

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARIA LAURA CARVALHO HESS

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUPERFICIAL NO CANAL DO DNOS, NO
MUNICÍPIO DE PONTAL DO PARANÁ, PR: uma abordagem sobre contaminantes
emergentes

PONTAL DO PARANÁ

2023

MARIA LAURA CARVALHO HESS

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUPERFICIAL NO CANAL DO DNOS, NO
MUNICÍPIO DE PONTAL DO PARANÁ, PR: uma abordagem sobre contaminantes
emergentes

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária, da
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Toledo Netto.

PONTAL DO PARANÁ

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Avenida Deputado Anibal Khury, 2033, - Bairro Balneário Pontal do Sul, Pontal do Paraná/PR, CEP 83255-976
Telefone: 4135118600 - <http://www.ufpr.br/>

**TERMO
DE APROVAÇÃO**

MARIA LAURA CARVALHO HESS

“AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUPERFICIAL NO CANAL DO DNOS, NO MUNICÍPIO DE PONTAL DO PARANÁ, PR: uma abordagem sobre contaminantes emergentes”

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade Federal do Paraná, pela Banca formada pelos membros:

Profa. Dra. Silvia Pedroso Melegari - UFPR

Profa. Dra. Simone Mendonça dos Santos - UFPR

Prof. Dr. Pedro Toledo Netto - UFPR

Presidente

Pontal do Paraná, 05 de dezembro de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **PEDRO TOLEDO NETTO, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/12/2023, às 12:40, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **SIMONE MENDONCA DOS SANTOS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/12/2023, às 13:43, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **SILVIA PEDROSO MELEGARI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/12/2023, às 15:20, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida [aqui](#) informando o código verificador **6224761** e o código CRC **41EF2D7C**.

Rua XV de Novembro, 1299 – Centro – CEP: 80.060-000 – Curitiba-PR
Fone (41) 3360-5187 – E-mail: contratos@ufpr.br

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pela oportunidade estudar na Universidade Federal do Paraná, e por me dar a determinação necessária para concluir meus estudos, sempre guiando meus passos pelo melhor caminho.

Aos meus familiares: minha mãe Elza Carvalho, por todo apoio e paciência nesses anos de estudo, e por sempre acreditar no meu potencial, dando o seu melhor para que eu tivesse o conforto necessário para trilhar esta jornada. À minha irmã, Isabelli, sempre preocupada com o meu bem-estar e disposta a ajudar. E ao meu pai, que já não se encontra mais presente nesse plano, mas tinha o sonho de ver-me concluindo a graduação. Obrigada por todo o suporte ao longo desses anos.

Agradeço especialmente meu orientador, Pedro Toledo. Obrigada por acreditar em mim, desde 2019, quando iniciei como voluntária em seu projeto, até hoje, na conclusão deste trabalho. Uma pessoa inteligente, dedicada, humana, que se tornou um grande amigo neste tempo em que estivemos juntos. Saiba que sempre terei carinho, admiração, e gratidão por toda a nossa vivência. Dedico a você o aprendizado utilizado na construção deste trabalho, aprendizados que levarei comigo durante a minha trajetória futura.

Ao Laboratório de Água e Esgoto (LAE) do Centro de Estudos do Mar por ceder o espaço para as análises de nutrientes e empréstimos de instrumentos para análises dos parâmetros físico-químicos e ao técnico Ricardo Oliveira, pelo auxílio na realização das análises.

Aos meus queridos colegas, Giovani e Tartilhane, pelo trabalho coletivo no preparo para as coletas, análises de campo e de nutrientes.

Ao Prof. Dr. Virnei Moreira da Silva, pelo fornecimento da precipitação utilizando a estação meteorológica localizada na unidade de Mirassol do Centro de Estudos do Mar.

A todo o corpo docente da Universidade Federal do Paraná, pelo conhecimento transmitido durante esses 5 anos de graduação, e por serem professores incríveis, sempre acessíveis e dispostos a ajudar os alunos.

À Universidade Federal do Paraná e seus funcionários, por todas as oportunidades concedidas. Transporte gratuito (Intercampi), refeições a preço irrisório, saídas de campo, projetos de voluntariado acadêmico e de pesquisa e extensão com bolsa. Um conjunto de oportunidades que nos estimulam a continuar estudando e nos dedicando, a fim de poder retribuir à sociedade todo o dinheiro investido em nossa educação.

Por fim, agradeço a todos os amigos e colegas que conheci na Universidade. Sem dúvida, eles deixaram essa jornada mais leve, e é um prazer encontrá-los e dividir um pouco de nossos momentos alegres – e outros nem tanto – que passamos durante esse período universidade.

RESUMO

Os contaminantes emergentes são substâncias que em sua maioria não são regulamentadas pela legislação. No entanto, podem ser candidatos a uma futura regulamentação, dependendo de investigações sobre seus efeitos potenciais à saúde ambiental. Um dos principais agravantes é que estas substâncias têm como via principal a água, ou seja, após serem usadas ou ingeridas pelas pessoas podem atingir o sistema de esgoto, passando pelo sistema de tratamento, no qual podem não ser removidas ou eliminadas completamente pelos processos tradicionais de tratamento de água e de esgoto, e acabam em diferentes ecossistemas. Os produtos de origem farmacêutica têm recebido maior atenção por conta do seu consumo em larga escala, associado às práticas de automedicação e a relação do seu uso com o aumento da expectativa de vida. Dentre estes medicamentos, destaca-se o diclofenaco (DCF), sendo frequentemente encontrado em águas superficiais e residuais. Os principais objetivos deste estudo foram otimizar um método para determinação de DCF em água superficial do canal DNOS no município de Pontal do Paraná e determinar seus parâmetros de qualidade. O método de pré-concentração de DCF das amostras de água se mostrou seletivo, exato e preciso, podendo ser utilizado para fins de monitoramento deste contaminante emergente em águas superficiais, com limite de quantificação do método de $7,2 \mu\text{g L}^{-1}$. O DCF foi detectado apenas em duas das 18 amostras, mas levanta-se um alerta, uma vez que a detecção do DCF em dois pontos de coleta do canal mostra que além dele pode haver outros contaminantes emergentes e que precisam ser investigados. Quanto à qualidade da água analisada, apesar de tratar-se de um canal destinado a drenagem de águas pluviais, o diagnóstico da qualidade da água do canal DNOS nos traz um panorama sobre a saúde ambiental do local. Os parâmetros pH, turbidez, íons nitrito e nitrato e nitrogênio amoniacal estavam dentro dos valores máximos permitidos pela legislação nacional, entre os enquadramentos de classe 1, 2 e 3. Já a concentração de oxigênio dissolvido excedeu a concentração máxima permitida na legislação em 4 dos 6 pontos. O fósforo solúvel não atendeu o limite exigido em legislação em nenhuma das amostras. Ambos os parâmetros (OD e fósforo solúvel) estão relacionados com a eutrofização aparente do canal nos pontos de coleta, e indicam a necessidade de uma ação a ser realizada a fim de conter este processo, contribuindo para a manutenção do ecossistema aquático do local, e com a melhoria da harmonia paisagística.

Palavras-chaves: contaminantes emergentes; diclofenaco; cromatografia; águas residuária.

ABSTRACT

Emerging contaminants are substances that are mostly not regulated by legislation. However, they may be candidates for future regulation, depending on research into their potential effects on environmental health. One of the main aggravating factors is that these substances have water as their main route, meaning that after being used or ingested by people, they can reach the sewage system, passing through the treatment system, where they may not be removed or eliminated by traditional water and sewage treatment processes, and end up in different ecosystems. Pharmaceutical products have received greater attention due to their large-scale consumption, associated with self-medication practices and the relationship between their use and increased life expectancy. Among these drugs, diclofenac (DCF) stands out, as it is frequently found in surface and wastewater. The main objectives of this study were to optimize a method for determining DCF in surface water from the DNOS canal in the city of Pontal do Paraná, and to determine its quality parameters. The DCF preconcentration method for water samples proved to be selective, accurate and precise, and could be used for monitoring this emerging contaminant in surface water, with a method quantification limit of $7.2 \mu\text{g L}^{-1}$. DCF was only detected in two of the 18 samples, but this raises a warning, since the detection of DCF at two collection points in the canal shows that there may be other emerging contaminants besides it that need to be investigated. Regarding quality of the water analyzed, despite the fact that this is a canal intended for rainwater drainage, the diagnosis of the water quality of the DNOS canal gives us an overview of its environmental health. The parameters pH, turbidity, nitrite and nitrate ions and ammoniacal nitrogen were within the maximum values allowed by national legislation, between class 1, 2 and 3. The concentration of dissolved oxygen exceeded the maximum concentration allowed by legislation at 4 of the 6 points. Soluble phosphorus did not meet the limit required by law in any of the samples. Both parameters (DO and soluble phosphorus) are related to the apparent eutrophication of the channel at the collection points and indicate the need for action to be taken in order to contain this process, contributing to the maintenance of the local aquatic ecosystem, and improving landscape harmony.

Keywords: emerging contaminants; diclofenac; chromatography; wastewater

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pontos de coleta das amostras de água.....	33
Figura 2 - Fluxograma do processo de Extração em Fase Sólida	37
Figura 3 - Espectro do DCF 50 mg/L em metanol e água ultrapura.....	38
Figura 4 - Curvas analítica do DCF em metanol e água ultrapura	40
Figura 5 - Pico cromatográfico DCF, concentração 10 µg mL ⁻¹ , proporção da fase móvel (50:50, v/v, acetonitrila: ácido acético glacial 0,7 mol L ⁻¹ em água ultrapura)	41
Figura 6 - Pico cromatográfico DCF, concentração 10 µg mL ⁻¹ , proporção da fase móvel (75:25, v/v, acetonitrila: ácido acético glacial 0,7 mol L ⁻¹ em água ultrapura)	42
Figura 7 - Pico cromatográfico DCF, concentração 10 µg mL ⁻¹ , proporção da fase móvel (65:35, v/v, acetonitrila: ácido acético glacial 0,7 mol L ⁻¹ em água ultrapura)	42
Figura 8 - Pico cromatográfico DCF, concentração 1 µg mL ⁻¹ , proporção da fase móvel (65:35, v/v, acetonitrila: ácido acético glacial 0,7 mol L ⁻¹ em água ultrapura)	43
Figura 9 - Cromatogramas de soluções-padrão de DCF, acetonitrila e água ultrapura (0,7 mol L ⁻¹ de ácido acético glacial) na proporção da fase móvel (65:35, v/v, acetonitrila: ácido acético glacial 0,7 mol L ⁻¹ em água ultrapura).....	44
Figura 10 - Cromatogramas da amostra fortificada e pré-concentrada (em preto) do nível 1 (0,0072 µg mL ⁻¹) versus solução padrão de comparação (0,72 µg mL ⁻¹) (em verde).....	45
Figura 11 - Cromatogramas da amostra fortificada e pré-concentrada (em preto) do nível 2 (0,072 µg mL ⁻¹) versus solução padrão de comparação (7,2 µg mL ⁻¹) (em verde)	46
Figura 12 - Cromatogramas da amostra fortificada e pré-concentrada (em preto) do nível 3 (0,72 µg mL ⁻¹) versus solução padrão de comparação (72,0 µg mL ⁻¹) (em verde)	46
Figura 13 - Cromatogramas da de solução padrão de DCF 0,72 µg mL ⁻¹ (em verde) versus amostra “branco do método” (em preto)	47
Figura 14 - Dados de precipitação no período da coleta e dias antecedentes.....	48
Figura 15 - Curva analítica do DCF em metanol.....	49
Figura 16 - Cromatograma do padrão analítico do DCF 0,25 µg mL ⁻¹	50
Figura 17 – Cromatograma da amostra no ponto 2A.....	50
Figura 18 - Cromatograma da amostra no ponto 3A.....	51

Figura 19 - Valores obtidos para salinidade (em ‰), pH, temperatura e condutividade	52
Figura 20 - Tábua de maré no dia da coleta	53
Figura 21 - Valores obtidos para turbidez	55
Figura 22 - Valores obtidos para a concentração de nitrogênio amoniacal, fósforo, carbono orgânico e oxigênio dissolvido	56
Figura 23 - Situação do ponto de coleta 2	58
Figura 24 - Valores obtidos para concentração nitrito e nitrato	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ocorrência dos DCF e outros CEs em amostras de águas superficiais reportados na literatura, com detalhamento para as técnicas de amostragem e análise.	25
Tabela 2 - Pontos de coleta das amostras de água	33
Tabela 3 - Equações das curvas analíticas do DCF e os coeficientes de correlação	39
Tabela 4 - Tempos de retenção do DCF analisado no CLAE-UV, com variação de proporção da fase móvel acetonitrila:agua ultra pura (v:v).	41
Tabela 5 - Valores de recuperação e coeficiente de variação para os níveis de recuperação do analito.....	45
Tabela 6 - Equações da curva analítica do DCF e o coeficiente de correlação para determinação do DCF nas amostras.....	49
Tabela 7 - Tempos de retenção e área dos picos cromatográficos encontrados	51

LISTA DE SIGLAS

CG-FID - Cromatografia gasosa com detector de ionização por chama

CLAE-DAD - Cromatografia líquida de alta eficiência assistida por detector por arranjo de diodos

CLAE-FT-IR - Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada espectrofotômetro de infravermelho com Transformações de Fourier

COT – Carbono Orgânico Total

DNOS – Departamento Nacional de Obras de Saneamento

EFS - Extração em fase sólida

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

HPLC-MS-IT-TOF - High performance liquid chromatography coupled to a tandem mass, ion trap and time-of-flight mass spectrometry - Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrômetro de massas, “ion trap” e “time of flight”

HPLC-UV - High performance liquid chromatography coupled to an UV detector - Cromatografia líquida de alta performance acoplada a detector ultravioleta

LC-MS/MS - Liquid chromatography coupled to a tandem mass spectrometry - Cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas sequencial

LLME - Liquid-liquid microextraction - Microextração líquido-líquido

MBR – Membrane biological reactor – Reator de membrana biológica

OD – Oxigênio dissolvido

SPE - Solid Phase Extraction - Extração em fase sólida

SS – Sólidos suspensos

UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket – Reator anaeróbio de fluxo ascendente

UHPLC-MS - Ultra-high performance liquid chromatography coupled to a mass spectrometry - Cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrômetro de massas

UPLC-MS/MS - Ultra performance liquid chromatography coupled to a tandem mass spectrometry

VMP – Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Justificativa	19
1.2	OBJETIVOS	20
1.2.1	Objetivo Geral	20
1.2.2	Objetivos Específicos	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	QUALIDADE DA ÁGUA	21
2.2	EUTROFIZAÇÃO.....	22
2.3	OCORRÊNCIA GERAL DOS CONTAMINANTES EMERGENTES (CEs)	23
2.4	DCF	27
2.5	EFEITOS DO DCF NO MEIO AMBIENTE	28
2.6	MÉTODO DE EXTRAÇÃO EMPREGADO NA DETERMINAÇÃO DO DCF... ..	29
2.7	TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NA DETERMINAÇÃO DO DCF	30
3	METODOLOGIA	32
3.1	MATERIAIS	32
3.2	MÉTODOS	32
3.2.1	Coleta das amostras de água	32
3.2.2	Limpeza da Vidraria	34
3.2.3	Determinação de nutrientes	34
3.2.4	Análises físico-químicas.....	35
3.2.5	Determinação de COT	35
3.2.6	Preparo das soluções-padrão	35
3.2.7	Obtenção dos espectros de absorvância do DCF e otimização de método cromatográfico	36
3.2.8	Construção das curvas analíticas	36
3.2.9	Avaliação de precisão e exatidão do método.....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	OTIMIZAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA DETERMINAÇÃO DO DCF	38
4.1.1	Espectros de absorvância.....	38

4.1.2	Curvas Analíticas	39
4.1.3	Otimização do método cromatográfico por CLAE-UV	40
4.1.4	Estudo de recuperação	44
4.2	COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA.....	47
4.3	ANÁLISE DA OCORRÊNCIA DO DCF EM ÁGUA SUPERFICIAL.....	49
4.4	ANÁLISE DA QUALIDADE DA ÁGUA.....	52
4.4.1	Salinidade, pH, temperatura e condutividade	52
4.4.2	Turbidez	55
4.4.3	Nitrogênio amoniacal, fósforo, carbono orgânico e oxigênio dissolvido	55
4.4.4	Íons nitrato e nitrito.....	60
4.5	COMPARAÇÃO COM DADOS LOCAIS.....	60
5	CONCLUSÃO	63
6	REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

A expansão demográfica pela qual o mundo está passando, aliada à geração de novas tecnologias criadas para a manutenção do nosso estilo de vida contemporâneo, vem tornando a Terra um depósito de inúmeras substâncias de composição desconhecida, as quais não se sabe exatamente os riscos que o seu descarte poderá acarretar futuramente (KRAAS, 2007; OPAS, 2018).

Pontal do Paraná é um município localizado na planície costeira do estado do Paraná. A topografia suave da região favorece o afloramento do lençol freático em eventos de elevada pluviosidade que no local ocorrem em curto espaço de tempo, implicando em inundação de extensas áreas, principalmente durante os períodos chuvosos (ROCHA, 2009). Sua população, conforme estimativas do IBGE de 2021, é de 28.529 habitantes.

No município de Pontal do Paraná localiza-se o canal do Departamento Nacional de Obras de Saneamento (DNOS), construído com a finalidade de aumentar a capacidade de drenagem do litoral, aberto em 1954 (PARANÁ, 2015). O canal funciona também como corpo receptor do efluente tratado pela Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR. A estação de tratamento de efluentes do município conta com o tratamento convencional de efluentes, combinando a etapa inicial de gradeamento (retirada de sólidos grossos) e passagem por desarenador,, tratamento biológico realizado em reator anaeróbio - método baseado na decomposição anaeróbia da matéria orgânica, flotador, e etapa final com desinfecção por cloro. Segundo informações de funcionários da SANEPAR, a estação opera 24 horas por dia.

O canal DNOS tem sua desembocadura na Baía de Paranaguá, no balneário Pontal do Sul. Um dos problemas recorrentes relativos a esse canal vem a ser a eutrofização. Existem lançamentos clandestinos de esgotos urbanos diretamente nesses corpos d'água, que em virtude das baixas declividades e dos efeitos de maré não conseguem ser adequadamente diluídos e nem conduzidos para o mar ou para as baías existentes (IAT, 2017).

Os efluentes, sejam tratados ou não, representam uma fonte significativa de contaminantes que podem ser lançados em canais de descarte, contribuindo para a poluição ambiental. Entre os contaminantes comuns nos efluentes estão nutrientes

como nitrogênio e fósforo, metais pesados, substâncias orgânicas persistentes e patógenos microbiológicos. Estes poluentes podem comprometer a qualidade da água, afetando ecossistemas aquáticos e representando riscos para a saúde humana. Além desses contaminantes convencionais, a atenção tem se voltado para os chamados "contaminantes emergentes", que incluem produtos farmacêuticos, hormônios, produtos de cuidado pessoal e produtos químicos industriais que podem não ser adequadamente removidos pelos processos convencionais de tratamento de efluentes. A presença desses contaminantes emergentes destaca a necessidade de aprimorar as tecnologias de tratamento para garantir a eficácia na remoção dessas substâncias, visando a preservação da qualidade da água e a mitigação dos impactos ambientais.

Neste contexto, os produtos de origem farmacêutica têm recebido maior atenção por conta do seu consumo em larga escala, associado às práticas de automedicação e a relação do seu uso com o aumento da expectativa de vida. Os anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs), amplamente utilizados como analgésicos e no tratamento de inflamações, destacam-se entre esses produtos, pois são facilmente adquiridos sem prescrição médica. Dentre estes medicamentos, destaca-se o diclofenaco (DCF), sendo frequentemente encontrado em águas superficiais e residuais.

O DCF é um AINE muito utilizado para eliminar dores e inflamações causadas por doenças reumáticas, podendo ser administrado por via oral, retal e intramuscular. É eliminado principalmente pelo metabolismo hepático e apresenta excreção urinária e biliar. Aproximadamente 35% da dose de DCF administrada pelo usuário é conjugada na bile, e 65% da dose é excretada na urina (TODD; SORKIN, 1988; ALTMAN *et al.*, 2015). Por ter suas moléculas bioquimicamente ativas, o DCF e os fármacos, em geral, se tornaram contaminantes ambientais por apresentarem características lipofílicas e baixa biodegradabilidade, o que representa alto potencial para bioacumulação e persistência no ambiente. A persistência desses compostos no ambiente pode induzir efeitos negativos nos organismos aquáticos, por exemplo, a intoxicação dos animais e plantas aquáticas, modificando a cadeia trófica natural (SIRTORI, 2010; AMÉRICO *et al.*, 2012).

Deste modo, este estudo buscou otimizar um método cromatográfico para quantificar o fármaco diclofenaco em águas superficiais do canal DNOS no município de Ponta do Paraná – PR e determinar parâmetros físico-químicos de qualidade

destas amostras, a fim de estabelecer um diagnóstico de contaminação deste canal por contaminantes de origem antrópica e provenientes da ocupação urbana.

1.1 Justificativa

Este estudo se propõe a investigar a qualidade da água no canal DNOS no município de Pontal do Paraná - PR, focando nas análises físicoquímicas e na presença do diclofenaco como contaminante emergente. A escassez de estudos específicos sobre o canal em questão evidencia a necessidade de uma abordagem detalhada para entender os desafios enfrentados pelo ecossistema aquático.

Os dados de qualidade da água, obtidos por meio de análises físicoquímicas, servirão como base para compreender a eficácia do sistema de tratamento existente e identificar possíveis brechas que possam contribuir para a presença do diclofenaco. A detecção desse contaminante emergente em matrizes ambientais reforça a importância de medidas específicas, uma vez que o diclofenaco, devido à sua persistência ambiental, representa uma ameaça potencial para a fauna, flora e a saúde humana.

A carência de estudos aprofundados nessa localidade ressalta a importância deste trabalho, uma vez que preencherá essa lacuna de conhecimento crítico. Além disso, a pesquisa busca desenvolver metodologias precisas para a análise de contaminantes emergentes, visando uma compreensão mais refinada dos riscos associados. A implementação dessas metodologias não apenas aprimorará o monitoramento contínuo da qualidade da água, mas também contribuirá para a formulação de estratégias de gestão mais eficazes e específicas para a realidade local.

Assim, este estudo não apenas fornece *insights* sobre a qualidade da água no canal de Pontal do Paraná, mas também contribui para a melhoria do sistema de tratamento, preenchendo a carência dos estudos específicos e avançando no desenvolvimento de métodos analíticos mais precisos para contaminantes emergentes. Estes resultados têm o potencial de influenciar positivamente as práticas de gestão ambiental e a qualidade de vida da comunidade local.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo desse estudo é a avaliação da qualidade da água do canal DNOS do município de Pontal do Paraná – PR.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar parâmetros físico-químicos de qualidade da água das amostras do canal do DNOS para caracterizar o grau de contaminação, através de parâmetros genéricos (temperatura, salinidade, pH, condutividade, turbidez), de grau de oxigenação (oxigênio dissolvido), de poluição orgânica (carbono orgânico total) e de nutrientes (fósforo solúvel, nitrito, nitrato e amônio) presente nas amostras.

- Otimizar e validar métodos analíticos (cromatográfico e/ou espectrofotométrico) que sejam ambientalmente amigáveis, sensíveis, seguindo os princípios da química verde, rápidos, buscando-se a simplicidade e baixo custo, para determinação do DCF em águas superficial e potável;

- Avaliar a ocorrência e concentração do DCF em águas superficiais do canal DNOS no município de Pontal do Paraná;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 QUALIDADE DA ÁGUA

A avaliação da qualidade da água no canal DNOS de Pontal do Paraná requer a aplicação de análises físico-químicas, conforme estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005, complementada pela CONAMA 430/2011, e utilizada como abordagem fundamental para este estudo (CONAMA, 2005). Esses parâmetros fornecem informações para a caracterização de diversas fontes de água, incluindo de abastecimento, águas residuais e corpos receptores, bem como mananciais. Dentre os parâmetros empregados para descrever as características físicas das águas naturais, incluem-se a cor, a turbidez, os diferentes níveis de sólidos, a temperatura, o sabor e o odor. Apesar de serem considerados parâmetros físicos, eles oferecem indicações preliminares para a avaliação da qualidade química da água. Por exemplo, os níveis de sólidos em suspensão (relacionados à turbidez) e as concentrações de sólidos dissolvidos (associados à cor), bem como os sólidos orgânicos (voláteis) e os sólidos minerais (fixos), além dos compostos que causam odor. Suas aplicações em estudos sobre ecossistemas aquáticos e na caracterização e controle de qualidade de águas para abastecimento público e tratamento de resíduos tornam as características físicas essenciais para a maioria das pesquisas relacionadas à qualidade da água (PIVELI, 2001).

Conhecer a qualidade da água de corpos hídricos é fundamental para a gestão destes recursos. A expressão "qualidade da água" refere-se à identificação das características desejáveis para seus diversos usos. Diversos índices e indicadores ambientais foram criados para avaliar a qualidade da água, considerando suas propriedades (BARRETO et al., 2013; ROCHA, 2021). O Índice de Qualidade da Água (IQA) é um deles, e busca avaliar a qualidade da água com base em diversos parâmetros físicos, químicos e biológicos. Ele é utilizado como uma ferramenta para resumir informações sobre a condição da água em um único valor, facilitando a comunicação e interpretação dos resultados. O IQA considera uma variedade de características da água, tais como a concentração de oxigênio dissolvido, pH, turbidez, presença de nutrientes, metais pesados, coliformes fecais, entre outros.

2.2 EUTROFIZAÇÃO

A eutrofização é um processo que pode ser natural, caracterizado pelo desenvolvimento excessivo de comunidades (como o fitoplâncton) em ambientes específicos. O fitoplâncton é o primeiro no ciclo de vida aquático impactado neste processo, e é geralmente associado à produção aquática primária do corpo hídrico. Os corpos d'água pode ser classificados como oligotróficos – quando apresentam baixa produtividade primária; mesotróficos – no caso de produtividade primária média; eutróficos – se apresentam produtividade elevada, superior ao estado natural, e super eutrófico - quando a produtividade é muito alta e muito superior ao estado natural (BRIGANTE; ESPÍNDOLA, 2003).

Alguns efeitos da eutrofização nos ecossistemas aquáticos são: ausência de oxigênio dissolvido, o que resulta na morte de peixes e de invertebrados e na liberação de gases tóxicos ou com odores desagradáveis, formação de florações de algas e de cianobactérias e crescimento incontrolável de outras plantas aquáticas. Quanto ao desenvolvimento excessivo de cianobactérias, se tóxicas, podem tornar-se um problema de saúde pública, caso o fenômeno ocorra em águas para abastecimento público (ROCHA, 2021).

A poluição dos recursos hídricos pelo lançamento de esgoto doméstico pode causar a eutrofização de um corpo hídrico, sendo neste caso um fenômeno artificial conhecido como eutrofização antrópica. A eutrofização antrópica é o aumento da concentração de nutrientes no corpo d'água pelo lançamento de efluentes sem o devido tratamento, principalmente em termos de nitrogênio e fósforo. Esse fato gera o aumento da produtividade primária de forma acelerada, o que ocasiona um desequilíbrio dos ciclos biogeoquímicos e da cadeia trófica. Entre os efeitos negativos da eutrofização antrópica, destaca-se a depleção rápida do oxigênio dissolvido, a perda da biodiversidade e a proliferação de algas (ESTEVES, 2011).

Para controlar a eutrofização, técnicas preventivas ou corretivas podem ser utilizadas. As medidas preventivas se baseiam na redução do fornecimento de nutrientes nocivos aos lagos e rios de fontes externas, no controle do esgoto doméstico, no tratamento de efluentes industriais e na redução do uso de pesticidas e fertilizantes. Por sua vez, o corretivo atua no corpo d'água já eutrófico, utilizando o agente para reduzir a disponibilidade de fósforo e colhendo algas (AZEVEDO, 2017).

Embora as legislações nacionais frequentemente monitorem e regulamentem a presença desses nutrientes, é crucial também considerar os contaminantes não monitorados, conhecidos como contaminantes emergentes. Estes incluem uma variedade de substâncias químicas, como produtos farmacêuticos, hormônios, pesticidas e produtos de cuidado pessoal, que podem ser introduzidos nos ecossistemas aquáticos de maneiras muitas vezes não controladas. A presença desses contaminantes emergentes pode agravar os efeitos da eutrofização, alterando ainda mais a qualidade da água e impactando negativamente a vida aquática. Portanto, é essencial que as estratégias de gestão ambiental considerem não apenas os nutrientes tradicionais, mas também os contaminantes emergentes, para garantir a sustentabilidade e a saúde dos ecossistemas aquáticos.

2.3 OCORRÊNCIA GERAL DOS CONTAMINANTES EMERGENTES (CEs)

Contaminantes emergentes são substâncias químicas que não são tradicionalmente monitoradas nem regulamentadas pelas legislações ambientais, mas cuja presença tem sido identificada em ambientes naturais. Essas substâncias incluem uma ampla variedade de compostos, como produtos farmacêuticos, hormônios, produtos de cuidado pessoal, pesticidas, e outros produtos químicos de uso cotidiano. O termo "emergente" destaca a crescente conscientização sobre esses poluentes e o reconhecimento de seus potenciais impactos ambientais e para a saúde humana. A falta de regulamentações específicas para muitos desses contaminantes levanta preocupações sobre os métodos adequados de monitoramento e controle para garantir a preservação da qualidade dos recursos hídricos e a proteção dos ecossistemas aquáticos.

O estudo dos CEs é ainda recente na maioria dos países, contudo, países como os Estados Unidos e do continente europeu têm avançado em suas propostas para um monitoramento mais específico destes compostos nas diversas matrizes em que podem ser encontrados. Em seus estudos, Petrie *et al.* (2015) analisaram a presença de 90 substâncias enquadradas como CEs em esgoto bruto e efluente final, e 30 CEs foram encontrados em concentrações acima de 100 ng L⁻¹ em lodo digerido, na localidade de South-West, Inglaterra.

O crescimento populacional e a ocupação desordenada de áreas de mananciais de abastecimento também são motivos de preocupação quanto à

contaminação das águas. Em sua pesquisa, Kramer *et al.* (2019) verificou a presença de fármacos anti-inflamatórios na bacia do Alto Iguaçu na região de Curitiba (PR) e sua relação com a qualidade da água. O diclofenaco apareceu com uma frequência de 100% em 7 pontos de 4 bacias estudadas. Já o ibuprofeno, outro fármaco do grupo dos AINE, foi encontrado com uma frequência bastante baixa, devido ao baixo consumo deste medicamento no Brasil. A Tabela 1 apresenta trabalhos sobre a ocorrência de DCF e outros contaminantes emergentes em diferentes matrizes.

Tabela 1 - Ocorrência dos DCF e outros CEs em amostras de águas superficiais reportados na literatura, com detalhamento para as técnicas de amostragem e análise.

Referência	Matrizes/Analitos	Tratamento da amostra	Técnicas de Análise	Concentração
Cipriani-Avila <i>et al.</i> (2023)	Águas superficiais/Fármacos	SPE (Oasis HLB)	HPLC-QTOF-MS	DCF: 515 ng L ⁻¹
Richards <i>et al.</i> (2023)	Águas superficiais/Contaminantes emergentes orgânicos	SPE (Oasis HLB)	HPLC-QTOF-MS	DCF: 18 ng L ⁻¹
Chafi <i>et al.</i> (2021)	Águas superficiais/Fármacos e disruptores endócrinos	SPE (Oasis HLB)	CG-FID	DCF: 126 ng L ⁻¹
Mastrângelo <i>et al.</i> (2021)	Águas superficiais/Fármacos	SPE (Oasis HLB)	HPLC-MS-IT	DCF: 284 ng L ⁻¹
Pemberthy <i>et al.</i> (2020)	Águas superficiais/Fármacos e produtos de higiene pessoal	SPE (Oasis HLB)	UHPLC-MS/MS	DCF: 1,54 µg L ⁻¹
Petrie <i>et al.</i> (2015)	Esgoto bruto, efluente final/90 contaminantes emergentes - (filtros UV, antibióticos, anti-inflamatórios, entre outros)	SPE (Oasis HLB) - amostras líquidas MAE + SPE (Oasis MCX) – amostra sólida	UHPLC -MS	DCF: Esgoto bruto: 549 ± 49,1 ng L ⁻¹ Efluente final: 436 ± 6,2 ng L ⁻¹
Kramer <i>et al.</i> (2012)	Águas superficiais/anti-inflamatórios	SPE (C18)	CG-FID	DCF: 285 ng L ⁻¹
Colaço (2013)	Esgoto afluente e efluente em ETE/diclofenaco	SPE (Bond Elut e Strata X)	CLAE-DAD	Esgoto afluente: 1505 ng L ⁻¹ Esgoto efluente: 1174 ng L ⁻¹
Rodrigues (2012)	Águas superficiais/25 contaminantes emergentes (fármacos, plastificantes, subprodutos de detergentes, hormônios)	SPE (Strata X)	HPLC-MS-IT-TOF	Cafeína: 194 ng L ⁻¹ Bisfenol A: 695 ng L ⁻¹ 4-nonilfenol: 452 ng L ⁻¹ 17beta-estradiol: 44 ng L ⁻¹
Gaffney <i>et al.</i> (2016)	Amostras de água superficial, subterrânea, e consumo humano/34 fármacos	SPE (Dionex AutoTrace 280 Solid-Phase Extraction Instrument)	UPLC-MS/MS	Sulfametazina: 0,46 ng L ⁻¹ Cafeína: 46 ng L ⁻¹

Paíga <i>et al.</i> (2014)	Água do mar/anti-inflamatórios não esteróides e analgésicos	SPE (Strata X, Strata X-AW, Strara X-A e Strata X-C)	UHPLC-MS/MS	DCF: 32 ng L ⁻¹ Naproxeno: 59 ng L ⁻¹
Peron (2007)	Amostra de esgoto/diclofenaco	SPE (AccuBONDII ODS – C18)	HPLC-UV	Pré-tratamento DCF: A1: 2,12 µg L ⁻¹ A2: 18 µg L ⁻¹ Pós-tratamento DCF: A1: 3,52 µg L ⁻¹ A2: 22 µg L ⁻¹

Fonte: a Autora (2023).

2.4 DCF

O DCF sódico é uma substância ativa de medicamentos comumente comercializados como Voltaren, Biofenac, Sodix, Artren, entre outros. Este anti-inflamatório atua através da diminuição da produção pelo corpo de substâncias chamadas prostaglandinas, que têm um papel importante na causa das inflamações, dores e febres. Sua forma de apresentação é em comprimidos de 50 mg, 75 mg, e 100 mg, além de comprimidos de liberação lenta de mesma dosagem, cápsula gelatinosa, solução injetável, supositório retal e gel. Possui uso aprovado para formas degenerativas e inflamatórias de reumatismo, dores pós-traumáticas e pós-operatórias, após cirurgias, e outras condições inflamatórias. Por conta do desenvolvimento de diversas formulações deste medicamento para seus diversos usos, suas taxas de absorção e/ou duração da ação podem ser alteradas, além disso o diclofenaco possui uma curta meia-vida, de aproximadamente 2 h e taxa de eliminação entre 1,2 e 1,8 h, o que torna sua administração frequente necessária para manter sua concentração terapêutica (TODD E SORKIN, 1988; WARNER *et al.*, 1999).

O consumo anual do DCF pôde ser verificado em alguns países. Na Austrália foi estimado que quatro toneladas de DCF foram usados anualmente (KHAN & ONGERTH, 2004). Na Europa, o maior consumo do DCF foi verificado na Alemanha com 86 toneladas consumidas no ano de 2001 (HUSCHEK *et al.*, 2004).

Outros países europeus como a Inglaterra estimam o consumo do medicamento em 26 toneladas por ano (JONES *et al.*, 2002), Áustria em seis toneladas por ano (STREEN *et al.*, 2004) e França em 16 toneladas por ano (FERRARI *et al.*, 2003). O consumo anual do DCF em todo o continente europeu é estimado em 180 toneladas por ano (FERRARI *et al.*, 2003). Zhang, Geiben e Gal (2008) afirmam que o consumo global anual de DCF é estimado em 940 toneladas. No Brasil, segundo Stumpf *et al.* (1999), destaca-se a dificuldade para estimar os valores de consumo por conta da inexistência de prescrição médica para a compra do medicamento.

A via de entrada do DCF no ambiente ocorre por meio do efluente das estações de tratamento de esgoto (ETE), que possuem capacidades limitadas para a degradação e remoção de um amplo espectro de fármacos. Dessa forma, o DCF atinge o ecossistema aquático, assim como seus metabólitos inalterados, ou até mais

tóxicos que a própria substância principal ativa do contaminante (HUBER *et al.*, 2016). A Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 2005, dispõe sobre o enquadramento dos corpos d'água de acordo com seus usos preponderantes, contudo não aborda sobre os contaminantes emergentes, nem a respeito da sua toxicidade no ambiente aquático (CONAMA, 2005). A Resolução CONAMA nº 430 de 2011 complementa a Resolução nº. 357 de 2005 e define parâmetros de tratamento e lançamentos de efluentes no ambiente de acordo com ensaio de toxicidade, porém não há padrões limites estabelecidos para os fármacos (CONAMA, 2011).

2.5 EFEITOS DO DCF NO MEIO AMBIENTE

A presença de fármacos e seus metabólitos no meio ambiente pode causar impactos negativos em organismos aquáticos e terrestres. Esses efeitos podem ocorrer em diferentes níveis da hierarquia biológica, incluindo células, órgãos, organismos, populações e ecossistemas. O primeiro caso amplamente registrado de um produto farmacêutico que causou grandes danos ecológicos foi o colapso súbito de abutres devido ao consumo de carcaças contendo resíduos de DCF, o que ameaçou de extinção várias espécies de abutres (OAKS *et al.*, 2004; TAGGART *et al.*, 2007b). O DCF foi a principal causa do colapso da população das espécies de abutres *Gyps bengalensis*, *Gyps indicus*, *Gyps tenuirostris*, que foram gravemente afetadas, reduzidas em 98% no subcontinente indiano, e incluídas na lista de espécies "criticamente ameaçadas" da IUCN (DAS *et al.*, 2010). O DCF afetou gravemente o funcionamento do sistema renal dos animais.

Um bioensaio, objetivando avaliar os potenciais efeitos tóxicos do DCF em peixes da espécie *Rhandia quelen*, mostrou que a exposição aguda ao medicamento provoca alterações hematológicas e renais no organismo destes animais (GHELFI, 2014). A exposição aguda ao DCF também apresentou efeitos em um estudo conduzido com peixes da espécie *Astyanax altiparanae*, reduzindo a concentração plasmática de testosterona em peixes machos da espécie (GODOI, 2019). Um estudo realizado por Świacka *et al.* (2022) investigou a exposição de mexilhões da família *Mytilidae* a um dos principais metabólitos do DCF, o 4-hidroxiclofenaco. Os resultados demonstraram que esse metabólito teve efeitos tóxicos nos mexilhões,

causando lesões nas brânquias, necrose e inflamação na glândula digestiva, além de provocar atresia nas gônadas e atrofia.

Mirzaee *et al.* (2021), investigou as consequências ecotoxicológicas adversas da exposição ao DCF em organismos aquáticos. Os resultados indicaram uma relação positiva entre a exposição ao DCF e danos ao DNA, estresse oxidativo, citogenotoxicidade e efeitos estrogênicos. Estes pesquisadores alertaram para a necessidade de monitoramento ambiental e cautela no uso desse medicamento, além do desenvolvimento de tecnologias avançadas de tratamento para prevenir a contaminação de ambientes aquáticos. No entanto, é importante ressaltar que a maioria dos estudos encontrados na literatura ainda não compreende os possíveis efeitos dos metabólitos do DCF no meio ambiente e na saúde humana, mesmo em concentrações baixas. A toxicidade do DCF em ambientes do solo ainda possui poucas informações (LONAPPAN, 2016).

Atualmente, poucos países possuem medidas regulatórias abrangentes para o uso do DCF de sódio, e a regulação em grande escala para limitar a produção desse medicamento em vista dos problemas ambientais que ele causa ainda é escassa. No entanto, alguns países europeus já estão mostrando preocupação com essa questão. Um exemplo é o Reino Unido, que incluiu o DCF em uma lista de substâncias prioritárias, exigindo que as Estações de Tratamento de Água (ETAs) busquem tecnologias para remover a concentração de DCF das águas residuais (LONAPPAN, 2016).

2.6 MÉTODO DE EXTRAÇÃO EMPREGADO NA DETERMINAÇÃO DO DCF

A Extração em fase sólida (EFS), em inglês Solid Phase Extraction (SPE), é uma técnica predominante na extração de grande parte dos CEs, entre eles, o DCF. Atualmente é uma das ferramentas mais poderosas e mais empregadas para a extração e/ou pré-concentração de analitos presentes em matrizes complexas. Esta técnica emprega sorventes recheados em cartuchos, nas formas de barril ou seringa, e os mecanismos de retenção são idênticos àqueles envolvidos em cromatografia em fase líquida em coluna (BARRIONUEVO E LANÇAS, 2001; QUEIROZ, COLLINS E JARDIM, 2001).

As vantagens apresentadas da SPE em comparação com outros tipos de extração, como a extração líquido-líquido clássica são: menor consumo de solvente

orgânico, não formação de emulsões, facilidade de automação, altas porcentagens de recuperação do analito, volumes reduzidos de resíduos tóxicos, capacidade de aumentar seletivamente a concentração do analito e disponibilidade comercial de muitos equipamentos e sorventes para SPE. A SPE apresenta como desvantagens o tempo elevado de análise, os altos custos dos cartuchos e dos dispositivos comerciais multivias (*manifolds*) e, eventualmente, a dificuldade em selecionar o sorvente adequado para a aplicação desejada. Além disso, os cartuchos são utilizados uma única vez.

2.7 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NA DETERMINAÇÃO DO DCF

A espectrofotometria é um método que estuda a interação da luz com a matéria e a partir desse princípio permite a realização de diversas análises, seguindo o princípio de que cada composto químico absorve, transmite ou reflete luz ao longo de um determinado intervalo de comprimento de onda. Assim, pode ser utilizado para identificar e quantificar substâncias químicas a partir da medição da absorção e transmissão de luz que passa através da amostra. Dentre as técnicas analíticas que utilizam da interação da matéria com a luz, a espectrofotometria na região UV-VIS do espectro eletromagnético é uma das mais empregadas, em função de robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas, sendo amplamente aplicada na quantificação de princípios ativos em diversos de diversos fármacos (LOBINSKI *et al.*, 1992; BORBA, 2013).

Estudos empregando a análise do DCF de sódio em comprimidos via espectrofotometria UV-VIS foram realizados por Previtall (2014). A solubilidade foi avaliada em solução de hidróxido de sódio e etanol e o espectro de absorção do DCF apresentou um comprimento de onda máximo de 275 nm. Análises sobre a presença do DCF em água, também empregando o uso da espectrofotometria UV-VIS foram realizadas na região metropolitana de São Paulo por Prazeres (2017). Foi detectada a presença do DCF em água de efluente ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$) e na água de abastecimento (entre $2,5$ e $3,1 \text{ mg L}^{-1}$).

A cromatografia é uma técnica utilizada para a análise, identificação e separação dos componentes de uma mistura. É definida pela separação dos componentes de uma dada mistura, baseado na interação com a fase estacionária (fase fixa em que o componente que está sendo separado ou identificado irá se fixar

na superfície de outro material líquido ou sólido) e com a fase móvel (fase em que os componentes a serem isolados "correm" por um solvente fluido, que pode ser líquido ou gasoso). Dependendo da natureza dessas fases, tem-se diversas cromatografias: sólido-líquido (coluna, camada fina ou delgada e em papel); sólido-líquido instrumental (HPLC – *high performance liquid chromatography*); gás-líquido (GC – *gas chromatography*).

Na revisão da literatura realizada neste trabalho (Tabela 1), 11 dos 12 trabalhos analisados fizeram uso da HPLC para determinação das substâncias. Este tipo de cromatografia líquida emprega pequenas colunas, recheadas de materiais especialmente preparados e uma fase móvel que é eluída sobre altas pressões. Ela tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras, em escala de tempo de poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade. Nos últimos dez anos ocorreu o desenvolvimento de vários detectores espectrofotométricos que operam em comprimentos de onda variável e houve um aumento na utilização dos detectores por fluorescência, eletroquímicos, e por fluorescência induzida por laser, bem como acoplamento com o espectrômetro de massas. Com isto, tornou-se possível a detecção da maioria dos compostos e a análise de traços em amostras complexas, como sangue, urina, solo, alimentos, petróleo etc. (COLLINS & GUIMARÃES, 1988).

Seguem dois exemplos do uso desta técnica para determinação de DCF: (1) O DCF foi determinado por HPLC-UV no estudo de PERON (2007) em amostras de esgoto pré e pós-tratados. Houve diferenças significativas nas concentrações, mesmo nas amostras de esgoto pré-tratado, o que pode ocorrer devido às coletas serem feitas em estações diferentes (HERBERER, 2002; VIENO, 2005); (2) A determinação do DCF por cromatografia de alta eficiência em amostras de esgoto de estações de tratamento de Curitiba constatou a presença de uma concentração de 1505 ng L⁻¹ em esgoto afluente e 1174 ng L⁻¹ no esgoto efluente.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Os solventes utilizados foram metanol (grau HPLC, Mallinckrodt, EUA) e água de alta pureza (Sistema MilliQ, Millipore, EUA). O padrão analítico do DCF foi adquirido do laboratório Sigma-Aldrich (> 99% de pureza). Cartuchos de SPE de fase HLB com 200 mg, volume de 6 mL (Oasis). Foi utilizada vidraria comum de laboratório (béquer, pipetas, balões volumétricos, proveta, cubetas de quartzo etc.).

Os equipamentos utilizados foram os seguintes:

- Espectrofotômetro Marca Drawell, Modelo UV-Visível Du-8200, analógico;
- Espectrofotômetro Marca Kasuaki, Modelo UV-Visível IL-593-S, digital;
- HPLC Marca Agilent, com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD), coluna eclipse XDB-C18, com dimensões de 4,6 mm de diâmetro interno, 150 mm de comprimento e 5 micrômetros de tamanho da partícula da fase estacionária;
- Analisador de carbono orgânico total (TOC-L), Marca Shimadzu;
- Condutivímetro Marca AKSO, Turbidímetro Marca DEL-LAB (Modelo DLI-2500), Oxímetro Marca Alkafit (Modelo AT-170), Refratômetro portátil Sper Scientific, pHmetro Marca Analyser (Modelo 350M);
- *Manifold* Waters de 20 posições para extração em fase sólida.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Coleta das amostras de água

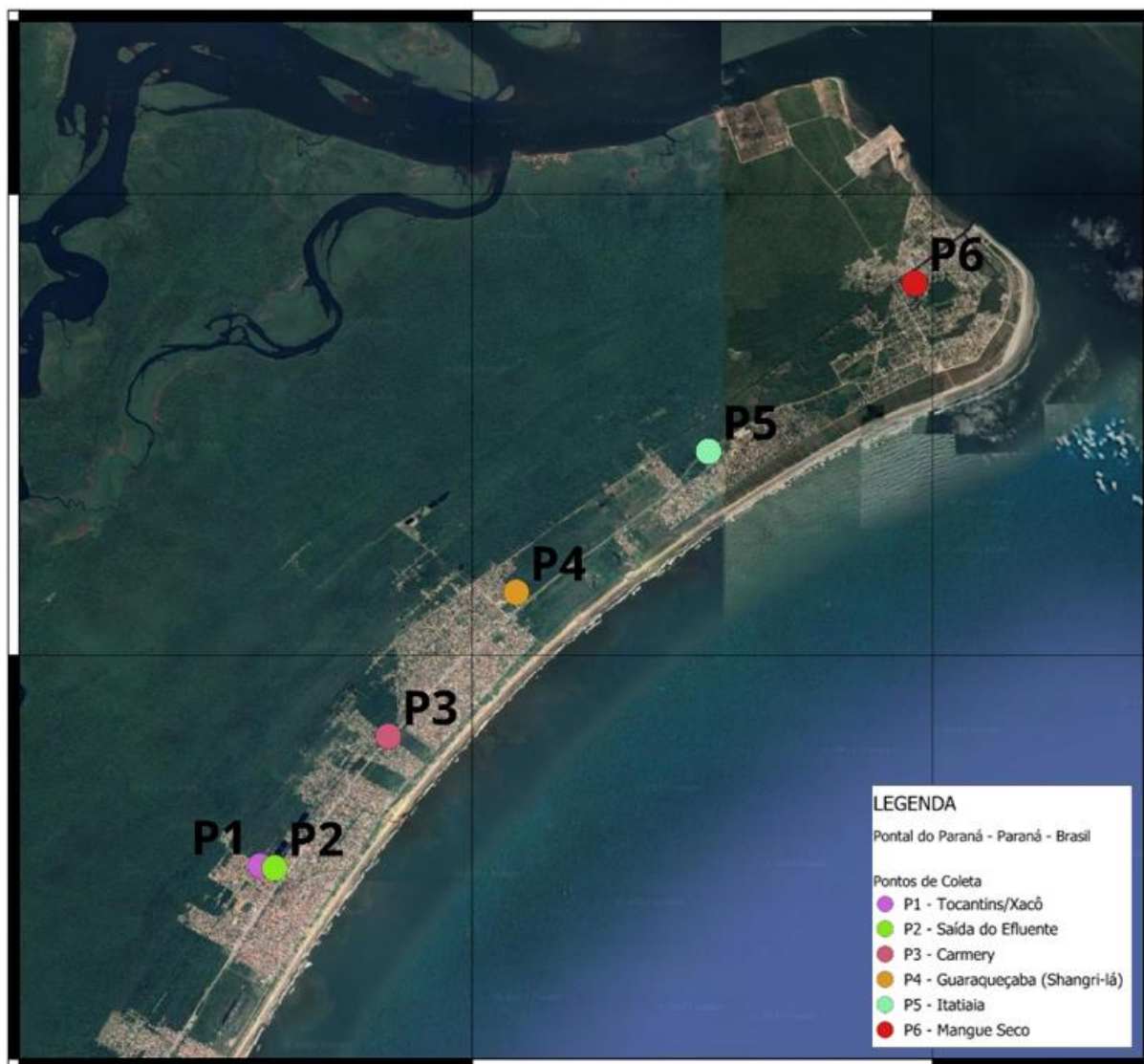
As amostras de água superficial foram coletadas em seis pontos do canal DNOS na cidade de Pontal do Paraná (Tabela 2 e Figura 1) em triplicata, sendo cada coleta realizada em três horários do dia (8 h, 11 h e 15 h).

Tabela 2 - Pontos de coleta das amostras de água

Ponto	Local	Coordenadas
1	Tocantins/Xacô	25°38'50.43"S 48°26'51.48"O
2	Saída do efluente tratado	25°38'51.55"S 48°26'44.68"O
3	Carmery	25°37'49.97"S 48°25'51.21"O
4	Guaraqueçaba (Shangri-lá)	25°36'42.48"S 48°24'51.29"O
5	Itatiaia	25°35'36.50"S 48°23'21.06"O
6	Mangue Seco	25°34'17.69"S 48°21'44.38"O

Fonte: A autora (2023)

Figura 1 - Pontos de coleta das amostras de água.



Fonte: a Autora (2023)

Os pontos de coleta foram escolhidos visando avaliar a qualidade da água superficial do canal DNOS e a detecção de DCF. Todos os pontos se localizam em área urbana. O P1 se encontra à montante da saída do efluente da ETE. Já o P2 é o ponto a jusante da saída do efluente da ETE. Os pontos P3 e P4 se encontram em uma região sem cobertura de coleta de esgoto. Os pontos P5 e P6 se encontram em regiões cobertas pela coleta de esgoto, mais distantes da saída do efluente da ETE e próximos à desembocadura do canal do DNOS na Baía de Paranaguá, e por estes motivos, espera-se que as amostras coletadas nestes pontos apresentem melhores resultados no que se refere aos parâmetros de qualidade da água, quando comparado aos pontos anteriores.

As amostras de água foram coletadas em frascos âmbar, previamente limpos conforme procedimento de lavagem já descrito. Com o auxílio de uma jarra de vidro ambientada, em profundidade aproximada de 15 cm, as amostras foram coletadas, transportadas em caixa de isotérmicas e levadas para o laboratório e filtradas. O pH foi medido imediatamente no laboratório. Após a filtração em membranas de 0,7 µm de fibra de vidro, as amostras foram mantidas em refrigerador até a determinação dos nutrientes e COT.

3.2.2 Limpeza da Vidraria

O material utilizado foi imerso em solução de Extran 2% (MA-02 neutro, Merck), após foi 24 horas enxaguado em água corrente e em seguida por água ultrapura. O processo de enxague foi repetido quatro vezes. A secagem da vidraria foi realizada em estufa à 130°C, sendo o material volumétrico seco à temperatura ambiente.

3.2.3 Determinação de nutrientes

A determinação de nitrito, nitrato, amônio e fósforo solúvel foi realizada seguindo os procedimentos descritos no manual *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Para determinação de nitrito foi realizada por colorimetria empregando espectrofotômetro de UV-visível. Adicionou-se a amostra ácido sulfanílico dissolvido em água destilada e alfa-naftilamina, formando um composto nitroso de cor vermelha. A cor vermelha é diretamente proporcional a quantidade de dióxido de nitrogênio

(NO₂) presente na amostra, determinada através da medição de absorção do composto formado no comprimento de onda de 543 nm.

A concentração de nitrato foi determinada após adição à amostra de brucina com sulfato de sódio, que em meio ácido reage com o nitrato, formando um composto sulfonado de cor amarelo-palha, medido em espectrofotômetro a 420 nm de comprimento de onda.

O amônio foi medido pela decomposição do reativo de Nessler (tetraiodomercurato II de potássio alcalino), formando um composto de cor variando entre vermelho-laranja ao marrom, medido de um comprimento de onda de 400 nm.

A concentração de fósforo solúvel se deu através da reação do orto-fosfato com o molibdato de amônia com antimônio-tartarato de potássio, ao qual o produto é reduzido em Azul de Molibdênio, lido no espectrofotômetro no comprimento de onda de 880 nm.

3.2.4 Análises físico-químicas

As medições de oxigênio dissolvido (OD), turbidez, salinidade, condutividade e temperatura foram realizadas em campo, utilizando os equipamentos descritos no item 3.1. O pH das amostras foi medido em laboratório, logo após a coleta.

3.2.5 Determinação de COT

A determinação de COT foi realizada em um analisador de COT equipado com detector infravermelho não dispersivo de alta sensibilidade. O analisador COT quantifica os átomos de carbono ligados por covalência em moléculas orgânicas presentes na amostra de água, utilizando reação de oxidação. Aproximadamente 40 mL das amostras filtradas foram injetadas numa câmara de reação aquecida a uma temperatura de 680 °C, dotada de um catalisador de platina adsorvido sobre óxido de alumínio. Nestas condições, a água foi vaporizada e o carbono analito é transformado em CO₂, sendo posteriormente quantificado no detector de infravermelho não dispersivo de alta sensibilidade.

3.2.6 Preparo das soluções-padrão

Para a construção da curva de calibração, a solução estoque de DCF foi preparada em dois solventes: em metanol e em água de alta pureza na concentração

de 100 mg L⁻¹. A partir desta, foram preparadas soluções de trabalho de concentrações: 5, 10, 20, 30 e 50 mg L⁻¹. As soluções de trabalho foram utilizadas para construção das curvas analíticas, sendo descartadas após as análises.

Para a análise cromatográfica, uma solução estoque de DCF foi preparada em água de alta pureza na concentração de 100 mg L⁻¹. A partir desta, foram preparadas soluções de trabalho de concentração de 1 e 10 mg L⁻¹.

3.2.7 Obtenção dos espectros de absorvância do DCF e otimização de método cromatográfico

Para avaliar qual comprimento de onda apresentava melhor detectabilidade e seletividade para análise por UV, espectros de absorvância foram obtidos utilizando os dois espectrofotômetros citados no item 3.1., cujas varreduras foram realizadas no intervalo de 200 a 400 nm, sendo o analógico com soluções de DCF preparadas em água ultrapura e o digital em metanol. O objetivo de trabalhar com estes dois solventes foi verificar se os espectros apresentavam diferenças, uma vez que a mudança de solvente pode alterar ligeiramente a absorvância dos compostos. Apesar do metanol dissolver melhor o DCF, apresenta toxicidade quando comparada à água e, portanto, a comparação fora importante para avaliação das respostas analíticas.

Após a análise do DCF por método espectrofotométrico, foram realizadas análises por HPLC-DAD, a fim de otimizar o método. As amostras preparadas, após filtração, foram injetadas e analisadas no modo isocrático, em comprimento de onda de 280 nm. A otimização do método contou com três tentativas. As primeiras análises foram realizadas variando-se as proporções da fase móvel. As condições de separação otimizadas foram alcançadas usando fase móvel composta por acetonitrila e água ultrapura acidificadas com ácido acético glacial 0,7 mol L⁻¹ (50:50, V/V), (75:25, V/V) e (65:35, V/V). As demais condições foram: volume de injeção de 20 µL, forno 30 °C, coluna eclipse XDB-C18, com dimensões de 4,6 mm de diâmetro interno, 150 mm de comprimento e 5 micrômetros de tamanho da partícula da fase estacionária, vazão de 1 mL min⁻¹ e tempo de análise de sete minutos.

3.2.8 Construção das curvas analíticas

As curvas analíticas (absorvância do analito versus concentração) foram construídas utilizando cinco soluções diferentes para obtenção da equação de reta e

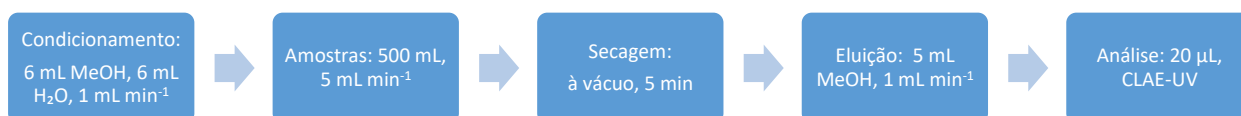
coeficiente de correlação utilizando o Microsoft Excel (nas análises por HPLC-UV) e o software do equipamento (nas análises pelo Espectrofotômetro analógico).

3.2.9 Avaliação de precisão e exatidão do método

Para avaliação da exatidão e precisão do método de extração, três amostras de água ultrapura foram fortificadas em três níveis de concentração (nível 1 = $0,0072 \mu\text{g mL}^{-1}$, nível 2 = $0,072 \mu\text{g mL}^{-1}$ e nível 3 = $0,72 \mu\text{g mL}^{-1}$), sendo em triplicada para cada nível a fim de avaliar as porcentagens de recuperação. Foram realizados, também, o “branco do método”, em triplicata, a fim de avaliar a seletividade. O método de extração consistiu das seguintes etapas:

- (I) condicionamento dos cartuchos de SPE (OASIS HLB, 6 mL, 200 mg) com 6 mL de metanol e 6 mL de água ultrapura à 1 mL min^{-1} ;
- (II) passagem de 500 mL das amostras fortificadas à 5 mL min^{-1} ;
- (III) retirada do resíduo de água utilizando vácuo durante 5 min;
- (IV) eluição com 5 mL de metanol à 1 mL min^{-1} , sendo $20 \mu\text{L}$ analisados por CLAE-UV.

Figura 2 - Fluxograma do processo de Extração em Fase Sólida



Fonte: A autora (2023)

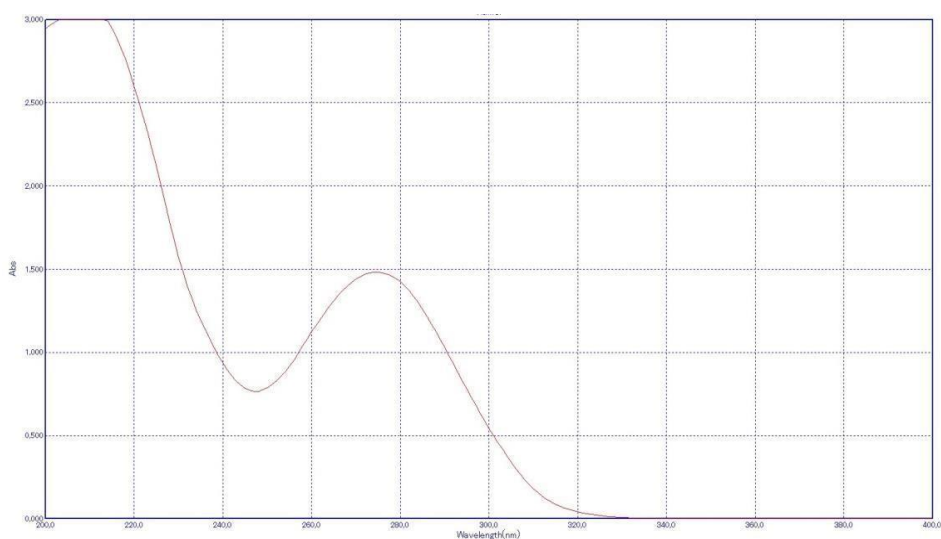
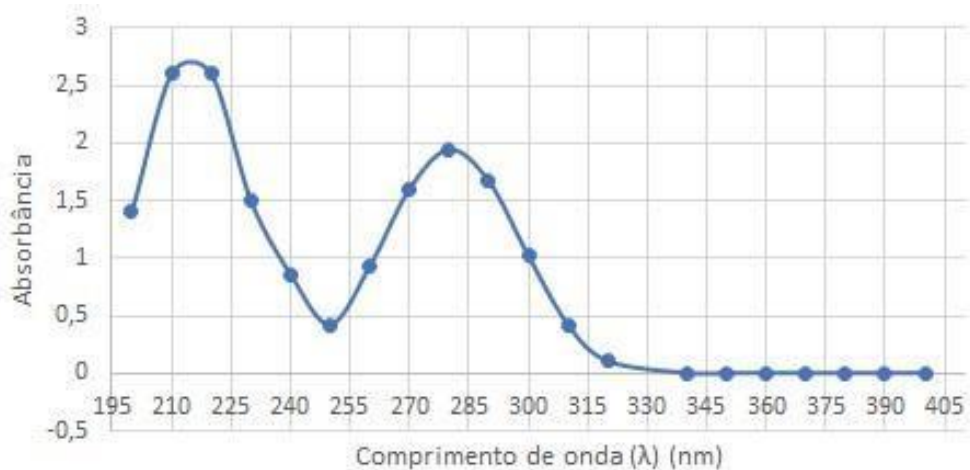
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 OTIMIZAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA DETERMINAÇÃO DO DCF

4.1.1 Espectros de absorbância

A escolha dos comprimentos de onda para determinação do DCF por UV foi efetuada com base nos espectros de absorbância que estão apresentados na Figura 3 tanto em metanol quanto em água ultrapura.

Figura 3 - Espectro do DCF 50 mg/L em metanol e água ultrapura



Fonte: A autora (2021)

De acordo com os espectros de absorvância, o comprimento de onda que apresentou melhor detectabilidade e seletividade foi de 280 nm para o DCF em metanol e de 275 nm em água ultrapura.

4.1.2 Curvas Analíticas

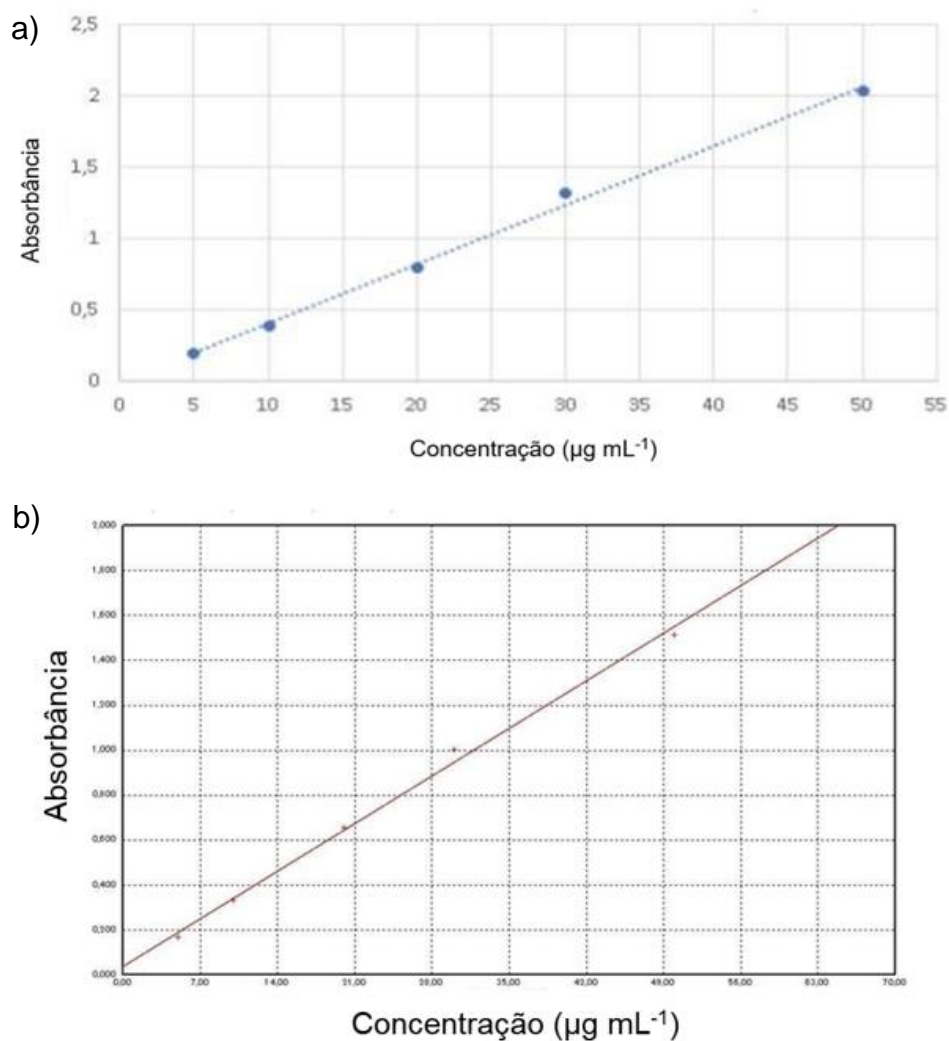
As curvas analíticas preparadas em metanol e em água ultrapura foram construídas para o DCF utilizando o intervalo de concentração de 5 a 50 mg L⁻¹ nas análises por espectrofotometria. A Tabela 3 apresenta as equações das curvas analíticas e seus respectivos coeficientes de correlação, analisados no comprimento de onda de 280 nm. Bons coeficientes de correlação foram obtidos para o DCF e estão de acordo com a literatura (ANVISA, 2021). A figura 4 apresenta os gráficos das curvas analíticas.

Tabela 3 - Equações das curvas analíticas do DCF e os coeficientes de correlação

Composto	Equação da curva analítica	R²
DCF em metanol	$y = 0,0415 x - 0,0055$	0,9936
DCF em água ultrapura	$y = 0,0303 x + 0,0384$	0,9978

Fonte: A autora (2023)

Figura 4 - Curvas analítica do DCF em metanol e água ultrapura



Fonte: A autora (2022)

4.1.3 Otimização do método cromatográfico por CLAE-UV

Os seguintes resultados mostram o tempo de retenção do DCF (Tabela 4) variando-se a proporção da fase móvel, sendo o primeiro solvente a acetonitrila e o segundo a água ultrapura com $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético glacial.

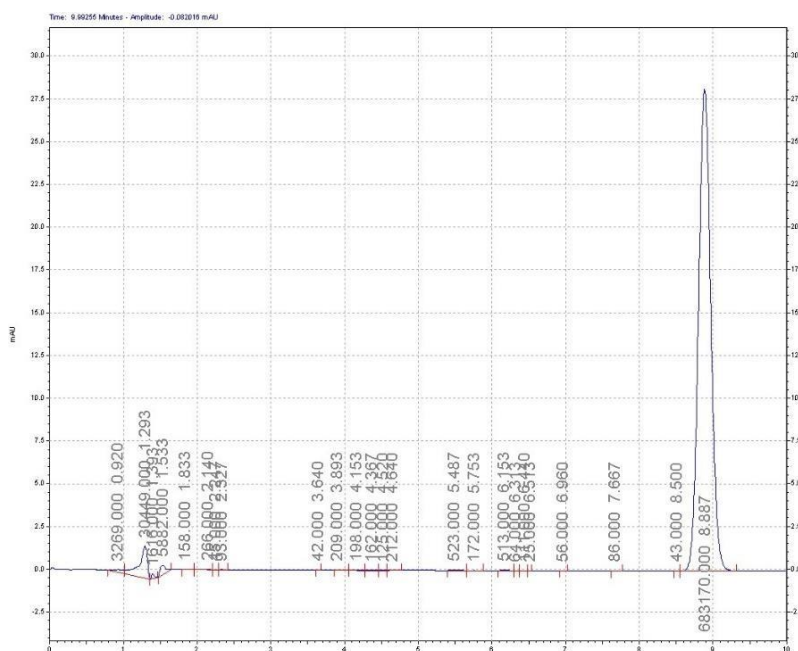
Tabela 4 - Tempos de retenção do DCF analisado no CLAE-UV, com variação de proporção da fase móvel acetonitrila:agua ultra pura (v:v).

	DCF 10 µg mL ⁻¹ (50:50, V/V)	DCF 10 µg mL ⁻¹ (75:25, V/V)	DCF 10 µg mL ⁻¹ (65:35, V/V)	DCF 1 µg mL ⁻¹ (65:35, V/V)
Tempo de retenção do DCF (min)	8,9	2,7	3,5	3,5

Fonte: A autora (2022)

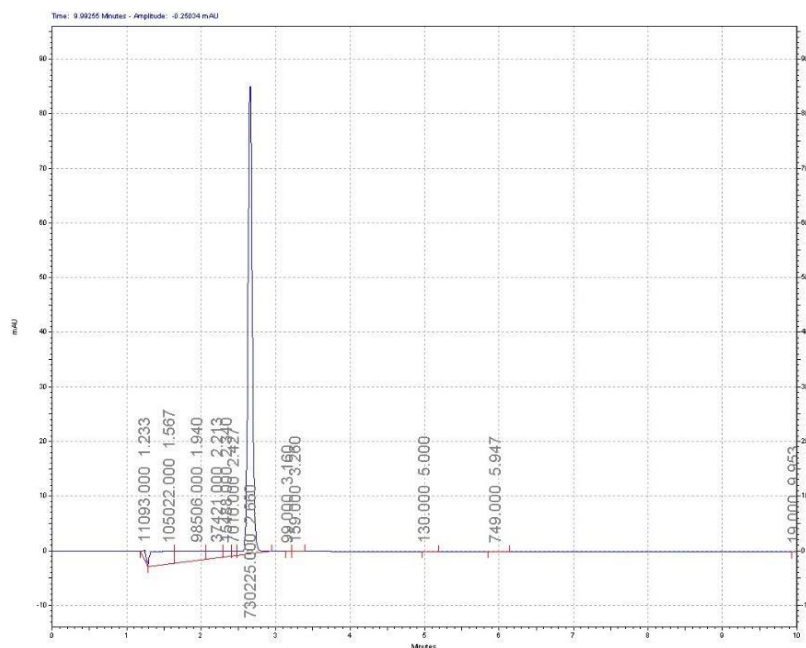
Os cromatogramas de cada solução individual estão apresentados nas Figuras de 5 a 8.

Figura 5 - Pico cromatográfico DCF, concentração 10 µg mL⁻¹, proporção da fase móvel (50:50, v/v, acetonitrila: ácido acético glacial 0,7 mol L⁻¹ em água ultrapura)



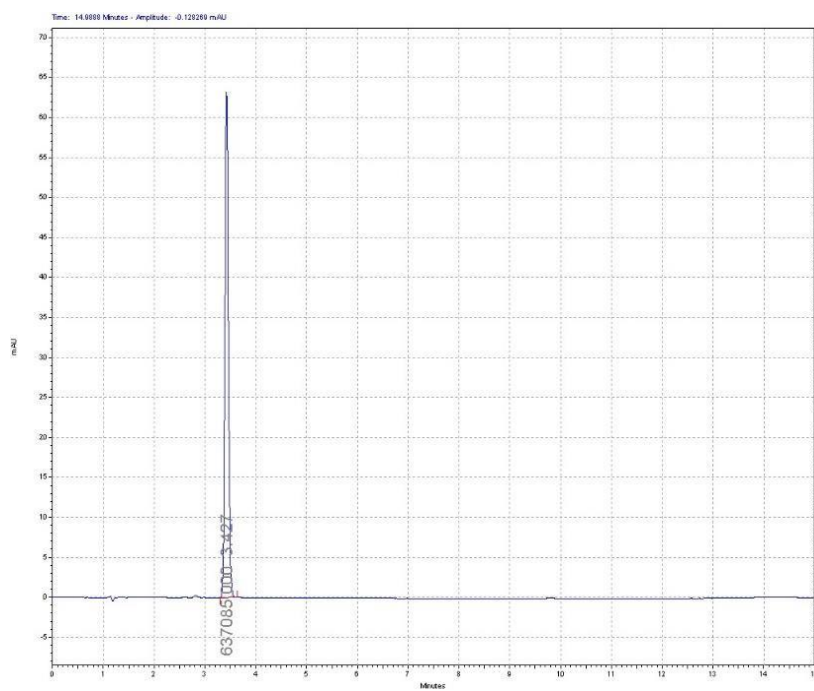
Fonte: Software OpenLab Agilent.

Figura 6 - Pico cromatográfico DCF, concentração 10 µg mL⁻¹, proporção da fase móvel (75:25, v/v, acetônitrila: ácido acético glacial 0,7 mol L⁻¹ em água ultrapura)



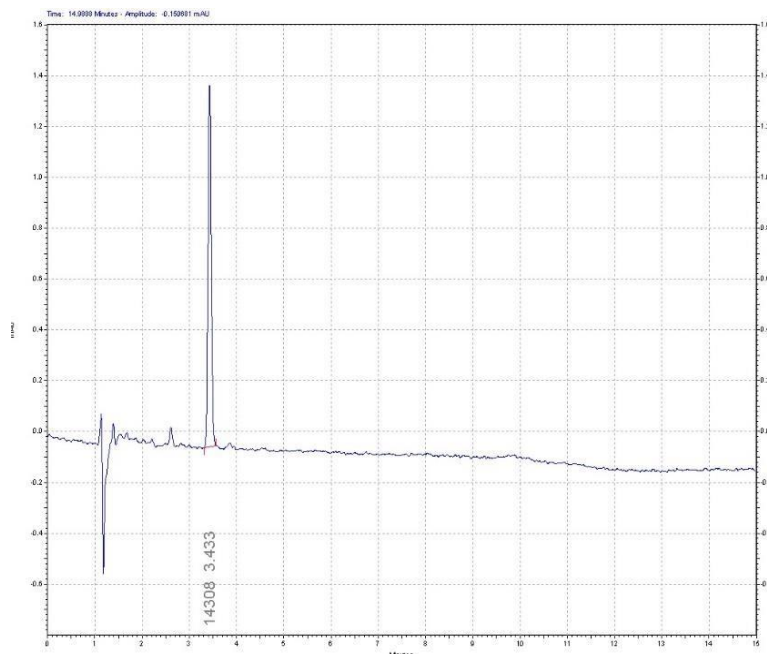
Fonte: Software OpenLab Agilent.

Figura 7 - Pico cromatográfico DCF, concentração 10 µg mL⁻¹, proporção da fase móvel (65:35, v/v, acetônitrila: ácido acético glacial 0,7 mol L⁻¹ em água ultrapura)



Fonte: Software OpenLab Agilent.

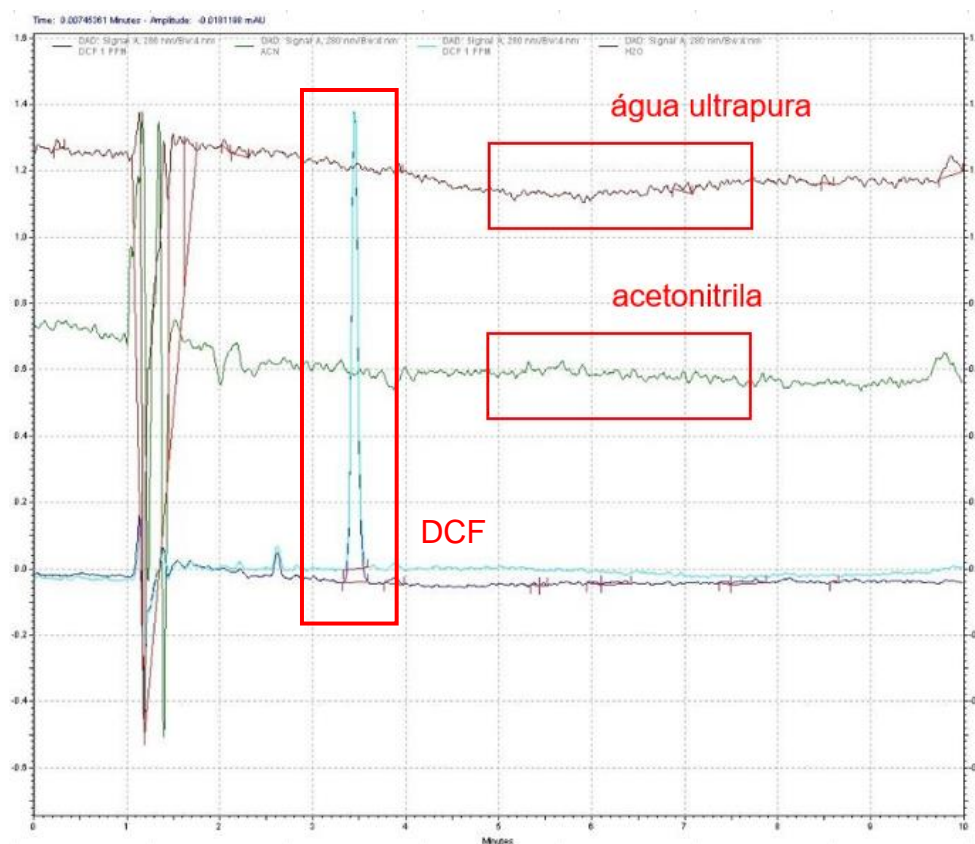
Figura 8 - Pico cromatográfico DCF, concentração 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$, proporção da fase móvel (65:35, v/v, acetonitrila: ácido acético glacial 0,7 mol L⁻¹ em água ultrapura)



Fonte: Software OpenLab Agilent.

A fim de garantir que as análises cromatográficas não estavam sofrendo nenhuma interferência dos componentes da fase móvel, foram comparados os cromatogramas de acetonitrila, água ultrapura acidificada com 0,7 mol L⁻¹ de ácido acético glacial e soluções-padrão de DCF (Figura 9). A acetonitrila e a água ultrapura não apresentaram picos cromatográficos no mesmo tempo que o DCF.

Figura 9 - Cromatogramas de soluções-padrão de DCF, acetonitrila e água ultrapura (0,7 mol L⁻¹ de ácido acético glacial) na proporção da fase móvel (65:35, v/v, acetonitrila: ácido acético glacial 0,7 mol L⁻¹ em água ultrapura)



Fonte: Software OpenLab Agilent.

A melhor proporção dos solventes da fase móvel foi de 65% de acetonitrila e 35% água ultrapura com 0,7 mol L⁻¹ de ácido acético glacial, uma vez que o tempo de retenção do DCF foi de 3,5 min, com boa simetria e resolução cromatográfica.

4.1.4 Estudo de recuperação

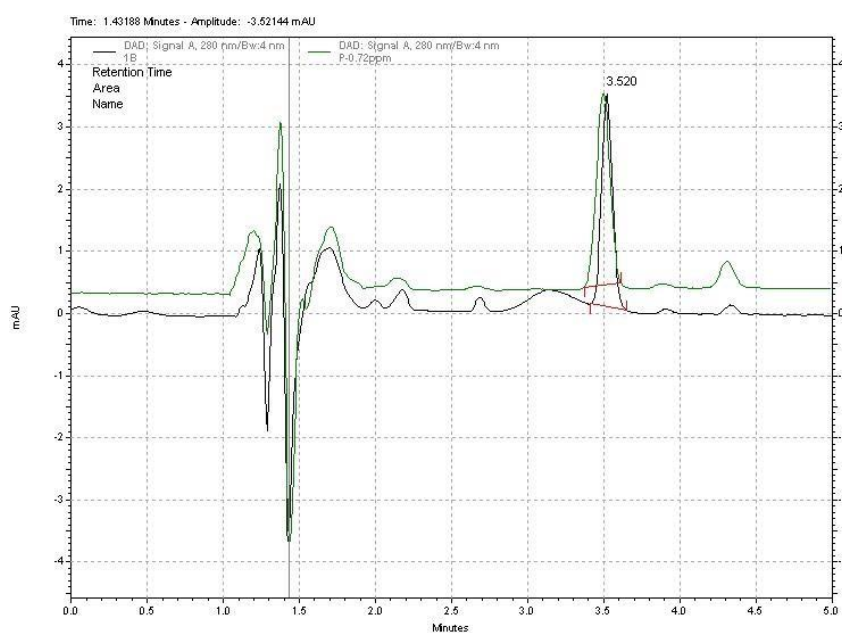
A exatidão do método foi avaliada comparando-se as áreas cromatográficas do DCF extraído com as áreas de solução-padrão em três níveis de fortificação apresentados no item 3.1.5. Destaca-se bons valores de recuperação e de coeficiente de variação para os três níveis de recuperação analisados, conforme a tabela abaixo:

Tabela 5 - Valores de recuperação e coeficiente de variação para os níveis de recuperação do analito

Nível de recuperação	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recuperação	Coeficiente de variação
1	0,0072	120%	12%
2	0,072	85%	17%
3	0,72	98%	7%

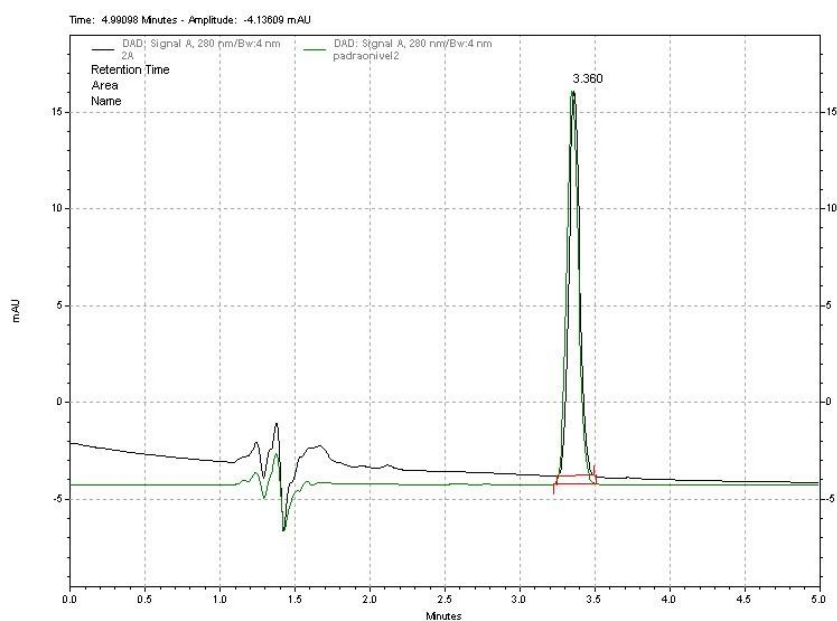
Como os guias orientadores de validação recomendam que as porcentagens de recuperação estejam ente 70 e 120% com coeficiente de variação menor que 20%, o método de extração obtido pode ser considerado exato e preciso. Os cromatogramas das Figuras 10, 11 e 12 mostram os cromatogramas das amostras fortificadas e pré-concentradas versus as soluções padrão de comparação.

Figura 10 - Cromatogramas da amostra fortificada e pré-concentrada (em preto) do nível 1 ($0,0072 \mu\text{g mL}^{-1}$) versus solução padrão de comparação ($0,72 \mu\text{g mL}^{-1}$) (em verde)



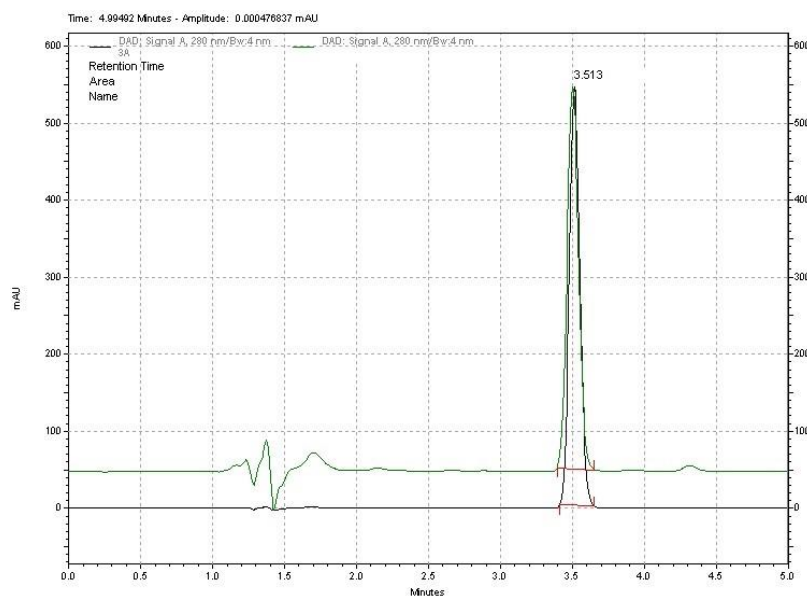
Fonte: Software OpenLab Agilent.

Figura 11 - Cromatogramas da amostra fortificada e pré-concentrada (em preto) do nível 2 ($0,072 \mu\text{g mL}^{-1}$) versus solução padrão de comparação ($7,2 \mu\text{g mL}^{-1}$) (em verde)



Fonte: Software OpenLab Agilent.

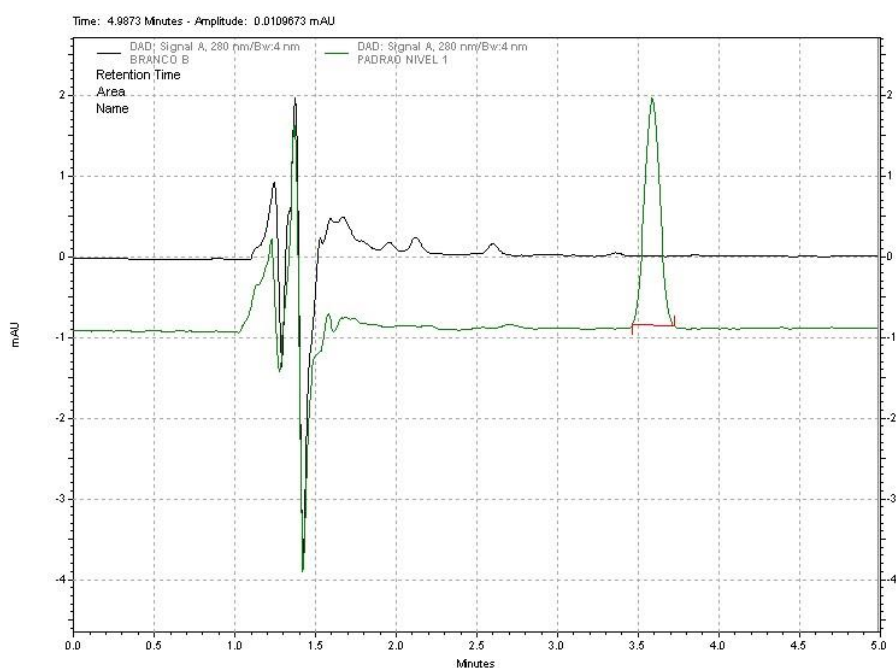
Figura 12 - Cromatogramas da amostra fortificada e pré-concentrada (em preto) do nível 3 ($0,72 \mu\text{g mL}^{-1}$) versus solução padrão de comparação ($72,0 \mu\text{g mL}^{-1}$) (em verde)



Fonte: Software OpenLab Agilent.

Para avaliação da seletividade do método, o “branco do método” foi comparado com o cromatograma da amostra de água ultrapura fortificada com DCF. Como observado na Figura 13 não há interferentes para o DCF.

Figura 13 - Cromatogramas da de solução padrão de DCF 0,72 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (em verde) versus amostra "branco do método" (em preto)



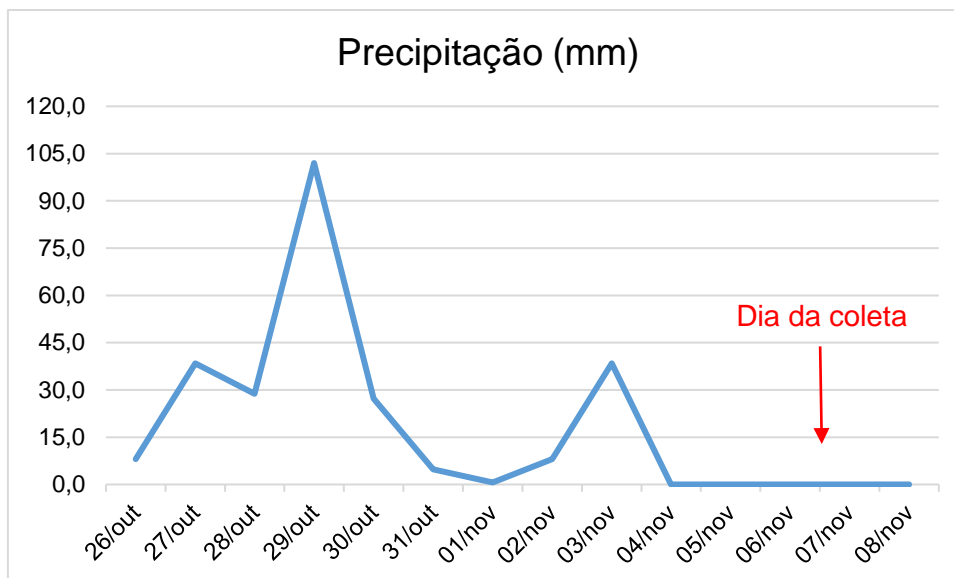
Fonte: Software OpenLab Agilent.

O limite de quantificação do método foi considerado aquele nível de concentração das amostras fortificadas que apresentaram coeficiente de variação inferior a 20% e porcentagem de recuperação entre 70 e 120% (THIER & ZEUMER, 1987). Desse modo, o limite de quantificação do método foi de 0,0072 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (ou 7,2 $\mu\text{g L}^{-1}$). O limite de quantificação foi considerado o primeiro ponto da curva analítica no HPLC-UV (0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$).

4.2 COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

A coleta das amostras foi realizada no 07 de novembro de 2023. Nos três dias antecedentes não houve precipitação na região, conforme mostra a Figura 14.

Figura 14 - Dados de precipitação no período da coleta e dias antecedentes



Fonte: A autora (2023)

No entanto, a semana anterior a coleta apresentou um alto volume de precipitação, totalizando 256,5 mm. Este valor é maior do que a média para o município nos meses mais chuvosos (janeiro/fevereiro). A precipitação atípica neste período é uma influência do fenômeno El Niño, um fenômeno climático que ocorre periodicamente no Oceano Pacífico, caracterizado pelo aquecimento anormal das águas superficiais do mar na região equatorial. Durante o El Niño, a alteração nos padrões de temperatura da superfície do mar pode levar a mudanças na circulação atmosférica, resultando em um deslocamento da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) para o sul. Essa mudança na posição da ZCAS pode aumentar a frequência e intensidade das chuvas no sul do Brasil (SANTOS, 2016).

A precipitação é uma variável de influência na qualidade da água, podendo desencadear processos erosivos que aumentam a turbidez, a cor e o teor de matéria orgânica nas águas, uma vez que durante as precipitações predominam as entradas de água de escoamento superficial nos mananciais (FRITZSONS et al., 2003).

4.3 ANÁLISE DA OCORRÊNCIA DO DCF EM ÁGUA SUPERFICIAL

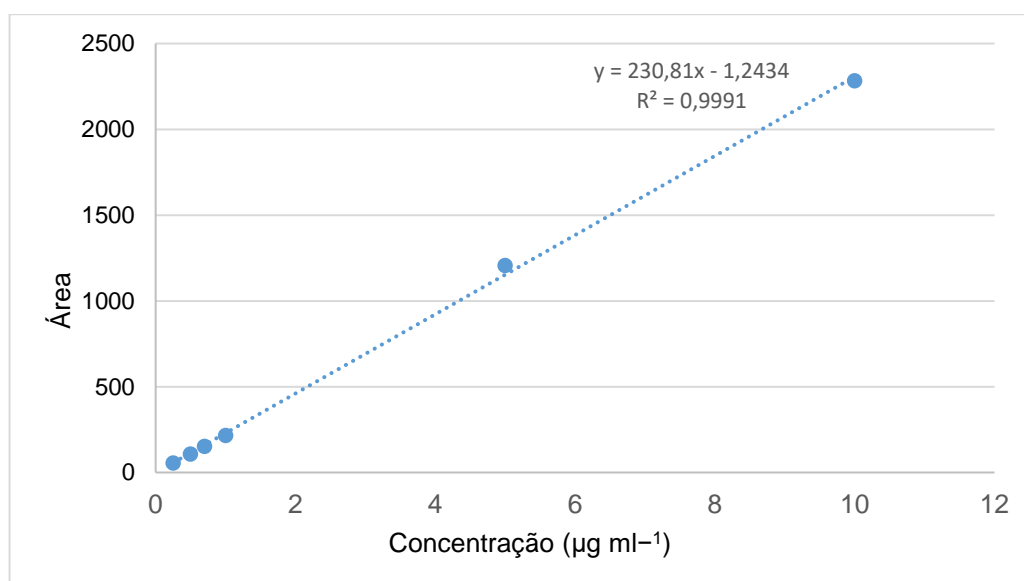
Para análise da ocorrência do DCF por cromatografia nas amostras coletadas, a curva analítica preparada em metanol foi construída utilizando o intervalo de concentração de 0,25 a 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$. A Tabela 6 apresenta a equação da curva analítica e seu coeficiente de correlação. A Figura 15 mostra a curva analítica.

Tabela 6 - Equações da curva analítica do DCF e o coeficiente de correlação para determinação do DCF nas amostras

Composto	Equação da curva analítica	R ²
DCF em Metanol	$y = 230,81x - 1,2434$	0,9991

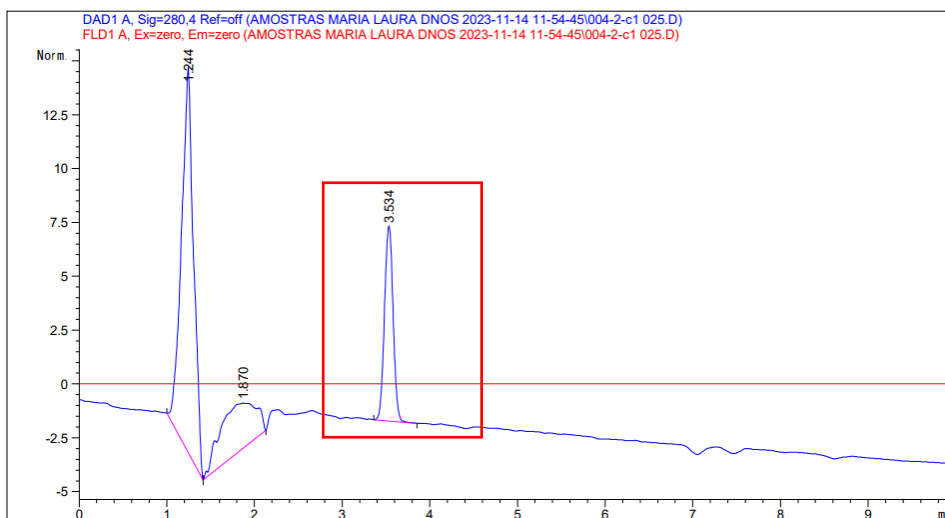
Fonte: A autora (2023)

Figura 15 - Curva analítica do DCF em metanol



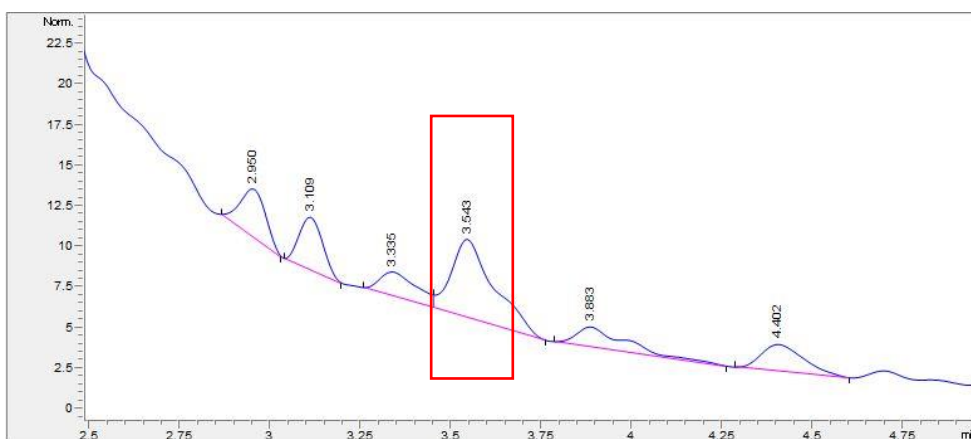
Fonte: A autora (2023)

O método de extração foi aplicado para a determinação do DCF às amostras de água superficial do DNOS. As amostras dos pontos 1, 4, 5 e 6 não apresentaram picos cromatográficos no tempo de retenção do analito (3,5 min) (Figura 16). As amostras 2 e 3 apresentaram pico no mesmo tempo de retenção do DCF, porém não foi possível quantificar por estar abaixo do limite de quantificação do instrumento ($0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$) conforme Figuras 17 e 28.

Figura 16 - Cromatograma do padrão analítico do DCF 0,25 µg mL⁻¹

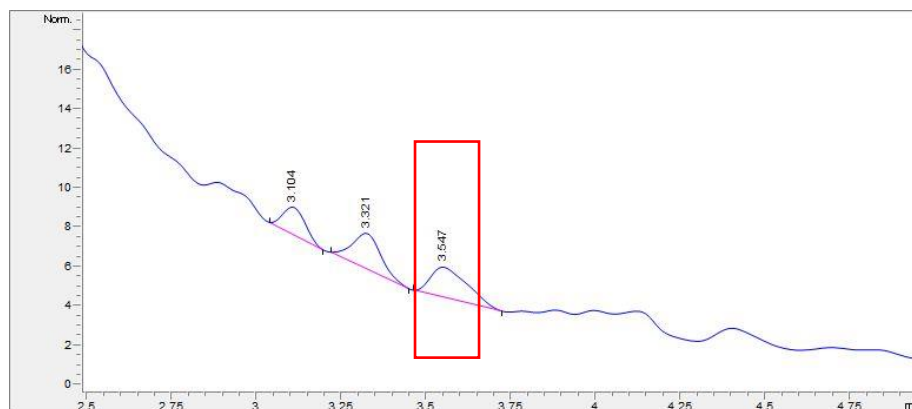
Fonte: Software OpenLab Agilent

Figura 17 – Cromatograma da amostra no ponto 2A



Fonte: Software OpenLab Agilent.

Figura 18 - Cromatograma da amostra no ponto 3A



Fonte: Software OpenLab Agilent.

Os tempos de retenção e valor de área dos picos são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Tempos de retenção e área dos picos cromatográficos encontrados

Amostra	Tempo de retenção (min)	Área (unidades de área)
Padrão analítico 0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Limite de quantificação do instrumento)	3,53	56
Ponto 2A	3,54	39
Ponto 3A	3,54	11

Fonte: A autora (2023)

O ponto 2 é o primeiro ponto após a saída da estação de tratamento de efluentes e há uma diminuição da área do pico do ponto 2 ao ponto 3, não sendo mais detectável nos demais pontos de coleta. A não detecção ou baixa detecção de DCF pode ser um indício de depuração, degradação, diluição etc., do fármaco ao longo do canal DNOS e, também, a ausência do fármaco. De acordo com a literatura, a faixa de DCF encontrados em águas superficiais varia de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ e o limite de quantificação do método deste trabalho está compatível com estes níveis, sendo de $7,2 \mu\text{g L}^{-1}$.

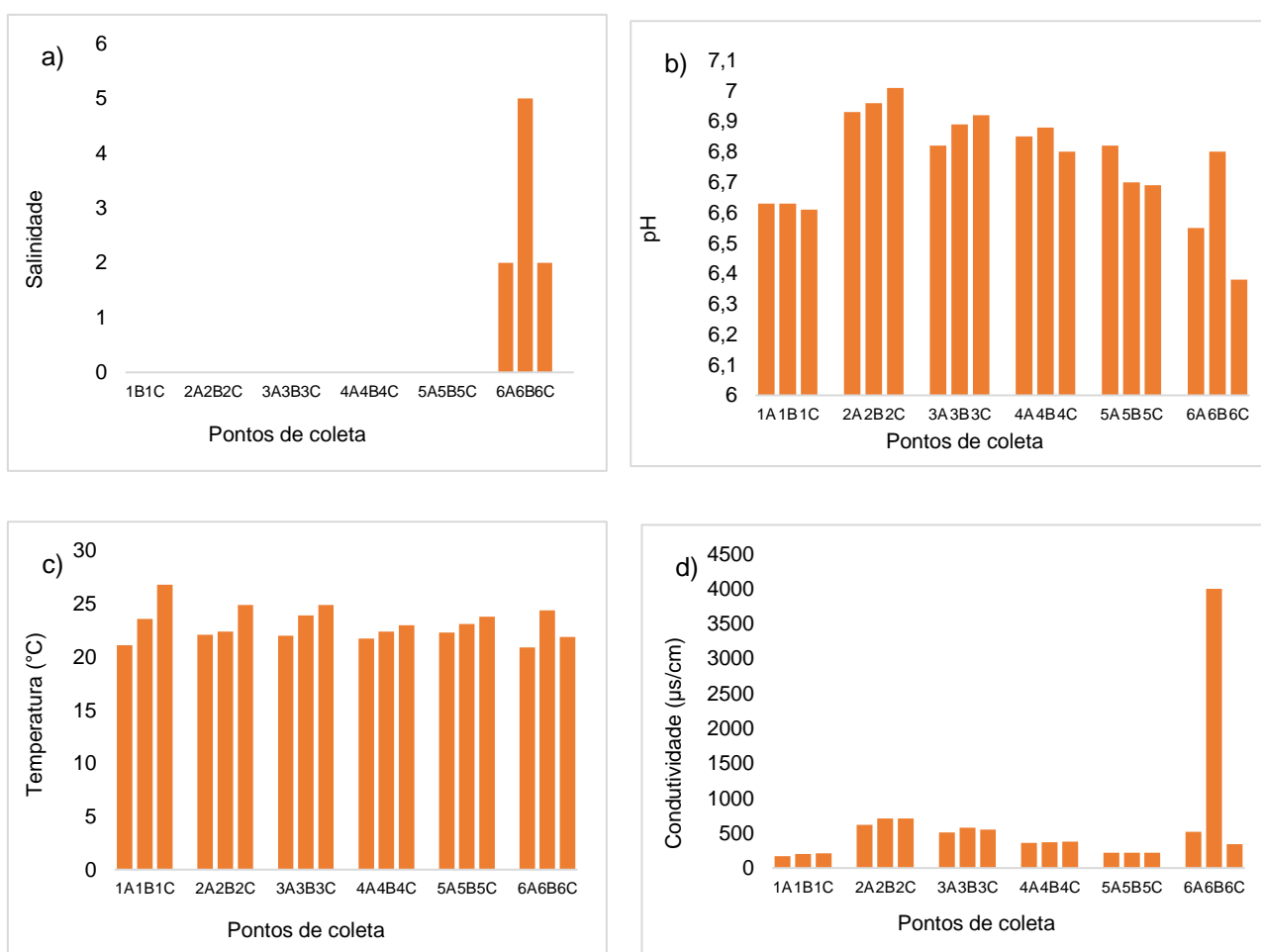
Vale ressaltar que a semana anterior à coleta apresentou um alto volume de precipitação (256,5 mm em 10 dias), maior do que a média para o município nos meses mais chuvosos (janeiro/fevereiro) e esse fator pode causar diluição de diversos tipos de contaminantes. Além disso, a presença de um dispositivo flutuador na ETE pode indicar que o DCF tenha sido removido através deste mecanismo, devido às suas características lipofílicas. De qualquer forma, levanta-se um alerta uma vez que a detecção do DCF em dois pontos de coleta do canal mostra que além dele pode haver outros contaminantes emergentes e que precisam ser investigados.

4.4 ANÁLISE DA QUALIDADE DA ÁGUA

4.4.1 Salinidade, pH, temperatura e condutividade

Os valores obtidos para salinidade, pH, condutividade e temperatura se encontram na figura abaixo.

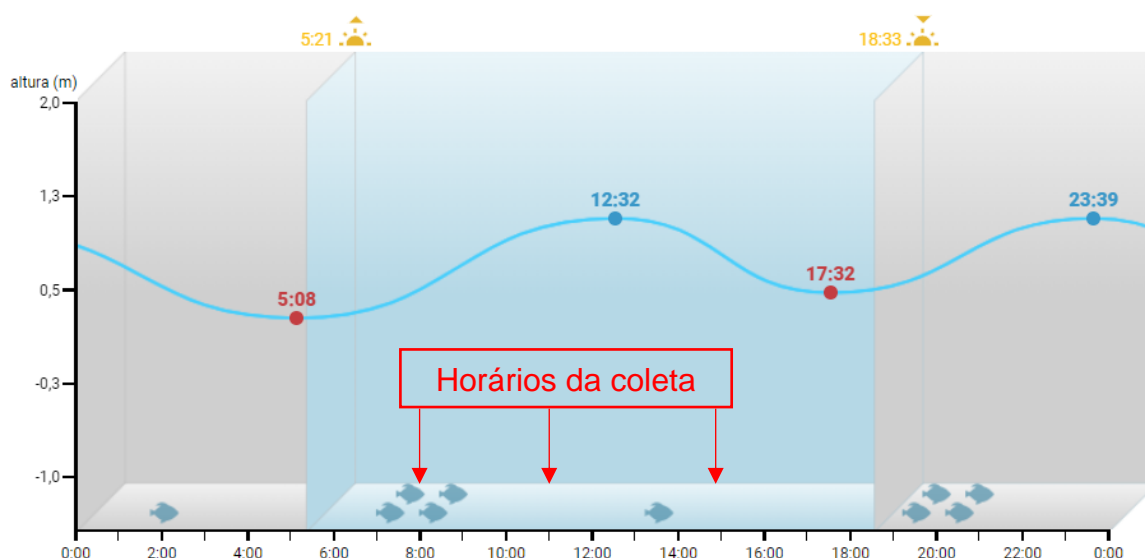
Figura 19 - Valores obtidos para salinidade (em ‰) (1a), pH (1b), temperatura (1c) e condutividade (1d)



Por se tratar de amostras de um canal de água doce, a salinidade apresentou valor nulo para as coletas nos pontos 1, 2, 3, 4 e 5. Já no último ponto, onde acontece a desembocadura do canal na baía de Paranaguá, as amostras sofrem influência da maré, apresentando valores de salinidade de 2‰ a 5‰.

Segundo a resolução CONAMA 357/2005, são classificadas como águas salobras águas com salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30 ‰, portanto, as amostras coletadas neste ponto serão analisadas conforme os parâmetros definidos para águas salobras (CONAMA, 2005). O ponto que apresentou maior salinidade foi o ponto 6B. No horário em que a coleta da amostra deste ponto foi realizada, às 11 h da manhã, a maré estava enchendo, próximo ao seu ápice (12h30), conforme mostra a Figura 20.

Figura 20 - Tábua de maré no dia da coleta



Fonte: site Tábua de Marés. Disponível em: <https://tabuademares.com/br/parana/pontal-do-parana>.

Acesso em: 27 nov. 2023

Quanto ao pH, os resultados variaram entre 6,0 e 7,0. Os maiores valores pH foram encontrados no ponto 2, logo após a saída da estação de tratamento do efluente. Segundo a resolução CONAMA 357/2005, o pH de águas doces pode oscilar entre 5,0 e 9,0. Para águas salobras, o pH pode apresentar variação entre 5 e 9, a depender do enquadramento do corpo hídrico (CONAMA, 2005).

Segundo Oliveira *et al.* (2012), o pH pode influir em diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente ou em processos unitários de tratamento de

águas, vindo a se tornar um parâmetro importante em muitos estudos no campo do saneamento ambiental.

A temperatura da água não apresentou grandes variações entre os pontos de coleta, observando-se um padrão de aumento ao longo do dia, nos horários em que as amostras foram coletadas, conforme a Figura 19.

De acordo com Palma-Silva (1999), a temperatura da água é influenciada pela temperatura do ar, de modo que as variações desta têm impacto nas mudanças na temperatura da água, embora com menor intensidade, conforme observado no contexto deste estudo. A resolução CONAMA 357/2005 não apresenta valores de referência para temperatura da água dos corpos d'água, apenas para o lançamento de efluentes, em que a temperatura não deve exceder 40°C (CONAMA, 2005).

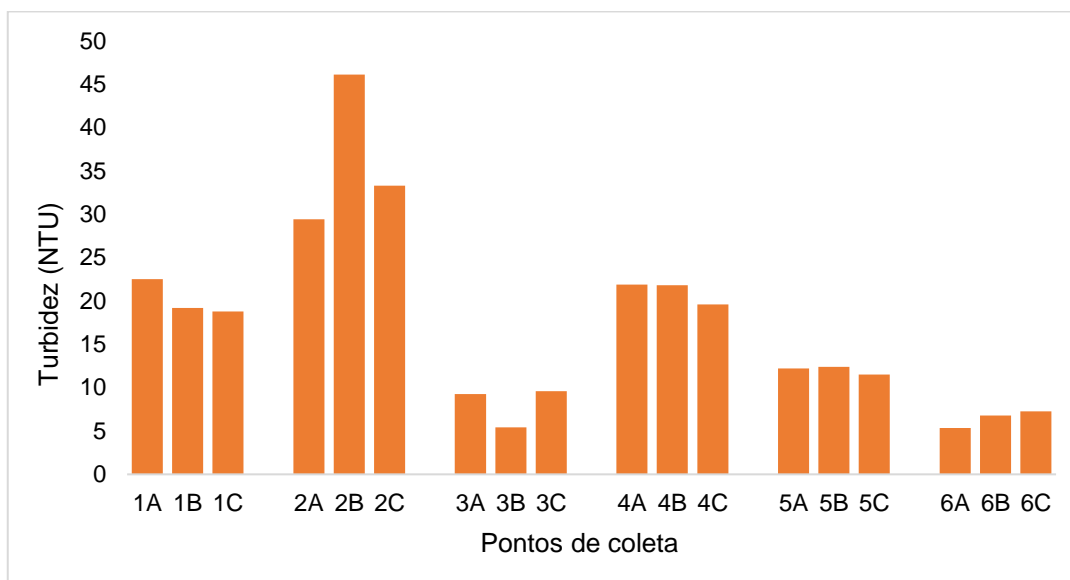
Já os valores de condutividade das amostras variaram de 170 a 4.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. A resolução CONAMA 357/05 não especifica valores máximos para a condutividade, porém, as águas naturais apresentam teores de condutividade na faixa de 10 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, e em ambientes poluídos por esgotos domésticos ou industriais os valores podem chegar até 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (VON SPERLING 2007). Assim, as águas naturais devem apresentar condutividade inferior a 100 $\mu\text{S/cm}$ em corpos d'água onde são desaguados efluentes domésticos e industriais. Neste trabalho, todas as amostras apresentaram condutividade acima de 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, o que pode indicar má condição da água em todas as amostras, especialmente na amostra 6B, que apresentou o valor de condutividade de 4.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Elevado valores de condutividade podem ser devido a uma elevada concentração de íons, possivelmente proveniente de compostos abundantes em amônia, cálcio e magnésio ou, ainda, da maré enchente, devido a elevada concentração de sais (GASPAROTTO, 2011). No horário de coleta do ponto 6B (às 11h da manhã), a maré estava enchendo, próximo ao seu ápice (ao meio-dia e meia), conforme mostra a Figura 19, evidenciando uma relação proporcional entre o aumento da concentração de sais e da condutividade, podendo ser relacionado também com o maior valor de salinidade encontrado para o mesmo ponto.

4.4.2 Turbidez

Observou-se variação da turbidez: o ponto 2, em seu segundo horário de coleta (2B), apresentou o valor mais elevado (46 NTU), conforme observado na Figura 21.

Figura 21 - Valores obtidos para turbidez



Fonte: A autora (2023)

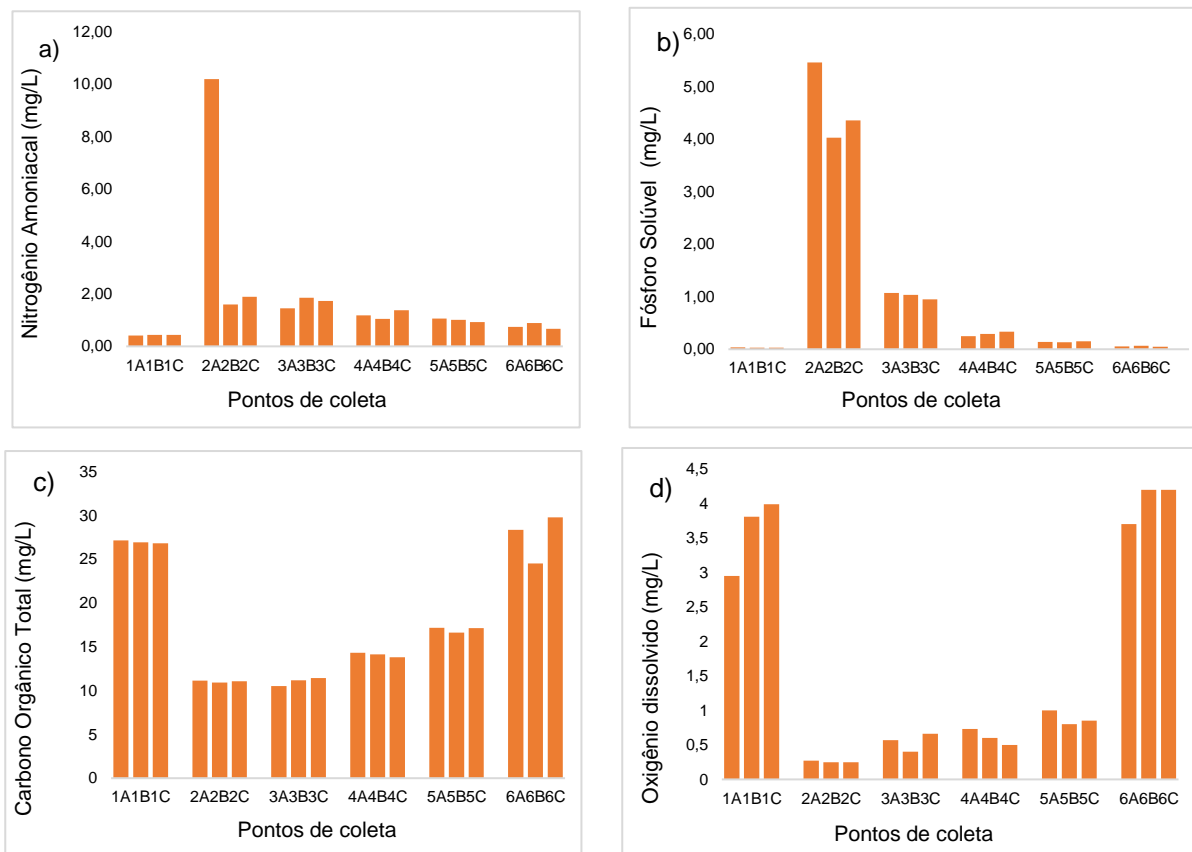
De acordo com a resolução CONAMA 357/2005, para enquadramento de corpos d'água doce em classe 1, a turbidez não deve ser superior a 40 NTU. Já para as classes 2 e 3 o Valor Máximo Permitido (VMP) é de 100 NTU, possibilitando o enquadramento das amostras coletadas nestas classes para este parâmetro. Para o enquadramento de corpos hídricos de água salobra, a turbidez não é um parâmetro (CONAMA, 2005). Segundo VON SPERLING (1996) a turbidez representa o grau de interferência na passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva à mesma. Sua origem pode ser natural como partículas de rocha, argila, silte, algas e outros microrganismos; e ou de origem antrópica, como despejos domésticos, despejos industriais, e erosão.

4.4.3 Nitrogênio amoniacal, fósforo, carbono orgânico e oxigênio dissolvido

Segundo a resolução CONAMA 357/2005, para pH menores que 7, a concentração de nitrogênio amoniacal limite é de 2,0 mg L⁻¹ para enquadramento de

corpos de água doce em classe 2 (CONAMA, 2005). Já para o enquadramento em classe 3, o valor é de $5,6 \text{ mg L}^{-1}$. Os valores obtidos são mostrados na Figura 22.

Figura 22 - Valores obtidos para a concentração de nitrogênio amoniacal, fósforo, carbono orgânico e oxigênio dissolvido



Fonte: A autora (2023)

A amônia ou o nitrogênio amoniacal são encontrados em águas superficiais ou subterrâneas, como resultado da decomposição da matéria orgânica. Quando plantas e animais morrem, sua matéria orgânica é consumida por bactérias que a transforma em amônia dissolvida em águas na forma de NH_3 . A poluição doméstica, industrial e agrícola também são importantes fontes de contaminação por amônia nos sistemas aquáticos. Segundo Benn e Auliffe (1981), a maior parte do conteúdo de nitrogênio dos esgotos provém da urina, sob a forma de ureia.

Um outro fator preponderante na formação de amônia é através da fotossíntese, produzida por plantas aquáticas. Neste processo as plantas aquáticas “sugam” da água o dióxido de carbono, aumentando com isso o pH do meio, consequentemente produzindo mais NH_3 (LARRY, 1996).

O valor máximo apresentado em 17 das 18 amostras foi de 1,85 mg L⁻¹, contudo, o ponto 2A, apresentou uma concentração de 10,2 mg L⁻¹. Como se tratou de um resultado isolado, que não se repetiu nos outros horários de coleta do mesmo ponto, infere-se que neste momento houve algum tipo de contribuição externa para o aumento da concentração, como uma descarga de efluente doméstico de uma residência sem ligação de esgoto.

Para o enquadramento de corpos d'água de água salobra, classe 2, o VMP de nitrogênio amoniacal é de 0,70 mg L⁻¹. As concentrações obtidas para o ponto 6 não respeitaram o limite em todas as amostras, variando entre 0,67 e 0,89 mg L⁻¹.

As concentrações de fósforo solúvel nas amostras variaram entre 0,3 e 5,46 mg L⁻¹. O ponto 2 foi o ponto em que amostras registraram a maior concentração de fósforo solúvel. Altas concentrações de fósforo estão, frequentemente, relacionados com a utilização de detergentes, que não conseguem ser removidos efetivamente nas estações de tratamento. Nas águas, a presença em excesso de fósforo tende a aumentar a produtividade biológica, podendo desencadear o fenômeno denominado eutrofização (QUEVEDO *et al.*, 2018). A afirmação faz um paralelo com a situação do ponto de coleta 2, que tem aparência de processo de eutrofização, de acordo com a imagem fotográfica da Figura 23.

Segundo a Resolução CONAMA 357/2005, para águas doces classe 1, a concentração de fósforo total não deve ultrapassar 0,025 mg L⁻¹. O VMP é de 0,050 mg L⁻¹ e 0,075 mg L⁻¹ para enquadramento em classe 2 e 3, respectivamente, para ambientes intermediários (com tempo de residência entre 2 e 40 dias) (CONAMA, 2005). A concentração de fósforo solúvel foi superior à esta legislação em todas as amostras coletadas. Com relação ao ponto 6, as águas salobras admitem um valor máximo de fósforo total de até 0,124 mg L⁻¹, portanto, para este ponto a concentração de fósforo se encontra dentro do limite da resolução (CONAMA, 2005).

Figura 23 - Situação do ponto de coleta 2



Fonte: A autora (2023)

Os pontos 1 e 2 não apresentaram variação de COT entre os diferentes horários de coleta. Contudo, percebe-se uma diminuição da concentração a partir do ponto 1, que passa a aumentar até alcançar os maiores valores medidos, no ponto 6. Os pontos 4 e 5 não possuem cobertura de coleta de esgoto. A legislação não apresenta VMP para COT em águas doces, porém, sua investigação pode indicar a presença micro-contaminantes orgânicos, agrotóxicos, hormônios, e fármacos, microalgas, entre outros (VIEIRA, 2018). Para águas salobras, o enquadramento em classe 3 permite uma concentração máxima de COT de até 10 mg L^{-1} . O ponto 6 apresentou as maiores concentrações de COT, entre 24 e $29,8 \text{ mg L}^{-1}$, não respeitando os parâmetros da legislação (CONAMA, 2005).

A existência de poluentes orgânicos na água pode atuar como substrato para o desenvolvimento não desejado de microrganismos e até mesmo favorecer a formação de compostos orgânicos halogenados. Em águas superficiais, a concentração de COT pode variar entre 1 e 20 mg L^{-1} , assim, uma alteração desse parâmetro pode indicar introdução de fontes poluidoras (LIBÂNIO et al., 2005). Ressalta-se que na localidade do ponto 6 encontra-se o bairro “Mangue Seco”, e parte do canal onde a coleta foi realizada é margeada por residências e marinas de médio e pequeno porte, o que

pode ser um fator de influência para o aumento de COT analisado neste ponto de coleta.

Quanto ao parâmetro oxigênio dissolvido, observou-se grande variação na concentração. O ponto 1, anterior a saída da estação de tratamento de efluentes, apresentou valores entre 3,0 e 4,0 mg L⁻¹. Após este ponto se observou uma grande diminuição do OD (ponto 2), e a partir deste ponto, um acréscimo, até o ponto 6, próximo a desembocadura do canal, onde o valor de OD chegou a 4,2 mg L⁻¹.

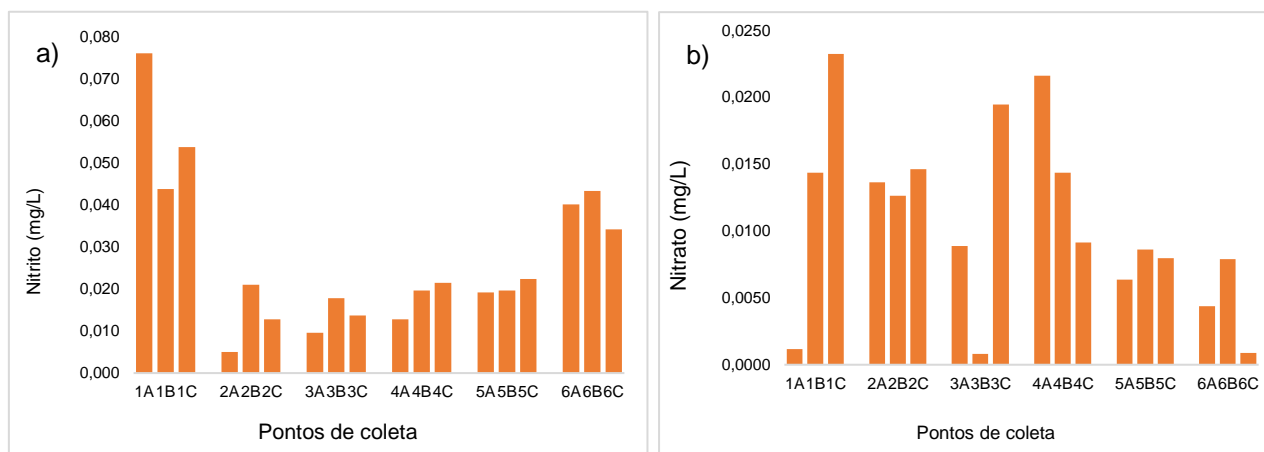
Segundo a resolução CONAMA 357/2005, para corpos d'água classe 1 e 2, a concentração de OD não deve ser inferior a 6 e 5 mg L⁻¹, respectivamente. Nenhum dos pontos analisados se enquadraram na resolução. Para corpos d'água classe 3, a concentração de OD deve ser superior a 4 mg L⁻¹, valor não observado entre os pontos 1, 2, 3 e 4. Para corpos d'água classe 4, o OD deve ser superior a 2 mg L⁻¹ em todas as amostras. Apenas o ponto 1 apresentou possibilidade de enquadramento nesta classe de corpo hídrico. Com relação ao ponto 6, de água de salobra, a legislação define que para águas salobras de classe 1, o OD não deverá ser inferior a 5 mg L⁻¹. Para enquadramento em classe 2, a concentração mínima deverá ser de 4 mg L⁻¹, e para a classe 3, deverá apresentar concentração mínima de OD de 3 mg L⁻¹ em qualquer amostra (CONAMA, 2005). Apesar das amostras dos pontos 6B e 6C apresentarem valor acima de 4 mg L⁻¹, a amostra 6A apresentou concentração de OD de 3,7 mg L⁻¹, enquadrando este ponto de coleta na classe 3 para águas salobras.

A diferença entre as concentrações de OD nos pontos de coleta é concomitante com a situação em que se encontra os pontos de coleta (eutrofizados). Além disso, pode haver despejo irregular de esgoto doméstico ao longo do canal, devido à falta de sistema de coleta nestes locais. Segundo Sperling (1997), a adição de matéria orgânica nos cursos d'água consome oxigênio do ambiente, através da oxidação química e principalmente da bioquímica, via respiração dos microrganismos, depurando assim a matéria orgânica. Quando a carga dos esgotos lançados excede a capacidade de autodepuração do corpo de água, o rio fica sem oxigênio. Assim, a poluição orgânica de um curso d'água pode ser avaliada pelo decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido e/ou pela concentração de matéria orgânica em termos de concentração de oxigênio necessário para oxidá-la. Deve-se considerar que águas com baixa quantidade de OD de um canal próximo à desembocadura pode ser prejudicial aos organismos aquáticos (SPERLING, 1997).

4.4.4 Íons nitrato e nitrito

Os valores de concentração de nitrito são apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Valores obtidos para concentração nitrito e nitrato



Fonte: A autora (2023)

A Resolução CONAMA 357/2005 define que a concentração de nitrito não deve ultrapassar $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o enquadramento de corpos de água doce. Para águas salobras, O VMP é de $0,07 \text{ mg L}^{-1}$. Todas as amostras apresentaram valor de acordo com a legislação (CONAMA, 2005).

O nitrato, forma mais estável do nitrito, apresenta limite de 10 mg L^{-1} , para enquadramento de corpos hídricos de água doce na classe 1. Para águas salgadas, o VMP é de $0,40 \text{ mg L}^{-1}$. Nenhuma amostra ultrapassou o valor estipulado.

4.5 COMPARAÇÃO COM DADOS LOCAIS

Não foi encontrada nenhuma pesquisa publicada sobre contaminantes emergentes na água no canal DNOS e, portanto, a comparação dos resultados para o DCF fica impossibilitada. O presente estudo, portanto, contribui positivamente com as primeiras informações sobre contaminantes emergentes na água deste canal e alerta para a necessidade de mais investigações nesta temática.

Em relação aos nutrientes e parâmetros físico-químicos investigados neste trabalho na água do canal DNOS foram encontrados alguns estudos. Rocha (2009) realizou um estudo de caracterização físico-química de uma pluma de pequena escala na baía de Paranaguá, já na desembocadura do canal DNOS. As coletas foram

realizadas em quatro etapas, nos meses de outubro de 2008 e março, julho e agosto de 2009. As variáveis investigadas foram: pH, material particulado em suspensão, substâncias húmicas, oxigênio dissolvido, clorofila-a, feofitina, nitrito, nitrato, amônio, nitrogênio inorgânico dissolvido, fosfato e silicato. Para fins de comparação com o presente estudo, foram utilizados os dados da coleta do mês de outubro, o mês mais próximo ao mês de coleta deste trabalho.

As medições de pH apresentaram valores em torno de 8, valor mais acentuado quanto ao pH encontrado neste trabalho para o ponto 6 utilizado para comparação, entre 6,3 e 6,8. Como a coleta realizada por Rocha (2009) foi em um ponto na desembocadura do canal DNOS, já em águas predominantes salinas, pode-se considerar a atividade fotossintética existente nesse ambiente como fator de elevação do pH (CETESB, 2023). A concentração máxima do íon nitrito encontrada na coleta de água superficial foi de $0,0079 \text{ mg L}^{-1}$, o mesmo valor máximo encontrado para a concentração de nitrito neste trabalho. Já para o íon nitrato, a concentração variou entre 0,07 e $0,18 \text{ mg L}^{-1}$. Neste trabalho, o íon nitrato variou de 0,034 a $0,043 \text{ mg L}^{-1}$.

Para a concentração de nitrogênio amoniacal, nas amostras de Rocha (2009), a concentração variou entre 0,18 e $0,90 \text{ mg L}^{-1}$. Neste trabalho, as concentrações de nitrogênio amoniacal variaram entre 0,67 e $0,69 \text{ mg L}^{-1}$. O VMP para águas salobras é $0,40 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005), sendo assim, tanto neste estudo como no estudo de Rocha, o VMP foi ultrapassado para este parâmetro.

Castro Júnior (2008) avaliou a qualidade da água em cinco pontos ao longo do canal DNOS, nos balneários de Shangrilá e Pontal do Sul, onde localizam-se os pontos 5 e 6 deste estudo, nas estações de inverno e verão. Os parâmetros avaliados foram a salinidade, temperatura d'água, pH e oxigênio dissolvido. Para os valores da salinidade, o ponto 5, no verão, apresentou valor nulo, estando de acordo com os valores encontrados neste estudo. A temperatura da água variou entre 15°C no inverno e 24°C no verão, não havendo grande variação entre as estações medidas. No presente estudo, a temperatura da água variou entre 21°C e 24°C . As amostras deste trabalho foram coletadas na primavera, e os resultados se assemelham dos resultados obtidos no estudo de Castro Júnior (2008).

O pH das amostras no estudo de Castro Júnior (2008) foi em média 5,50 no balneário Shangrilá que é inferior ao pH médio obtido neste estudo no ponto 5, que foi de 6,50. O pH médio obtido por Castro Júnior (2008) na desembocadura do canal foi de 7,7, enquanto neste estudo foi de 6,6. O valor de pH de 7,7 obtido por Castro

Júnior (2008) pode estar relacionado ao ponto de coleta⁻¹⁻¹, que foi na desembocadura do canal, normalmente maior que sete em águas mais salinas. O presente estudo não realizou medidas na desembocadura do canal DNOS, sendo que o ponto 6 é o mais próximo dele, que se localiza a 1,4 km de distância.

Os valores de OD obtidos por Castro Júnior (2008) foram considerados anóxicos no ponto 5 deste estudo, corroborando com os valores obtidos que foi de em torno de 1 mg L⁻¹. Já no ponto 6, próximo a desembocadura do canal DNOS, os valores de OD medidos no presente estudo e por Castro Júnior (2008) são semelhantes, ficando em torno de 4 1 mg L⁻¹.

5 CONCLUSÃO

O método de pré-concentração de DCF nas amostras de água se mostrou seletivo, exato e preciso, podendo ser utilizado para fins de monitoramento deste contaminante emergente em águas superficiais, com limite de quantificação do método no valor de $7,2 \mu\text{g L}^{-1}$.

O DCF foi detectado apenas nas amostras 2A e 3A das 18 analisadas. Levanta-se um alerta, uma vez que a detecção do DCF em dois pontos de coleta do canal mostra que além dele pode haver outros contaminantes emergentes e que precisam ser investigados.

Quanto à qualidade da água analisada, apesar de trata-se de um canal destinado a drenagem de águas pluviais, o diagnóstico da qualidade da água do canal DNOS traz um panorama sobre a saúde ambiental do local. Os parâmetros pH, turbidez, íons nitrito e nitrato e nitrogênio amoniacal estavam dentro dos valores máximos permitidos pela legislação CONAMA, entre os enquadramentos de classe 1, 2 e 3. Já a concentração de oxigênio dissolvido (OD) excedeu a concentração máxima permitida na legislação em 4 dos 6 pontos. O fósforo solúvel não atendeu ao limite exigido em legislação em nenhuma das amostras. Ambos os parâmetros estão relacionados com a eutrofização aparente do canal nos pontos de coleta, e indicam a necessidade de uma ação a ser realizada a fim de conter este processo, contribuindo para a manutenção do ecossistema aquático do local, e com a melhoria da harmonia paisagística.

Por fim, visto que não existem nenhum estudo avaliando a presença de contaminantes emergentes na água do canal DNOS, bem como as análises físico-químicas e de nutrientes desde a montante da ETE, jusante e até o mangue seco, sugere-se que seja realizado um monitoramento mais abrangente e representativo para o DCF, nutrientes e parâmetros físico-químicos, incluindo todas as estações do ano, focando nos períodos de seca e chuva, além de investigar se o aumento populacional durante o período de alta temporada na cidade (verão) é um fator de influência da qualidade da água do canal DNOS. Na desembocadura do canal, há praia frequentada pela população local e por turistas e, assim, ressalta-se a preocupação da possível influência da qualidade da água do canal sua balneabilidade.

6 REFERÊNCIAS

AMÉRICO, J.H.P.; et al. Fármacos em uma estação de tratamento de esgoto na região centro-oeste do Brasil e os riscos aos recursos hídricos. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, Porto Alegre, v.17, p. 61-67, 2012.

BARRETO, V. L.; BARROS, M. F.; BONOMO, P.; et al. Eutrofização em Rios Brasileiros.

BARRIONUEVO, W. R.; LANÇAS, F. M. 1o Seminário Nacional sobre Monitoramento de Resíduos de Agrotóxicos, Ribeirão Preto. 1999.

BENN, R.; Mc AULIFFE, C.A.; Química e poluição. Rio de Janeiro:Ed da Universidade de São Paulo, 1981,134 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. CBM: compêndio de bulas de medicamentos / Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. – Brasília: Ministério da Saúde, 2005b. 2 v: II. – (Série F. Comunicação e Educação em Saúde).

BORBA, P. A. A. et al. Desenvolvimento e validação de um método analítico por espectrofotometria UV para quantificação de carvedilol. *Química Nova*, v. 36, p. 582586, 2013.

BRIGANTE, J.; ESPÍNDOLA, E.G. Limnologia fluvial: um estudo no rio Mogi-Guaçu. São Carlos, Editora: Rima, 2004, p. 1-430.

BUTT, M. S.; SULTAN, M. T. Coffee and Its Consumption: Benefits and Risks. *Critical Review Food Science*, v. 51, p. 363-373, 2011.

CASTRO, J. J.; Bacterioplankton do Canal DNOS e Gamboas Adjacentes (Pontal do Paraná) e sua Inter-relação com fatores físico-químicos. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Paraná – UFPR – Centro de Estudos do Mar – CEM, 2008.

CHAFI, S.; AZZOUZ, A.; BALLESTEROS, E.; Occurrence and distribution of endocrine disrupting chemicals and pharmaceuticals in the river Bouregreg (Rabat, Morocco). *Chemosphere* 287, Jun 2021.

CHERNICARO, C.A.L.; VAN HAANDEL, A.; AISSE, M.M.; CAVALCANTI, P.F.F. Capítulo 7, Reatores Anaeróbios de Manta de Lodo. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. PROSAB, ABES, Rio de Janeiro, 1999.

CIPRIANI-AVILA, I.; MOLINERO, J.; CABRERA, M.; MEDINA-VILLAMIZAR, E.J.; CAPPARELLI, M.V.; JARA-NEGRETE, E.; PINOS-VELEZ, V.; ACOSTA, S.; ANDRADE, D.L.; BARRADO, M. Occurrence of emerging contaminants in surface

water bodies of a coastal province in Ecuador and possible influence of tourism decline caused by COVID-19 lockdown. *Sci. Total Environ.* 2023, 866, 161340.

CLARA, M.; STRENN, B.; AUSSERLEITNER, M.; KREUZINGER, N.; Comparison of the behaviour of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Wat. Sci. Tech.*, 50(5), 29–36, 2004.

COLLINS, C. H. & GUIMARÃES, L. F. L., Cromatografia líquida de alta eficiência. In: Collins, C. H. & Braga, G. L.; *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 3ªed., UNICAMP, São Paulo. p .179 – 243, 1988

CONAMA. Resolução nº357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 2005.

CONAMA. Resolução nº430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 2011, 8 p.

DAS ET AL., 2010. D. DAS, R.J. CUTHBERT, R.D. JAKATI, V. PRAKASH. Diclofenac is toxic to the Himalayan vulture *Gyps himalayensis*. *Bird Conserv. Int.*, 21 (2010), pp. 72-75.

ESTEVEES, F.A. *Fundamentos de limnologia*. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011, 826 p.

FERRARI, B.T., PAXÉUS, N., GIUDICE, R.L., POLLIO, A., GARRIC, J., 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55, 359–370.

GASPAROTTO, F. A. *Avaliação Ecotoxicológica e Microbiológica da água de nascentes urbanas no município de Piracicaba-SP*. Universidade de São Paulo. Piracicaba, p. 90. 2011.

HEBERER, T. (2002) Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, v. 131, n. 1-2, p. 5-17.

HERRMANN, J-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, n.1, p.115-29.

HUBER, C. et al. Emerging pollutants and plants – metabolic activation of diclofenac by peroxidases. *Chemosphere*, Kidlington, v. 146, p. 435-441, 2016.

HUSCHEK, G., HANSEN, P.D., MAURER, H.H., KRENGEL, D., KAYSER, A., 2004. Environmental risk assessment of medicinal products for human use according to European Commission recommendations. *Environ. Toxicol.* 19, 226–240.

JONES, O.A., VOULVOULIS, N., LESTER, J.N., 2002. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Res.* 36, 5013–5022.

JOSS, A; ZABCZYNSKI, S; GOBEL, A; HOFFMANN, B; LOFFLER, D; MCARDELL, CS et al. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Res*, v.40:1686–96, 2006.

KATSUMATA, C.; Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – USP – Escola Politécnica.

KHAN, S.J., ONGERTH, J.E., 2004. Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations. *Chemosphere* 54, 355–367.

KIM, S.D.; CHO, J.; KIM, I.S.; VANDERFORD, B.J.; SNYDER, S.A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, v. 41, p. 1013- 1021, 2007.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES Jr, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 9, n.3, p. 51-57, 1999.

KRAAS, F. (2007). Megacities and global change: Key priorities. *The Geographic Journal*.

KRAMER et al.: Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. *RBRH* vol. 20 no .3 Porto Alegre jul./set. 2015 p. 657 – 667.

KREUZINGER, N.; CLARA, M.; STRENN, B.; KROISS, H.; Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater. *Water Sci Technol*, v. 50 (5) p. 149–156, 2004.

LARRY W.; *Water Resources Handbook*. USA; Printed and bound by R.R. Donnelby & Sons Company, 1996, Chapter Thirty-Three, p 9.17-9.19.

LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. Campinas, SP: Editora Átomo, 2005.

LIMA, L.; Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17 β -estradiol em águas por adsorção em carvão ativado granular. 2014. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira.

LISHMAN, L.; SMYTH, A. S.; SARAFIN, K.; KLEYWEGT, S.; TOITO, J. et al.; Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of the Total Environment* v. 367 p. 544–558, 2006.

LONAPPAN, Linson et al. Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity-a review. *Environment International*, v. 96, p. 127-138, 2016.

MANUAL DE PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS LABORATORIAIS VOLTADO PARA ANÁLISES DE ÁGUAS E ESGOTOS SANITÁRIO E INDUSTRIAL. Escola Politécnica Da Universidade De São Paulo – USP. Departamento De Engenharia Hidráulica E Sanitária Laboratório De Saneamento, 2004.

MASTRÁNGELO M. M.; VALDÉS B.; EISSA, N. A.; OSSANA, N. A.; BARCELÓ D.; SABATER S.; RODRIGUEZ-MOZAZ S.; GIORGI, A. D. N.; Occurrence and accumulation of pharmaceutical products in water and biota of urban lowland rivers. *Science of the Total Environment* 828, Mar 2021.

MIRZAEI, Seyyed Abbas et al. The possible oxidative stress and DNA damage induced in Diclofenac-exposed Non-target organisms in the aquatic environment: A systematic review. *Ecological Indicators*, v. 131, p. 108172, 2021.

NAKAJIMA, A.; MIYAUCHI, M.; KIEDA, N.; HISHITA, S.; MITSUHASHI, T. et al. Reversible wettability control of TiO₂ surface by light irradiation. *Surface Science*, v. 511 p. 401–407, 2002.

OLIVEIRA, I. B.; ALMEIDA, R. A. S.; NEGRÃO, F. I.; BERETTA, M. Avaliação da qualidade da água do aquífero sedimentar do estado da Bahia utilizando índices de qualidade IQNAS e CCME WQI. In: XVII Congresso brasileiro de águas subterrâneas, Bonito, Mato Grosso do Sul, 2012.

O impacto de substâncias químicas sobre a saúde pública: Fatores conhecidos e desconhecidos. Brasília, D.F.: Organização Pan-Americana da Saúde; 2018. Licença: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.

PALMA-SILVA, G.M. Diagnóstico ambiental, qualidade da água e índice de depuração do Rio Corumbataí - SP. 1999. 155 f. Dissertação (Mestrado em Manejo Integrado de Recursos) - Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1999.

PARSONS, S.; *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2005.

PEMBERTHY, D. M.; PADILLA, Y.; ECHEVERRI, A.; PEÑUELA, A. G.; Monitoring pharmaceuticals and personal care products in water and fish from the Gulf of Urabá, Colombia. *Helyon*, volume 6, issue 6, E04215, Jun 2020.

PERON, K. A. Validação da metodologia analítica para a determinação do diclofenaco sódico em amostras de esgoto da estação de tratamento da cidade de AraraquaraSP. 2007. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

PINTO, L. K. A.; Estudo da degradação do diclofenaco em meio aquoso: fotólise vs. fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV). Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – USP – Instituto de Química de São Paulo.

PRAZERES, C. K. Monitoramento e avaliação dos riscos causados por diclofenaco em efluentes e águas de abastecimento de um município da região metropolitana de São Paulo. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção – Universidade Nove de Julho, São Paulo, 2017.

PREVITAL, S. J. Desenvolvimento de procedimentos analíticos para determinação de clotrimazol e diclofenaco utilizando espectrofotometria na região ultravioleta. Universidade da Grande Dourados, Dourados, 2014.

QUEIROZ, S. C. N., COLLINS, C.H., JARDIM, I. C. S. F. Métodos de Extração e/ou concentração de compostos encontrados em Fluidos Biológicos para posterior determinação cromatográfica. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2001. Vol. 24.

Quevedo CMG. Avaliação da presença de fósforo nos esgotos sanitários e da atual contribuição dos detergentes [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2015.

QUINTANA, J; WEISS, S; REEMTSMA, T.; Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor, *Water Research*, v. 39 p. 2654–2664, 2005.

Resolução RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017. Diário Oficial da União. Orgão: Ministério da Saúde/AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA/DIRETORIA COLEGIADA. Publicado em: 25/07/2017. Edição 141. Seção 1. 87 p. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucaordcn-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412>

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C.; JARDIM, I. C. F. S.; MELO, L. F. C. Validação de métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771-80, 2004.

RIMA - Relatório de Impacto Ambiental da Faixa de Infraestrutura de Pontal do Paraná. Engemin Engenharia e Geologia, 2017.

ROCHA, F. N. da S.; Influência da dinâmica de nutrientes para a eutrofização em corpos hídricos. *Revista Multidisciplinar de Educação e Meio Ambiente*, 2(2), 91, 2021.

ROCHA, M. L.; Caracterização Físico-Química De Uma Pluma De Pequena Escala Na Baía De Paranaguá, Pr – Brasil. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Paraná – UFPR – Centro de Estudos do Mar – CEM, 2009.

RODRIGUES, K. Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação simultânea de microcontaminantes emergentes em águas superficiais por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

SCHMIDT, L. F.; Avaliação da remoção da concentração de Diclofenaco de sódio em solução aquosa através do processo de adsorção utilizando carvão ativado proveniente de folhas de abacateiro (*Persea americana* Mill.), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2022.

SILVA NETO, L.D.; ANDRADE, R.G.S.A.; SOLETTI, J.I.; MEILI, L.. Aplicação de carvão ativado de osso bovino para remoção de poluente emergente (diclofenaco de sódio) por adsorção. In: 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Gramado, 2018.

SIPMA, J.; OSUNA, B.; COLLADO, N. (2010). Comparison of removal of pharmaceutical in MBR and activated sludge systems, *Desalination*, v. 250, p. 653-659

SIRTORI, C. Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos em água. 2010. 304 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Hidrogeologia y Química Analítica, Universidad de Almería, Almería, 2010.

SOUZA, B. M. DE.; Degradação dos fármacos diclofenaco e 3-amino-5- metilisoxazol por um processo homogêneo de foto-fenton solar mediado por complexos de ferrioxalato, 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

STRENN, B.; CLARA, M.; Carbamazepine, diclofenac, ibuprofen and bezafibrate - investigations on the behaviour of selected pharmaceuticals during wastewater treatment. *Water Science & Technology*, v. 50(5), p. 269-76, 2004.

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

STRENN, B., CLARA, M., GANS, O., KREUZINGER, N., 2004. Carbamazepine, diclofenac, ibuprofen and bezafibrate - investigations on the behaviour of selected pharmaceuticals during wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 50, 269–276.

ŚWIACKA, K. et al. A multi-biomarker approach to assess toxicity of diclofenac and 4OH diclofenac in *Mytilus trossulus* mussels-First evidence of diclofenac metabolite impact on molluscs. *Environmental Pollution*, v. 315, p. 120384, 2022.

TERNES, T. A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; BRAUCH, H. J.; BRIGITTE, H. G.; PREUSS, G.; WILLIAM, U.; ZULEI-SEIBERT, N. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 3855–3863, 2002.

TERNES, T.A.; HERRMANN, N.; BONERZ, M.; KNACKER, T.; SIEGRIST, H. JOSS, A.; A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge, *Water Research*, v. 38, p. 4075-4084, 2004.

THIER, H. P.; ZEUMER, H. *Manual of pesticide residue analysis*. New York: Verlag Chemie, 1987.

TODD, P. A.; SORKIN, E. M. Diclofenac sodium. A reappraisal of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties, and therapeutic efficacy appears in *Drugs*. *Drugs*, v. 34, p. 244–285, Nov 1988.

URASE, T.; KAGAWA, C.; KIKUTA, T.; Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors, *Desalination*, v. 178 p. 107-113, 2005.

VIEIRA, J. F.; Avaliação Comparativa Da Remoção De Carbono Orgânico Total Em Estações De Tratamento De Água De Ciclo Completo Na Ugrhi-10 (Bacia Do Rio Sorocaba E Médio-Tietê). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental. Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP, 2018.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto*. 2 ed., Belo Horizonte:Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; p. 243, 1996.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico e ao tratamento de águas residuárias*. Belo horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, p. 240, 1995.

VON SPERLING, M. *Estudos de modelagem da qualidade da água de rios*. Belo Horizonte: UFMG, 2007. Vol. 7. p. 452.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes, *Environmental Science and Technology*, v. 39, p. 6649–6663, 2005.

ZANOTTO, G.; Estudo fotofísico e fotoquímico da degradação do diclofenaco por métodos de estrutura eletrônica. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

ZHANG, Y., GEISSEN, S.U., GAL, C., 2008. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73, 1151– 1161.

ZWIENER, C; FRIMMEL, FH.; Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac. *Sci Total Environ.* 2003 Jun 20;309(1-3):201-11.