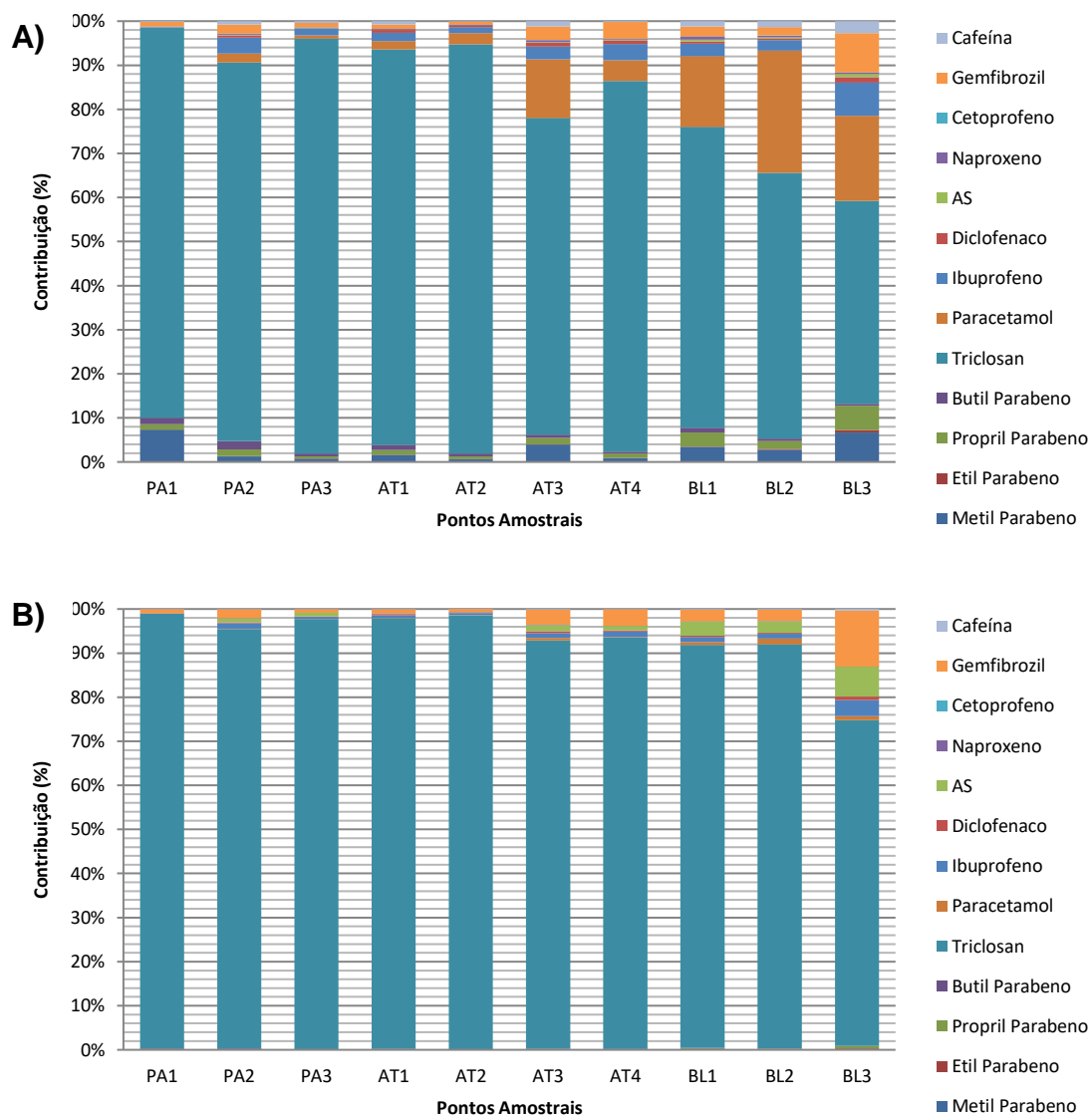
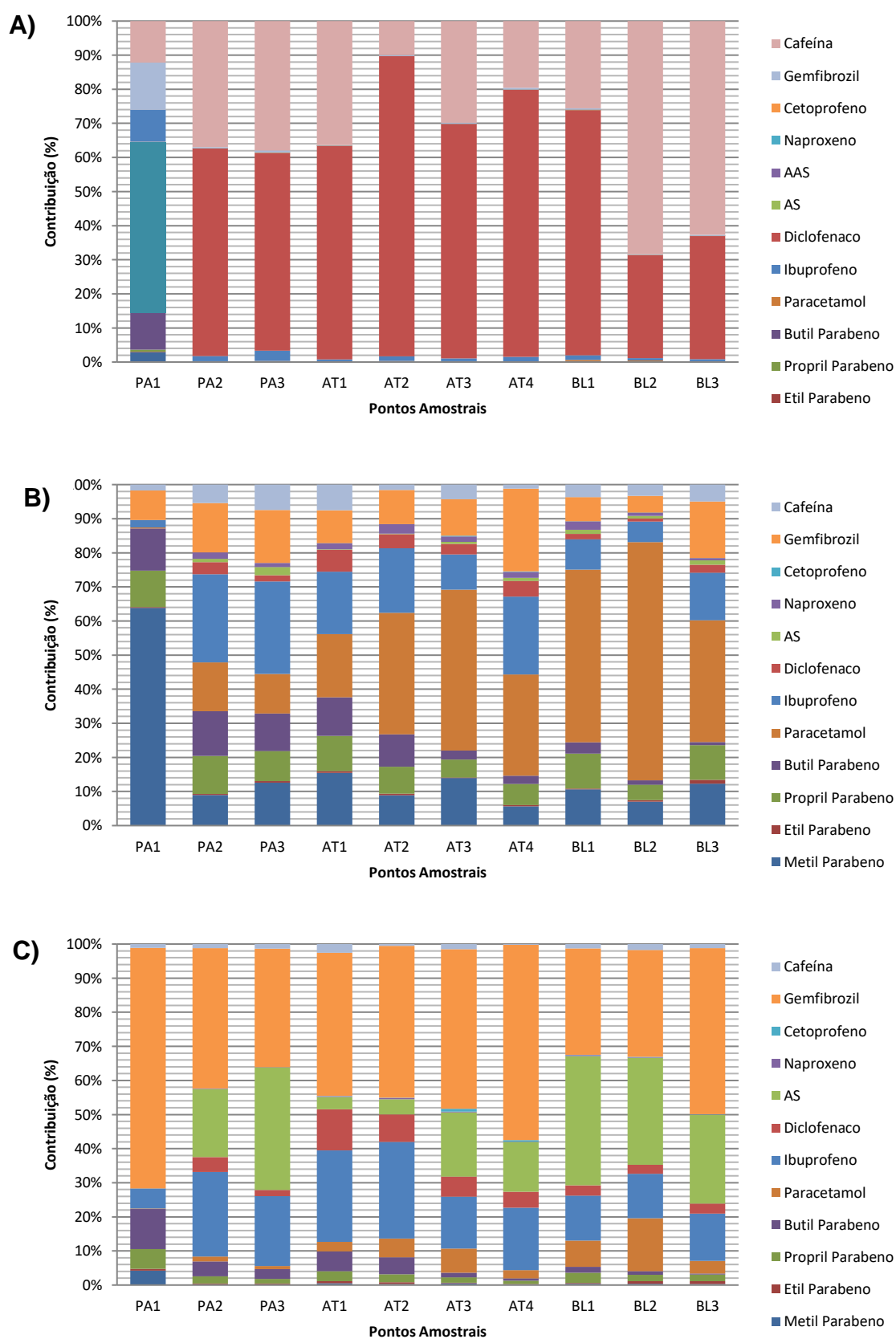


FIGURA 47. PERCENTUAL DE CONTRIBUIÇÃO DE QUOCIENTE DE RISCO DE DIFERENTES COMPOSTOS PARA (A) BACTÉRIAS E (B) ALGAS

Nota: PA: Palmital, AT: Atuba e BL: Belém.





5.8.2 Análise de Risco para exposição crônica

Para a avaliação de risco de efeitos crônicos, os valores mais sensíveis de concentração previsivelmente sem efeitos (CPEO) de cada composto, coletados a partir da literatura (resultados nas Tabelas nos anexos 7 e 8), e os cálculos de CPSE, estão dispostos na Tabela 32. As Figuras 50 e 51 apresentam os cálculos de QR de pior cenário distribuídos em dois grupos: produtos farmacêuticos e produtos de cuidados pessoais.

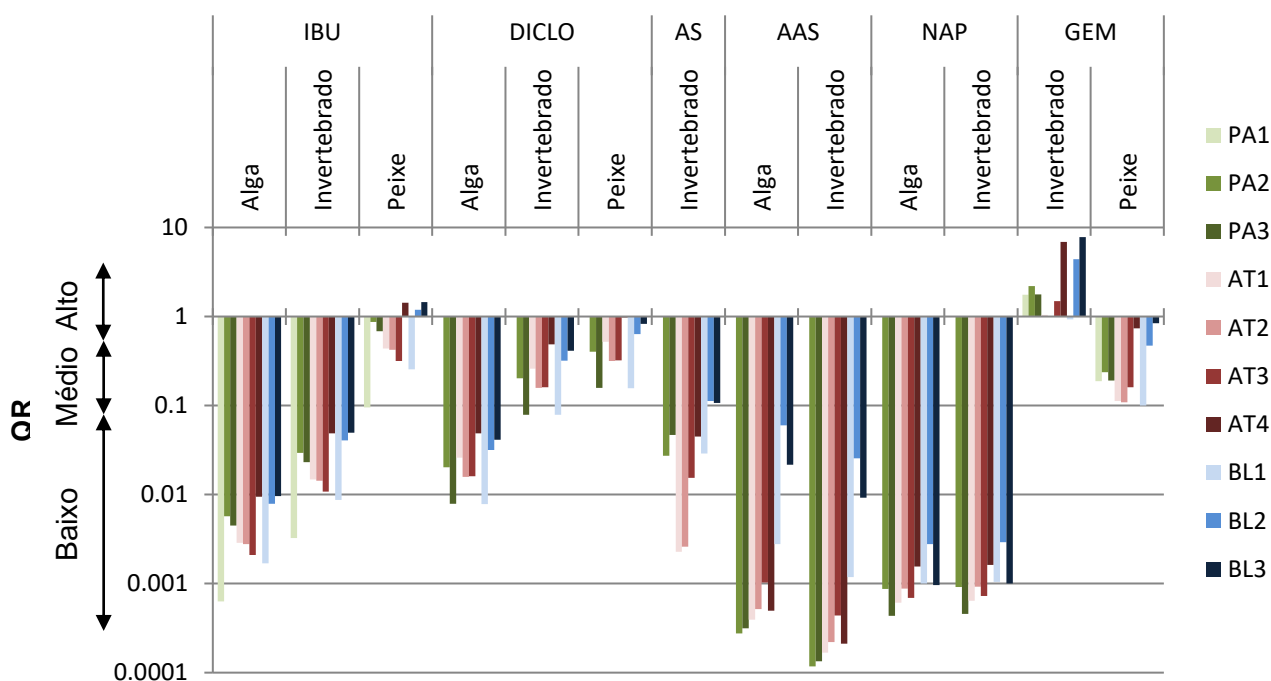


FIGURA 50. QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE CRÔNICA DOS PRODUTOS FARMACÊUTICOS PARA DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU. IBU (IBUPROFENO), DICLO (DILCOFENACO), AS (ÁCIDO SALICÍLICO), AAS (ÁCIDO ACETILSALICÍLICO), NAP (NAPROXENO), GEM (GEMFIBRATO), PA (PALMITAL), AT (ATUBA) E BL (BELÉM).

Os resultados da caracterização do risco nos ambientes estudados (Figura 50 e 51) mostraram alto risco Crônico para alguns dos compostos investigados, o que implica em um provável impacto significativo nas comunidades aquáticas. Assim, para a exposição em longo prazo, os compostos Triclosan, Butil Parabeno e Gemfibrato devem ter uma maior atenção devido ao alto risco observado. O grupo taxonômico mais afetado a exposição crônica são os peixes, onde observam-se

riscos moderados na presença do Diclofenaco, Ibuprofeno, Gemfibrato e aos Parabenos.

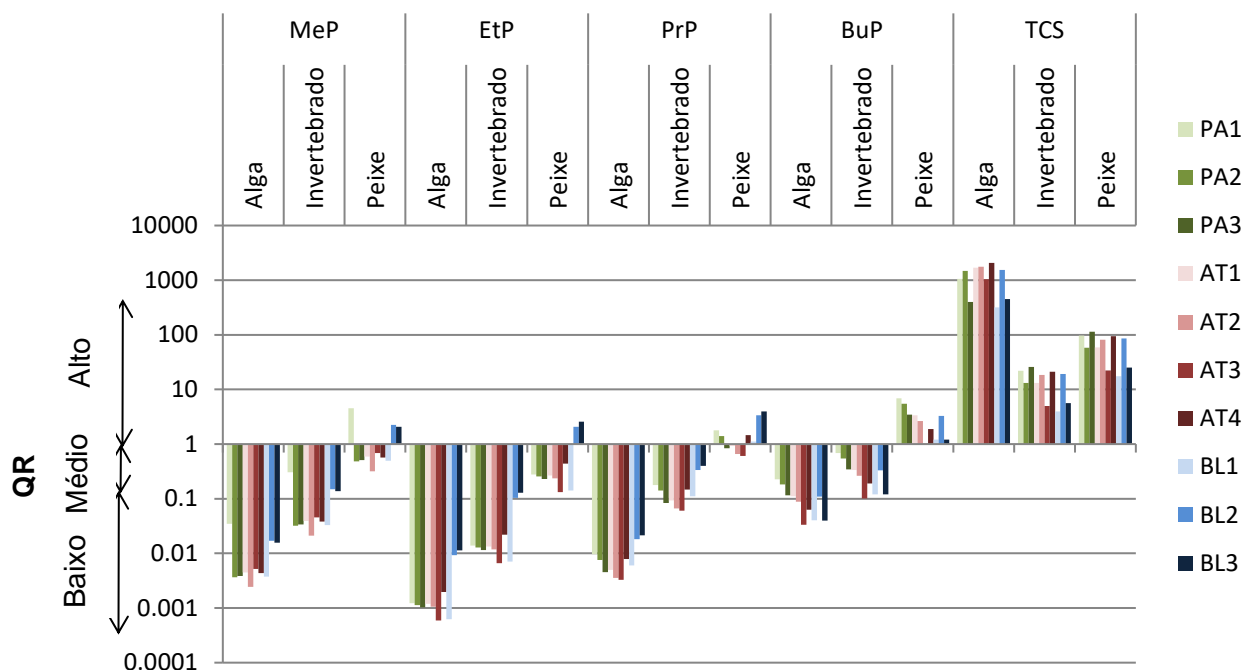


FIGURA 51. QUOCIENTES DE RISCO PARA TOXICIDADE CRÔNICA DOS PRODUTOS HIGIENE PESSOAL PARA DIFERENTES GRUPOS TRÓFICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU. MEP (METIL PARABENO), ETP (ETIL PARABENO), PRP (PROPIL PARABENO), BUP (BUTIL PARABENO), TCS (TRCLOSAN), PA (PALMITAL), AT (ATUBA) E BL (BELÉM).

Para muitos dos compostos seleccionados neste estudo, dados de toxicidade crônica são ausentes. Esta falta de dados é um grande obstáculo para a realização de estudos de avaliação de riscos a exposição em longo prazo.

TABELA 32. TESTE DE TOXIDADE CRÔNICA PARA OS COMPOSTOS SELECIONADOS EM ORGANISMOS AQUÁTICOS

Analito	Grupo Taxonômico	Espécie	Duração	CSEO (µg/L-1)	CPSE	Referência
Ibuprofeno	Alga	<i>D. subspicatus</i>		103000	1030	Kosma <i>et al.</i> , 2010
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	14d	20000	200	Heckmann <i>et al.</i> , 2007
	Peixe	<i>P. promelas</i>	24h	680	6,8	Overturf <i>et al.</i> , 2012
Diclofenaco	Alga	<i>P. subcapitata</i>	96h	10000	100	Ferrari <i>et al.</i> , 2003
	Invertebrado	<i>C. dubia</i>	7 d	1000	10	Ferrari <i>et al.</i> , 2003
	Peixe	<i>D. rerio</i>		500	5	Grung <i>et al.</i> , 2008
AS	Invertebrado	<i>D. longispina</i>	21d	5600	56	Marques <i>et al.</i> , 2004
AAS	Alga	<i>D. subspicatus</i>		32000	320	Cleuvers 2003
	Invertebrado	<i>D. magna</i>		75000	750	Cleuvers 2003
Naproxeno	Alga	<i>P. subcapitata</i>	96h	31820	318,2	Isidori <i>et al.</i> , 2005
	Invertebrado	<i>C. dubia</i>	7d	330	3,3	Isidori <i>et al.</i> , 2005
Gemfibrato	Invertebrado	<i>H. attenuada</i>	96h	100	1	Quinn <i>et al.</i> , 2008
	Peixe			930	9,3	Hernando <i>et al.</i> , 2007
Metil parabeno	Alga	<i>P. subcapitata</i>	72h	21000	210	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	21d	2400	24	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Peixe	<i>O. latipes</i>	14d	160	1,6	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
Etil parabeno	Alga	<i>P. subcapitata</i>	72h	18000	180	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	21d	1600	16	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Peixe	<i>O. latipes</i>	14d	80	0,8	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
Propil Parabeno	Alga	<i>P. subcapitata</i>	72h	7400	74	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	7d	400	4	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
	Peixe	<i>O. latipes</i>	14d	40	0,4	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
Butil parabeno	Alga	<i>P. subcapitata</i>	72h	600	6	Yamamoto <i>et al.</i> , 2007
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	7d	200	2	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
	Peixe	<i>O. latipes</i>	14d	20	0,2	Yamamoto <i>et al.</i> , 2007
Triclosan	Alga	<i>S. subspicatus</i>	96h	0,5	0,005	Orvos <i>et al.</i> , 2002
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	21d	40	0,4	Orvos <i>et al.</i> , 2002
	Peixe	<i>M. anguillicaudatus</i>	21d	9	0,09	Wang <i>et al.</i> , 2013

6. CONCLUSÕES

Os resultados indicam que os rios em questão apresentaram grande influência antrópica, provavelmente proveniente de efluentes domésticos brutos ou oriundos das estações de tratamento de esgoto. O rio mais afetado foi o rio Belém, principalmente o ponto BL2, isso devido à falta de saneamento que a região habitacional carece (concentrações máximas de 23,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ - Cafeína). Já no rio Atuba, foi observada a influência da estação de tratamento de esgoto no mesmo. No ponto AT4, localizado após a ETE a concentração Triclosan, por exemplo, foi oito vezes superior que no ponto a montante (AT3).

As concentrações dos contaminantes foram compatíveis aos outros estudos realizados no Brasil. Porém, quando comparados com outros locais do mundo, as concentrações foram superiores. Assim, percebeu-se que a falta de saneamento básico, principalmente, coleta e tratamento de efluentes domésticos adequados, foi um grave problema que a região de estudo carece, necessitando assim mais atenção as áreas fragilizadas.

O estudo da avaliação do risco foi realizado através da determinação de índices de quociente de risco, calculados a partir das concentrações ambientais medidas e os valores da literatura de ecotoxicidade utilizando no mínimo três níveis tróficos. Como esperado, cada nível trófico apresentou sua própria sensibilidade em relação a certos compostos. O composto Triclosan tem influência em quatro grupos tróficos, outros apresentaram mais especificidade com determinado grupo trófico, como o Diclofenaco e Ibuprofeno para algas, Gemfibrato para peixes ou o Propil Parabeno para bactérias. De maneira geral, os quocientes de riscos tendem a aumentar com o percurso do rio, ou seja, os pontos de monitoramento mais a jusante nos rios apresentaram riscos mais elevados (ex. BL2, BL3 e AT4).

Desta maneira, a análise dos contaminantes emergentes nos ambientes aquáticos se mostrou uma análise fundamental para melhor entendimento dos efeitos antropogênicos que a Bacia do Alto Iguaçu vem sofrendo. A presença dos contaminantes emergentes afetaram adversamente os ambientes, podendo levar efeitos toxicológicos para alguns organismos. Dentre o conjunto dos compostos monitorados o Triclosan, Ibuprofeno, Diclofenaco e Gemfibrato podem ser indicados como os mais adequados para priorização de monitoramento, por serem

introduzidos ao meio aquático pela atividade antrópica em altas concentrações e apresentarem elevados riscos a biota local. A utilização do quociente de risco e fatores sócio ambientais é possível para a avaliação dos riscos dos contaminantes emergentes em ambientes aquáticos.

Como indicação a trabalhos futuros seria avaliar a presença desses compostos prioritários em outras matrizes ambientais, tais como água de consumo humano, com a finalidade de evitar riscos à saúde humana. Outro compartimento ambiental de grande interesse são os sedimentos. A análise dos filtros UV deste trabalho, indicou que as concentrações encontradas não devem ser negligenciadas, pois muitos dos contaminantes têm caráter hidrofóbico, com alta mobilidade entre compartimentos ambientais e elevados riscos à saúde humana.

Também, salienta-se ainda a necessidade a investigação para efeitos sinérgicos de misturas complexas de substâncias orgânicas, que podem exercer maiores riscos ao meio aquático e compreendem de forma integrada os constituintes presentes.

REFERÊNCIAS

ADNAN, N. H.; ZAKARIA, M. P.; JUAHIR, H.; ALI, M. M. Faecal sterols as sewage markers in the Langat River, Malaysia: Integration of biomarker and multivariate statistical approaches. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 24, n. 9, p. 1600–1608, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil) (ANA). **HidroWeb: sistemas de informações hidrológicas**. Disponível em: <http://hidroweb.ana.gov.br/> . Acesso em: 28 março 2016.

ALBERO, B.; SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; MIGUEL, E.; AZNAR, R.; TADEO, J. L. Determination of selected pharmaceutical compounds in biosolids by supported liquid extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1336, p. 52–58, 2014.

ALYGIZAKIS, N. A.; GAGO-FERRERO, P.; BOROVA, V. L.; PAVLIDOU, A.; HATZIANESTIS, I.; THOMAIDIS, N. S. Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 1097–1105, 2016.

ANDREOLI, C. V. *et al.* **Os Mananciais de Abastecimento: planejamento e gestão. Estudo de caso do Altíssimo Iguazu**. Curitiba: Sanepar, Finep, 2003.

ANDRIOTTI, J.L.S. **Fundamentos de Estatística e Geoestatística**; Editora Unisinos; São Leopoldo; 2000.

ANVISA; Agência Nacional de Vigilância Sanitária; **Resolução - RE nº 162**, de 11 de setembro de 2001.

ANVISA; Agência Nacional de Vigilância Sanitária; **Resolução - RE nº 899**, de 29 de maio de 2003.

APHA- American Public Health Association. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed., Washington. D.C., 1998

ARANAMI, K.; READMAN, J. W. Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. **Chemosphere**, v. 66, n. 6, p. 1052–6, jan. 2007.

ARAÚJO, J. C. **Estudo da Eficiência do tratamento de Efluentes Domésticos da Cidade de Araraquara – SP na remoção de Hormônios Sexuais**. 127f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

ARAUJO, L.; VILLA, N.; CAMARGO, N.; BUSTOS, M.; GARCÍA, T.; DE JESUS PRIETO, A Persistence of gemfibrozil, naproxen and mefenamic acid in natural waters. **Environmental Chemistry Letters**, v. 9, n. 1, p. 13–18, 2011.

ARAUJO, L.; WILD, J.; VILLA, N.; CAMARGO, N.; CUBILLAN, D.; PRIETO, A. Determination of anti-inflammatory drugs in water samples, by in situ

derivatization, solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 75, n. 1, p. 111–5, 15 mar. 2008.

ASHTON, D.; HILTON, M.; THOMAS, K. V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. **The Science of the total environment**, v. 333, n. 1-3, p. 167–84, 15 out. 2004.

BAALOUSHA, H. Assessment of a groundwater quality monitoring network using vulnerability mapping and geostatistics: A case study from Heretaunga Plains, New Zealand. **Agricultural Water Management**, v. 97, n. 2, p. 240–246, 2010.

BACKHAUS, T.; KARLSSON, M. Screening level mixture risk assessment of pharmaceuticals in STP effluents. **Water Research**, v. 49, n. 0, p. 157–165, 2014.

BAI, J. *et al.* Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from a typical plateau lake wetland, China. **Ecological Modelling**, v. 222, n. 2, p. 301–306, 2011.

BALMER, M. E.; BUSER, H.-R.; MÜLLER, M. D.; POIGER, T. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss Lakes. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 4, p. 953–62, 15 fev. 2005.

BARÓN, E.; GAGO-FERRERO, P.; GORGA, M.; RUDOLPH, I.; MENDOZA, G.; ZAPATA, A. M.; DÍAZ-CRUZ, S.; BARRA, R.; OCAMPO-DUQUE, W.; PÁEZ, M.; DARBRA, R. M.; ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D. Occurrence of hydrophobic organic pollutants (BFRs and UV-filters) in sediments from South America. **Chemosphere**, v. 92, n. 3, p. 309–316, 2013.

BARONE, J. J.; ROBERTS, H. R. Caffeine consumption. **Food and Chemical Toxicology**, v. 34, p. 119–29, 1996.

BAZIN I, GADAL A, TOURAUD E, ROIG B. Hydroxy benzoate preservatives (parabens) in the environment: data for environmental toxicity assessment. In: Fatta-Kassinos D, Bester K, Kümmerer K, editors. *Xenobiotics in the urban water cycle*. Netherlands: Springer; p. 245–57. 16, 2010.

BELEM, F. L. **Estudo da Distribuição espacial de mercúrio em sedimentos no período da cheia do rio Mutum-Paraná, Rondônia**. Programa de Pós Graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente, Universidade Federal de Rondônia, 2013.

BENOTTI, M. J.; BROWNAWELL, B. J. Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 157, n. 3, p. 994–1002, mar. 2009.

BIACHE, C.; PHILP, R. P. The use of sterol distributions combined with compound specific isotope analyses as a tool to identify the origin of fecal contamination in rivers. **Water research**, v. 47, n. 3, p. 1201–8, 1 mar. 2013.

BLAIR, B. D.; CRAGO, J. P.; HEDMAN, C. J.; KLAPER, R. D. Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 2116–2123, 2013.

BOSCO, F. A. P.; BRAZ, J.R.C. Beta-Bloqueadores em Anestesiologia: Aspectos Farmacológicos e Clínicos. **Revista Brasileira de Anestesiologia**, v.51, n.5, p.431-447, 2001.

BOXALL, A. B. A. *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions? **Environment Health Perspectives**, v. 120, n. 9, p. 1221–1229, 2012.

BRAOUDAKI, M.; HILTON, A. C. Low level of cross-resistance between triclosan and antibiotics in *Escherichia coli* K-12 and *E. coli* O55 compared to *E. coli* O157. **FEMS microbiology letters**, v. 235, n. 2, p. 305–9, 15 jun. 2004.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Portal da Saúde, 2013**. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/saude/visualizar_texto.cfm?idtxt=36868&janela=1. Acesso em: 27/08/2013

BRASIL, Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **Protocolo Clínico sobre Síndrome Coronariana Aguda**. Brasília: Ministério da Saúde, 2011.

BRASIL, Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **Hipertensão arterial sistêmica para o Sistema Único de Saúde**. Brasília: Ministério da Saúde, 2006.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357** de março de 2005.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária; **Resolução RE nº899**, de maio de 2003 . Brasília: Anvisa, 2003.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, v. 82, n. 11, p. 1518–32, mar. 2011.

BU, Q.; WANG, B.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review. **Journal of hazardous materials**, v. 262C, p. 189–211, 28 ago. 2013.

BUCHBERGER, W. W. Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment. **Journal of chromatography. A**, v. 1218, n. 4, p. 603–18, 28 jan. 2011.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MULLER, M. D.; BUSER, H. R. Combined sewer overflows to surface waters detected by the anthropogenic marker caffeine. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 13, p. 4096 - 4102, 2006.

BUNKER, M. L.; MCWILLIAMS, M. Caffeine content of common beverages. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 74, p. 28-32, 1979.

BUTH, J.M; GRANDBOIS, M.; VIKESLAN P.J.; MCNEILL, K.; ARNOLD, W. A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment AQUATIC PHOTOCHEMISTRY OF CHLORINATED TRICLOSAN DERIVATIVES: POTENTIAL SOURCE OF POLYCHLORODIBENZO- P -DIOXINS. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, n. 12, p. 2555–2563, 2009.

CALAMARI, D.; ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R. Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 7, p. 1241–1248, abr. 2003.

CÂMARA, G. *et al.* Spatial analysis of geographic data. **Embrapa Cerrados**, p. 26, 2004.

CAMPANHA, M. B.; AWAN, A. T.; DE SOUSA, D. N. R.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. a; FADINI, P. S. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental science and pollution research international**, p. 7936–7947, 2014.

CARACCILO, A. B.; TOPP, E.; GRENNI, P. Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 106, p. 25–36, 2015.

CARMOUZE, J.P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos-Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análise químicas**. São Paulo, Editora Edgar Blucher, FAPESP, 253p, 1994.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay , Brazil): space – time variations. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 60, p. 587–598, 2004.

CARTAGENA, C. J. Contaminantes orgánicos emergentes en el ambientes: productos farmaceuticos. **Revista Lasallista de investigación**, v. 8, n. 2, p. 143–153, 2011.

CHAMPE, P.C., HARVEY, R. A., FERRIER, D.R. **Bioquímica Ilustrada**.3º Edição, Editora Artmed, 2006.

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, n. 19, p. 4830–8, nov. 2002..

CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, v. 142, n. 3, p. 185–194, 15 maio 2003.

COSTA W. *et al.* Avaliação preliminar da qualidade da água do arroio Madureira e afluentes. **Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**. v.12, p.15-22, 2006.

DAI, G.; WANG, B.; HUANG, J.; DONG, R.; DENG, S.; YU, G. Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China. **Chemosphere**, v. 119, p. 1033–1039, 2015.

DARBRE, P. D.; ALJARRAH, a; MILLER, W. R.; COLDHAM, N. G.; SAUER, M. J.; POPE, G. S. Concentrations of parabens in human breast tumours. **Journal of applied toxicology : JAT**, v. 24, n. 1, p. 5–13, 2004.

DAUGHTON, C. G. Non-regulated water contaminants: emerging research. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 24, n. 7-8, p. 711–732, out. 2004.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environmental health perspectives**, v. 107 Suppl , p. 907–38, dez. 1999.

DAVID, A.; PANCHARATNA, K. Developmental anomalies induced by a non-selective COX inhibitor (ibuprofen) in zebrafish (*Danio rerio*). **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 27, n. 3, p. 390–5, maio 2009.

DELLAGRECA, M.; IESCE, M. R.; PISTILLO, P.; PREVITERA, L.; TEMUSSI, F. Unusual products of the aqueous chlorination of atenolol. **Chemosphere**, v. 74, n. 5, p. 730–4, fev. 2009.

DE SOUZA, J. J. G. **Hipertensão arterial referida e uso de antihipertensivos em adultos na cidade de São Paulo, 2003: um estudo de base populacional**. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

DHAGE, S. S.; CHANDORKAR, a a; KUMAR, R.; SRIVASTAVA, a; GUPTA, I. Marine water quality assessment at Mumbai West Coast. **Environment international**, v. 32, n. 2, p. 149–58, fev. 2006.

DOBBINS, L. L.; USENKO, S.; BRAIN, R. a; BROOKS, B. W. Probabilistic ecological hazard assessment of parabens using *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 28, n. 12, p. 2744–53, 2009.

DOZSA, B. .; MONEGO, M. L. C. D. .; KUMMER, L. . Modelagem geoestatística da ocorrência de casos de keptospirose e alimentos no município de Curitiba - PR, no ano de 2014. **HOLOS**, v. 1, p. 381– 393, 2016.

DOWNS, C. A.; KRAMARSKY-WINTER, E.; SEGAL, R.; FAUTH, J.; KNUTSON, S.; BRONSTEIN, O.; CINER, F. R.; JEGER, R.; LICHTENFELD, Y.; WOODLEY, C. M.; PENNINGTON, P.; CADENAS, K.; KUSHMARO, A.; YOSS, L. Toxicopathological Effects of the Sunscreen UV Filter , Oxybenzone (Benzophenone-3), on Coral Planulae and Cultured Primary Cells and Its Environmental Contamination in Hawaii and the U . S . Virgin Islands. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 2015. EMEA- Guideline on the Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use, London, 2006.

EMERY, X; **Apuntes de Geoestadística**. Apostila, Santiago, Chile; Ano 2007.

EUROPEAN COMMISSION. Technical Guidance Document in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances, Part II. Brussels, Belgium, 2003

EUROPEAN COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council (notified under document C(2015) 1756), 2015

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência/FINEP, 1998

FARRÉ, M. L.; 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 and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. **Journal of chromatography. A**, v. 938, n. 1-2, p. 187–97, 14 dez. 2001.

FENT, K.; WESTON, A. a; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)**, v. 76, n. 2, p. 122–59, 10 fev. 2006.

FENT, K.; ZENKER, A.; RAPP, M. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 158, n. 5, p. 1817–24, maio 2010.

FERRARI, B.; MONS, R.; VOLLAT, B.; FRAYSSE, B.; PAZEUS, N.; GIUDICE, R.; POLLIO, A.; GARRIC, J. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? **Environmental Toxicology**, v. 23, n. 5, p. 1344–1354, 2004.

FERRARI, B.; PAXÉUS, N.; LO GIUDICE, R.; POLLIO, A.; GARRIC, J. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 55, n. 3, p. 359–70, jul. 2003.

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

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F.; ERRERA, M. R. Assessment of fecal sterols in Barigui River sediments in Curitiba, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 157, n. 1-4, p. 591–600, 2009.

FROEHNER, S.; SÁNEZ, J. Evaluation of potential sewage contamination by fecal sterol biomarkers adsorbed in natural biofilms. **Environmental science. Processes & impacts**, v. 15, n. 11, p. 2080–6, 2013.

FURTULA, V.; OSACHOFF, H.; DERKSEN, G.; JUAHIR, H.; COLODEY, A.; CHAMBERS, P. Inorganic nitrogen, sterols and bacterial source tracking as tools to characterize water quality and possible contamination sources in surface water. **Water research**, v. 46, n. 4, p. 1079–92, 15 mar. 2012.

GAGO-FERRERO, P.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. Fast pressurized liquid extraction with in-cell purification and analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of UV filters and their degradation products in sediments. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 400, n. 7, p. 2195–2204, 2011.

GAGO-FERRERO, P.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. UV filters bioaccumulation in fish from Iberian river basins. **Science of The Total Environment**, v. 518-519, p. 518–525, 2015.

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). **Environment international**, v. 28, n. 6, p. 521–8, dez. 2002.

GHISELLI, G. **Avaliação da Qualidade das Águas destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas, Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos, Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal**. Tese de Doutorado apresentado à Universidade Estadual de Campinas, Área de Química Analítica, 2006.

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

GILART, N.; CORMACK, P. a G.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F.; FONTANALS, N. Preparation of a polar monolithic coating for stir bar sorptive extraction of

emerging contaminants from wastewaters. **Journal of chromatography. A**, v. 1295, p. 42–7, 21 jun. 2013a.

GILART, N.; MIRALLES, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F.; FONTANALS, N. Novel coatings for stir bar sorptive extraction to determine pharmaceuticals and personal care products in environmental waters by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. **Analytica chimica acta**, v. 774, p. 51–60, 24 abr. 2013b.

GINEBREDA, A.; MUÑOZ, I.; DE ALDA, M. L.; BRIX, R.; LÓPEZ-DOVAL, J.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). **Environment international**, v. 36, n. 2, p. 153–62, fev. 2010.

GONZÁLEZ-MARIÑO, I.; QUINTANA, J. B.; RODRÍGUEZ, I.; SCHRADER, S.; MOEDER, M. Fully automated determination of parabens, triclosan and methyl triclosan in wastewater by microextraction by packed sorbents and gas chromatography-mass spectrometry. **Analytica chimica acta**, v. 684, n. 1-2, p. 50–7, 17 jan. 2011.

GONZÁLEZ-PLEITER, M.; GONZALO, S.; RODEA-PALOMARES, I.; LEGANÉS, F.; ROSAL, R.; BOLTES, K.; MARCO, E.; FERNÁNDEZ-PIÑAS, F. Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: Implications for environmental risk assessment. **Water Research**, v. 47, n. 6, p. 2050–2064, 2013.

GORGA, M.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1295, p. 57–66, 2013.

GOTTSCHALL, N.; TOPP, E.; EDWARDS, M.; PAYNE, M.; KLEYWEGT, S.; RUSSELL, P.; LAPEN, D. R. Hormones, sterols, and fecal indicator bacteria in groundwater, soil, and subsurface drainage following a high single application of municipal biosolids to a field. **Chemosphere**, v. 91, n. 3, p. 275–286, 2013.

GRENNI, P.; PATROLECCO, L.; ADEMOLLO, N.; TOLOMEI, A.; BARRA CARACCIOLO, A. Degradation of Gemfibrozil and Naproxen in a river water ecosystem. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 158–164, 2013.

GRIMALT, J.; FERNINDER, P.; BAYONA, J. M.; ALBAIGIS, J. Assessment of Fecal Sterols and Ketones as Indicators of Urban Sewage Inputs to Coastal Waters. **Environmental science & technology**, v. 01, n. IV, p. 357–363, 1990.

GROS, M.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of

pharmaceuticals in surface and wastewaters. **Talanta**, v. 70, n. 4, p. 678–90, 15 nov. 2006.

GRUNG, M.; KALLQVIST, T.; SAKSHAUG, S.; SKURTVEIT, S.; THOMAS, K. V. Environmental assessment of Norwegian priority pharmaceuticals based on the EMEA guideline. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 71, n. 2, p. 328–340, 2008.

GUILLÉN, D.; GINEBREDA, a.; FARRÉ, M.; DARBRA, R. M.; PETROVIC, M.; GROS, M.; BARCELÓ, D. Prioritization of chemicals in the aquatic environment based on risk assessment: Analytical, modeling and regulatory perspective. **Science of the Total Environment**, v. 440, p. 236–252, 2012.

GUO, Y.; KANNAN, K. A survey of phthalates and parabens in personal care products from the United States and its implications for human exposure. **Environmental science & technology**, v. 47, p. 14442–9, 2013.

HALDEN, R. U.; PAULL, D. H. Co-occurrence of triclocarban and triclosan in U.S. water resources. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 6, p. 1420–6, 15 mar. 2005.

HALLING-SERENSEN, B; NIELSEN, S.N.; LANZKY, P.F.; INGERSLEV, F.; LUTZHEFT, H.C.; JERGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357–393, 1998.

HAAP, T.; TRIEBSKORN, R.; KÖHLER, H. R. Acute effects of diclofenac and DMSO to *Daphnia magna*: Immobilisation and hsp70-induction. **Chemosphere**, v. 73, n. 3, p. 353–359, 2008.

HAN, G. H.; HUR, H. G.; KIM, S. D. Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in Korea: occurrence and toxicity to *Daphnia magna*. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 25, n. 1, p. 265–271, 2006.

HAMAN, C.; DAUCHY, X.; ROSIN, C.; MUNOZ, J. F. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. **Water Research**, v. 68, p. 1–11, 2015.

HECKMANN, L.-H. *et al.* Chronic toxicity of ibuprofen to *Daphnia magna*: Effects on life history traits and population dynamics. **Toxicology letters**, v. 172, n. 3, p. 137–145, 2007.

HENSCHER, K. P. *et al.* Environmental hazard assessment of pharmaceuticals. **Regulatory toxicology and pharmacology : RTP**, v. 25, n. 3, p. 220–5, 1997.

HERNANDO, M. D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, a R.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, n. 2, p. 334–42, 15 abr. 2006.

HERNANDO, M. D.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. LC-MS analysis and environmental risk of lipid regulators. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 4, p. 1269–1285, 2007.

HOSSAINI, A.; LARSEN, J.; LARSEN, J. C. Lack of Oestrogenic Effects of Food Preservatives (Parabens). **Uterotrophic Assays**. v. 38, p. 319–323, 2000.

HUANG, W. Y.; MEINSCHEN, W. G. Sterols as ecological indicators. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, n. 5, p. 739–745, 1979.

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

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censos Demográficos 2010**. Ministérios do Planejamento, Orçamento e Gestão, Rio de Janeiro. 2010

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

IDE, A. H.; CARDOSO, F. D.; MARQUES, M. D. S.; KRAMER, R. D.; AZEVEDO, J. C. R.; MIZUKAWA, A. 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.

ISHIBASHI, H.; MATSUMURA, N.; HIRANO, M.; MATSUOKA, M.; SHIRATSUCHI, H.; ISHIBASHI, Y.; TAKAO, Y.; ARIZONO, K. Effects of triclosan on the early life stages and reproduction of medaka *Oryzias latipes* and induction of hepatic vitellogenin. **Aquatic Toxicology**, v. 67, n. 2, p. 167–179, 2004.

ISIDORI, M.; LAVORGNA, M.; NARDELLI, A.; PARRELLA, A.; PREVITERA, L.; RUBINO, M. Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. **The Science of the total environment**, v. 348, n. 1-3, p. 93–101, 15 set. 2005.

KAMEDA, Y.; KIMURA, K.; MIYAZAKI, M. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 6, p. 1570–1576, 2011.

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, n. 13, p. 3498–518, jul. 2008.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. Illicit drugs and pharmaceuticals in the environment--forensic applications of environmental data. Part 1: Estimation of the usage of drugs in local communities. **Environmental pollution**, v. 157, n. 6, p. 1773–7, jun. 2009.

KIM, J.-W.; JANG, H.-S.; KIM, J.-G.; ISHIBASHI, H.; HIRANO, M.; NASU, K.; ICHIKAWA, N.; TAKAO, Y.; SHINOHARA, R.; ARIZONO, K. Occurrence of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Surface Water from Mankyung River, South Korea. **Journal of Health Science**, v. 55, n. 2, p. 249–258, 2009.

KNEE, K. L.; GOSSETT, R.; BOEHM, A. B.; PAYTAN, A. Caffeine and agricultural pesticide concentrations in surface water and groundwater on the north shore of Kauai (Hawaii, USA). **Marine pollution bulletin**, v. 60, n. 8, p. 1376–82, ago. 2010.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 6, p. 1202–11, 15 mar. 2002..

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 466-467, p. 3004–3016, 2014.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H.; MARCANTE, L. O. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu , Curitiba-PR . v. 20, p. 657–667, 2015.

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use--present knowledge and future challenges. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2354–66, jun. 2009.

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, dez. 2012.

KUSTER, M.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; HERNANDO, M. D.; PETROVIC, M.; MARTÍN-ALONSO, J.; BARCELÓ, D. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). **Journal of Hydrology**, v. 358, n. 1-2, p. 112–123, ago. 2008.

LAHTI, M.; OIKARI, A. Microbial transformation of pharmaceuticals naproxen, bisoprolol, and diclofenac in aerobic and anaerobic environments. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 61, n. 2, p. 202–210, 2011.

LATCH, D.E.; PACKER, J.L.; STENDER, B.L.; VANOVERBEKE, J.; ARNOLD, W.A.; MCNEILL, K. Aqueous photochemistry of triclosan: formation of oligomerization products. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 517–525, 2005.

LI, W.; GAO, L.; SHI, Y.; WANG, Y.; LIU, J.; CAI, Y. Spatial distribution, temporal variation and risks of parabens and their chlorinated derivatives in urban surface water in Beijing, China. **Science of the Total Environment**, v. 539, p. 262–270, 2016.

LI, Z.; XIANG, X.; LI, M.; MA, Y.; WANG, J.; LIU, X. Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products and endocrine disrupting chemicals in reclaimed water and receiving groundwater in China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 119, p. 74–80, 2015.

LIU, J.; LU, G.; XIE, Z.; ZHANG, Z.; LI, S.; YAN, Z. Occurrence, bioaccumulation and risk assessment of lipophilic pharmaceutically active compounds in the downstream rivers of sewage treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 411–420, 2015.

LIU, J.-L.; WONG, M.-H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. **Environment international**, v. 59, p. 208–24, set. 2013.

LIU, Y.-S.; YING, G.-G.; SHAREEF, A.; KOOKANA, R. S. Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant. **Environmental pollution**, v. 165, p. 225–32, jun. 2012.

LOPEZ, L. **Estudo sobre a Ocorrência de Estrogênios em Águas Naturais e Tratadas da Região de Jaboticabal – SP.** 1427f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007

LÓPEZ-SERNA, R.; PETROVIĆ, 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.

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

MARQUES, C. R.; ABRANTES, N.; GONÇALVES, F. Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans: II. Acute and chronic effects of acetylsalicylic acid metabolites. **Environmental Toxicology**, v. 19, n. 5, p. 527–540, 2004.

MAROTTA, R.; SPASIANO, D.; DI SOMMA, I.; ANDREOZZI, R. Photodegradation of naproxen and its photoproducts in aqueous solution at 254 nm: a kinetic investigation. **Water research**, v. 47, n. 1, p. 373–83, 1 jan. 2013.

MARQUES, C. R.; ABRANTES, N.; GONÇALVES, F. Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans: II. Acute and chronic effects of

acetylsalicylic acid metabolites. **Environmental Toxicology**, v. 19, n. 5, p. 527–540, 2004.

MATAMOROS, V.; HIJOSA, M.; BAYONA, J. M. Assessment of the pharmaceutical active compounds removal in wastewater treatment systems at enantiomeric level. Ibuprofen and naproxen. **Chemosphere**, v. 75, n. 2, p. 200–5, abr. 2009.

MATAMOROS, V.; SALVADÓ, V. Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants. **Chemosphere**, v. 86, n. 2, p. 111–7, jan. 2012.

MATIĆ BUJAGIĆ, I.; GRUJIĆ, S.; JAUKOVIĆ, Z.; LAUŠEVIĆ, M. Sterol ratios as a tool for sewage pollution assessment of river sediments in Serbia. **Environmental Pollution**, v. 213, p. 76–83, 2016.

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

MCAVOY, D. C.; SCHATOWITZ, B.; JACOB, M.; HAUK, A.; ECKHOFF, W. S. Environmental Chemistry Measurement Of Triclosan In Wastewater Treatment Systems. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, n. 7, p. 1323–1329, 2002.

MEZCUA, M.; GÓMEZ, M. J.; FERRER, I.; AGUERA, A.; HERNANDO, M. D.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 524, n. 1-2, p. 241–247, out. 2004..

MOLAK, V. **Fundamentals of Risk Analysis and Risk Management**. Lewis Publishers, 1996.

MOLINS-DELGADO, D.; SILVIA DÍAZ-CRUZ, M.; BARCELÓ, D. Removal of polar UV stabilizers in biological wastewater treatments and ecotoxicological implications. **Chemosphere**, v. 119, p. S51–S57, 2014.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452–1462, 2011.

MORET, S.; HIDALGO, M.; SANCHEZ, J. M. Simple and Fast Methods Based on Solid-Phase Extraction Coupled to Liquid Chromatography with UV Detection for the Monitoring of Caffeine in Natural, and Wastewater as Marker of Anthropogenic Impact. **ISRN Chromatography**, v. 2012, p. 1–7, 2012.

MUDGE, S. M.; BEBIANNO, M. J. a F.; EAST, J. a.; BARREIRA, L. a. Sterols in the Ria Formosa lagoon, Portugal. **Water Research**, v. 33, n. 4, p. 1038–1048, 1999.

MUDGE, S. M.; DUCE, C. E. Identifying the source , transport path and sinks of sewage derived organic matter. **Environmental Pollution**, v. 136, 2005.

MUÑOZ, I. *et al.* Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment. **Chemosphere**, v. 74, n. 1, p. 37–44, 2008.

OISHI, S. Effects of butylparaben on the male reproductive system in rats. **Toxicology and industrial health**, v. 17, n. 1, p. 31–9, fev. 2001.

OISHI, S. Effects of butyl paraben on the male reproductive system in mice. **Archives of toxicology**, v. 76, n. 7, p. 423–9, jul. 2002a.

OISHI, S. Effects of propyl paraben on the male reproductive system. **Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association**, v. 40, n. 12, p. 1807–13, dez. 2002b.

OISHI, S. Lack of spermatotoxic effects of methyl and ethyl esters of p-hydroxybenzoic acid in rats. **Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association**, v. 42, n. 11, p. 1845–9, nov. 2004.

ONESIOS, K. M.; YU, J. T.; BOUWER, E. J. Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review. **Biodegradation**, v. 20, n. 4, p. 441–66, jul. 2009.

ORTIZ DE GARCÍA, S. A.; PINTO PINTO, G.; GARCÍA-ENCINA, P. a.; IRUSTA-MATA, R. Ecotoxicity and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments and wastewater treatment plants. **Ecotoxicology**, v. 23, n. 8, p. 1517–1533, 2014.

ORTIZ DE GARCÍA, S.; PINTO PINTO, G.; GARCÍA ENCINA, P.; IRUSTA MATA, R. Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. **The Science of the total environment**, v. 444, p. 451–65, 1 fev. 2013.

ORVOS, D. R.; VERSTEEG, D. J.; INAUEN, J.; CAPDEVIELLE, M.; ROTHENSTEIN, A.; CUNNINGHAM, V. Aquatic toxicity of triclosan. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 21, n. 7, p. 1338–49, jul. 2002.

OSAWA, R. A.; IDE, A. H.; MARIANA, N.; MONTEIRO, F. Determinação de fármacos anti-hipertensivos em águas superficiais na região metropolitana de **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. v. 20, p. 1039–1050, 2015.

PATROLECCO, L. *et al.* 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, mar. 2013.

PEELER, 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.

PENG, X.; YU, Y.; TANG, C.; TAN, J.; HUANG, Q.; WANG, Z. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. **The Science of the total environment**, v. 397, n. 1-3, p. 158–66, 2008.

PENG, X.; ZHANG, G.; MAI, B.; HU, J.; LI, K.; WANG, Z. Tracing anthropogenic contamination in the Pearl River estuarine and marine environment of South China Sea using sterols and other organic molecular markers. **Marine pollution bulletin**, v. 50, p. 856–865, 2005.

PEREIRA, A. M. P. T.; SILVA, L. J. G.; MEISEL, L. M.; LINO, C. M.; PENA, A. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: Geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. **Environmental Research**, v. 136, p. 108–119, 2015.

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

POIGER, T.; BUSER, H.-R.; BALMER, M. E.; BERGQVIST, P.-A.; MÜLLER, M. D. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. **Chemosphere**, v. 55, n. 7, p. 951–63, maio 2004.

POIRIER-LARABIE, S.; SEGURA, P. A.; GAGNON, C. Degradation of the pharmaceuticals diclofenac and sulfamethoxazole and their transformation products under controlled environmental conditions. **Science of The Total Environment**, v. 557-558, p. 257–267, 2016.

POMATI, F.; NETTING, A. G.; CALAMARI, D.; NEILAN, B. a. Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. **Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)**, v. 67, n. 4, p. 387–96, 12 maio 2004.

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.

PREFEITURA DE CURITIBA. **Plano Municipal de Regularização Fundiária em áreas de preservação permanente**. 2007

QUINN, B.; GAGNÉ, F.; BLAISE, C. An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater

effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*. **Science of the Total Environment**, v. 389, n. 2-3, p. 306–314, 2008.

QUÉMÉNEUR, M.; MARTY, Y. Fatty acids and sterols in domestic wastewaters. **Water Research**, v. 28, n. 5, p. 1217–1226, 1994.

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

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes Emergentes em Água Tratada e seus Mananciais: Sazonalidade, Remoção e Atividade Estrogênica**. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.

RAMASWAMY, B. R.; SHANMUGAM, G.; VELU, G.; RENGARAJAN, B.; LARSSON, D. G. J. GC–MS analysis and ecotoxicological risk assessment of triclosan, carbamazepine and parabens in Indian rivers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1586–1593, 2011.

REGUEIRO, J.; BECERRIL, E.; GARCIA-JARES, C.; LLOMPART, M. Trace analysis of parabens, triclosan and related chlorophenols in water by headspace solid-phase microextraction with in situ derivatization and gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 23, p. 4693–4702, 2009.

REYNOLDS, C. S.; DAVIES, P. S. Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective. **Biological reviews of the Cambridge Philosophical Society**, v. 76, n. 1, p. 27–64, fev. 2001.

RICHARDS, S. M.; WILSON, C. J.; JOHNSON, D. J.; CASTLE, D. M.; LAM, M.; MABURY, S. a; SIBLEY, P. K.; SOLOMON, K. R. Effects of pharmaceutical mixtures in aquatic microcosms. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 23, n. 4, p. 1035–42, abr. 2004.

RODIL, R.; QUINTANA, J. B.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRÍGUEZ, 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, n. 14, p. 2958–69, 3 abr. 2009.

RODRÍGUEZ, I.; CARPINTEIRO, J.; QUINTANA, J. B.; CARRO, a. M.; LORENZO, R. a.; CELA, R. Solid-phase microextraction with on-fiber derivatization for the analysis of anti-inflammatory drugs in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1024, n. 1-2, p. 1–8, jan. 2004.

ROUTLEDGE, E. J.; PARKER, J.; ODUM, J.; ASHBY, J.; SUMPTER, J. P. Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 153, n. 1, p. 12–9, nov. 1998.

SANEPAR. **Sanepar educando: Processo de tratamento de esgoto. 2010.** Disponível em: http://educando.sanepar.com.br/ensino_fundamental/processo-de-tratamento-de-esgoto. Acesso em: 08/04/2016

SANDERSON, H. *et al.* Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. **Toxicology Letters**, v. 144, n. 3, p. 383–395, 2003.

SANDERSON, H. *et al.* Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 39, n. 2, p. 158–183, 2004.

SANTOS, M.M. **Microntaminantes orgânicos em ambientes aquáticos da Bacia do Alto Iguaçu -PR.** 96f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química Tecnológica) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUEMATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1-3, p. 45–95, 2010.

SCHLUMPF, M.; SCHMID, P.; DURRER, S.; CONSCIENCE, M.; MAERKEL, K.; HENSELER, M.; GRUETTER, M.; HERZOG, I.; REOLON, S.; CECCATELLI, R.; FAASS, O.; STUTZ, E.; JARRY, H.; WUTTKE, W.; LICHTENSTEIGER, W. Endocrine activity and developmental toxicity of cosmetic UV filters--an update. **Toxicology**, v. 205, n. 1-2, p. 113–22, 1 dez. 2004.

SCHWAIGER, J. *et al.* Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. **Aquatic Toxicology**, v. 68, n. 2, p. 141–150, 2004.

SEGUEL, C. G.; MUDGE, S. M.; SALGADO, C.; TOLEDO, M. TRACING SEWAGE IN THE MARINE ENVIRONMENT: A BAY IN CHILE ALTERED SIGNATURES IN CONCEPCION. **Water research**, v. 35, n. 17, p. 4166–4174, 2001.

SELKE, S.; SCHEURELL, M.; SHAH, M. R.; HÜHNERFUSS, H. Identification and enantioselective gas chromatographic mass-spectrometric separation of O-desmethylnaproxen, the main metabolite of the drug naproxen, as a new environmental contaminant. **Journal of chromatography. A**, v. 1217, n. 3, p. 419–23, 15 jan. 2010.

SILVA, A. R. M.; NOGUEIRA, J. M. F. New approach on trace analysis of triclosan in personal care products, biological and environmental matrices. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1498–504, 15 fev. 2008.

SIMPSON, J. M.; DOMINGO, J. W. S.; REASONER, D. J. Critical Review Microbial Source Tracking: State of the Science. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 24, p. 5279–5288, 2002.

SINTON, L. W.; FINLAY, R. K.; HANNAH, D. J. New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research Distinguishing human from animal faecal contamination in water: A review. **New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research**, v. 32, p. 323–348, 1998.

SEMA. Secretaria Municipal do Meio Ambiente. **Plano Municipal de Saneamento - PMS. Volume II**. Curitiba, 2013.

SETTI, A.A. *et al.* **Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos. Agência Nacional de Energia Elétrica, Brasília, DF (Brasil)**. 2 ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas, 2001

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

SILVEIRA, M. P. **Aplicação do biomonitoramento para avaliação da qualidade da água em rios**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004.

SODRÉ, F. F. **Especiação do cobre em águas naturais: influência de fatores associados à urbanização**. 165P. Tese, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SOJINU, S. O.; SONIBARE, O. O.; EKUNDAYO, O.; ZENG, E. Y. Science of the Total Environment Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta , Nigeria with fecal sterols and n -alkanes as indicators. **Science of the Total Environment, The**, v. 441, p. 89–96, 2012.

SONI, M. G.; CARABIN, I. G.; BURDOCK, G. a. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). **Food and chemical toxicology: an international journal published for the British Industrial Biological Research Association**, v. 43, n. 7, p. 985–1015, jul. 2005.

SRISUPHAN, W.; BRACKEN, M. B. Caffeine consumption during pregnancy and association with late spontaneous abortion. **American Journal of Obstetrics & Gynecology**, v. 154, p.14-20, 1986.

STUER-LAURIDSEN, F. *et al.* Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. **Chemosphere**, v. 40, n. 7, p. 783–93, 2000.

STUER-LAURIDSEN, F.; BIRKVED, M.; HANSEN, L. P.; LÜTZHØFT, H. C.; HALLING-SØRENSEN, B. Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. **Chemosphere**, v. 40, n. 7, p. 783–93, 2000.

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.

SUI, Q.; CAO, X.; LU, S.; ZHAO, W.; QIU, Z.; YU, G. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. **Emerging Contaminants**, v. 1, n. 1, p. 14–24, 2015.

SUREMA. Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente. **Bacia do Rio Iguaçú. Portaria SUREHMA N°020/92** de 12 de maio de 1992.

TANG-LIU, D. D.; WILLIAMS, R. L.; RIEGELMAN, S. Disposition of Caffeine and Its Metabolites in Man. **The journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 224, p. 180–185, 1983.

TERASAKI, M.; MAKINO, M.; TATARAZAKO, N. Acute toxicity of parabens and their chlorinated by-products with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* bioassays. **Journal of Applied Toxicology**, v. 29, n. 3, p. 242–247, 2009.

TERNES, T. a. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 8, p. 419–434, ago. 2001.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers. **Water research**. v. 32, n. 11, 1998.

TTHOMAS, K. V. *et al.* Screening for Selected Human Pharmaceuticals and Cocaine in the Urban Streams of Manaus, Amazonas, Brazil. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 50, n. 2, p. 302–308, 2014.

TIXIER, C.; SINGER, H. P.; OELLERS, S.; MÜLLER, S. R. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 1061–1068, 2003.

TOGOLA, A.; BUDZINSKI, H. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. **Journal of chromatography. A**, v. 1177, n. 1, p. 150–8, 4 jan. 2008.

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

TSE, T. J.; CODLING, G.; JONES, P. D.; THOMS, K.; LIBER, K.; GIESY, J. P.; WHEATER, H.; DOIG, L. E. Chemosphere Reconstructing long-term trends in municipal sewage discharge into a small lake in northern Manitoba , Canada. **Chemosphere**, v. 103, p. 299–305, 2014.

TSUI, M. M. P.; LEUNG, H. W.; LAM, P. K. S.; MURPHY, M. B. Seasonal occurrence, removal efficiencies and preliminary risk assessment of multiple classes of organic UV filters in wastewater treatment plants. **Water research**, v. 53, p. 58–67, 15 abr. 2014.

USEPA. *Environmental Protection Agency of United State. Ambient Water quality. Criteria for Dissolved Oxygen, Water Clarity and Chlorophyll a for the Chesapeake Bay and Its Tidal Tributaries*, Washington DC, 2003.

USEPA. *Environmental Protection Agency of United State. Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis*. Washington DC, 1997.

VENDRAMI, R. **Estudo das Relações entre Estrutura Atividade de Progestogênios Contraceptivos, através da utilização de parâmetros fisicoquímicos calculados e métodos de reconhecimento padrão**. 110f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas Campinas, 1998.

VENKATESAN, M. I.; SANTIAGO, C. A. Sterols in ocean sediments: novel tracers to examine habitats of cetaceans, pinnipeds, penguins and humans. **Marine Biology**, v. 437, p. 431–437, 1989.

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, n. 1-2, p. 193–203, 26 maio 2006.

VIENO, N.; SILLANPAA, M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. **Environment International**, v. 69, p. 28–39, 2014.

VON DER OHE, P. C.; SCHMITT-JANSEN, M.; SLOBODNIK, J.; BRACK, W. Triclosan-the forgotten priority substance? **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 2, p. 585–591, 2012.

WANG, L.; YING, G. G.; ZHAO, J. L.; YANG, X. B.; CHEN, F.; TAO, R.; LIU, S.; ZHOU, L. J. Occurrence and risk assessment of acidic pharmaceuticals in the Yellow River, Hai River and Liao River of north China. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 16, p. 3139–3147, 2010.

WANG, X. N.; LIU, Z. T.; YAN, Z. G.; ZHANG, C.; WANG, W. L.; ZHOU, J. L.; PEI, S. W. Development of aquatic life criteria for triclosan and comparison of the sensitivity between native and non-native species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 1017–1022, 2013.

WEIGEL, S.; BERGER, U.; JENSEN, E.; KALLENBORN, R.; THORESEN, H.; HÜHNERFUSS, H. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. **Chemosphere**, v. 56, n. 6, p. 583–92, ago. 2004.

WEN, Y. *et al.* Analysis of estrogens in environmental waters using polymer monolith in-polyether ether ketone tube solid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v.1133, p. 21–28, 2006.

WETZEL, R. G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**. 3 ed. Elsevier, 2001.

YAMAMOTO, H.; NAKAMURA, Y.; MORIGUCHI, S.; NAKAMURA, Y.; HONDA, Y.; TAMURA, I.; HIRATA, Y.; HAYASHI, A.; SEKIZAWA, J. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. **Water research**, v. 43, n. 2, p. 351–62, fev. 2009.

YAMAMOTO, H.; TAMURA, I.; HIRATA, Y.; KATO, J.; KAGOTA, K.; KATSUKI, S.; YAMAMOTO, A.; KAGAMI, Y.; TATARAZAKO, N. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. **Science of the Total Environment**, v. 410-411, p. 102–111, 2011.

YAMAMOTO, H.; WATANABE, M.; HIRATA, Y.; NAKAMURA, Y.; NAKAMURA, Y.; KITANI, C.; SEKIZAWA, J.; UCHIDA, M.; NAKAMURA, H.; KAGAMI, Y.; KOSHIO, M.; HIRAI, N.; TATARAZAKO, N. Preliminary Ecological Risk Assessment of butylparaben and benzylparaben. **Environmental science**, v. 14, p. 73–87, 2007.

YAN, F. *et al.* Design of groundwater level monitoring network with ordinary kriging. **Journal of Hydrodynamics, Ser. B**, v. 20, n. 3, p. 339–346, 2008.

YAN, Q.; GAO, X.; HUANG, L.; GAN, X.-M.; ZHANG, Y.-X.; CHEN, Y.-P.; PENG, X.-Y.; GUO, J.-S. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: mass balance analysis and consumption back-calculated model. **Chemosphere**, v. 99, p. 160–70, mar. 2014a.

YAN, Z.; YANG, X.; LU, G.; LIU, J.; XIE, Z.; WU, D. Potential environmental implications of emerging organic contaminants in Taihu Lake, China: Comparison of two ecotoxicological assessment approaches. **Science of the Total Environment**, v. 470-471, p. 171–179, 2014b.

YE, X.; KUKLENYIK, Z.; BISHOP, A. M.; NEEDHAM, L. L.; CALAFAT, A. M. Quantification of the urinary concentrations of parabens in humans by on-line solid phase extraction-high performance liquid chromatography-isotope dilution tandem mass spectrometry. **Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences**, v. 844, n. 1, p. 53–9, 21 nov. 2006.

YOU, L.; TUNG, V.; PAL, A.; CHEN, H.; HE, Y.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. Science of the Total Environment Investigation of pharmaceuticals , personal care products and endocrine disrupting chemicals in a tropical urban catchment

and the influence of environmental factors. **Science of the Total Environment**, v. 536, p. 955–963, 2015.

ZHANG, C.; WANG, Y.; QI, S. Identification and significance of sterols in MSW landfill leachate. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 874, n. 1-2, p. 1–6, 2008.

ZHANG, H.; KONG, F. X.; YU, Y.; SHI, X. L.; ZHANG, M.; TIAN, H. E. Assessing the combination effects of environmental estrogens in fish. **Ecotoxicology**, v. 19, n. 8, p. 1476–1486, 2010.

ZHANG, Z.; REN, N.; LI, Y.; KUNISUE, T.; GAO, D.; KANNAN, K. Determination of Benzotriazole and Benzophenone UV Filters in Sediment and Sewage Sludge. **Environmental Science and Technology**, p. 3909–3916, 2011.

ZHAO, J.-L.; YING, G.-G.; LIU, Y.-S.; CHEN, F.; YANG, J.-F.; WANG, L.; YANG, X.-B.; STAUBER, J. L.; WARNE, M. S. J. Occurrence and a screening-level risk assessment of human pharmaceuticals in the Pearl River system, South China. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 29, n. 6, p. 1377–1384, 2010.

ANEXOS

ANEXO 1. FRAGMENTOS DE QUANTIFICAÇÃO E CONFIRMAÇÃO DOS FILTROS UV ANALISADOS POR LC-MS/MS

Composto	Tr	Transição	Energia de Colisão (eV)
BP1	5,50	213 → 135	-31
		213 → 91	-37
BP3	6,21	227 → 211	-50
		227 → 182	-65
4HB	5,30	197 → 119	-32
		197 → 92	-46
4DHB	5,65	215 → 121	27
		215 → 93	45
4MBC	10,92	255 → 212	29
		212 → 105	41
OC	11,56	362 → 250	15
		362 → 232	27
EHMC	11,81	291 → 161	25
		291 → 179	13
OD-PABA	12,00	278 → 166	27
		278 → 151	43
Et-PABA	6,51	166 → 138	20
		166 → 120	25

ANEXO 2. CONCENTRAÇÃO DOS FÁRMACOS NAS CINCO CAMPANHAS AMOSTRAIS

Coleta	Ponto	Gemfibrato	AAS	AS	Cetopr.	Napr.	Parace.	Diclof.	Ibupr.
C1	AT1	486,58	<LD	128,11	50,88	195,45	250,91	110,88	1521,09
	AT2	636,56	<LD	145,09	51,32	<LQ	5256,74	274,10	700,85
	AT3	836,04	375,92	453,02	<LD	173,82	10062,61	169,82	752,11
	AT4	6859,97	<LD	<LD	1835,18	100,16	12899,30	886,17	3574,55
	PA1	791,46	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	652,43
	PA2	1330,43	<LQ	<LD	<LD	166,14	3331,42	269,56	928,69
	PA3	1061,12	<LQ	250,75	<LD	90,80	2024,58	369,31	1227,74
	BL1	928,02	<LD	198,68	86,19	318,06	10165,94	138,08	672,36
	BL2	2511,02	<LD	2525,47	765,69	884,16	94689,78	936,04	1584,32
	BL3	1704,39	<LD	1917,17	43,64	305,48	25864,37	110,88	9872,48
C2	AT1	1042,96	<LD	<LD	<LD	<LD	3074,00	2602,00	<LD
	AT2	700,73	<LD	<LQ	<LD	<LD	1080,00	999,00	2864,00
	AT3	1488,95	<LD	201,00	110,00	<LD	<LD	1159,00	2156,00
	AT4	3522,71	159,00	595,00	765,00	346,00	<LD	3404,00	9729,00
	PA1	1752,96	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	PA2	2199,84	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	PA3	1768,90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4640,00
	BL1	631,98	<LD	115,00	<LD	<LD	<LD	785,00	1742,00
	BL2	1690,41	<LD	384,00	<LD	<LD	<LD	1480,00	8125,00
	BL3	7805,43	651,00	1083,00	296,00	<LD	8136,00	2496,00	<LD
C3	AT1	166,40	125,97	<LD	<LD	<LD	<LD	2154,37	2962,77
	AT2	1012,44	166,42	<LD	<LD	<LD	659,84	1129,36	2221,29
	AT3	879,76	328,24	<LD	<LD	<LD	873,58	1607,69	1579,28
	AT4	3346,90	<LD	<LD	<LD	492,79	6217,00	4887,73	4319,13
	PA1	733,65	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	PA2	887,17	<LD	<LD	<LD	277,19	<LD	2017,70	5901,56
	PA3	959,03	<LD	<LD	<LD	138,18	<LD	787,69	1760,13
	BL2	4388,69	19114,64	<LD	<LD	<LD	10199,90	3179,38	2926,60
	BL3	3632,25	6897,82	<LD	<LD	<LD	14700,70	4136,05	5105,82
C4	AT1	242,22	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	AT2	310,28	<LD	<LD	<LD	<LD	749,00	1585,00	<LD
	AT3	387,99	<LD	<LD	958,00	<LD	947,00	<LD	<LD
	AT4	507,57	<LD	555,00	473,00	<LD	1285,00	<LD	<LD
	PA1	263,41	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	PA2	476,90	<LD	1530,00	<LD	107,00	<LD	<LD	<LD
	PA3	522,22	264,00	2626,00	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD
	BL1	519,12	888,00	1615,00	<LD	<LD	1791,00	<LD	<LD
	BL2	611,82	<LD	6299,00	608,00	<LD	2766,00	<LD	<LD
BL3	669,37	3977,00	5991,00	<LD	293,00	2914,00	<LD	<LD	
C5	AT1	353,99	<LD	<LD	<LD	<LD	761,73	<LD	<LD
	AT2	446,02	<LD	<LD	<LD	275,75	1685,78	1585,00	<LD
	AT3	768,13	<LD	862,22	<LD	220,44	1761,73	<LD	<LD
	AT4	1127,96	<LD	2506,05	<LD	367,66	1884,09	<LD	<LD
	PA1	1411,60	<LD	<LD	<LD	<LD	111,94	<LD	<LD
	PA2	496,56	<LD	639,61	<LD	<LD	474,81	<LD	<LD
	PA3	842,81	<LD	<LD	<LD	<LD	711,09	<LD	139,60
	BL1	774,17	<LD	536,88	<LD	255,90	1344,00	<LD	<LD
	BL2	732,68	<LD	<LD	<LD	<LD	2133,03	<LD	<LD
BL3	1566,99	214,97	999,20	<LD	298,45	4744,85	<LD	543,68	

Nota:AAS: Ácido Acetilsalicílico; AS: Ácido Salicílico; Cetopr.: Cetoprofeno; Napr.: Naproxeno; Paracet.: Paracetamol; Diclof. Diclofenaco; Ibupr.: Ibuprofeno; <LD: abaixo do limite de detecção do método; <LQ: abaixo de limite de quantificação do método. Concentração em (ng L⁻¹)

ANEXO 3. CONCENTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE CUIDADOS PESSOAIS NAS CINCO CAMPANHAS AMOSTRAIS (ng L⁻¹)

Coleta	Ponto	Metil Parabeno	EtilParabeno	PropilParabeno	Butil Parabeno	Triclosan
C1	AT1	116,72	53,70	90,03	62,08	278,14
	AT2	102,88	60,45	146,54	64,86	1022,45
	AT3	102,57	67,72	182,55	72,61	980,99
	AT4	270,11	155,65	298,71	143,51	8459,19
	PA1	145,47	53,76	105,21	52,28	599,80
	PA2	79,47	80,04	203,97	430,95	1884,91
	PA3	83,06	55,63	105,00	60,55	833,72
	BL1	196,24	99,96	444,95	241,00	1581,76
	BL2	1765,63	226,79	746,08	176,58	937,15
	BL3	546,07	150,38	687,29	109,93	1096,33
C2	AT1	943,94	213,51	371,41	669,52	5275,38
	AT2	225,69	188,78	269,15	527,74	794,48
	AT3	1097,04	95,49	165,95	131,23	1832,27
	AT4	912,81	351,62	477,02	378,78	1413,86
	PA1	7289,70	222,26	715,55	1368,67	8743,76
	PA2	769,93	75,54	153,51	121,09	5230,62
	PA3	447,57	184,63	333,65	690,90	3471,06
	BL1	790,99	65,13	103,80	74,30	419,54
	BL2	2903,30	590,87	913,53	658,18	3738,44
	BL3	150,58	110,91	99,42	169,75	119,93
C3	AT1	387,19	79,16	129,14	159,33	2441,53
	AT2	509,02	81,70	211,39	151,18	7399,01
	AT3	503,85	90,23	192,43	200,89	1994,36
	AT4	639,58	179,50	585,61	204,54	6132,52
	PA1	382,67	72,67	107,65	171,09	2235,30
	PA2	612,05	203,52	564,09	1096,05	4160,58
	PA3	813,84	78,77	188,03	290,04	10307,50
	BL2	3590,99	1663,49	1341,23	622,55	7514,75
	BL3	3293,89	2052,48	1589,54	240,04	2636,20
C4	AT1	253,41	43,75	41,90	40,56	238,08
	AT2	472,45	46,96	60,87	43,27	260,86
	AT3	54,85	47,66	59,15	53,82	264,11
	AT4	65,33	50,70	70,59	45,33	269,11
	PA1	1314,92	48,87	55,73	61,36	230,52
	PA2	562,65	45,10	48,95	43,60	219,90
	PA3	146,91	46,02	94,61	47,96	251,97
	BL1	393,98	45,63	61,00	42,79	207,61
	BL2	891,33	78,00	136,26	64,16	445,96
	BL3	173,58	66,14	150,82	61,71	386,07
C5	AT1	305,07	101,61	201,59	173,23	353,71
	AT2	245,17	105,55	265,39	176,58	554,77
	AT3	195,15	106,01	242,46	176,04	618,98
	AT4	490,22	125,88	436,63	181,56	726,66
	PA1	1064,28	107,97	313,06	181,30	267,48
	PA2	141,61	102,64	197,10	173,58	241,17
	PA3	292,54	104,75	208,60	180,00	352,73
	BL1	221,60	113,01	261,19	205,75	865,74
	BL2	669,14	144,96	313,37	185,90	976,70
	BL3	1043,22	200,97	973,03	221,32	857,90

ANEXO 4. CONCENTRAÇÃO DA CAFEÍNA E HSF NAS CINCO CAMPANHAS AMOSTRAIS

Coleta	Ponto	Cafeína	Estradiol	Etinil Estradiol	Estrona
C1	AT1	631,05	1363,39	<LD	<LD
	AT2	3425,89	2796,95	<LD	<LD
	AT3	5333,79	3776,79	<LD	<LD
	AT4	2160,83	6676,85	<LD	<LD
	PA1	77,05	8306,57	<LD	<LD
	PA2	1040,85	5087,05	<LD	<LD
	PA3	711,91	7982,13	<LD	<LD
	BL1	3694,47	20987,48	<LD	<LD
	BL2	23081,44	4343,32	<LD	<LD
	BL3	5893,45	8465,80	<LD	<LD
C2	AT1	2645,00	<LD	<LD	<LD
	AT2	1567,00	<LD	<LD	<LD
	AT3	5348,00	<LD	<LD	<LD
	AT4	4720,00	<LD	288,00	<LD
	PA1	1206,00	<LD	<LD	<LD
	PA2	4580,00	<LD	<LD	<LD
	PA3	2409,00	<LQ	<LD	<LD
	BL1	2571,00	<LD	<LD	<LD
	BL2	12808,00	<LD	<LD	<LD
	BL3	9174,00	2392,00	426,00	<LD
C3	AT1	1005,47	<LD	<LD	<LD
	AT2	6330,43	<LD	<LD	<LD
	AT3	6515,07	<LD	<LD	<LD
	AT4	6190,10	<LD	<LD	<LD
	PA1	148,74	<LD	<LD	<LD
	PA2	3723,34	<LD	702,35	<LD
	PA3	2645,05	<LD	<LD	<LD
	BL2	8930,13	<LD	<LD	756,39
		BL3	15156,13	<LD	<LD
C4	AT1	363,00	<LD	<LD	<LD
	AT2	3450,00	<LD	<LD	<LD
	AT3	2689,00	<LD	<LD	<LD
	AT4	3716,00	<LD	<LD	<LD
	PA1	252,00	<LD	<LD	<LD
	PA2	784,00	<LD	<LD	<LD
	PA3	740,00	<LD	<LD	<LD
	BL1	2490,00	<LD	<LD	<LD
	BL2	8435,00	<LD	<LD	<LD
	BL3	8930,00	<LD	<LD	<LD
C5	AT1	1788,26	894,20	<LD	<LD
	AT2	4616,92	<LD	264,88	<LD
	AT3	3878,37	<LD	218,85	<LD
	AT4	4520,91	<LD	817,29	<LD
	PA1	<LD	<LD	<LD	<LD
	PA2	1241,74	<LD	<LD	<LD
	PA3	2017,22	<LD	<LD	<LD
	BL1	3479,55	<LD	287,90	<LD
	BL2	8036,42	<LD	794,27	<LD
	BL3	18043,80	<LD	2819,78	<LD

Nota: <LD: abaixo do limite de detecção do método; <LQ: abaixo de limite de quantificação do método. Concentração em (ng L⁻¹).

ANEXO 5. DADOS DE TOXICIDADE AGUDA PARA FÁRMACOS
SELECIONADOS SOBRE ORGANISMOS AQUÁTICOS.

Analito	Grupo Taxonomico	Espécie	Tempo de Exposição	CE50 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CPSE	Referência
PARACETAMOL	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	5 min	549700	549,7	Kim <i>et al.</i> , 2007
	Bactéria	<i>V. fischeri</i>		650000	650	Henschel <i>et al.</i> , 1997
	Alga	<i>S. subspicatus</i>	72h	134000	134	Henschel <i>et al.</i> , 1997
	Alga	<i>Green algal</i>	96h	40000	40	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	96h	26600	26,6	Kim <i>et al.</i> , 2007
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	41000	41	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	50000	50	Henschel <i>et al.</i> , 1997
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	9200	9,2	Stuer-Lauridsen <i>et al.</i> 2000
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	20100	20,1	Han <i>et al.</i> , 2006
	Peixe	<i>O. latipes</i>	96h	160000	160	Kim <i>et al.</i> , 2007
	Peixe	<i>D. rerio</i>	96h	40000	40	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Peixe	<i>B. rerio</i>		378000	378	Henschel <i>et al.</i> , 1997
IBUPROFENO	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	Microtox	19100	19,1	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	ToxAlert 100	12100	12,1	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Alga	<i>D. subspicatus</i>	3d	315000	315	Cleuvers 2003
	Alga	<i>L. minor</i>	7d	2200	2,2	Cleuvers 2003
	Alga	<i>Lemna</i>	7d	4000	4	Pomati <i>et al.</i> , 2004
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	132600	132,6	Han <i>et al.</i> , 2006
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	108000	108	Cleuvers 2003
	Invertebrado	<i>Daphnid</i>	48h	9100	9,1	Sanderson; Thomsen, 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>		9020	9,02	Ginebreda <i>et al.</i> , 2010
	Peixe	<i>D. rerio</i>	96h	173000	173	Sanderson e Thomsen, 2009
	Peixe	<i>D. rerio</i>		5000	5	Kosma <i>et al.</i> , 2014
	Peixe			4000	4	Ginebreda <i>et al.</i> , 2010
DICLOFENACO	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	Microtox	13700	13,7	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	ToxAlert 100	13500	13,5	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	30 min	11454	11,454	Ferrari <i>et al.</i> , 2003
	Alga	<i>D. subspicatus</i>	3d	72000	72	Cleuvers 2003
	Alga	<i>L. minor</i>	7d	7500	7,5	Cleuvers 2003
	Alga	<i>C. meneghiniana</i>	96h	19,2	0,0192	Ferrari <i>et al.</i> , 2004
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	22430	22,43	Ferrari <i>et al.</i> , 2003
	Invertebrado	<i>C. dubia</i>	48h	22704	22,704	Ferrari <i>et al.</i> , 2003
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	39900	39,9	Haap <i>et al.</i> , 2008
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	80100	80,1	Han <i>et al.</i> , 2010
	Peixe	<i>D. rerio</i>	96h	532000	532	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Peixe	<i>D. rerio</i>	72h	7800	7,8	van den Brandhof
AS	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	Microtox	-	-	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	ToxAlert 100	43100	43,1	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Bactéria	<i>V. fischeri.</i>	30min	90000	90	Henschel <i>et al.</i> , 1997
	Alga	<i>S. subspicatus</i>	72h	100000	100	Henschel <i>et al.</i> , 1997
	Alga	<i>Green algal</i>	96h	48000	48	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *

	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	90000	90	Henschel <i>et al.</i> , 1997
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	96h	59000	59	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	111700	111,7	Han <i>et al.</i> , 2006
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	1945320	1945,32	Marques <i>et al.</i> , 2004
	Invertebrado	<i>D. longispina</i>	48h	1147570	1147,57	Marques <i>et al.</i> , 2004
	Peixe	<i>B. rerio</i>		37000	37	Henschel <i>et al.</i> , 1997
	Peixe	<i>D. rerio</i>	96h	1290	1,29	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
AAS	Alga	<i>D. subspicatus</i>		106700	106,7	Cleuvers 2003
	Invertebrado	<i>D. magna</i>		88100	88,1	Cleuvers 2003
NAPROXENO	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	Microtox	35600	35,6	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	ToxAlert 100	21200	21,2	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Alga	<i>D. subspicatus</i>	3d	320000	320	Cleuvers 2003
	Alga	<i>L. minor</i>	7d	24200	24,2	Cleuvers 2003
	Alga	<i>Green algal</i>	96h	22000	22	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	174000	174	Cleuvers 2003
	Invertebrado	<i>G. pulex</i>	96h	110000	110	Straub; Atewart, 2007
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	6000	6	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	15000	15	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Peixe		96h	560000	560	Kosma <i>et al.</i> , 2014
	Peixe	<i>O. mykiss</i>	96h	52000	52	Straub; Atewart, 2007
	Peixe	<i>D. rerio</i>	96h	34000	34	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
CETOPRO-FENO	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	Microtox	19300	19,3	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	ToxAlert 100	15600	15,6	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Alga	<i>Green algal</i>	96h	164000	164	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	248000	248	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Peixe	<i>D. rerio</i>	96h	32000	32	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
GEMFIBRATO	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	Microtox	31500	31,5	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Bactéria	<i>V. fischeri</i>	ToxAlert 100	18800	18,8	Farré <i>et al.</i> , 2001
	Alga			4000	4	Hernando <i>et al.</i> , 2007
	Invertebrado	<i>H. attenuada</i>	96h	22360	22,36	Quinn <i>et al.</i> , 2008
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	6000	6	Sandersen <i>et al.</i> , 2003 *
	Invertebrado	<i>D. magna</i>		10400	10,4	Hernando <i>et al.</i> , 2007
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	10400	10,4	Han <i>et al.</i> , 2010
	Peixe			900	0,9	Hernando <i>et al.</i> , 2007

ANEXO 6. DADOS DE TOXICIDADE AGUDA PARA PRODUTOS DE CUIDADOS PESSOAIS SELECIONADOS SOBRE ORGANISMOS AQUÁTICOS.

Analito	Grupo Taxonômico	Espécie	Tempo de exposição	CE50 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CPSE	Referência
METIL PARABENO	Bactéria	<i>V. Peixeeri</i>	15 min	5900	5,9	Terasaki <i>et al</i> , 2009
	Bactéria	<i>V. Peixeeri</i>	15 min	9600	9,6	Bazin <i>et al</i> , 2010
	Bactéria	<i>P. leiognathi</i>	15 min	31000	31	Bazin <i>et al.</i> , 2010
	Alga	<i>P. subcapitata</i>	72h	80000	80	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	3400	3,4	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	24600	24,6	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	15 min	62000	62	Terasaki <i>et al</i> , 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	24600	24,6	Bazin <i>et al</i> , 2010
	Peixe	<i>O. latipes</i>	96h	63000	63	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Peixe	<i>P. promelas</i>	48h	160000	160	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
ETIL PARABENO	Bactéria	<i>V. Peixeeri</i>	15 min	4600	4,6	Terasaki <i>et al</i> , 2009
	Bactéria	<i>V. Peixeeri</i>	15 min	2500	2,5	Bazin <i>et al</i> , 2010
	Bactéria	<i>P. leiognathi</i>	15 min	19000	19	Bazin <i>et al</i> , 2010
	Alga	<i>P. subcapitata</i>	72h	52000	52	Terasaki <i>et al</i> , 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	7400	7,4	Terasaki <i>et al</i> , 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	18700	18,7	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	15 min	32000	32	Terasaki <i>et al</i> , 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	23000	23	Bazin <i>et al</i> , 2010
	Peixe	<i>O. latipes</i>	96h	14000	14	Terasaki <i>et al</i> , 2009
	Peixe	<i>P. promelas</i>	48h	34300	34,3	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
PROPIL PARABENO	Bactéria	<i>V. Peixeeri</i>	15 min	260	0,26	Terasaki <i>et al</i> , 2009
	Bactéria	<i>V. Peixeeri</i>	15 min	2500	2,5	Bazin <i>et al</i> , 2010
	Bactéria	<i>P. leiognathi</i>	15 min	21000	21	Bazin <i>et al</i> , 2010
	Alga	<i>P. subcapitata</i>	72h	36000	36	Terasaki <i>et al</i> , 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	2000	2	Terasaki <i>et al</i> , 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	12300	12,3	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	15 min	23000	23	Terasaki <i>et al</i> , 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	7000	7	Bazin <i>et al</i> , 2010
	Peixe	<i>O. latipes</i>	96h	4500	4,5	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Peixe	<i>P. promelas</i>	48h	9700	9,7	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
BUTIL PARABENO	Bactéria	<i>V. Peixeeri</i>	15 min	1200	1,2	Terasaki <i>et al</i> , 2009
	Bactéria	<i>V. Peixeeri</i>	15 min	2500	2,5	Bazin <i>et al</i> , 2010
	Bactéria	<i>P. leiognathi</i>	15 min	3700	3,7	Bazin <i>et al</i> , 2010
	Alga	<i>P. subcapitata</i>	72h	4000	4	Yamamoto <i>et al.</i> , 2007
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	3300	3,3	Yamamoto <i>et al.</i> , 2007
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	5300	5,3	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	15 min	9200	9,2	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	6000	6	Bazin <i>et al</i> , 2010
	Peixe	<i>O. latipes</i>	96h	4600	4,6	Ishibashi <i>et al.</i> , 2004
	Peixe	<i>P. promelas</i>	48h	4200	4,2	Dobbins <i>et al.</i> , 2009

TRICLOSAN	Alga	<i>S. capricornutum</i>	96h	4,46	0,0446	Orvos <i>et al.</i> , 2002
	Alga	<i>S. subspicatus</i>	96h	2,8	0,028	Orvos <i>et al.</i> , 2002
	Alga	<i>S. costatum</i>	96h	66	0,66	Orvos <i>et al.</i> , 2002
	Alga	<i>A. flos-aquae</i>	96h	0,97	0,0097	Orvos <i>et al.</i> , 2002
	Alga	<i>N. pelliculosa</i>	96h	19,1	0,191	Orvos <i>et al.</i> , 2002
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	390	0,39	Orvos <i>et al.</i> , 2002
	Invertebrado	<i>C. dubia</i>	48h	125000	125	Orvos <i>et al.</i> , 2002
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	96h	338	0,338	Wang <i>et al.</i> , 2013
	Invertebrado	<i>N. denticulate sinensis</i>	96h	772	0,772	Wang <i>et al.</i> , 2013
	Invertebrado	<i>C. plumosus</i>	96h	2890	2,89	Wang <i>et al.</i> , 2013
	Invertebrado	<i>L. hoffmeisteri</i>	96h	2046	2,046	Wang <i>et al.</i> , 2013
	Peixe	<i>O. latipes</i>	96h	399	0,399	Ishibashi <i>et al.</i> , 2004
	Peixe	<i>P. parva</i>	96h	71	0,071	Wang <i>et al.</i> , 2013
	Peixe	<i>C. auratus</i>	96h	1839	1,839	Wang <i>et al.</i> , 2013
	Peixe	<i>M. anguilicaudatus</i>	96h	45	0,045	Wang <i>et al.</i> , 2013

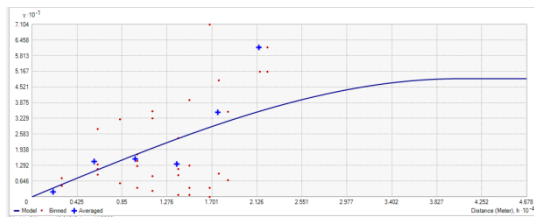
ANEXO 7. DADOS DE TOXICIDADE CRÔNICA PARA FÁRMACOS SELECIONADOS SOBRE ORGANISMOS AQUÁTICOS.

Analito	Grupo Taxonômico	Espécie	Tempo de Exposição	CSEO ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CPSE	Referência
IBUPROFENO	Alga	<i>D. subspicatus</i>		753200	7532	Cleuvers 2003
	Alga	<i>D. subspicatus</i>		103000	1030	Kosma <i>et al.</i> , 2010
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	14d	20000	200	Heckmann <i>et al.</i> , 2007
	Invertebrado	<i>D. magna</i>		20000	200	Han <i>et al.</i> , 2006
	Invertebrado	<i>P. carinatus</i>		1020	10,2	Grung <i>et al.</i> , 2008
	Invertebrado	<i>D. magna</i>		75000	750	Cleuvers 2003
	Peixe	<i>P. promelas</i>	24h	680	6,8	Overturf <i>et al.</i> , 2012
DICLOFENACO	Alga	<i>D. subspicatus</i>		50000	500	Cleuvers 2003
	Alga	<i>P. subcapitata</i>	96h	10000	100	Ferrari <i>et al.</i> , 2003
	Alga	<i>C. meneghiniana</i>	96h	10000	100	Ferrari <i>et al.</i> , 2004
	Invertebrado	<i>D. magna</i>		45000	450	Cleuvers 2003
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	21d	10000	100	Han <i>et al.</i> , 2006
	Invertebrado	<i>B. calyciflorus</i>	48h	12500	125	Ferrari <i>et al.</i> , 2003
	Invertebrado	<i>C. dubia</i>	7 d	1000	10	Ferrari <i>et al.</i> , 2003
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	48h	30000	300	Haap <i>et al.</i> , 2008
	Peixe	<i>D. rerio</i>	10d	30000	300	Ferrari <i>et al.</i> , 2003
	Peixe	<i>D. rerio</i>		500	5	Grung <i>et al.</i> , 2008
	Peixe	<i>O. mykiss</i>	28d	1000	10	Schwaiger <i>et al.</i> , 2004
AS	Invertebrado	<i>D. magna</i>	21d	10000	100	Marques <i>et al.</i> , 2004
	Invertebrado	<i>D. longispina</i>	21d	5600	56	Marques <i>et al.</i> , 2004
AAS	Alga	<i>D. subspicatus</i>		32000	320	Cleuvers 2003
	Invertebrado	<i>D. magna</i>		75000	750	Cleuvers 2003
NAPROXENO	Alga	<i>D. subspicatus</i>		100000	1000	Cleuvers 2003
	Alga	<i>L. gibba</i>	7d	1000000	10000	Brain <i>et al.</i> , 2004
	Alga	<i>P. subcapitata</i>	96h	31820	318,2	Isidori <i>et al.</i> , 2005
	Invertebrado	<i>D. magna</i>		32000	320	Cleuvers 2003
	Invertebrado	<i>H. attenuada</i>	96h	1000	10	Quinn <i>et al.</i> , 2008
	Invertebrado	<i>B. calyciflorus</i>	48h	560	5,6	Isidori <i>et al.</i> , 2005
GEM	Invertebrado	<i>C. dubia</i>	7d	330	3,3	Isidori <i>et al.</i> , 2005
	Invertebrado	<i>H. attenuada</i>	96h	100	1	Quinn <i>et al.</i> , 2008
	Peixe			930	9,3	Hernando <i>et al.</i> , 2007

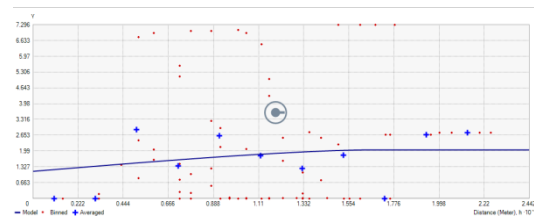
ANEXO 8. DADOS DE TOXICIDADE CRÔNICA PARA PRODUTOS DE CUIDADOS PESSOAIS SELECIONADOS SOBRE ORGANISMOS AQUÁTICOS.

Analito	Grupo Taxonômico	Espécie	Tempo de exposição	CSEO ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CPSE	Referência
METIL PARABENO	Alga	<i>P. subcapitata</i>	72h	21000	210	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	21d	2400	24	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	7d	6000	60	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
	Peixe	<i>O. latipes</i>	14d	160	1,6	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Peixe	<i>P. subcapitata</i>	7 d	25000	250	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
ETIL PARABENO	Alga	<i>P. subcapitata</i>	72h	18000	180	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	21d	1600	16	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	7d	9000	90	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
	Peixe	<i>O. latipes</i>	14d	80	0,8	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Peixe	<i>P. promelas</i>	7 d	17000	170	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
PROPIL PARABENO	Alga	<i>P. subcapitata</i>	72h	7400	74	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	21d	1100	11	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	7d	400	4	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
	Peixe	<i>O. latipes</i>	14d	40	0,4	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Peixe	<i>P. promelas</i>	7 d	2500	25	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
BUTIL PARABENO	Alga	<i>P. subcapitata</i>	72h	600	6	Yamamoto <i>et al.</i> , 2007
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	21d	640	6,4	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	7d	200	2	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
	Peixe	<i>O. latipes</i>	14d	20	0,2	Yamamoto <i>et al.</i> , 2011
	Peixe	<i>P. promelas</i>	7 d	1000	10	Dobbins <i>et al.</i> , 2009
	Peixe	<i>S.trutta</i>	10 d	76	0,76	Bjerregaard <i>et al.</i> , 2008
TRICLOSAN	Alga	<i>S. subspicatus</i>	96h	0,5	0,005	Orvos <i>et al.</i> , 2002
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	21d	40	0,4	Orvos <i>et al.</i> , 2002
	Invertebrado	<i>D. magna</i>	21d	45	0,45	Wang <i>et al.</i> , 2013
	Peixe	<i>M. anguilicaudatus</i>	21d	9	0,09	Wang <i>et al.</i> , 2013
	Peixe	<i>T. albonubes</i>	21d	87	0,87	Wang <i>et al.</i> , 2013
	Peixe	<i>O. latipes</i>	21d	200	2	ishibashi <i>et al.</i> , 2004

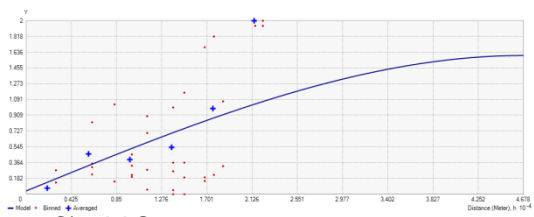
ANEXO 9. GRÁFICOS DOS SEMIVARIOGRAMAS REALIZADOS PARA ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL



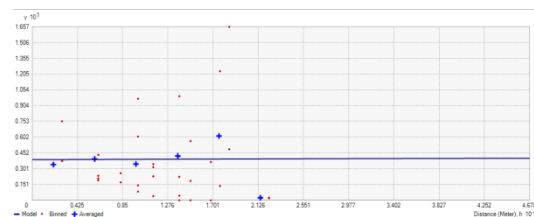
A) Cafeína



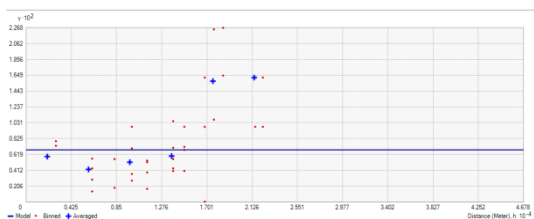
B) AS



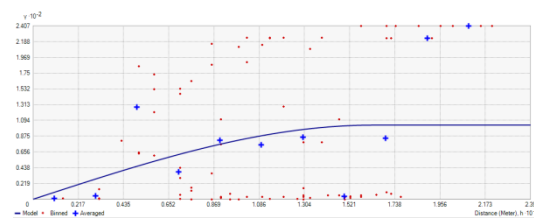
C) AAS



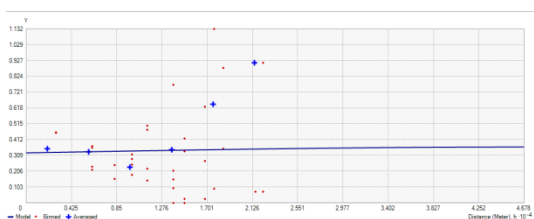
D) Cetoprofeno



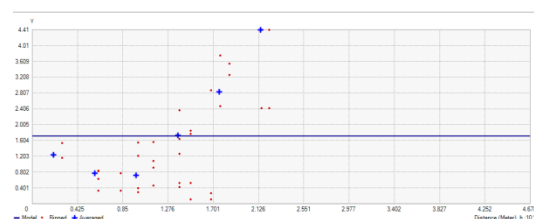
E) Naproxeno



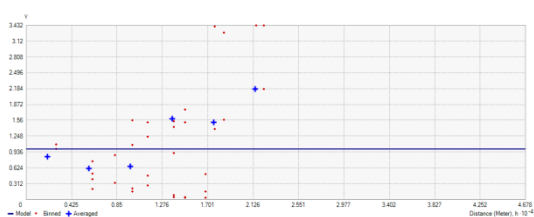
F) Paracetamol



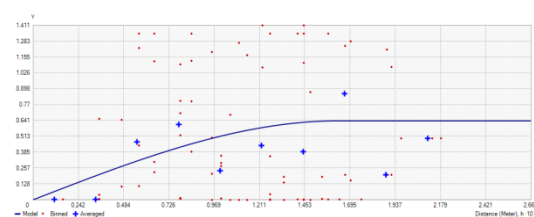
G) Diclofenaco



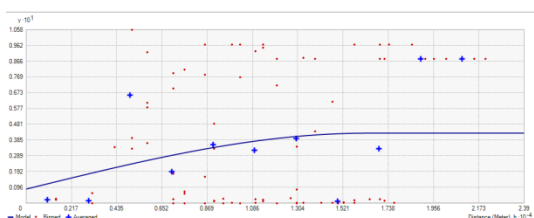
H) Ibuprofeno



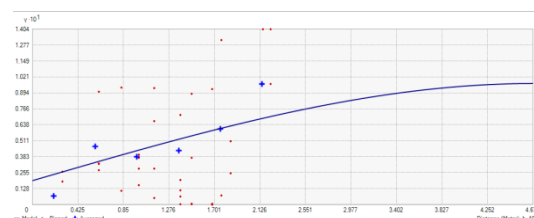
I) Gemfibrato



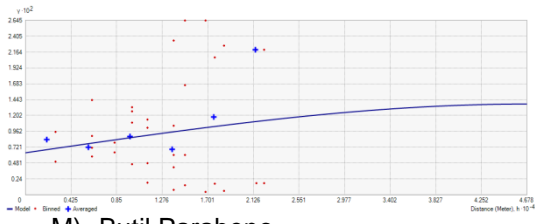
J) Metil Parabeno



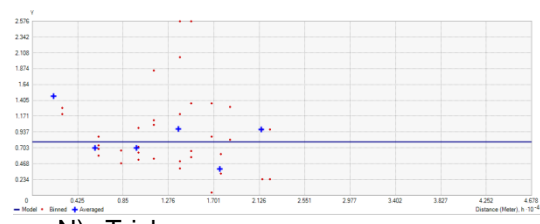
K) Etil Parabeno



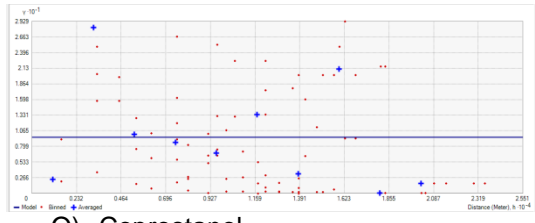
L) Propil Parabeno



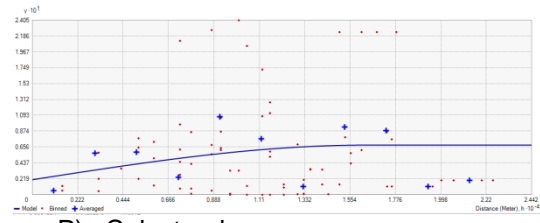
M) Butil Parabeno



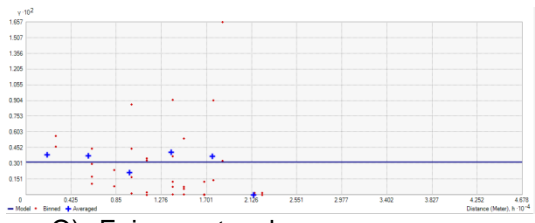
N) Triclosan



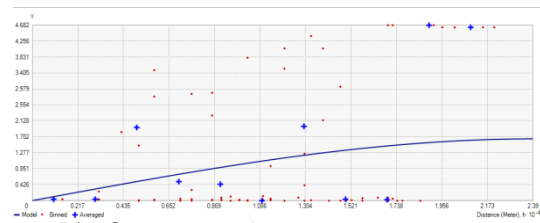
O) Coprostanol



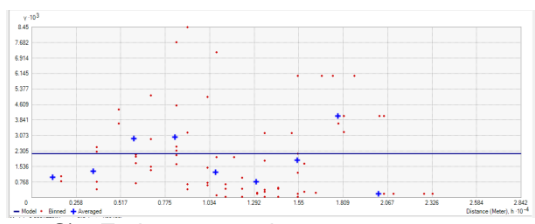
P) Colesterol



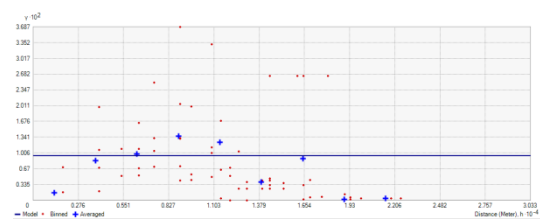
Q) Epicoprostanol



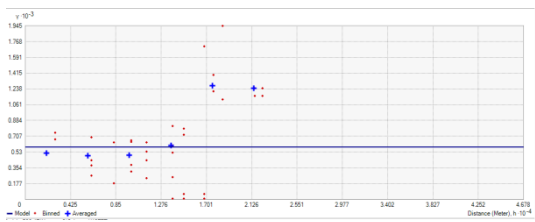
R) Campesterol



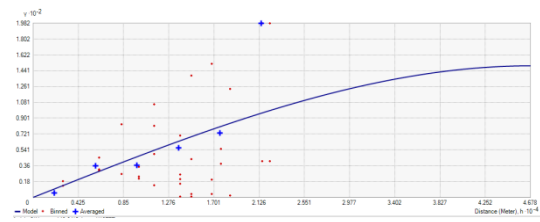
S) Estigmaesterol



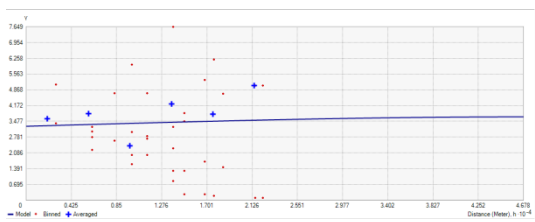
T) Sitoesterol



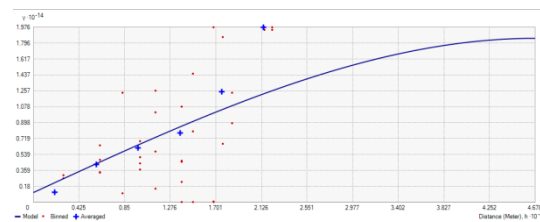
U) DQO



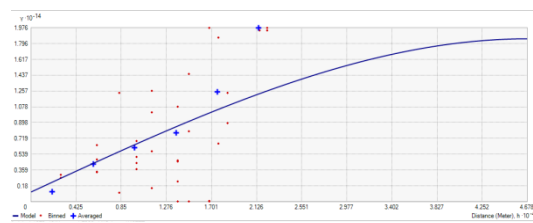
V) Nitrogênio Khedjal



W) Ortofosfato



X) Oxigênio Dissolvido



Y) Coliformes Totais

