

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES  
EMERGENTES NA BACIA HIDROGRÁFICA DO  
RIO JUNDIAÍ - SÃO PAULO**

**Diana Nara Ribeiro de Sousa\***

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador: Pedro Sérgio Fadini  
Co-orientador: Renato Lajarim Carneiro**

**\* Bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2015**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S725od

Sousa, Diana Nara Ribeiro de.

Ocorrência e distribuição de contaminantes emergentes na bacia hidrográfica do Rio Jundiá - São Paulo / Diana Nara Ribeiro de Sousa. -- São Carlos : UFSCar, 2015. 144 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Química. 2. Águas superficiais. 3. Material particulado. 4. Sedimentos. 5. Recursos hídricos. I. Título.

CDD: 540 (20ª)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Diana Nara Ribeiro de Sousa, realizada em 29/01/2015:

Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini  
UFSCar

Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso  
UNESP

Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo  
IQSC/USP

Prof. Dr. José Roberto Guimarães  
UNICAMP

Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto  
UFSCar

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”*

*Martin Luther King.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu companheiro de todas as horas, Thiago Faheina Chaves, que esteve comigo desde o início dessa jornada e com quem construí uma vida.

Aos meus pais que sempre foram meus mais fiéis torcedores para que eu obtivesse sucesso em tudo que fizesse.

Ao Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini pela confiança depositada em mim para que esse trabalho viesse a se concretizar. Pelos longos quilômetros percorridos durante esses anos e pelos ensinamentos, sempre tão valiosos. Obrigada também por todos os momentos em que precisei de sua ajuda, em que seu papel não foi apenas de orientador.

Ao Laboratório de Biogeoquímica Ambiental - LBGqA, em especial, ao Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto pela infraestrutura cedida e pelos momentos de ensinamento e descontração.

Ao Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro, pela amizade, disposição, entusiasmo e pelas conversas sempre proveitosas.

Aos amigos de laboratório por toda a alegria, companheirismo e momentos especiais vividos durante esses anos.

Aos alunos de graduação Henrique C. Musetti e Ivan J. dos Santos Filho pelo auxílio na parte experimental deste trabalho.

À Bianca Ferreira da Silva pelos ensinamentos e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho em sua fase inicial.

Aos meus amigos do Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, pela amizade e apoio constantes.

A todos os professores que fizeram parte do meu processo de aprendizagem e de desenvolvimento profissional ao longo desses anos.

Ao meu padrinho Stênio e minha tia Lenice por todos os ensinamentos de vida e por todo o incentivo.

À minha família de coração, Iran, Jacqueline e Thalita, pelo apoio e encorajamento constantes.

A todos os meus tios e tias, sempre tão dispostos a ajudar-me, mesmo quando as condições não eram tão propícias.

Aos meus avós, Josefa, Alderir (*in memoriam*), Maria Delourdes e João Batista, pelo amor incondicional e pela ajuda de todas as formas que lhes foram possíveis.

Ao Prof. Dr. Fernando Henrique M. Portelinha pela disponibilização do Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Engenharia Civil da UFSCar para realização da análise granulométrica dos sedimentos e ao técnico Sidnei Musseti pelo auxílio na execução dos ensaios.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A FAPESP, processo nº 2010/01731-0, pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento deste projeto.

A PETROBRAS pelo suporte financeiro para aquisição do equipamento de UPLC-MS/MS.

*A todos aqueles que de alguma forma se fizeram presentes ao longo dessa trajetória, meu muito obrigada!*

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- CE – Condutividade Elétrica
- CERJU – Comitê de Estudo e Recuperação do Rio Jundiáí
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
- CG – Cromatografia Gasosa
- CL – Campo Limpo Paulista
- CL<sub>50</sub> – Concentração Letal
- CENO – Concentração de Efeito Não Observado
- CEO – Concentração de Efeito Observado
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COT – Carbono Orgânico Total
- CRH-SP – Conselho Estadual de Recursos Hídricos
- CSJ – Companhia de Saneamento de Jundiáí
- DAEE – Departamento de Água e Energia Elétrica
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DI – Região do Distrito Industrial de Indaiatuba
- DPR – Desvio Padrão Relativo
- EC – Energia de Colisão
- EDSTAC – *Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee*
- EFS – Extração em Fase Sólida
- ESI – *Electrospray ionization*
- ETE – Estação de Tratamento de Esgotos
- FS – Foz do Rio Jundiáí em Salto
- HLB – *Hydrophilic Lipophylic Balance*



HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos  
HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*  
HPLC-MS/MS – *High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry tandem*  
IQA – Índice de Qualidade da Água  
JE – Jusante da Estação de Tratamento de Esgotos de Jundiaí  
LDI – Limite de Detecção Instrumental  
LDM – Limite de Detecção do Método  
LQI – Limite de Quantificação Instrumental  
LQM – Limite de Quantificação do Método  
MAE – *Microwave Assisted Extraction*  
MeOH – Metanol  
MPS – Material Particulado Suspenso  
MRM – *Multiple Reaction Monitoring*  
OD – Oxigênio Dissolvido  
ONU – Organização das Nações Unidas  
PCA – Análise por Componentes Principais  
PCJ – Piracicaba Capivari e Jundiaí  
PF – Foz do Ribeirão Pirai  
PLE – *Pressurized Liquid Extraction*  
PN – Nascente do Ribeirão Pirai  
POA – Processos Oxidativos Avançados  
PVC – Cloreto de Polivinila  
SAAE – Serviço Autônomo de Água e Esgoto  
SWDA – *Safe Drinking Water Act*  
TPR – Temperatura  
TRB – Turbidez

UAE – *Ultrasound Assisted Extraction*

UGRHI – Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

VC – Voltagem do Cone

WFD – *Water Framework Directive*

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 2.1 – Estrutura molecular e propriedades físico-químicas dos compostos em estudo.....   | 13 |
| TABELA 2.2 – Concentrações observadas dos contaminantes emergentes objetos deste estudo em águas superficiais de diferentes países (valores expressos em ng/L.....                           | 16 |
| TABELA 2.3 – Caracterização dos pontos amostrais monitorados na Bacia do Rio Jundiá para o presente estudo.....  | 40 |
| TABELA 3.1 – Condições monitoradas para determinação dos compostos por UPLC-MS/MS.....   | 58 |
| TABELA 4.1 – Valores médios de recuperação para as amostras da nascente do Ribeirão Pirai e mistura dos seis pontos amostrais fortificadas a 100 ng/L, % (DPR %).....                        | 62 |
| TABELA 4.2 – Valores médios de recuperação para os diferentes níveis de fortificação avaliados para a matriz água (DPR %).....   | 66 |
| TABELA 4.3 – Limites de detecção (LDM) e quantificação (LQM) do método para as amostras de água superficial (ng/L).....  | 69 |
| TABELA 4.4 – Valores médios de recuperação para os compostos em amostras de sedimento em diferentes valores de pH nas etapas de ultrassom (UAE) e extração em fase sólida (EFS) (n = 3)..... | 72 |
| TABELA 4.5 – Recuperação Total (Rec <sub>T</sub> ), DPR e Efeito Matriz (EM) para os diferentes valores de pH testados, todos expressos em (%).....  | 74 |
| TABELA 4.6 – Valores médios de recuperação para os diferentes níveis de fortificação avaliados para a matriz sedimento (DPR %).....  | 76 |
| TABELA 4.7 – Limites de detecção (LDM) e quantificação do método (LQM) para as amostras de sedimento (ng/g).....   | 78 |

|   |    |
|---|----|
| TABELA 4.8 – Frequência de detecção (%) e concentrações mínimas, máximas e médias (ng/L) dos compostos analisados nas amostras de água superficial do Ribeirão Piraí.....   | 79 |
| TABELA 4.9 – Frequência de detecção (%) e concentrações mínimas, máximas, médias e medianas (ng/L) dos compostos analisados nas amostras de água superficial do Rio Jundiáí.....  | 82 |
| TABELA 4.10 – Sumário das concentrações dos compostos detectados no material particulado suspenso nas amostras do Rio Jundiáí para as coletas de Out/11, Fev/12, Jul/12, Out/12 e Fev/12 (valores expressos em ng/g, massa seca)..... | 87 |
| TABELA 4.11 – Valores percentuais dos compostos detectados no material particulado suspenso nas amostras do Rio Jundiáí para as coletas de Out/11, Fev/12, Jul/12, Out/12 e Fev/12 (valores expressos em %, massas seca).....         | 89 |
| TABELA 4.12 - Sumário das concentrações dos compostos detectados nas amostras de sedimento do Ribeirão Piraí e Rio Jundiáí durante o período de Outubro/11 a Abril/13 (valores médios em ng/g, n = 3, massa seca).....                | 92 |
| TABELA 4.13 – Distribuição granulométrica dos sedimentos coletados no Ribeirão Piraí e no Rio Jundiáí durante o período de Out/11 a Fev/13.....   | 95 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 2.1 – Quantidade de artigos publicados no Scopus entre os anos de 2004 e 2014 utilizando os termos: (A) <i>emerging cotaminants in water; emerging contaminants in wastewater; emerging contaminants in sediment</i> e (B) <i>pharmaceuticals in water; pharmaceuticals in wastewater; pharmaceuticals in sediment</i> . Dados coletados em Outubro/2014..... | 6  |
| FIGURA 2.2 – Fluxograma das rotas de origem e destino de fármacos no ambiente.....   | 7  |
| FIGURA 2.3 - Processos de transporte e transformação que determinam a distribuição espacial e temporal de poluentes em um lago.....  | 17 |
| FIGURA 2.4 – Etapas envolvidas no processo de extração em fase sólida.....   | 22 |
| FIGURA 2.5 – Diagramas de polaridade-volatilidade apresentando os intervalos de aplicação das cromatografias líquida e gasosa seguida das respectivas posições dos contaminantes no diagrama.....  | 23 |
| FIGURA 2.6 – Mapa da UGRHI-5 com enquadramento dos seus corpos d’água destacando os dois corpos hídricos em estudo: Ribeirão Piraí e Rio Jundiáí.....  | 32 |
| FIGURA 2.7 – Disponibilidade per capita – $Q_{\text{médio}}$ (vazão média) em relação à população total ( $\text{m}^3/\text{hab.ano}$ ) para a UGRHI-5 no período entre 2007 e 2012.....   | 33 |
| FIGURA 2.8 – Perfil do índice de qualidade da água (IQA) ao longo do Rio Jundiáí em 2013.....  | 37 |
| FIGURA 2.9 – Mapa da sub-bacia do Rio Jundiáí com os principais municípios e os respectivos pontos de amostragem monitorados no presente estudo em destaque.....   | 39 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 3.1 – Etapas para análise granulométrica dos sedimentos.....   | 47 |
| FIGURA 3.2 - Sistema de extração em fase sólida (A) e secagem dos eluatos sob fluxo de nitrogênio (B).....  | 49 |
| FIGURA 3.3 – Representação das etapas envolvidas no preparo das amostras de MPS.....  | 51 |
| FIGURA 4.1 – Fluxograma das etapas utilizadas para os testes de extração em fase sólida nas amostras de água.....   | 61 |
| FIGURA 4.2 – Efeito matriz observado nas amostras da água da nascente do Ribeirão Pirai e da mistura dos seis pontos amostrais.....   | 64 |
| FIGURA 4.3 – Curvas de calibração preparadas em solvente (símbolos em vermelho) e em extratos fortificados após extração em fase sólida utilizando águas da nascente do Ribeirão Pirai (símbolos em azul) para os compostos atenolol, cafeína, diclofenaco e naproxeno..... | 67 |
| FIGURA 4.4 – Efeito do tipo e quantidade de solvente na recuperação dos compostos extraídos dos sedimentos utilizando UAE.....  | 70 |
| FIGURA 4.5 – Valores médios de recuperação obtidos na etapa de extração (UAE + EFS) para as amostras de MPS as amostras de MPS.....   | 75 |
| FIGURA 4.6 – Perfil espacial das concentrações médias dos fármacos e do triclosan ao longo do Ribeirão Pirai e do Rio Jundiá no período de Abril/11 a Abril/13 (valores expressos em ng/L).....   | 85 |
| FIGURA 4.7 – Relação entre as porcentagens médias dos compostos detectados no MPS para as amostras do Rio Jundiá e o log Kow.....   | 90 |
| FIGURA 4.8 – Teores de carbono orgânico total para as amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Pirai e no Rio Jundiá durante o período de Out/11 a Fev/13.....   | 94 |
| FIGURA 4.9 – Correlação entre a granulometria e o COT para as amostras de sedimento provenientes do Ribeirão Pirai e do Rio Jundiá.....   | 96 |

|  |     |
|--|-----|
| FIGURA 4.10 – Relação entre as concentrações totais de todos os compostos detectados (gráfico de barras) nas amostras de água superficial no Ribeirão Piráí e Rio Jundiáí com o índice pluviométrico médio mensal (gráfico de linha e pontos) durante o período em estudo.....   | 98  |
| FIGURA 4.11 – Variação espaço-temporal das concentrações dos compostos detectados nas amostras de água superficial para os pontos localizados em Campo Limpo (A), Jusante da ETE (B), Indaiatuba (C) e Foz do Jundiáí (D)...   | 99  |
| FIGURA 4.12 - Variação espaço-temporal das concentrações de atenolol, cafeína, carbamazepina, propranolol e estrona nas amostras de sedimento para os pontos amostrais de Campo Limpo Paulista (CL), jusante da ETE em Jundiáí (JE), distrito industrial de Indaiatuba (DI) e região da foz em Salto (FS) no período de Fev/12 a Fev/13..... | 101 |
| FIGURA 4.13 - Comparação entre os perfis de concentração temporais dos compostos detectados nas amostras de sedimento e o percentual de COT para os pontos amostrais do Rio Jundiáí.....   | 102 |
| FIGURA 4.14 – Gráficos de <i>scores</i> (A) e <i>loadings</i> (B) para PC1 e PC2. (Amostras do Ribeirão Piráí (o), amostras do Rio Jundiáí ( $\Delta$ ), parâmetros físico-químicos ( $\square$ ) e concentrações dos contaminantes ( $\diamond$ ).....  | 103 |
| FIGURA 4.15 – Correlações lineares obtidas para as concentrações dos compostos e a condutividade elétrica nas amostras de água superficial do Ribeirão Piráí e Rio Jundiáí durante o período de Abril/11 a Abril/13.....   | 107 |

## RESUMO

**OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JUNDIAÍ – SÃO PAULO.** Três diferentes classes de contaminantes emergentes foram analisadas em amostras de água superficial, material particulado suspenso (MPS) e sedimentos provenientes da Bacia Hidrográfica do Rio Jundiaí - SP. Os hormônios 17- $\beta$ -estradiol e 17- $\alpha$ -etinilestradiol foram os únicos compostos não detectados nas matrizes estudadas. A cafeína foi o composto detectado com as maiores concentrações para as amostras de água, com valores de até 25000  $\mu\text{g/L}$ , enquanto nas amostras de sedimento e MPS, o triclosan foi o composto que apresentou as maiores concentrações, atingindo 0,90  $\mu\text{g/g}$  e 79,1  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente. Outros compostos mais frequentemente detectados incluíram o atenolol, a carbamazepina, o diclofenaco, o propranolol e o triclosan, com concentrações médias de até 17 ng/L nas amostras do Ribeirão Pirai e superiores a 120 ng/L para o Rio Jundiaí. Observou-se um efeito sazonal nas concentrações dos compostos e os valores mais elevados para todos estes foram obtidos no ponto amostral localizado a jusante de uma estação de tratamento de esgotos. Verificou-se uma alta correlação entre as concentrações dos compostos detectados e a condutividade elétrica, o que possibilitou sugerir a utilização de novos marcadores de contaminação por esgotos. A ocorrência dos compostos em estudo foi generalizada para as amostras do Rio Jundiaí, demonstrando o alto nível de impacto ambiental a que esse corpo aquático está exposto.

**Palavras-chave:** fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, águas superficiais, material particulado suspenso, sedimentos fluviais.



## ABSTRACT

**OCCURRENCE AND DISTRIBUTION OF EMERGING CONTAMINANTS IN THE JUNDIAÍ RIVER BASIN – SÃO PAULO.** Three different classes of emerging contaminants were analyzed in surface water samples, suspended particulate matter (SPM) and sediments from the Jundiaí River Basin - SP. The hormones 17- $\beta$ -estradiol and 17- $\alpha$ -ethinylestradiol were the only compounds that were not detected in the matrices studied. Caffeine was the compound detected with the highest concentrations for water samples, with values up to 25000  $\mu\text{g/L}$ , while in sediment samples and MPS, triclosan was the compound that had the highest concentrations, with 0.90  $\mu\text{g/g}$  79.1  $\text{g/g}$ , respectively. Other compounds more often detected included atenolol, carbamazepine, diclofenac, propranolol and triclosan, with mean concentrations up to 17  $\text{ng/L}$  in samples from Pirai Creek and greater than 120  $\text{ng/L}$  for samples from Jundiaí River. A seasonal effect was observed in the concentrations of the compounds and the higher values for all of these were obtained for samples from a sampling point located downstream of a sewage treatment plant. It was found a high correlation between the concentrations of detected compounds and the electrical conductivity, which allowed suggesting the use of new contamination markers by sewage. The occurrence of studied compounds was widespread among samples from Rio Jundiaí, showing the high level of environmental impact to which this water body is exposed.

**Keywords:** pharmaceuticals, hormones, personal care products, surface waters, suspended particulate matter, freshwater sediments.

## SUMÁRIO

|  |            |
|--|------------|
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>  | <b>vi</b>  |
| <b>LISTA DE TABELAS.....</b>   | <b>ix</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>   | <b>xi</b>  |
| <b>RESUMO.....</b>   | <b>xiv</b> |
| <b>ABSTRACT.....</b>   | <b>xv</b>  |
| <br>   |            |
| <b>1 – INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>1</b>   |
| <b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>  | <b>5</b>   |
| 2.1 - Ocorrência e Efeitos dos Contaminantes Emergentes no Ambiente.....         | 5          |
| 2.2 - Características dos Contaminantes Emergentes em Estudo.....                | 12         |
| 2.3 - Partição de Contaminantes em Ambientes Aquáticos.....                      | 17         |
| 2.4 - Determinação de Contaminantes Emergentes no Ambiente.....                  | 20         |
| 2.5 – Avaliação da Presença de Contaminantes em Matrizes Ambientais.....         | 25         |
| 2.6 – Normas e Regulamentações.....  | 26         |
| 2.7 - Alternativas para Remoção de Contaminantes Emergentes.....                 | 28         |
| 2.8 - Caracterização da Área de Estudo: A Bacia Hidrográfica do Rio Jundiaí..... | 30         |
| 2.8.1 – Ribeirão Pirai.....  | 34         |
| 2.8.2 – Rio Jundiaí.....   | 35         |
| 2.8.3 - Descrição dos Pontos Amostrais Monitorados neste Estudo.....             | 38         |
| <br>   |            |
| <b>3 – MATERIAL E MÉTODOS.....</b>   | <b>42</b>  |
| 3.1 – Período Amostral.....  | 42         |
| 3.2 – Coleta e Preparo das Amostras.....   | 42         |
| 3.2.1 – Água Superficial.....  | 42         |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.2.2 – Material Particulado Suspenso.....                     | 43        |
| 3.2.3 – Sedimentos.....  | 43        |
| 3.3 – Padrões e Solventes.....                                 | 44        |
| 3.4 – Preparo das Soluções Padrão.....                         | 44        |
| 3.5 – Equipamentos.....  | 45        |
| 3.6 – Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos.....         | 46        |
| 3.6.1 – Determinação do Carbono Orgânico Total (COT).....      | 46        |
| 3.6.2 – Análise Granulométrica dos Sedimentos.....             | 46        |
| 3.7 – Desenvolvimento dos Métodos de Extração.....             | 48        |
| 3.7.1 – Água Superficial.....                                  | 48        |
| 3.7.2 – Sedimentos e MPS.....                                  | 49        |
| 3.8 – Validação dos Métodos.....                               | 51        |
| 3.8.1 – Recuperação.....                                       | 52        |
| 3.8.2 – Curvas de Calibração (Linearidade).....                | 53        |
| 3.8.3 – Efeito Matriz.....                                     | 54        |
| 3.8.4 – Exatidão (Repetibilidade).....                         | 54        |
| 3.8.5 – Limites de Detecção e Quantificação.....               | 55        |
| 3.8.5.1 – Água Superficial.....                                | 55        |
| 3.8.5.2 – Sedimentos.....                                      | 55        |
| 3.9 – Cálculo da Porcentagem dos Compostos no MPS.....         | 56        |
| 3.10 – Limpeza das Vidrarias e Equipamentos.....               | 56        |
| 3.11 – Determinação dos Compostos por UPLC-MS/MS.....          | 57        |
| 3.12 – Quantificação dos Compostos.....                        | 59        |
| 3.13 – Tratamento e Interpretação dos Dados.....               | 59        |
| <b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                         | <b>61</b> |
| 4.1 – Desenvolvimento e Validação dos Métodos de Extração..... | 61        |

|  |            |
|--|------------|
| 4.1.1 – Água Superficial.....  | 61         |
| 4.1.1.1 – Testes de Recuperação.....   | 61         |
| 4.1.1.2 – Efeito Matriz.....   | 63         |
| 4.1.1.3 – Níveis de Fortificação.....  | 65         |
| 4.1.1.4 – Curvas de Calibração (Linearidade).....  | 66         |
| 4.1.1.5 – Limites de Detecção e Quantificação.....                                       | 68         |
| 4.1.2 – Sedimento e MPS.....   | 69         |
| 4.1.2.1 – Testes de Recuperação.....   | 69         |
| 4.1.2.2 – Níveis de Fortificação.....  | 76         |
| 4.1.2.3 – Curvas de Calibração (Linearidade).....  | 77         |
| 4.1.2.4 – Limites de Detecção e Quantificação.....                                       | 77         |
| 4.2 – Ocorrência dos Contaminantes nas Amostras de Água Superficial.....                 | 78         |
| 4.2.1 – Ribeirão Pirai.....  | 78         |
| 4.2.2 – Rio Jundiá.....  | 82         |
| 4.3 – Ocorrência dos Contaminantes nas Amostras de MPS.....                              | 86         |
| 4.4 – Ocorrência dos Contaminantes nas Amostras de Sedimento.....                        | 91         |
| 4.4.1 – Caracterização Física e Química dos Sedimentos.....                              | 93         |
| 4.5 – Distribuição Espacial e Temporal dos Contaminantes nas Diferentes<br>Matrizes..... | 97         |
| 4.5.1 – Análise por Componentes Principais.....  | 103        |
| <b>5 – CONCLUSÕES.....</b>   | <b>110</b> |
| <b>6 – NOVAS FRONTEIRAS DE ESTUDO APONTADAS A PARTIR<br/>DO PRESENTE ESTUDO.....</b>     | <b>113</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>   | <b>115</b> |
| <b>APÊNDICES.....</b>  | <b>130</b> |

## **1 - INTRODUÇÃO**

Nas últimas duas décadas têm sido crescente a detecção de diferentes tipos de micropoluentes orgânicos de origem antrópica nos ecossistemas aquáticos, tanto em termos do número de substâncias identificadas, bem como, da magnitude de suas concentrações. Muitas dessas substâncias não são necessariamente novas, mas em virtude principalmente das limitações em termos de instrumentação analítica, não eram detectadas anteriormente. Na medida em que a instrumentação analítica foi evoluindo, bem como sendo aprimoradas as técnicas de extração e detecção, tornou-se possível realizar a análise simultânea de compostos com diferentes características físico-químicas, em uma diversidade de amostras, com seletividade, reprodutibilidade, robustez e limites de detecção cada vez menores (PETROVIC e BARCELÓ, 2006; RICHARDSON e TERNES, 2014).

Poluentes oriundos das atividades antrópicas adentram as águas superficiais e subterrâneas como resultado de diferentes atividades que incluem os processos de fabricação, disposição de resíduos (incineração, aterros), lançamentos acidentais, introdução proposital (pesticidas, recarga de águas subterrâneas, aplicação de lodo de esgoto no solo), e atividades de consumo (DAUGHTON, 2004). Embora muitas das substâncias produzidas e utilizadas, para atender às mais diversas necessidades relacionadas ao desenvolvimento humano, possuam regulamentação quanto ao seu aporte como resíduo no ambiente, o número de substâncias não regulamentadas tem se tornado cada vez maior. Este cenário tem contribuído de maneira acelerada para a deterioração dos recursos hídricos, em função do descarte inadequado de muitas dessas substâncias.

Neste contexto, a partir dos anos 90 vêm sendo crescentemente destacados pela comunidade científica os contaminantes orgânicos denominados como emergentes. Esses contaminantes têm sido alvo de muitas pesquisas e

também motivo de preocupação por parte de diferentes órgãos ambientais, dados os seus potenciais efeitos adversos à biota e a saúde humana, ainda pouco esclarecidos. De uma maneira genérica, o termo contaminante emergente tem sido empregado para fazer referência às substâncias que vêm sendo detectadas em diferentes compartimentos aquáticos, mas que ainda não possuem seus níveis limitados pelos órgãos ambientais competentes não se tratando, portanto de substâncias rotineiramente monitoradas. Dentre estas podem ser citados os fármacos de uso humano e veterinário, hormônios, produtos de higiene pessoal, drogas de abuso, aditivos industriais e da gasolina, retardantes de chama, surfactantes, subprodutos da desinfecção, dentre outros (DAUGHTON e TERNES, 1999; RICHARDSON e TERNES, 2014).

Considerando a diversidade de micropoluentes em termos de suas estruturas e propriedades físico-químicas, diferentes fenômenos podem ser desencadeados nos ecossistemas aquáticos, sejam estes associados a outros tipos de poluentes de origem natural ou antrópica, espécies químicas dissolvidas e particuladas associadas à matéria orgânica natural e superfícies minerais, influenciáveis pela luz, bem como com pela comunidade aquática (SCHWARZENBACH et al., 2010). Uma vez presentes nos ecossistemas aquáticos, contaminantes como fármacos, produtos de higiene pessoal e hormônios, por exemplo, podem ser distribuídos ou sofrer partição entre as fases particulada, coloidal e dissolvida, o que irá depender de suas propriedades químicas e de outros parâmetros associados às condições do meio como pH, força iônica e potencial redox, dentre outras (VIGNATI et al., 2009).

O impacto da presença de diferentes tipos de contaminantes emergentes no solo, água e ecossistemas deve ser definido por meio do uso de diferentes ferramentas de pesquisa que incluem a identificação e preparação de uma lista dos contaminantes emergentes rotineiramente detectados, caracterização das

interações e seus destinos nos diferentes compartimentos aquáticos e avaliação do funcionamento do sistema água/solo na presença desses contaminantes (GAVRILESCU et al., 2014). O entendimento dos processos que determinam o transporte, destino e efeitos de um composto em um ecossistema aquático é uma etapa indispensável para o gerenciamento dos riscos de substâncias novas e das já existentes, para auxiliar no desenvolvimento de estratégias de mitigação e adaptação das práticas de produção e consumo (SCHWARZENBACH et al., 2006).

A correta avaliação da poluição química dos recursos hídricos naturais deve ser estruturada de maneira a se alicerçar em cinco critérios fundamentais: o conhecimento do tipo e origem dos contaminantes, a disponibilidade de métodos analíticos adequados para a quantificação dos contaminantes em termos espaciais e temporais, o entendimento detalhado dos processos que determinam o transporte e destino das substâncias no sistema estudado, a utilização de modelagem matemática complexa que possibilite prever a evolução de diferentes cenários de poluição em longo prazo e metodologias para a quantificação dos efeitos adversos das substâncias frente à vida aquática e à saúde humana (SCHWARZENBACH et al., 2010).

Neste contexto, no presente estudo, onze diferentes tipos de contaminantes emergentes que incluem atenolol, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, propranolol, triclosan, estrona, 17- $\beta$ -estradiol e 17- $\alpha$ -etinilestradiol foram determinados em diferentes matrizes (água superficial, material particulado suspenso e sedimentos) provenientes de dois corpos hídricos localizados na bacia hidrográfica do Rio Jundiaí – SP, Brasil (Ribeirão Piraí e Rio Jundiaí). Embora no Brasil, não existam dados disponíveis sobre a quantidade de fármacos consumidos, os contaminantes abordados nesse estudo, representam fármacos que em sua maioria, não necessitam de prescrição médica, sendo de fácil aquisição pelos consumidores. Os compostos analisados aqui apresentam ampla

ocorrência em diferentes partes do mundo, porém neste trabalho, uma análise integrada da presença e partição desses contaminantes num ecossistema fluvial, é explorada em detalhes, o que é encontrado em apenas poucos trabalhos na literatura.



## **2 - REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 - Ocorrência e Efeitos dos Contaminantes Emergentes no Ambiente**

O conhecimento sobre a ocorrência de contaminantes emergentes tem sido ampliado desde a constatação da presença de tais substâncias em amostras de efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETE) a partir da década de 1970 (DAUGHTON e TERNES, 1999). No Brasil, estudos sobre a presença de poluentes orgânicos como fármacos foram inicialmente conduzidos por STUMPF et al. (1999) e TERNES et al. (1999) em efluentes de ETE e águas de rios na cidade do Rio de Janeiro, porém ainda são poucas os estudos relacionados ao tema, sendo uma área de pesquisa também emergente.

Diferentes classes de contaminantes emergentes têm sido detectadas nos compartimentos aquáticos que incluem sedimentos, águas superficiais e subterrâneas, em diferentes regiões do mundo. Embora as concentrações sejam baixas quando comparadas a outros contaminantes clássicos, o aporte contínuo confere a essas substâncias uma característica de pseudo-persistência (BARCELÓ e PETROVIC, 2007). Uma vez presentes nos ecossistemas aquáticos, essas substâncias podem sofrer atenuação natural por meio de processos que incluem diluição, transformação e/ou eliminação. No entanto, algumas dessas moléculas são persistentes e de difícil degradabilidade, podendo ocasionar riscos ecológicos, principalmente considerando longos tempos de exposição (FARRÉ et al., 2008).

Dentre os diferentes tipos de contaminantes emergentes, os fármacos são os mais expressivos em termos de quantidade de pesquisas relacionadas à sua determinação, sejam em amostras aquosas como águas superficiais ou esgotos, e também em amostras sólidas como sedimentos de rios ou lagos. Na Figura 2.1 é apresentada a quantidade de artigos publicados na base de dados do *Scopus*

([www.scopus.com](http://www.scopus.com)) relacionada aos termos “*emerging contaminants*” e “*pharmaceuticals*”. É possível observar uma acentuada tendência de aumento na quantidade de artigos publicados nos últimos 10 anos, sendo uma quantidade superior de trabalhos relacionados aos fármacos. Cabe ainda observar a predominância da água como matriz de estudo, seguida das águas residuárias e sedimentos.

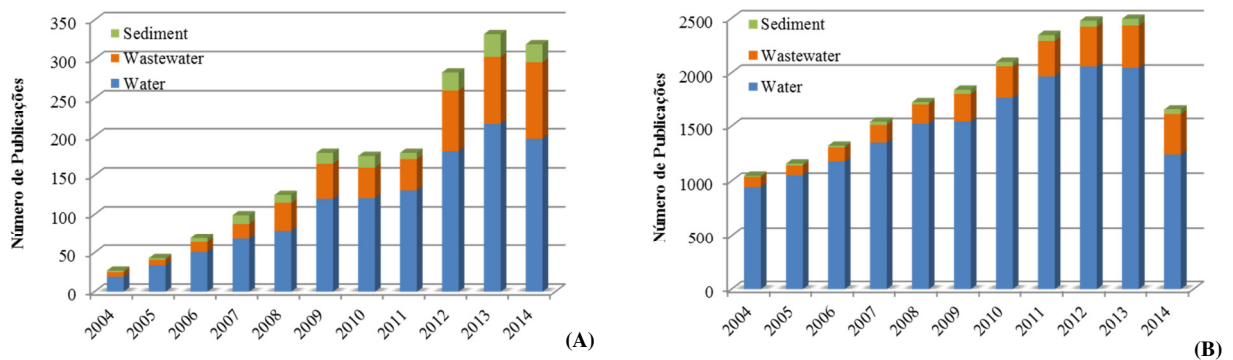


FIGURA 2.1 – Quantidade de artigos publicados na base de dados do *Scopus* entre os anos de 2004 e 2014 utilizando os termos: (A) *emerging contaminants in water*; *emerging contaminants in wastewater*; *emerging contaminants in sediment* e (B) *pharmaceuticals in water*; *pharmaceuticals in wastewater*; *pharmaceuticals in sediment*. Dados coletados em Outubro/2014.

Os fármacos podem ser definidos como substâncias químicas usadas para prevenção e cuidados com a saúde humana ou veterinária, cujo objetivo é diagnosticar, tratar, alterar ou prevenir doenças (DAUGHTON e TERNES, 1999). Após a sua utilização, esses compostos sofrem diferentes processos metabólicos no organismo e são posteriormente excretados, em sua forma original ou como metabólitos, juntamente com as fezes e urina, sendo então afastados das residências através das redes coletoras de esgotos (FATTA-KASSINOS et al., 2011).

Fármacos e outros contaminantes orgânicos como produtos de higiene pessoal e hormônios podem ser introduzidos no ambiente por diversas vias, que incluem os efluentes gerados nas estações de tratamento de esgotos (ETE),

vazamentos de fossas sépticas e aterros sanitários, escoamento superficial e descargas diretas (CALIMAN e GAVRILESCU, 2009). Nesse contexto, as ETE são consideradas como uma das principais fontes pontuais de contaminação por estes compostos, como consequência da sua baixa capacidade de eliminar tais substâncias (LAPWORTH et al., 2012). Na Figura 2.2 é ilustrado um esquema das possíveis rotas destes contaminantes no ambiente.

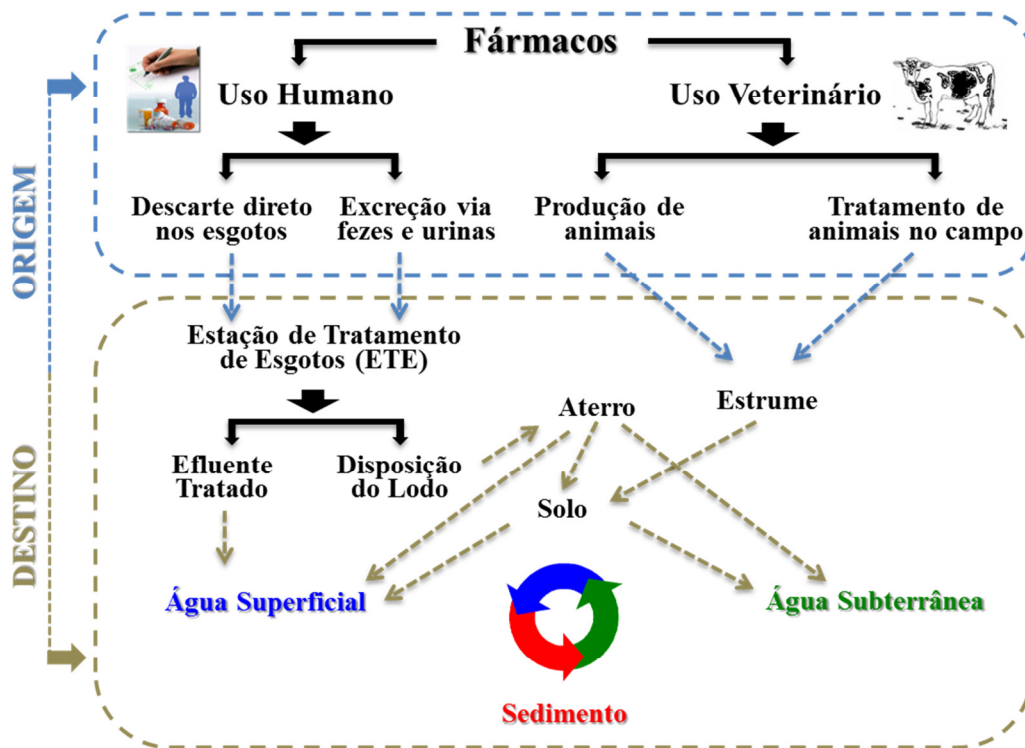


FIGURA 2.2 – Fluxograma das rotas de origem e destino de fármacos no ambiente. Adaptado de HALLING-SORENSEN et al., 1998.

Durante as etapas do tratamento em uma ETE, esses compostos podem sofrer processos de mineralização, degradação ou serem lançados juntamente com os efluentes tratados em sua forma inalterada, em função da maior ou menor eficiência de remoção dessas instalações (KOSJEK et al., 2007). As estações convencionais de tratamento de esgotos são projetadas para controlar uma ampla

variedade de constituintes como material particulado, substâncias carbonáceas, nutrientes e patógenos (LUO et al., 2014; RATOLA et al., 2012). No entanto, os processos tradicionais de tratamento biológico como lodos ativados, bio-filtração e reatores anaeróbios, a despeito da sua ação benéfica quanto à remoção de carga orgânica, apresentam baixa eficiência de remoção para muitos desses compostos, já que não foram projetadas para tal finalidade (JIANG et al., 2013).

Diferentes classes de fármacos têm sido frequentemente detectadas em matrizes aquosas, a exemplo dos anti-inflamatórios, analgésicos, antibióticos, lipídeos reguladores, esteroides e hormônios, beta-bloqueadores e terapêuticos contra o câncer (NIKOLAOU et al., 2007). A presença desses compostos no ambiente pode ser entendida como o resultado de aspectos relacionados à produção, quantidade e frequência de uso, porcentagem de excreção do composto inalterado ou como metabólito, da capacidade da substância interagir com sólidos (material particulado, sedimentos), e da capacidade de transformação durante os processos de tratamento dos esgotos (DAUGHTON e TERNES, 1999). O impacto da presença desses contaminantes no ambiente pode não ser tão somente associado à sua persistência, mas também à atividade biológica dos seus produtos da degradação (CALIMAN e GAVRILESCU, 2009).

Esses compostos são substâncias que merecem atenção, principalmente, do ponto de vista ambiental em virtude dos seus potenciais efeitos adversos como interferentes endócrinos (BURKHARDT-HOLM, 2010). Segundo os comitês criados pela agência de proteção ambiental americana (*US Environmental Protection Agency, USEPA*) e pela Comissão Europeia, um interferente endócrino é um termo aplicável a qualquer substância química exógena ou sua mistura, que possa interferir nas funções do sistema endócrino causando efeitos adversos à saúde de um organismo não alvo nos diferentes níveis tróficos de sua cadeia reprodutiva (UNITED STATES, 1998).

Os efeitos ecotoxicológicos da presença de contaminantes com potenciais efeitos adversos no ambiente são estimados em laboratório por meio de testes de ecotoxicidade em organismos de nível trófico inferior como algas, peixes e invertebrados a efeitos agudos ou crônicos (FENT et al., 2006). Os efeitos observados podem ser expressos em termos da concentração capaz de provocar a mortalidade de metade da população do organismo teste (Concentração Letal -  $CL_{50}$ ), ou em termos da maior concentração em que o efeito não é estatisticamente diferente dos dados obtidos a partir de um controle (Concentração de Efeito Não Observado - CENO) e a menor concentração em que se observa um efeito significativamente diferente do controle (Concentração de Efeito Observado - CEO) (CUNNINGHAM et al., 2009; DEBLONDE e HARTEMANN, 2013).

A maioria dos trabalhos disponíveis na literatura relata testes de ecotoxicidade aguda conduzidos em laboratório, utilizando algas, peixes e invertebrados. De uma maneira geral, os estudos têm demonstrado que os fármacos não apresentam ecotoxicidade aguda elevada, sendo que as concentrações em que se observam esses efeitos são da ordem de mg/L, ou seja, concentrações bastante superiores às rotineiramente detectadas nos ambientes aquáticos, que em sua maioria, estão na faixa de ng/L a  $\mu\text{g/L}$  (CUNNINGHAM et al., 2009; DEBLONDE e HARTEMANN, 2013). Nesse contexto, os dados de efeitos agudos, embora sejam de grande importância, são úteis em caso de descargas acidentais desses compostos no ambiente, expondo os organismos presentes no meio a altas concentrações num curto intervalo de tempo (SANTOS et al., 2010).

Os testes de ecotoxicidade crônica são realizados submetendo um determinado organismo a diferentes concentrações de uma dada substância, em que os efeitos são avaliados durante um longo período de tempo, ou grande parte da vida útil do organismo contemplando aspectos relacionados ao seu crescimento e reprodução (CRANE et al., 2006). Embora os estudos relacionados aos efeitos

crônicos sejam menores quando comparados aos agudos, para algumas classes de fármacos como hormônios, antibióticos e anti-inflamatórios, tais avaliações têm sido conduzidas com sucesso, permitindo a observação de efeitos principalmente na reprodução das espécies citadas anteriormente (FARRÉ et al., 2008; SANTOS et al., 2010). No entanto, um aspecto importante e pouco explorado relacionado à presença de fármacos no ambiente diz respeito aos efeitos ocasionados pela mistura de diferentes compostos, extrapolando os aspectos associados aos seus metabólitos e produtos da degradação (KÜMMERER, 2009b).

A atividade estrogênica do hormônio sintético 17- $\alpha$ -etinilestradiol (EE2), amplamente utilizado como contraceptivo oral, é um dos efeitos de interferência endócrina mais bem discutidos na literatura. Diferentes estudos relataram que concentrações inferiores a 1 ng/L dessa substância, são capazes de causar impactos diretos na reprodução de peixes como consequência das alterações na fertilização e dos processos de feminização das espécies (LI, 2014; SANTOS et al., 2010). Outra classe de substâncias que pode provocar interferência endócrina são os fármacos da classe dos antibióticos. A presença dessas substâncias em ambientes aquáticos já foi estudada e associada ao desenvolvimento de mecanismos de resistência por bactérias (KÜMMERER, 2009a; SANTOS et al., 2010).

Os produtos de higiene pessoal são compostos utilizados em sabonetes, loções, cremes dentais, fragrâncias e protetores solar, dentre outros. Esses compostos, diferentemente dos fármacos, não são submetidos a alterações metabólicas no corpo humano, visto que não ocorre a sua ingestão. No entanto, muitos deles são usados em grandes quantidades e têm demonstrado diferentes efeitos adversos quando presentes no ambiente (BRAUSCH e RAND, 2011). O triclosan, por exemplo, um importante bactericida utilizado em uma ampla variedade de produtos destinados à higiene pessoal, apresenta características de

persistência e baixa biodegradabilidade. Além disso, outra preocupação existente com relação a esse composto é a formação do seu metabólito metil-triclosan, que é mais lipofílico que o triclosan, aumentando assim, o seu potencial de bioacumulação na biota e persistência no meio (COOGAN et al., 2007).

Os riscos para humanos associados ao consumo de água potável contendo fármacos ainda é pouco explorado na literatura, quando comparado à preocupação acerca dos efeitos evidenciados sobre a vida aquática. Tal fato pode estar associado aos critérios e testes que são exigidos para que um novo fármaco seja introduzido no mercado (farmacologia, farmacocinética, toxicologia, dentre outros), além do fato de que as doses que são administradas em humanos produzem concentrações extremamente superiores, se comparadas aos valores detectados nos corpos aquáticos, mesmo considerando a ingestão de água contaminada por um dado indivíduo durante todo o seu ciclo de vida (em média 70 anos). No entanto, tais suposições não consideram a exposição a pequenas doses por um longo período de tempo e a mistura de diferentes compostos, que apresentam finalidades distintas (KÜMMERER, 2010; SCHWARZENBACH et al., 2010).

Recentemente, a organização mundial da saúde publicou um relatório (WHO, 2011) enfatizando a necessidade de priorização de contaminantes emergentes como fármacos no contexto da gestão da qualidade da água potável, assim como para os demais parâmetros que podem influenciar nessa qualidade (microbiológicos e físico-químicos). O escopo do relatório trata dos riscos para a saúde humana associados com a exposição aos fármacos em água potável, considerando os dados disponíveis na literatura.

## **2.2 - Características dos Contaminantes Emergentes em Estudo**

Os compostos investigados neste estudo compreendem contaminantes emergentes de diferentes classes, incluindo sete fármacos de uso humano, um produto de higiene pessoal e três hormônios. Na Tabela 2.1 são sumarizadas as estruturas moleculares e propriedades físico-químicas dos compostos em estudo.



TABELA 2.1 – Estrutura molecular e propriedades físico-químicas dos compostos em estudo (continua).

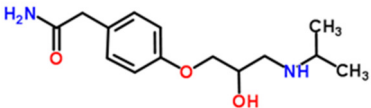

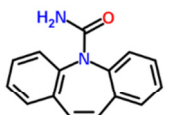
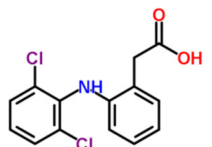
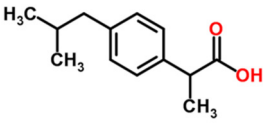
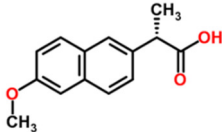
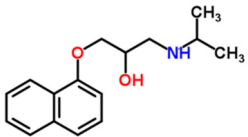
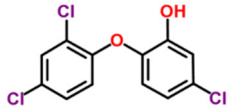
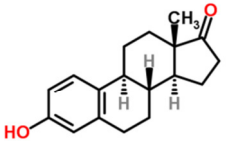
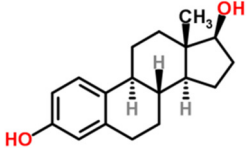
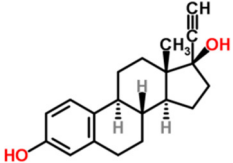
| Composto      | Estrutura   | Utilização                        | Registro CAS | Log $K_{ow}^a$ | $pK_a^a$ | $S_{H_2O}$<br>( $mg L^{-1}$ ) <sup>a</sup> | Característica<br>em meio aquoso |
|---------------|---|-----------------------------------|--------------|----------------|----------|--|----------------------------------|
| Atenolol      |    | $\beta$ -Bloqueador               | 29122-68-7   | 0,16           | 9,6      | 13 300                                     | Básico                           |
| Cafeína       |    | Estimulante                       | 58-08-2      | -0,07          | 10,4     | 21 600                                     | Neutro                           |
| Carbamazepina |    | Antiepiléptico                    | 3564-73-6    | 2,46           | 7,0      | 16,8                                       | Neutro                           |
| Diclofenaco   |   | Anti-inflamatório                 | 15307-86-5   | 4,51           | 4,15     | 2,37                                       | Ácido                            |
| Ibuprofeno    |  | Analgésico e<br>Anti-inflamatório | 15687-27-1   | 3,97           | 4,91     | 21,0                                       | Ácido                            |
| Naproxeno     |  | Analgésico e<br>Anti-inflamatório | 22204-53-1   | 3,18           | 4,15     | 15,9                                       | Ácido                            |

TABELA 2.1 – Estrutura molecular e propriedades físico-químicas dos compostos em estudo (continuação).

| Composto             | Estrutura  | Utilização   | Registro CAS | Log K <sub>ow</sub> <sup>a</sup> | pK <sub>a</sub> <sup>a</sup> | S <sub>H2O</sub><br>(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Característica<br>em meio aquoso |
|----------------------|--|--------------|--------------|----------------------------------|------------------------------|--|----------------------------------|
| Propranolol          |   | β-Bloqueador | 525-66-6     | 3,48                             | 9,42                         | 61,7   | Básico                           |
| Triclosan            |   | Bactericida  | 3380-34-5    | 4,76                             | 7,68                         | 10   | Ácido                            |
| Estrona              |   | Hormônio     | 53-16-7      | 3,13                             | 10,3 <sup>b</sup>            | 30   | Básico                           |
| 17-β-Estradiol       |   | Hormônio     | 50-28-2      | 4,01                             | 10,3 <sup>b</sup>            | 3,6  | Básico                           |
| 17-α-Etinilestradiol |  | Hormônio     | 57-63-6      | 3,67                             | 10,3 <sup>b</sup>            | 11,3   | Básico                           |

<sup>a</sup>www.syrres.com<sup>b</sup>strongest acidic ([www.drugbank.ca](http://www.drugbank.ca))

CAS – Chemical Abstract Service.

A maioria dos fármacos selecionados para este estudo são disponibilizados pelo programa Farmácia Popular do Ministério da Saúde, que tem por objetivo ampliar o acesso da população aos medicamentos para doenças rotineiras. Dentre a lista de medicamentos disponíveis, podem ser citados o atenolol, o 17- $\alpha$ -etinilestradiol, o ibuprofeno e o propranolol (BRASIL, 2014). Soma-se a estes a cafeína, um estimulante presente nas formulações de diferentes tipos de analgésicos que não necessitam de prescrição médica, além de ser encontrada em algumas espécies de plantas e consumida em diferentes tipos bebidas como chás, café e refrigerantes. Tem-se ainda, o bactericida triclosan, que é uma das substâncias mais comuns nas formulações de diferentes produtos destinados à higiene pessoal.

Segundo dados publicados pelo IMS Health (USA, 2011) o Brasil é um dos países que mais consome medicamentos no mundo, no entanto, informações sobre os tipos e quantidades dessas substâncias são escassos. Tal aspecto pode estar associado, principalmente, à facilidade de compra de muitos medicamentos de uso rotineiro, sem prescrição médica, mesmo nos casos em que a receita deveria ser obrigatória.

Além disso, esses compostos têm apresentado uma frequência de investigação e ocorrência em estudos realizados em diferentes países do mundo e mais recentemente, aqui no Brasil. Na Tabela 2.2 são apresentadas as faixas de concentração e frequência de ocorrência dos compostos analisados no presente estudo, em trabalhos conduzidos em diferentes partes do mundo.

TABELA 2.2 – Concentrações observadas dos contaminantes emergentes objetos deste estudo em águas superficiais de diferentes países (valores expressos em ng/L).

| <b>Composto</b>               | <b>Mín.</b> | <b>Máx.</b> | <b>País</b>    | <b>Referência</b>         |
|-------------------------------|-------------|-------------|----------------|---------------------------|
| Atenolol                      | <100        | 690         | Coreia do Sul  | KIM et al., 2009          |
| Cafeína                       | 106         | 305         | Espanha        | PEDROUZO et al., 2007     |
|                               | 174         | 127092      | Brasil         | MONTAGNER e JARDIM., 2011 |
|                               | 675         | 13167       | Espanha        | VALCÁRCEL et al., 2011    |
|                               | 11          | 400         | Estados Unidos | VEACH et al., 2011        |
| Carbamazepina                 | 14          | 652         | Brasil         | THOMAS et al., 2014       |
|                               | 0,3         | 94,1        | China          | YU et al., 2011           |
|                               | 9           | 37          | Espanha        | PEDROUZO et al., 2007     |
|                               | 178         | 178         | Portugal       | MADUREIRA et al., 2009    |
|                               | <4          | 595         | Coreia do Sul  | KIM et al., 2009          |
|                               | 112         | 67715       | Espanha        | VALCÁRCEL et al., 2011    |
| Diclofenaco                   | 63          | 528         | Brasil         | THOMAS et al., 2014       |
|                               | 25          | 41          | Espanha        | PEDROUZO et al., 2007     |
|                               | 0,8         | 432         | Grécia         | STASINAKIS et al., 2012   |
|                               | 96          | 115         | Brasil         | MONTAGNER e JARDIM., 2011 |
| Ibuprofeno                    | 26          | 26          | Brasil         | THOMAS et al., 2014       |
|                               | 14          | 44          | Espanha        | PEDROUZO et al., 2007     |
|                               | 1           | 67          | Grécia         | STASINAKIS et al., 2012   |
|                               | <15         | 414         | Coreia do Sul  | KIM et al., 2009          |
|                               | 1,8         | 42          | Estados Unidos | VEACH et al., 2011        |
| Naproxeno                     | <3          | 322         | Grécia         | STASINAKIS et al., 2012   |
| Propranolol                   | <5          | <5          | Portugal       | MADUREIRA et al., 2009    |
| Triclosan                     | 7,7         | 217,5       | China          | YU et al., 2011           |
|                               | <3          | 98          | Grécia         | STASINAKIS et al., 2012   |
|                               | 9,1         | 22          | Estados Unidos | VEACH et al., 2011        |
| Estrona                       | <0,1        | 21,3        | China          | YU et al, 2011            |
|                               | 120         | 920         | Brasil         | MACHADO et al., 2014      |
| 17- $\beta$ -estradiol        | 106         | 6806        | Brasil         | MONTAGNER e JARDIM, 2011  |
| 17- $\alpha$ -etinilestradiol | 501         | 4390        | Brasil         | MONTAGNER e JARDIM, 2011  |

## 2.3 - Partição de Contaminantes em Ambientes Aquáticos

Uma vez introduzido em um ambiente aquático, um poluente pode ser submetido a diferentes processos que incluem transporte, mistura, transferência e transformação como ilustrado na Figura 2.3. O destino de um dado contaminante no ciclo da água é majoritariamente governado pela sua habilidade de interagir com partículas em suspensão. Estas partículas podem ser de ocorrência natural, como argilas, sedimentos, coloides revestidos com compostos orgânicos de origem natural, microrganismos, ou provenientes dos processos de tratamento como lodos ativados, carvão ativado, resinas de troca iônica e coagulação, por exemplo (YAN et al., 2010).

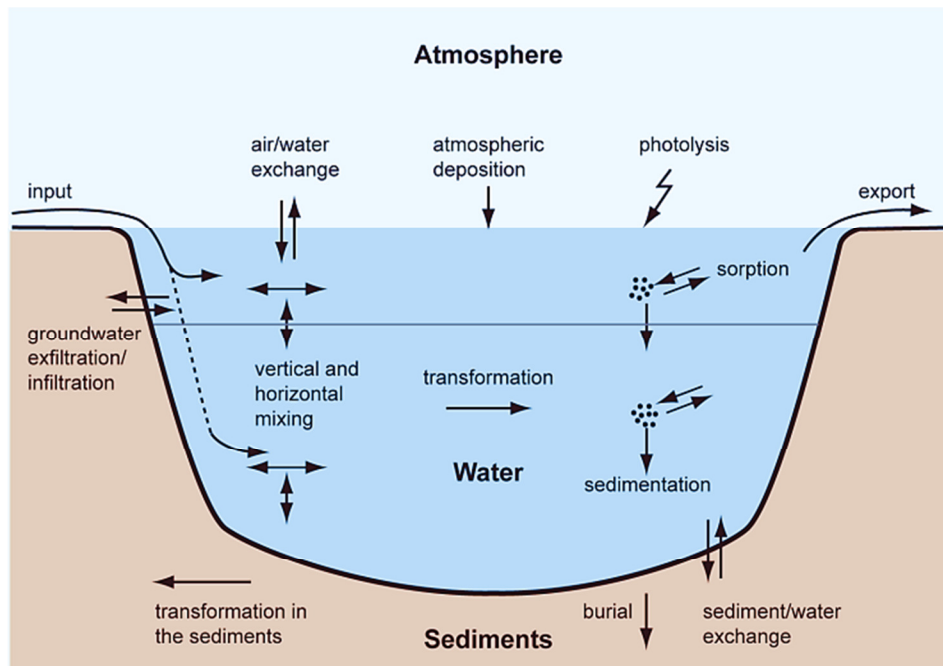


FIGURA 2.3 - Processos de transporte e transformação que determinam a distribuição espacial e temporal de poluentes em um lago (WEHRLI e FRISCHKNECHT, 2013).

As características físico-químicas de um contaminante ( $pK_a$ , hidrofobicidade e solubilidade, por exemplo), bem como as condições do meio (pH, força iônica, potencial redox), são parâmetros importantes para se prever a sua partição, uma vez que este pode ser distribuído entre as fases particulada, coloidal ou dissolvida, com consequências diretas na sua mobilidade em um dado ambiente aquático (VIGNATI et al., 2009). Os organismos presentes no meio são então expostos aos contaminantes presentes nas diferentes fases via bioconcentração na água ou através da ingestão dos sólidos em suspensão, tornando fundamental a determinação dessas substâncias na água como um todo (fases particulada e dissolvida) visando reconhecer potenciais efeitos aos ecossistemas aquáticos (ADEMOLLO et al., 2012).

A determinação de fármacos e outros contaminantes orgânicos emergentes em amostras líquidas como água e esgoto, normalmente requer a filtração como etapa inicial no preparo da amostra, onde o objetivo da análise geralmente é a fase dissolvida. Porém, pouco enfoque tem sido dado a sua determinação no material particulado suspenso (MPS) removido durante a etapa de filtração. Recentemente, alguns autores têm se dedicado à determinação de diferentes classes de contaminantes emergentes no material particulado suspenso em amostras de águas superficiais de rios e efluentes de ETE (ANDRÁSI et al., 2013; BAKER e KASPRZYK-HORDERN, 2013; BAKER et al., 2012; DA SILVA et al., 2011; KOPPERI et al., 2013; LAHTI e OIKARI, 2011), no entanto, o número de publicações ainda é muito inferior se comparado aos trabalhos onde apenas a fase dissolvida é analisada.

Além do MPS, os sedimentos são matrizes importantes do ponto de vista ambiental podendo fornecer um histórico de contaminação do meio, já que podem ser o destino final de muitas substâncias orgânicas, se constituindo em um compartimento capaz de atuar também, como uma fonte destas para a coluna

d'água (GILROY et al., 2012). A adsorção/absorção desses contaminantes em solos ou sedimentos tem um papel decisivo no seu destino no meio ambiente, com consequências diretas sobre a biodisponibilidade, o transporte na coluna d'água e a taxa de transformação (CALIMAN e GAVRILESCU, 2009).

Os fármacos, em sua maioria, são designados para serem hidrosolúveis e biodegradáveis, no entanto, muitos destes compostos têm altos valores de  $\log K_{ow}$  (coeficiente de partição octanol:água) e, conseqüentemente, apresentam alta afinidade por solos, sedimentos ou lodos de esgotos (TADEO et al., 2012). Ao lado de outros parâmetros como a solubilidade em água, pressão de vapor e polaridade, os valores de  $K_{ow}$  são bastante úteis para se prever a partição de um composto em um determinado compartimento (FARRÉ et al., 2008).

O processo de sorção é uma importante forma de eliminação de fármacos em meio aquoso produzindo impactos sobre a sua dispersão e biodisponibilidade no ambiente e sua remoção durante o tratamento das águas residuárias, além do entendimento da sua dinâmica e potencial toxicológico nos ecossistemas aquáticos (CALIMAN e GAVRILESCU, 2009; KÜMMERER, 2009b).

A presença de grupos polares e/ou ionizáveis em muitos desses contaminantes, dificulta a classificação da natureza de suas interações sortivas com as partículas do solo e o aumento da diversidade e complexidade de suas reações bióticas e abióticas no solo (PIGNATELLO, 2012). A caracterização dos processos sortivos pode ser atribuída a um conjunto de mecanismos que incluem troca iônica, complexação na superfície, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas, e como consequência, tais processos não podem ser meramente atribuídos a um único tipo de interação (PAN et al., 2009).

## **2.4 - Determinação de Contaminantes Emergentes no Ambiente**

A determinação de micropoluentes em matrizes ambientais envolve uma série de etapas, cuja garantia dos resultados depende da sua correta execução que incluem aspectos como: estratégia amostral (em termos de representatividade da amostra), quantidade e acondicionamento adequado da(s) amostra(s), definição das etapas de tratamento da amostra, escolha dos métodos e equipamentos adequados de acordo com a natureza físico-química da amostra e dos analitos, manipulação cuidadosa pelo analista e interpretação minuciosa dos resultados gerados.

As dificuldades analíticas associadas à determinação de contaminantes emergentes em amostras ambientais incluem os seguintes aspectos: inicialmente, a grande variedade de compostos, bem como a necessidade crescente de identificação dos seus produtos da degradação e metabólitos; a diversidade das matrizes em termos de tipos (água, sedimento, lodo, águas residuárias) e concentrações dos analitos; a possibilidade de interferentes que podem estar associados às características físico-química dos compostos de interesse; e a falta de métodos padronizados para determinação e validação, associados ainda, às dificuldades na obtenção de padrões adequados e a indisponibilidade de materiais de referência certificados (KOT-WASIK et al., 2007).

Como mencionado anteriormente, as concentrações de contaminantes emergentes como fármacos, produtos de higiene pessoal e hormônios encontradas em amostras como água, sedimento, águas residuárias são usualmente baixas (ng/L a µg/L), sendo em muitos casos, centenas ou milhares de vezes inferiores às concentrações dos constituintes naturais dessas amostras, que podem atuar como interferentes (FARRÉ et al., 2010). Nesse sentido, faz-se necessário o enriquecimento e a remoção ou redução destes potenciais interferentes na amostra,



para que se possam alcançar limites de detecção adequados, empregando os métodos disponíveis ao analista.

Para o caso de amostras aquosas como águas superficiais, subterrâneas e águas residuárias a extração em fase sólida – EFS (SPE, *solid phase extraction*) é a técnica de concentração mais amplamente difundida e aplicada em razão da alta sensibilidade e seletividade que podem ser alcançadas com os extratos obtidos (FATTA-KASSINOS et al., 2011). A EFS é atrativa por proporcionar a facilidade em se obter a concentração das espécies de interesse, requerer uma quantidade mínima de solvente e poder ser adaptada para extrair uma ampla gama de compostos ou para fornecer a extração de um poluente específico ou classe de compostos (KOESTER e MOULIK, 2005).

O mecanismo principal da EFS é a retenção dos compostos orgânicos em um cartucho e em seguida, promover a sua extração utilizando de solventes orgânicos apropriados para a etapa de determinação subsequente. Compostos com características hidrofóbicas são eficientemente extraídos por EFS utilizando materiais de fase-reversa, para o caso de amostras contendo compostos ionizáveis, a EFS por troca iônica é utilizada (KIM e CARLSON, 2005). A seletividade da EFS depende da escolha adequada do tipo de adsorvente e do solvente utilizado para eluição, considerando a polaridade dos analitos. Dentre os solventes de eluição mais frequentemente utilizados estão o metanol, a acetona e o acetato de etila ou misturas destes (FATTA-KASSINOS et al., 2011).

A EFS é normalmente conduzida no modo *off-line*, ou seja, realizada separadamente antes da etapa de determinação cromatográfica. No entanto, a técnica permite um alto grau de automatização, com possibilidade de acoplamento em linha (*on-line*) com um sistema de cromatografia líquida, por exemplo (BUCHBERGER, 2011). Um procedimento típico para EFS no modo *off-line* inclui

basicamente as etapas de condicionamento, adição da amostra, lavagem e eluição, como esquematizado na Figura 2.4.

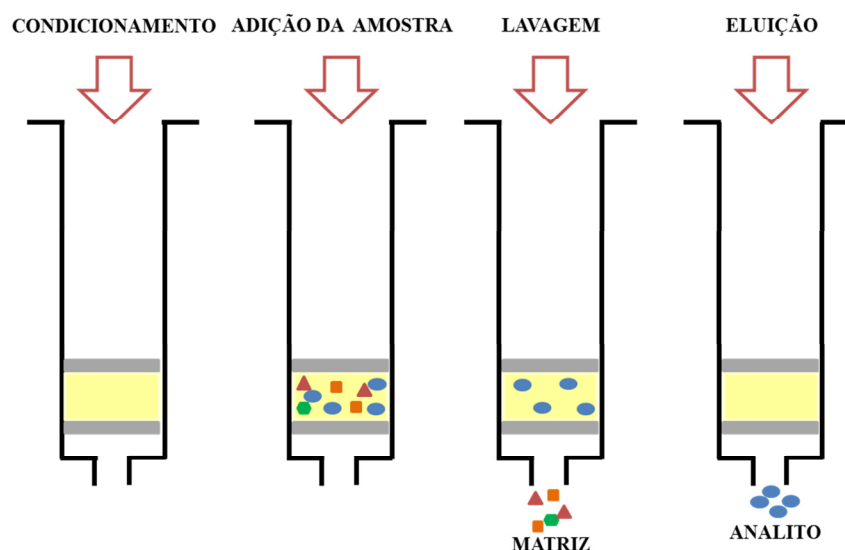


FIGURA 2.4 – Etapas envolvidas no processo de extração em fase sólida.

Um dos problemas mais comuns enfrentados na extração de compostos orgânicos a partir de matrizes complexas é a grande quantidade de matéria orgânica, naturalmente presente nas amostras. A presença de matéria orgânica pode reduzir a eficiência de extração e dificultar a detecção dos analitos de interesse (DÍAZ-CRUZ e BARCELÓ, 2005). Tem-se ainda, que os extratos obtidos por meio das técnicas de extração geralmente contêm um grande número de componentes da matriz, que podem co-eluir com os analitos e comprometer a sua determinação quantitativa e/ou qualitativa (PETROVIC et al., 2010).

As técnicas de separação mais eficientemente utilizadas para determinação desses compostos são a cromatografia gasosa - CG (GC, *Gas Chromatography*) e a cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*) combinadas com detectores de ultravioleta (UV) e espectrometria de massas (MS ou MS/MS) (KIM e CALRSON,

2005), sendo que este último tem sido mais amplamente utilizado por apresentar baixos limites de detecção e por possibilitar a identificação de novos compostos como metabólitos ou produtos de degradação (KOSTOPOULOU e NIKOLAOU, 2008).

A CG é a técnica predominantemente utilizada para determinações qualitativas e/ou quantitativas de contaminantes voláteis, semivoláteis e lipofílicos (não polares), enquanto a cromatografia líquida é útil para análise de contaminantes com natureza semivolátil ou não volátil e de média a elevada polaridade. Muito embora, compostos polares e anfifílicos possam ser determinados por CG, sendo necessário realizar uma etapa de derivatização ou transformação dos analitos de interesse em espécies com natureza volátil (GIGER, 2009). Na Figura 2.5 são apresentados os diagramas de polaridade-volatilidade de diferentes classes de compostos usualmente determinados por estas técnicas.

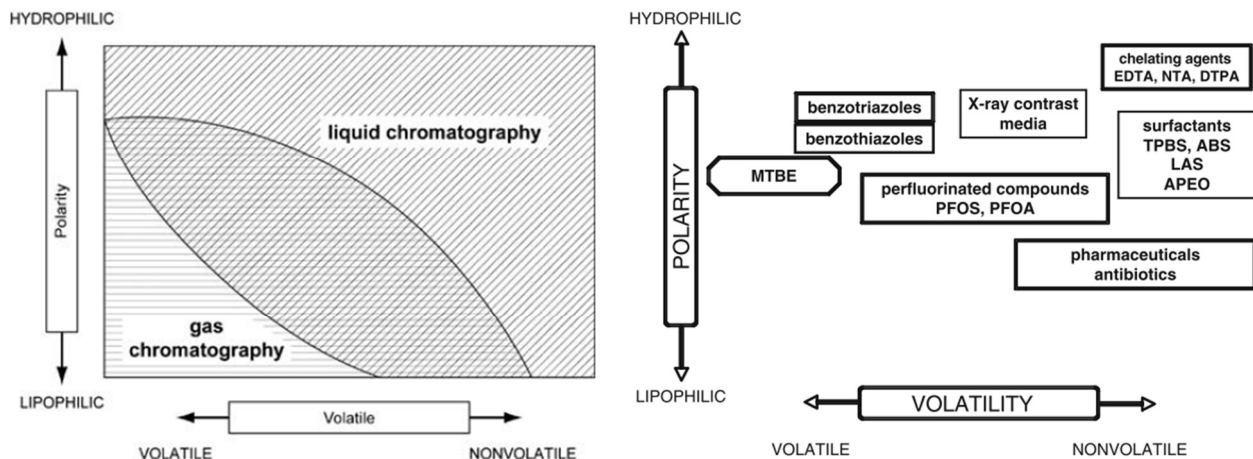


FIGURA 2.5 – Diagramas de polaridade-volatilidade apresentando os intervalos de aplicação das cromatografias líquida e gasosa seguida das respectivas posições dos contaminantes no diagrama (GIGER, 2009).

A ionização por electrospray (ESI, *electrospray ionization*) é a técnica de ionização mais amplamente utilizada para amostras de interesse ambiental em

CLAE-MS/MS (BUCHBERGER, 2011). Um dos principais problemas associado ao uso da espectrometria de massas é efeito de interferentes presentes na matriz, conhecido como efeito matriz, que provoca supressão ou aumento na fonte de íons do ESI, aumentando ou diminuindo a resposta no detector (CABAN et al., 2012). O efeito matriz pode ocasionar consequências diretas no desempenho do método em termos de capacidade de detecção, seletividade, repetibilidade, exatidão, linearidade e limites de quantificação (GOSETTI et al., 2010).

Diferentes estratégias têm sido utilizadas para redução do efeito matriz incluindo uma exaustiva limpeza da amostra (*clean-up*), aprimoramento da separação cromatográfica e diluição do extrato final. No entanto, em muitos casos, é impossível eliminar o efeito matriz de maneira completa. Esse efeito pode ser compensado pelo emprego de métodos de calibração apropriados que incluem o uso de padrões internos isotopicamente lábeis, visto que estes possuem supressão ou aumento do sinal de maneira semelhante aos analitos de interesse durante a etapa de ionização. No entanto, as principais limitações com relação ao uso destes padrões incluem o seu alto custo e no caso de algumas drogas que não podem ser sintetizadas, o que torna difícil ou até impossível a sua utilização em muitos métodos (CABAN et al., 2012).

A determinação de fármacos e outros contaminantes emergentes em amostras sólidas como solos, sedimentos, lodos provenientes de estações de tratamento de esgotos e MPS, de maneira similar às amostras líquidas, também seguem diferentes etapas cuja principal diferença está associada com o preparo e extração da amostra. Diferentes técnicas de extração têm sido propostas para contaminantes presentes em amostras sólidas, como Soxhlet, extração assistida por ultrassom (UAE, *Ultrasonic Assisted Extraction*), extração assistida por microondas (MAE, *Microwave Assisted Extraction*) e extração por líquido pressurizado (PLE, *Pressurized Liquid Extraction*). Dentre estas técnicas, a UAE

tem se demonstrado bastante atrativa devido ao seu baixo custo, facilidade de uso e a utilização de pequenos volumes de extração (TADEO et al., 2012).

Diferentes tipos de solventes ou misturas destes podem ser utilizados na UAE, dentre os quais, os mais comumente utilizados são metanol, acetona, acetonitrila, acetato de etila e água, em função da polaridade desses compostos. O uso de temperatura não é usualmete requerido, além disso, normalmente são utilizadas pequenas quantidades da amostra (< 5,0 g). Os extratos obtidos na UAE normalmente requerem uma etapa adicional de clean-up, para remoção ou redução do número de interferentes, em que a EFS é uma das técnicas mais utilizadas.

## **2.5 – Avaliação da Presença de Contaminantes em Matrizes Ambientais**

Muitos dos poluentes oriundos das atividades humanas possuem suas concentrações regulamentadas quanto a valores máximos permitidos, seja para seu descarte apropriado na forma de esgotos tratados ou para captação de águas para consumo humano. No Brasil, esses limites estão estabelecidos em resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005). Contudo, o número de substâncias de origem antrópica que têm sido detectadas no ambiente e que não estão incluídas nessas legislações tem se tornado cada vez maior, a exemplo das diferentes classes de contaminantes emergentes estudadas neste trabalho.

No Estado de São Paulo, por exemplo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) por meio da Rede de Monitoramento de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, realiza o monitoramento das condições dos principais rios e reservatórios localizados nas 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI). Isso permite a obtenção de informações que auxiliam na gestão de políticas públicas e no

acompanhamento de seus efeitos, fornecendo subsídios para secretarias de estado, comitês de bacias hidrográficas e empresas de saneamento (SÃO PAULO, 2014).

Estudos que empregam o monitoramento ambiental envolvem etapas de coleta, transporte e análise de quantidades de um determinado tipo de matriz, provenientes de um dado local de amostragem e tempo definidos. No caso dos monitoramentos em ambientes aquáticos, os poluentes normalmente estão em baixas concentrações, tornando necessária a coleta de grandes volumes de amostras, em alguns casos, e etapas de concentração do analito antes da análise propriamente dita. Esse tipo de abordagem fornece então, um instantâneo dos níveis dos poluentes no momento da amostragem (VRANA et al., 2005). As principais estratégias para uma abordagem mais representativa incluem então, a correlação com índices pluviométricos e com as características dos pontos de amostragem, por exemplo.

A utilização de amostradores passivos pode proporcionar estimativas mais representativas em termos de carga desses contaminantes, sendo então, uma alternativa de estratégia amostral. Quando esses dispositivos são implantados ao longo de um ciclo anual, variações sazonais e tendências no uso destes compostos podem ser identificadas (MILLS et al., 2011). Esses dispositivos foram inicialmente utilizados em poluentes gasosos no ar, seguido por sua aplicação em matrizes aquosas e, mais recentemente, em matrizes sólidas como solos e sedimentos (SEETHAPATHY et al., 2008).

## **2.6 - Normas e Regulamentações**

Embora os contaminantes abordados neste estudo ainda não estejam incluídos nos programas de monitoramento de qualidade dos recursos hídricos, muitos esforços vêm sendo realizados, inicialmente, no sentido de se determinar os

níveis de concentração desses contaminantes em diferentes partes do mundo e verificar os potenciais efeitos deletérios destas substâncias nos ecossistemas aquáticos. Os seus impactos sobre os organismos aquáticos, vêm sendo estimados por meio da realização de ensaios de ecotoxicidade de algumas dessas moléculas ou classes de substâncias.

Diferentes substâncias químicas são consideradas tóxicas pela agência de proteção ambiental americana (*U.S. Environmental Protection Agency, USEPA*) e pela *Water Framework Directive* da União Europeia (WFD) sendo, portanto designadas substâncias prioritárias. Em ambas as agências vêm sendo desenvolvidos programas por comitês específicos com o objetivo de desenvolver assuntos relacionados a essas questões. No ano de 1996 a USEPA criou o programa *Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee* (EDSTAC), cujo principal objetivo foi desenvolver métodos de ensaio para identificação de contaminantes que apresentavam interferência endócrina e para regulamentar esse tipo de contaminante.

Em 2009, a USEPA publicou uma lista de candidatos a contaminantes em água potável (*Drinking Water Contaminant Candidate List, CCL 3*), na qual constam 116 substâncias que são conhecidas ou têm previsão de ocorrência em sistemas de água pública, e que poderão exigir regulamentação pela *Safe Drinking Water Act* (SDWA). Nesta relação foram incluídos nove hormônios, dentre eles o estriol, 17- $\beta$ -estradiol, 17- $\alpha$ -etinilestradiol e a estrona, e um fármaco da classe dos antibióticos, a eritromicina.

A comissão europeia, por meio da alteração das diretivas 2000/60/CE e 2008/105/EC da WFD (EUROPEAN COMMISSION, 2011) expandiu o anexo X que lista os poluentes prioritários, que passou a contemplar 33 poluentes, incluindo novas substâncias como metais, pesticidas, ftalatos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), e um especial destaque para a inclusão do fármaco diclofenaco

e dos hormônios 17- $\beta$ -estradiol e 17- $\alpha$ -etinilestradiol. Tais contaminantes denominados prioritários são selecionadas entre as substâncias que apresentam um risco significativo para ou no do ambiente aquático.

A principal dificuldade com relação à regulamentação da presença das diferentes classes de contaminantes emergentes reside no fato de que não é possível estabelecer um perfil de contaminação, podendo tal dificuldade ser associada à falta de métodos analíticos validados, a heterogeneidade nos dados de monitoramento, falta de informações definitivas sobre o destino e efeito desses contaminantes ou seus metabólitos e produtos de degradação no ambiente, principalmente quando se considera longos períodos de exposição, além dos efeitos sinérgicos da presença de diferentes tipos de contaminantes em um mesmo ambiente (FATTA-KASSINOS et al., 2011; SANTOS et al., 2010).

## **2.7 - Alternativas para Remoção de Contaminantes Emergentes**

As estações de tratamento de esgotos (ETE), a despeito de sua ação benéfica quanto à remoção de carga orgânica, são consideradas como umas das principais fontes pontuais de emissão de diferentes classes de contaminantes orgânicos (LAPWORTH et al., 2012). Geralmente, as ETE são constituídas por um sistema primário para tratamento físico-químico, seguida de um sistema secundário, que consiste em um tratamento biológico. No entanto, os tratamentos convencionais não são capazes de remover completamente a grande maioria dos micropoluentes orgânicos, como fármacos, produtos de higiene pessoal e hormônios, tornando necessária a incorporação de tratamentos mais efetivos e específicos (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Os tratamentos terciários são menos comuns nas etapas do tratamento em uma ETE, principalmente devido aos aspectos relacionados ao seu alto custo e



controle das variáveis operacionais. Alguns dos tipos de tratamentos terciários conhecidos incluem: sistemas biológicos para remoção de nitrogênio, troca iônica para remoção de íons, precipitação química para remoção de fósforo, adsorção em carvão ativado para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos e processos oxidativos avançados para remoção de compostos orgânicos biorefratários de elevada ecotoxicidade (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido uma das opções bastante estudadas na literatura para remoção de resíduos de fármacos no ambiente (MELO et al., 2009; BENITEZ et al., 2011; BRILLAS, 2014). Nestes processos, radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) são gerados *in situ*, com um alto potencial redox e atuam como um oxidante para destruir compostos recalcitrantes. Os principais métodos para geração desses radicais incluem  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , reagente de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , foto-Fenton e fotocatálise ( $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ) (JIANG et al., 2013). Uma das principais preocupações relacionadas aos POA é a geração de diferentes produtos da degradação, que em muitos casos, podem apresentar uma ecotoxicidade superior à do composto original, tornando necessário, portanto a identificação das rotas de degradação, e avaliação da ecotoxicidade e destino desses compostos no ambiente.

Outros processos que também têm sido explorados incluem a adsorção com utilização de carvões ativados e zeólitas, por exemplo. O carvão ativado é um adsorvente bastante efetivo para remoção de uma grande variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos em meio aquoso, sendo um dos materiais mais utilizados como adsorvente nos tratamentos de água e esgotos (SILVA et al., 2012). Recentemente, diferentes tipos de zeólitas também têm demonstrado grande potencial para remoção de fármacos em meio aquoso, apresentando algumas vantagens em relação aos carvões ativados no que diz respeito à seletividade para moléculas de outros constituintes ou contaminantes, como a matéria orgânica

natural, presente nas amostras de águas fluviais e esgotos, além das possibilidades de modificação química e morfológica desses materiais, para uma dada aplicação específica (DE RIDDER et al., 2012; EBIE et al., 2001; PELEKANI e SNOEYINK, 1999).

A filtração com membranas, que incluem a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, também têm sido avaliadas. Os possíveis mecanismos de remoção utilizando esses materiais podem se dar mediante exclusão por tamanho, adsorção na membrana ou repulsão de cargas (LUO et al., 2014). A eficiência de remoção de contaminantes interferentes endócrinos em membranas depende basicamente das propriedades físico-químicas dos compostos, das propriedades da membrana e das características da amostra (CALIMAN e GAVRILESCU, 2009).

De maneira geral, o tipo de tratamento adequado para esses contaminantes deverá envolver aspectos relacionados à viabilidade econômica do processo, bem como da necessidade de sua remoção parcial ou total, de acordo com os seus níveis máximos estabelecidos por critérios que envolvam o seu potencial risco ecotoxicológico ao meio e à saúde humana. Além disso, é importante considerar também, a possibilidade ou necessidade de um único processo ou uma combinação destes, de acordo com a gama de compostos a qual se desejará eliminar.

## **2.8 - Caracterização da Área de Estudo: A Bacia Hidrográfica do Rio Jundiáí**

A Bacia Hidrográfica do Rio Jundiáí é uma sub-bacia localizada na Unidade de Gestão dos Recursos Hídricos 5 (UGRHI-5), que compreende as bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí, também conhecida como Bacia PCJ. A Bacia PCJ possui 92,9 % do seu território situado no Estado de São Paulo e 7,4 %

no Estado de Minas Gerais. No Estado de São Paulo esse percentual de extensão territorial está dividido em três diferentes porções, sendo 11400 km<sup>2</sup> correspondentes à Bacia do Rio Piracicaba, 1620 km<sup>2</sup> para a Bacia do Rio Capivari e 1 114 km<sup>2</sup> para a Bacia do Rio Jundiaí, totalizando uma área de 14134 km<sup>2</sup> (SÃO PAULO, 2011). Na Figura 2.6 é apresentado um mapa da UGRHI-5 contendo seus principais corpos d'água.

De acordo com dados do programa de monitoramento das UGRHI desenvolvido pela CETESB, essa unidade de gestão de recursos hídricos foi classificada por sua vocação, como unidade industrial. Tal característica pode ter implicações sob dois aspectos principais, o primeiro relacionado às demandas de água para suprimento dos processos industriais desenvolvidos e o segundo, como consequência destes, o comprometimento da qualidade dos recursos hídricos disponíveis por meio do aporte dos efluentes gerados por essas atividades, somadas ainda a carga oriunda das atividades domésticas. Com relação à disponibilidade hídrica per capita, a Bacia PCJ vem apresentando um perfil decrescente ao longo dos anos, com uma redução de cerca de 7 % na disponibilidade, e em contrapartida, um aumento de aproximadamente 7 % na população da bacia, como pode ser observado na Figura 2.7 (SÃO PAULO, 2013).

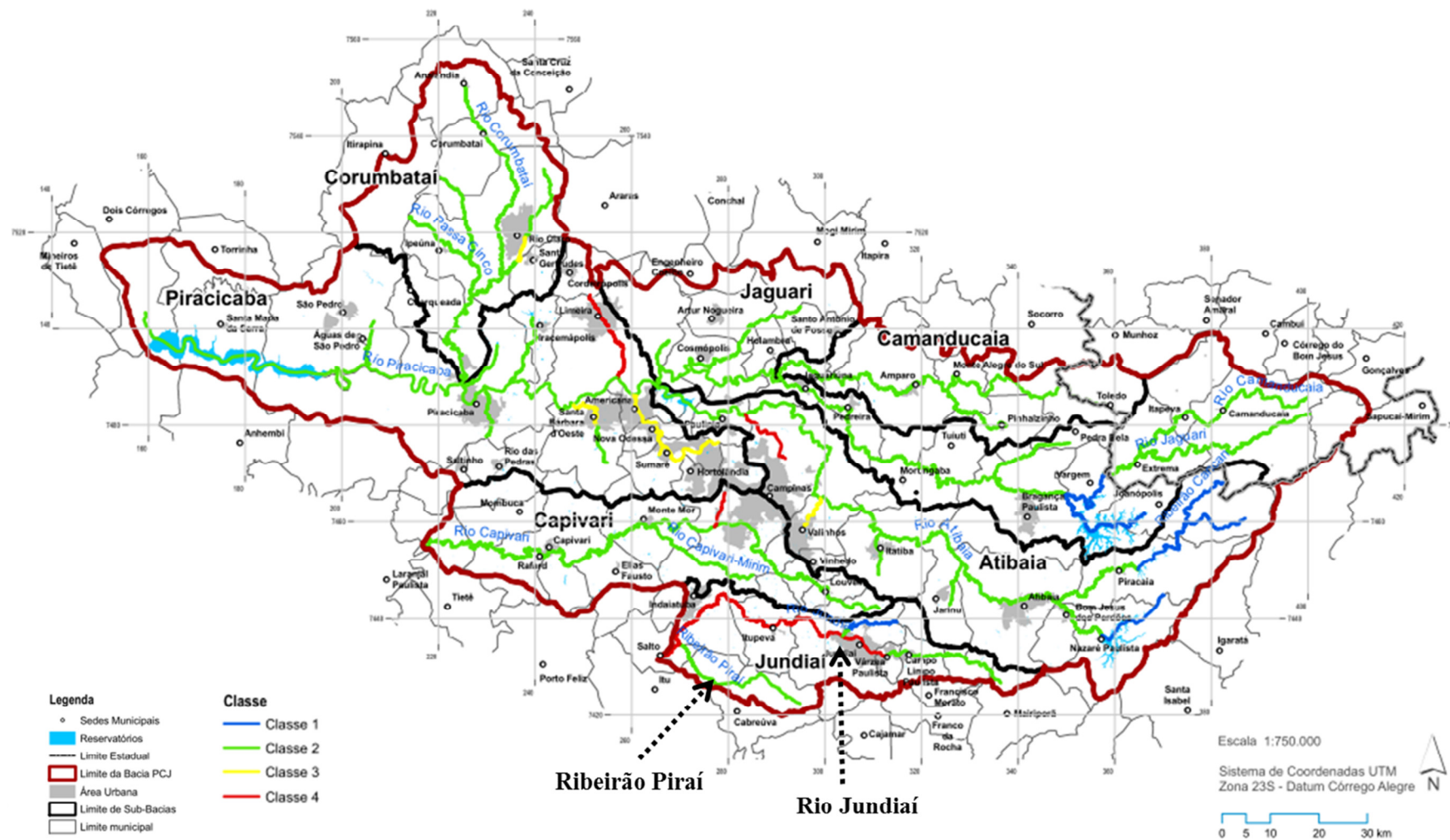


FIGURA 2.6 – Mapa da UGRHI-5 com enquadramento dos seus corpos d’água destacando os dois corpos hídricos em estudo: Ribeirão Pirai e Rio Jundiá. Adaptado de COBRAPE, 2011.

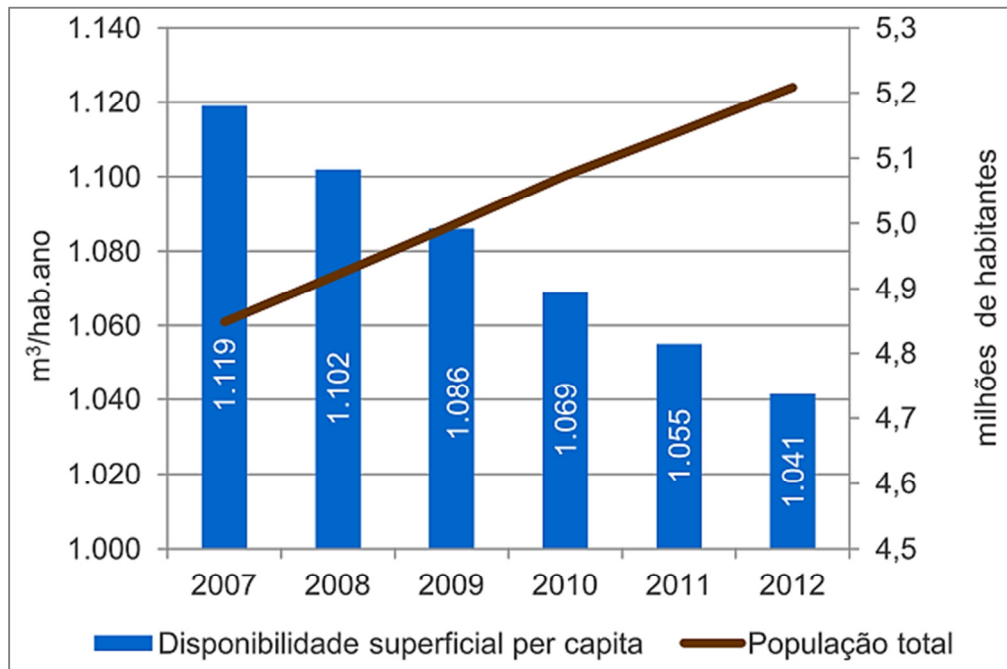


FIGURA 2.7 – Disponibilidade per capita –  $Q_{\text{médio}}$  (vazão média) em relação à população total ( $\text{m}^3/\text{hab.ano}$ ) para a UGRHI-5 no período entre 2007 e 2012 (SÃO PAULO, 2013).

Esses valores de disponibilidade hídrica são classificados, de acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU) (UNESCO, 2014), como valores de estresse (1000 a 1700  $\text{m}^3/\text{hab.ano}$ ), no entanto, é sabido que com a crescente crise hídrica nos últimos dois anos, essa bacia provavelmente já se encontra em um quadro de escassez hídrica (500 a 1000  $\text{m}^3/\text{hab.ano}$ ). Esse cenário pode ser ainda mais preocupante, considerando apenas a Bacia do Rio Jundiaí, cujo maior corpo aquático (Rio Jundiaí) possui em praticamente toda a sua extensão, águas impróprias para consumo humano.

De acordo com o último relatório da qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo com ano base 2013, (CETESB, 2014) a Bacia PCJ, com uma população de mais de 5200000 habitantes possui uma porcentagem de coleta de esgoto de 91 % com um índice tratamento de 65 %, ocasionando a geração de

uma carga orgânica remanescente superior a 126000 kg/dia, que corresponde a segunda maior do Estado de São Paulo, ficando atrás apenas da Bacia do Alto Tietê.

A Bacia do Rio Jundiáí está localizada entre as regiões metropolitana de São Paulo e de Campinas, apresentando alta concentração urbano-industrial e consequente, ampla utilização dos recursos hídricos. Na bacia do Rio Jundiáí os corpos d'água estão enquadrados nas classes 1, 2, 3 e 4, segundo os critérios estabelecidos pela Resolução nº 20/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), revogada pela Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005). Segundo essa classificação, a Bacia do Rio Jundiáí possui águas que podem ser destinadas desde ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado (classe 1), convencional (classe 2), convencional ou avançado (classe 3) até águas que só podem ser destinadas à navegação e à harmonia paisagística (classe 4).

### **2.8.1 - Ribeirão Pirai**

O Ribeirão Pirai é um pequeno manancial com aproximadamente 46 km de extensão que percorre áreas rurais dos municípios de Indaiatuba ( > 200000 hab.), Itu ( > 150000 hab.) e Salto ( > 105000 hab.), além do município de Cabreúva ( > 41000 hab.). Suas águas são classificadas como classe 2 segundo a Resolução nº 357/2005 do CONAMA, representando um recurso estratégico para abastecimento parcial dos municípios de Indaiatuba, Salto e Cabreúva, servindo uma população de aproximadamente 200000 mil habitantes. Sua nascente está situada no município de Cabreúva, na Serra do Japi, e suas águas percorrem diferentes trajetos até sua foz no Rio Jundiáí, nas proximidades do município de Salto.

No bairro do Jacaré, no município de Cabreúva, o Ribeirão Piraí vem sofrendo impacto da população ribeirinha e adjacências, onde em alguns trechos desse município, recebe esgotos extravasados de poços de visita, em eventuais trechos de coleta deficitário. Em seu trecho dentro do município de Cabreúva recebe as águas de seus tributários: Ribeirões Jacaré, Bonfim, Pinhal e Caí, todos com águas comprometidas pela poluição doméstica e industrial.

Em 2003, foi criado o consórcio Intermunicipal do Ribeirão Piraí no intuito de suprir as necessidades encontradas pelas cidades de Indaiatuba, Itu, Salto e Cabreúva, em relação ao abastecimento de água, em quantidade e qualidade adequadas. Os objetivos do consórcio foram planejar, adotar e executar planos, programas e projetos destinados a acelerar o desenvolvimento sócio econômico e ambiental da região, além de promover programas ou medidas relacionadas à recuperação do meio ambiente das quatro cidades consorciadas.

### **2.8.2 - Rio Jundiaí**

O Rio Jundiaí possui 123 km de extensão percorrendo as cidades de Campo Limpo Paulista (> 74000 hab.), Várzea Paulista (> 107000 hab.), Jundiaí (> 370000 hab.), Itupeva (> 44000 hab.), Indaiatuba (> 201000 hab.) e Salto (> 105000). Em seu trecho inicial cortando o município de Campo Limpo Paulista ele é classificado como classe 2, a partir da confluência com o Córrego do Pinheirinho, no Município de Várzea Paulista, até Itupeva. A partir de Itupeva, até Indaiatuba, o Rio foi recentemente reenquadrado como classe 3. De Indaiatuba até a sua confluência com o Rio Tietê, no Município de Salto, é classificado como classe 4.

Ao longo do seu curso, esse rio recebe o efluente tratado de uma estação de tratamento de esgotos no município de Jundiaí, que opera com sistema de lagoas aeradas seguidas de lagoa de decantação, cuja carga orgânica mensal é

superior a 1100 toneladas de DBO, o que equivale a uma população superior a 900000 habitantes. Ao longo do seu percurso até a sua foz no município de Salto, recebe ainda, esgotos não tratados de diferentes cidades, o que leva este rio a ser considerado um dos mais poluídos do Estado de São Paulo.

De acordo com o Plano das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí 2010 – 2020 (COBRAPE, 2011), havia sido lançada uma proposta de reenquadramento para os corpos d'águas das bacias PCJ até 2035, em que se sugeria a atualização da classificação das águas do Rio Jundiaí nos trechos em que é enquadrado como classe 4 para 3. Além disso, neste plano, também foi elaborado um programa de efetivação do enquadramento, para atendimento da meta final até o ano de 2035. Contudo, o reenquadramento do Rio Jundiaí já foi aprovado no início de setembro de 2014 pelo Conselho Estadual de Recursos Hídricos (CRH-SP), sendo a liberação da outorga pelo Departamento de Água e Energia Elétrica (DAEE), publicada no dia 13 de setembro de 2014, no Diário Oficial da União.

O Rio Jundiaí possui nove pontos de monitoramento ao longo do seu curso, operados pela CETESB onde são avaliados parâmetros que incluem condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, turbidez, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrato, nitrogênio amoniacal, fósforo, *E. coli*, clorofila-a. Segundo os dados publicados no último relatório da CETESB, ano base de referência 2013 (CETESB, 2014), o Rio Jundiaí apresentou índice de qualidade oscilando entre regular e ruim, onde os pontos mais críticos foram localizados nos municípios de Várzea Paulista, Itupeva e Salto, cuja qualidade das águas foi considerada ruim. Na Figura 2.8 é apresentado o perfil de evolução da qualidade das águas do Rio Jundiaí para o período de 2013, comparado com a média dos anos de 2008 a 2012.



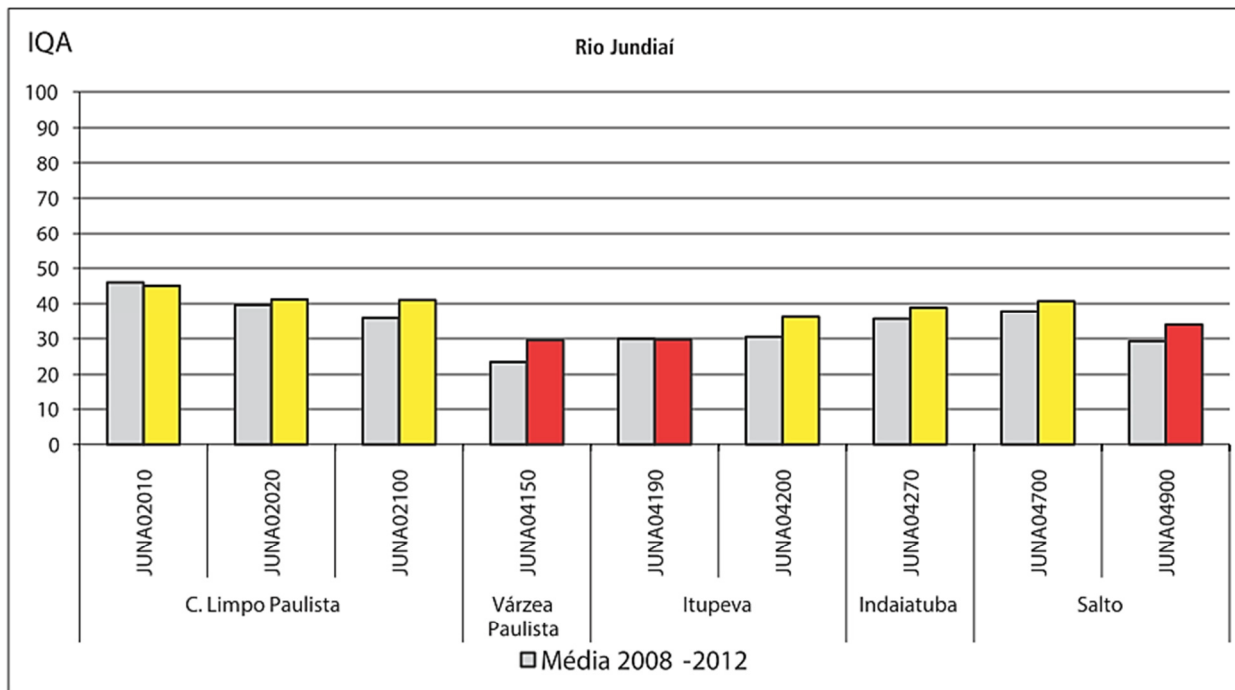


FIGURA 2.8 – Perfil do índice de qualidade da água (IQA) ao longo do Rio Jundiá em 2013. Legenda: ■- Regular; ■- Ruim e ■- Média.

Segundo nota de informação técnica publicada pela CETESB, em resposta ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Indaiatuba sobre a qualidade das águas do Rio Jundiá, o Rio Jundiá apresentou 100% de conformidade para os parâmetros oxigênio dissolvido e nitrogênio amoniacal para um rio de classe 3, sendo que os demais parâmetros como DBO e fósforo total apresentaram 87% e 17% respectivamente, segundo os dados coletados no ano de 2013. Outros parâmetros como coliformes termotolerantes e metais, não atendem aos padrões para classe 3, durante todo o percurso monitorando.

### **2.8.3 - Descrição dos Pontos Amostrais Monitorados neste Estudo**

A Bacia Hidrográfica do Rio Jundiaí foi definida como objeto de estudo por estar inserida em uma região de intensa concentração urbana e industrial, cujas principais consequências são as crescentes demandas pelo uso da água e os problemas relacionados à degradação dos seus corpos d'água. Além dos efluentes industriais gerados, muitas das cidades desta bacia apresentam um baixo índice de tratamento de seus esgotos, e como consequência, o Rio Jundiaí, principal rio dessa bacia, é classificado como um dos rios mais poluídos do Estado.

A qualidade das águas de alguns dos corpos hídricos desta bacia apresenta alto grau de deterioração. Estudos com relação à presença de mercúrio, por exemplo, já foram realizados (FAGNANI et al., 2012), no entanto, não se tem conhecimento sobre de estudos sistemáticos sobre a presença de contaminantes emergentes nesta bacia. O Rio Jundiaí e Ribeirão Pirai foram escolhidos como unidade de estudo por representarem características contrastantes no que diz respeito às questões do uso da qualidade de suas águas, sendo o Rio Jundiaí classificado à época, como de classe 4 em boa parte de sua extensão e o Ribeirão Pirai como classe 2.

Diferentes pontos amostrais foram definidos ao longo do Ribeirão Pirai e do Rio Jundiaí, como apresentado na Figura 2.9, no intuito de identificar as diferentes contribuições ao longo dos dois corpos hídricos, buscando estabelecer um perfil de contaminação com relação à presença dessa classe de contaminantes.

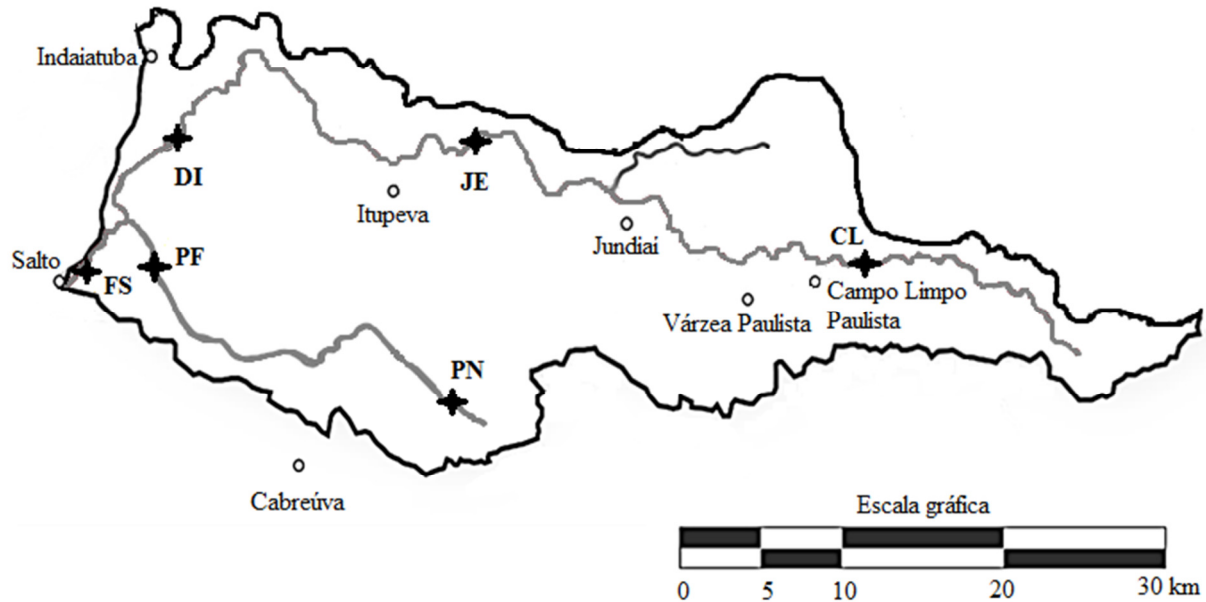


Figura 2.9 – Mapa da sub-bacia do Rio Jundiaí com os principais municípios e com os respectivos pontos de amostragem monitorados no presente estudo em destaque.

Diante deste cenário cresce a necessidade de se buscar alternativas que visem à preservação e/ou recuperação destes dois mananciais. No entanto, para tomada de decisões é necessário um conhecimento integrado das várias formas de impacto aos quais eles estão sendo submetidos. Já é sabido que esses corpos hídricos são altamente afetados por despejos de efluentes domésticos e industriais, contudo, estudos acerca da presença de contaminantes emergentes são praticamente inexistentes nesta Bacia Hidrográfica. Na Tabela 2.3 são apresentados os pontos amostrais monitorados neste estudo.

TABELA 2.3 – Caracterização dos pontos amostrais monitorados na Bacia do Rio Jundiá para o presente estudo.

| Ponto | Local de Amostragem   | Registros Fotográficos  |  |
|-------|---|---|--|
| 1     | <p><b>Ribeirão Pirai</b><br/>Proximidades da Nascente em Itupeva (PN)</p>                     |    |    |
| 2     | <p><b>Ribeirão Pirai</b><br/>Proximidades da Foz em Indaiatuba (PF)</p>                       |   |   |
| 3     | <p><b>Rio Jundiá</b><br/>Trecho do rio de classe 2 em Campo Limpo Paulista (CL)</p>           |  |  |
| 4     | <p><b>Rio Jundiá</b><br/>Jusante da Estação de Tratamento de Esgotos – CSJ em Jundiá (JE)</p> |  |  |

|                 |  |   |  |
|-----------------|--|---|--|
| <p><b>5</b></p> | <p><b>Rio Jundiáí</b><br/>Região do Distrito Industrial em Indaiatuba (DI)</p> |  |  |
| <p><b>6</b></p> | <p><b>Rio Jundiáí</b><br/>Região da Foz em Salto (FS)</p>                      |  |  |

## **3 - MATERIAL E MÉTODOS**

### **3.1 - Período Amostral**

As amostras de água superficial foram coletadas bimestralmente durante o período de Abril/2011 a Abril/2013 totalizando 13 campanhas amostrais. O período amostral se estendeu durante dois ciclos hidrológicos completos compreendendo períodos chuvosos e de estiagem, no intuito de possibilitar uma avaliação do efeito sazonal nas concentrações dos compostos analisados. As amostras de sedimento foram coletadas quadrimestralmente durante o período de Outubro/2011 a Fevereiro/2013 totalizando cinco campanhas amostrais. As coletas de ambas as matrizes foram realizadas em dois pontos ao longo do Ribeirão Pirai e quatro pontos ao longo do Rio Jundiáí, buscando avaliar a distribuição dos compostos em termos espaciais.

### **3.2 - Coleta e Preparo das Amostras**

#### **3.2.1 - Água Superficial**

As amostras de água superficial foram coletadas com o auxílio de um balde de polietileno e transferidas para garrafas de vidro âmbar com capacidade de 500 mL, ambos previamente ambientados com a amostra. Todas as amostras foram coletadas em triplicata e em alguns pontos amostrais a coleta foi feita diretamente nos frascos de vidro. As amostras foram conservadas em caixa térmicas contendo gelo, até a chegada ao laboratório e posteriormente, essas amostras foram filtradas sob vácuo num período inferior a 24 h, utilizando membranas de fibra de vidro (1,2  $\mu\text{m}$  e 0,7  $\mu\text{m}$ ) e membranas de nylon (0,45  $\mu\text{m}$ ), todas obtidas da Whatman, UK.

As amostras foram então refrigeradas a -20 °C até subsequente extração em fase sólida (EFS) e determinação cromatográfica.

### **3.2.2 - Material Particulado Suspenso (MPS)**

O material particulado suspenso proveniente da etapa de filtração das amostras de água superficial foram separados, embalados individualmente em papel alumínio e armazenados sob refrigeração a -20 °C até posterior extração. Os filtros foram secos a 40 °C por 48 h em estufa com circulação de ar, a massa de MPS foi obtida pela diferença nas massas das membranas, após secagem e antes da filtração. Para cada ponto amostral, após serem cortadas no intuito de facilitar o manuseio das amostras durante a etapa de extração, as membranas de 0,45 a 1,2 um foram misturadas.

### **3.2.3 - Sedimentos**

As amostras de sedimento foram coletadas a cada quatro meses durante o período de outubro/2011 a fevereiro/2013, em dois pontos amostrais no Ribeirão Pirai e quatro pontos amostrais no Rio Jundiá. As coletas foram realizadas com o auxílio de um tudo de PVC com 5 cm de diâmetro, onde em cada ponto, foram coletados aproximadamente 1 kg de sedimento. As amostras foram armazenadas em recipientes plásticos de 500 mL de volume e refrigeradas em caixas térmicas contendo gelo, até a chegada ao laboratório. Esses sedimentos foram secos a 40 °C por 48 h em estufa com circulação de ar, triturados e peneirados com o auxílio de uma peneira de 350 µm (ABNT 45) e refrigerados a -20 °C até extração e determinação cromatográfica.

### **3.3 – Padrões e Solventes**

Todos os padrões utilizados como compostos-alvo foram obtidos com alto grau de pureza (> 96%). Atenolol (ATL), cafeína (CFN), carbamazepina (CBZ), diclofenaco (DCN), ibuprofeno (IBP), naproxeno (NPX), propranolol (PPL), triclosan (TCS), estrona (E1), 17- $\beta$ -estradiol (E2), 17- $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) foram obtidos da Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha). Os compostos isotopicamente lábeis, utilizados como padrões internos foram: atenolol- $d_7$ , cafeína- $d_3$ , carbamazepina- $d_{10}$ , diclofenaco- $d_4$ , ibuprofeno- $d_3$ , naproxeno- $d_3$ , propranolol- $d_7$ , triclosan- $d_3$ , estrona- $d_4$ , 17- $\beta$ -estradiol- $d_5$ , 17- $\alpha$ -etinilestradiol- $d_4$  da CDN Isotopes (Quebec, Canadá).

Os solventes utilizados em todas as análises e preparo de amostras foram, metanol e acetonitrila grau HPLC (JT Baker), água ultrapura, acetona grau HPLC (Mallinckrodt) e hidróxido de amônio HPLC (Sigma-Aldrich). Ácido fórmico. O nitrogênio utilizado na evaporação das amostras foi obtido da White Martins (99,9%).

### **3.4 - Preparo das Soluções Padrão**

Soluções estoque individuais dos compostos nativos e deuterados foram preparadas em metanol na concentração de 100 mg/L e armazenadas a -20 °C, por um período de até um ano. Para as soluções de trabalho utilizadas na fortificação das amostras e preparo das curvas de calibração, foram preparadas soluções em metanol contendo uma mistura de todos os compostos de interesse realizando as diluições adequadas das soluções estoque, até obtenção das concentrações necessárias para uso. Estas soluções foram armazenadas a -20 °C e refeitas a cada 4 meses.



### **3.5 - Equipamentos**

- Agitador de Soluções modelo AP-56 (Phoenix Luferco, Araraquara – SP, Brasil);
- Analisador de Carbono Orgânico Total (COT) da Shimadzu TOC-L CPN/CPN (Tóquio, Japão);
- Balança Analítica Toledo AG245 (Mettler);
- Bomba a Vácuo (New Pump, AC Eletrotécnica).
- Centrífuga Excelsa SA<sup>®</sup> II, modelo 206 MP (FANEM, São Paulo, Brasil).
- Cromatógrafo Waters com sistema ACQUITY UPLC<sup>™</sup> (USA), modelo TqD, equipado com detector de massas do tipo triplo quadrupolo (QqQ) (Waters, UK) com fonte de ionização por electrospray (ESI).
- Dry-Block SL 25/16 (SOLAB, Brasil);
- Estufa com circulação de ar Modelo MA035/64 (Marconi);
- Lavadora Ultrassônica UNIQUE modelo USC-4800 com 40 kHz de frequência (Indaiatuba, SP, Brasil).
- Micropipetas Automáticas LABMAT+ (High Tech Lab, Polônia);
- Mufla (Quimis, Diadema – SP, Brasil);
- Sistema Manifold à Vácuo com 12 portas (Agilent Technologies, Brasil).
- Sistema tipo Milli-Q<sup>®</sup> (Merck Millipore, São Paulo, Brasil).
- Sonda Multiparamétrica Modelo YSI 6820 V2-2 (Yellow Springs, Ohio, USA).

### **3.6 - Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos**

Durante todas as coletas foram realizadas medidas *in situ* de parâmetros físico-químicos como pH, temperatura, turbidez, condutividade elétrica, sólidos suspensos, oxigênio dissolvido e potencial redox. As determinações foram efetuadas com o auxílio de uma sonda multiparamétrica modelo YSI 6820 V2-2 (Yellow Springs, Ohio, USA).

#### **3.6.1 - Determinação do Carbono Orgânico Total (COT)**

As amostras de água e sedimento foram caracterizadas com relação ao teor de COT utilizando um analisador da Shimadzu TOC-L CPN/CPN (Tóquio, Japão). As amostras de água foram coletadas em frascos de vidro âmbar com capacidade de 30 mL de volume. Para preservação das amostras foi adicionado 30 µL de ácido fosfórico concentrado, seguidas de armazenamento em geladeira até análise. Para as amostras de sedimento, foram utilizadas 50 mg de sedimento seco a 40 °C por 24 h, previamente peneirado em peneira ABNT 45.

#### **3.6.2 - Análise Granulométrica dos Sedimentos**

A análise granulométrica das amostras de sedimento foi realizada no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Engenharia Civil da UFSCar. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma técnica da Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT nº 7181, de dezembro/1984 (ABNT, 1984).

Inicialmente, para determinação do teor de umidade, uma massa de aproximadamente 15 g de amostra, foi seca em estufa na temperatura de 100 °C por

24 h, em que o teor de umidade foi determinado a partir das diferenças das massas obtidas, antes e após secagem. A outra fração da amostra, aproximadamente 70 g, foi adicionado 125 mL de uma solução de Hexametáfosfato de Sódio na concentração de 45,7 g/L, essa mistura foi agitada em aparelho dispersor durante 15 minutos. A dispersão foi transferida para uma proveta com capacidade de 1,0 L, onde foi feita a aferição do volume com água destilada, até a capacidade máxima da proveta, e essa mistura permaneceu sob repouso por no mínimo 12 h antes do início das leituras. Na Figura 3.2 são apresentadas as etapas principais na determinação dessas medidas.

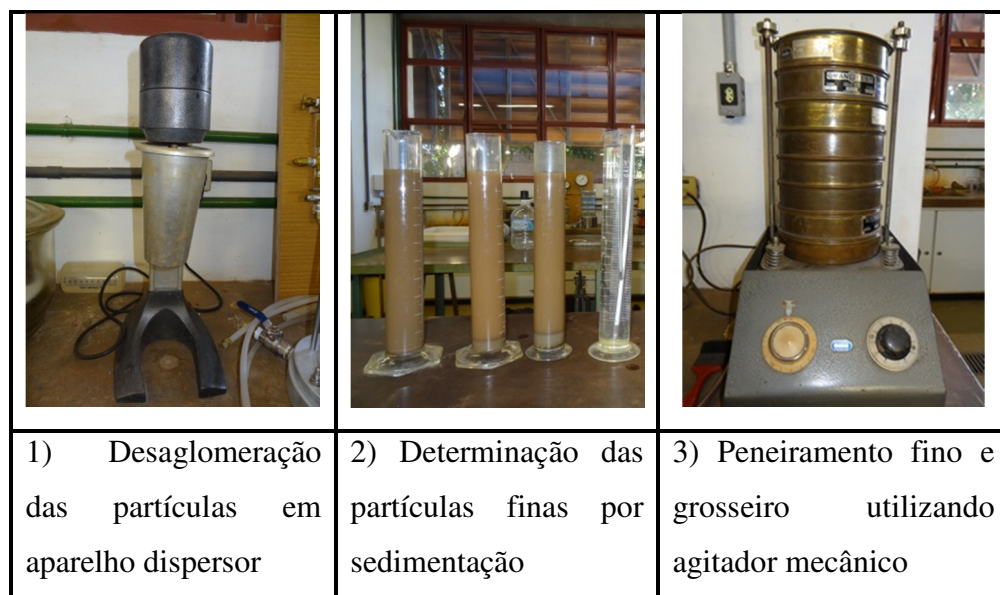


FIGURA 3.1 – Etapas para análise granulométrica dos sedimentos.

Antes do início da primeira leitura a dispersão foi agitada durante um minuto, e logo em seguida, as leituras foram realizadas com o auxílio de um densímetro em diferentes intervalos de tempo (0,5 minutos a 12 horas), onde também foram efetuadas medidas de temperatura. Após a última leitura, a dispersão foi vertida em uma peneira de 0,075 mm, o sólido foi lavado continuamente com

água de torneira para remoção das partículas mais finas remanescentes, transferido para um recipiente de vidro e levado à estufa em temperatura de 110 °C por 12 h. O sólido seco foi então submetido a peneiramento mecânico, em peneiras de 0,075 a 4,8 mm, as frações em cada peneira foram coletadas e as massas obtidas foram anotadas.

### **3.7 - Desenvolvimento dos Métodos de Extração**

#### **3.7.1 - Água Superficial**

Os testes iniciais de extração dos compostos foram realizados em água ultrapura utilizando cartuchos Oasis HLB (200 mg, 6 mL) da Waters<sup>®</sup>. Após escolha do método que apresentou melhores resultados de recuperação, foram realizados testes utilizando amostras de água coletadas da nascente do Ribeirão Pirai e em amostras que consistiam da mistura dos seis pontos amostrais (Ribeirão Pirai e Rio Jundiá).

Inicialmente, o volume de amostra foi fixado em 500 mL de água desionizada fortificada com uma mistura de todos os padrões dos compostos nativos e seus respectivos deuterados, ambos em uma concentração equivalente a 100 ng/L de cada composto. Algumas variáveis como quantidade e tipos de solventes para condicionamento dos cartuchos, solvente de lavagem e solventes de eluição, foram testados. Os testes foram realizados em triplicata e a porcentagem de recuperação dos analitos foi utilizada como resposta de interesse.

A metodologia que apresentou os melhores percentuais de recuperação consistiu na ativação dos cartuchos com 2 x 5 mL de metanol, seguida do condicionamento com 2 x 5 mL de água ultrapura. Após a passagem da amostra pelo cartucho a um fluxo de aproximadamente 5 mL/min somente sob ação da

gravidade, foi realizada uma etapa de lavagem dos mesmos, utilizando 2 x 4 mL de água, seguida de secagem dos cartuchos por 40 min sob vácuo. Posteriormente, os cartuchos foram eluídos com 2 x 3 mL de metanol e 3 mL de metanol:acetona (1:1), os extratos foram coletados em tubos de ensaio e secos sob fluxo de nitrogênio a 40 °C. Cada tubo foi lavado com 3 alíquotas de 0,5 mL de metanol e essas alíquotas foram transferidas para um vial, que foi submetido à completa secagem sob fluxo de nitrogênio, sendo em seguida, reconstituído para um volume total de 1 mL em metanol:água (75:25, v/v). Na Figura 3.2 são ilustradas as etapas de extração em fase sólida e secagem dos eluatos.

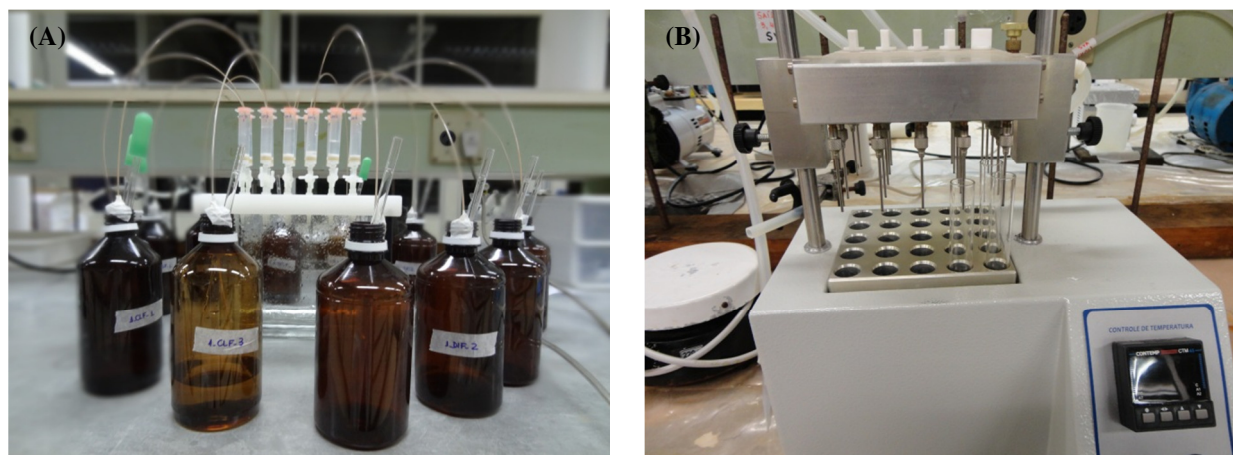


FIGURA 3.2 - Sistema de extração em fase sólida (A) e secagem dos eluatos sob fluxo de nitrogênio (B).

### **3.7.2 - Sedimentos e MPS**

Para os testes de recuperação das amostras de sedimento foi utilizada uma mistura contendo os sedimentos dos seis pontos amostrais, no intuito de avaliar o maior número de interferentes nas amostras. Essas amostras foram então extraídas utilizando a técnica de extração assistida por ultrassom (EAU) em um banho ultrassônico (UNIQUE, modelo USC-4800, Indaiatuba, SP, Brasil) com 40

kHz de frequência. Uma massa de 2,0 g de sedimento (massa seca, ms) foi transferida para tubos de centrífuga de 15 mL e fortificada com uma mistura de todos os compostos nativos e seus respectivos deuterados, ambos a uma concentração equivalente de 50 ng/g de cada composto. As amostras fortificadas foram então misturadas em um vortex durante 30 s e mantidas em repouso a -20 °C durante 24 h antes do início da extração.

A extração consistiu em quatro etapas utilizando diferentes solventes. Na primeira etapa, foram adicionados 5 mL de metanol à amostra fortificada, que foi homogeneizada em vortex e levada ao banho ultrassônico por 10 min em temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram centrifugadas a 3360 g por 5 min e os sobrenadantes foram coletados e transferidos para um outro tubo. Essa mesma amostra foi submetida as demais etapas de extração com a adição de 5 mL de metanol:água (1:1, v/v), 2 mL de acetona e 3 mL de metanol:água (1:2, v/v, pH 2 ajustado com ácido fórmico). Para cada solvente a amostra foi levada ao banho ultrassônico, centrifugada e os sobrenadantes foram coletados e misturados em um único tubo.

Os sobrenadantes foram secos a 40 °C sob fluxo de nitrogênio para redução do volume de solvente orgânico. Em seguida, cada tubo foi lavado com 3 alíquotas de 0,5 mL de metanol e transferidos para um frasco de 500 mL contendo 250 mL de água ultrapura e o pH dessa mistura foi ajustado para 9, utilizando solução de NH<sub>4</sub>OH e posteriormente submetida à extração em fase sólida como etapa de *clean-up* e concentração dos compostos. Essa solução foi filtrada em cartuchos Oasis HLB (200 mg, 6 mL, Waters Corporation) a um fluxo de aproximadamente 5 mL/min. Os cartuchos foram previamente condicionados com 2 x 5 mL de metanol e 2 x 5 mL água Milli-Q em pH 9 (ajustado com NH<sub>4</sub>OH). Após a passagem completa da amostra, os cartuchos foram lavados com 2 x 4 mL

de água ultrapura pH 9 e secos sob vácuo durante 25 min. A eluição foi realizada utilizando-se 2 x 3 mL de metanol e 3 mL de acetona.

Para o MPS, foram utilizados apenas os filtros provenientes das amostras da Nascente do Ribeirão Piraí, devido à inviabilidade de realizar a extração com uma mistura de todos os pontos, considerada a quantidade de filtros que iriam ser utilizados. Para facilitar o contato do solvente com o MPS e a manipulação das amostras, os filtros foram cortados e transferidos para tubos de ensaio contendo tampas e as etapas de extração foram realizadas subsequentemente. Na Figura 3.3 são ilustradas as membranas após secagem e o material pronto para extração.

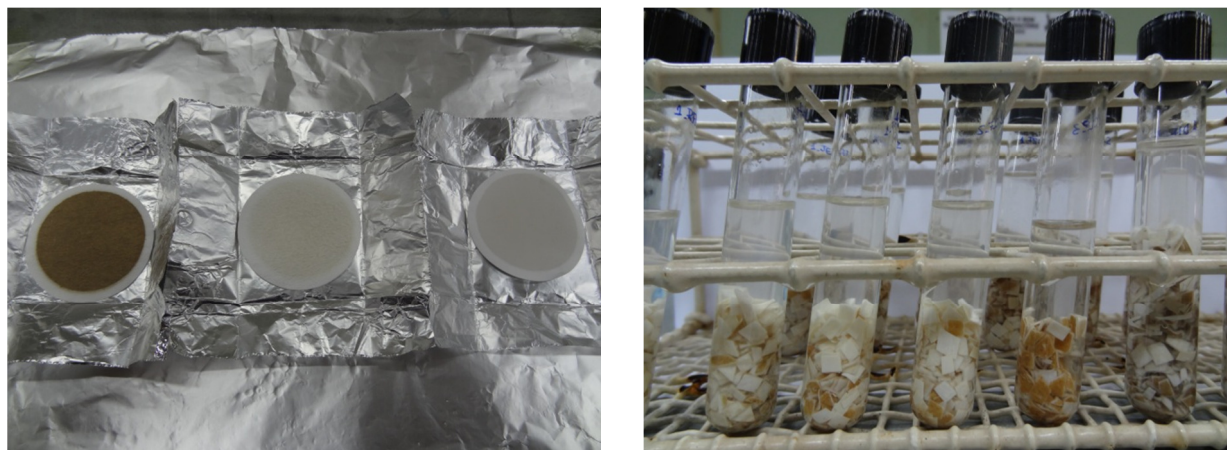


FIGURA 3.3 – Representação das etapas envolvidas no preparo das amostras de MPS.

### **3.8 - Validação dos Métodos**

Os métodos desenvolvidos foram validados em termos de recuperação, linearidade, limites de detecção e quantificação, repetibilidade e efeito matriz.

### 3.8.1 - Recuperação

A recuperação de cada analito foi calculada considerando as relações das áreas obtidas em uma amostra submetida à extração em fase sólida previamente fortificada com uma mistura contendo todos os compostos nativos e seus respectivos deuterados a 100 ng/L, com uma amostra extraída de maneira similar, fortificada apenas no momento da reconstituição, de acordo com a Equação 3.1:

$$R (\%) = \left( \frac{\text{Área do analito}_{\text{Fortificada antes da SPE}}}{\text{Área do analito}_{\text{Fortificada depois da SPE}}} \right) \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3.1}$$

As recuperações de cada padrão interno também foram avaliadas, além das recuperações dos compostos nativos relativas aos padrões internos, como apresentado na Equação 3.2:

$$RR (\%) = \left( \frac{\text{Área do composto nativo}}{\text{Área do composto deuterado}} \right) \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3.2}$$

Para as amostras de sedimento, as recuperações totais ( $R_T$ ) foram calculadas comparando as áreas dos picos dos compostos nas amostras de sedimento fortificadas antes da etapa de ultrassom (X) e outra amostra extraída de maneira idêntica, porém fortificada apenas na etapa de reconstituição (Z) de acordo com a Equação 3.3. Para o cálculo da recuperação na etapa de EFS ( $R_{EFS}$ ), um extrato obtido na etapa de ultrassom (sem fortificação) foi diluído em 250 mL de água ultrapura, fortificado com uma mistura dos padrões e submetidos à EFS (Y). A  $R_{EFS}$  foi obtida através das razões entre as áreas dos picos para (Y) e (Z), como apresentado na Equação 3.4. A recuperação na etapa de ultrassom ( $R_{EAU}$ ) foi



estabelecida com respeito às perdas no processo e calculada como a diferença entre a  $R_T$  e  $R_{EAU}$  (Equação 3.5).

$$R_T = \left( \frac{X}{Z} \right) \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3.3}$$

$$R_{EFS} = \left( \frac{Y}{Z} \right) \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3.4}$$

$$R_{EAU} = 100 - (R_{EFS} - R_T) \quad \text{EQUAÇÃO 3.5}$$

### 3.8.2 - Curvas de Calibração (Linearidade)

As curvas de calibração foram preparadas utilizando o método de padronização interna, que consiste na preparação de padrões contendo diferentes concentrações do analito e uma concentração fixa do padrão interno (PI) a partir de soluções estoque preparadas em metanol. Cada ponto da curva consistiu na mistura de todos os analitos de interesse em concentrações que variaram de 0,05 a 200  $\mu\text{g/L}$  e uma concentração fixa para todos os PI de 50  $\mu\text{g/L}$ , contendo no mínimo, oito pontos de calibração. Para as amostras de sedimento e MPS foram utilizadas curvas de calibração com faixa de trabalho de 0,05 a 400  $\mu\text{g/L}$  correspondendo aos teores de 0,05 ng/g a 200 ng/g.

A linearidade foi avaliada através do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) obtido pelas curvas de calibração, com  $r^2$  aceitável superior a 0,99.

### 3.8.3 - Efeito Matriz

O efeito matriz é conhecido por provocar alterações na detecção do sinal do analito, seja pelo aumento (ganho do sinal) ou diminuição deste (supressão iônica). Em espectrometria de massas esse efeito pode ser observado com diferentes extensões, que variam fundamentalmente, de acordo com a natureza da matriz analisada. Este efeito pode ser calculado mediante comparação das áreas dos analitos obtidos nas amostras extraídas das matrizes de interesse e uma solução em solvente contendo a mesma concentração como mostrado na Equação 3.6 (STAHNKE et al., 2012).

$$\text{EF (\%)} = \left( \frac{\text{Área do analito na matriz}}{\text{Área do analito em solvente}} - 1 \right) \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3.6}$$

### 3.8.4 - Exatidão (Repetibilidade)

A repetibilidade foi avaliada por meio das replicatas da extração (n = 9) para uma concentração fixa de 100 ng/L de todos os compostos (nativos e deuterados) para as amostras de água e 50 ng/g para as amostras de sedimento. Os valores foram expressos em porcentagem do desvio padrão relativo (DPR) de acordo com a Equação 3.7.

$$\text{DPR (\%)} = \left( \frac{\text{M}}{\text{DP}} \right) \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3.7}$$

Em que M é a média aritméticas das recuperações (n = 3) e DP é o desvio padrão destas réplicas.

### **3.8.5 - Limites de Detecção e Quantificação**

#### **3.8.5.1 - Água Superficial**

Os limites de detecção e quantificação foram estimados a partir das amostras de água da Nascente do Ribeirão Piraí que foram submetidas à etapa de extração em fase sólida e utilizadas para os testes de recuperação. As amostras foram fortificadas com uma concentração de 100 ng/L com uma mistura contendo todos os compostos de interesse em sextuplicata. Para o limite de detecção foi considerada uma relação sinal/ruído acima de 3 e para o limite de quantificação acima de 10.

#### **3.8.5.2 - Sedimentos**

Para as amostras de sedimento os limites de detecção e quantificação do método (LDM e LQM, respectivamente) foram calculados utilizando amostras fortificadas que foram submetidas aos procedimentos de extração. Estes cálculos foram realizados de acordo com BAKER et al. (2011), a partir das Equações 3.8 e 3.9, em que as recuperações de totais dos compostos ( $R_T$ ) e o fator de concentração (FC) utilizado na etapa de EFS foram considerados (250 mL de amostra para 1 mL extrato). Inicialmente, os limites de detecção e quantificação instrumental (LDI e LQI) foram determinados utilizando a relação sinal/ruído de uma amostra que foi submetida a EAU-EFS e fortificada na etapa de reconstituição. Para o LDI foi considerada uma relação sinal/ruído maior que 3, e para o LQI, foi estabelecida uma relação sinal/ruído maior que 10 para a primeira transição (MRM 1) e maior que 3 para a segunda transição (MRM 2).

$$\text{LDM} = \frac{\text{LDI} \times 100}{\text{R}_T \times \text{FC}} \quad \text{EQUAÇÃO 3.8}$$

$$\text{LQM} = \frac{\text{LQI} \times 100}{\text{R}_T \times \text{FC}} \quad \text{EQUAÇÃO 3.9}$$

### 3.9 - Cálculo da Porcentagem dos Compostos no MPS

Para os cálculos de partição entre as fases dissolvida e particulada para as amostras de água superficial foi utilizada as relações descritas na Equação 3.7, de acordo com BAKER et al., (2012):

$$\text{P}_{\text{MPS}} = \frac{\left( \frac{\text{C}_{\text{MPS}} \times \text{m}_{\text{MPS}}}{\text{V}_A} \right)}{\left( \frac{\text{C}_{\text{MPS}} \times \text{m}_{\text{MPS}}}{\text{V}_A} \right) + \text{C}_D} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3.7}$$

Em que:  $\text{C}_{\text{MPS}}$  é a concentração do analito no MPS (ng/g);  $\text{m}_{\text{MPS}}$  é a massa seca do MPS na amostra de água (g);  $\text{V}_A$  é o volume da amostra de água (L);  $\text{C}_D$  é a concentração do analito na fase dissolvida da amostra de água (ng/L).

### 3.10 - Limpeza das Vidrarias e Equipamentos

Todas as vidrarias e demais recipientes utilizados nas etapas de preparo e análise das amostras foram cuidadosamente lavados com água desionizada, etanol e acetona, sendo cada etapa realizada em tríplice lavagem. Posteriormente, essas vidrarias foram submetidas a tratamento térmico em mufla a 400 °C por 4 h para eliminação de resíduos orgânicos remanescentes, com exceção

das vidrarias de precisão. Para os vials utilizados para injeção das amostras no sistema cromatográfico a lavagem foi realizada com uma mistura de ácido fórmico em meio aquoso contendo solventes orgânicos e posterior tratamento térmico. Para os frascos utilizados nas etapas de coleta e armazenamento das amostras procedeu-se com as mesmas etapas de lavagem, sendo a secagem realizada em temperatura ambiente.

### **3.11 - Determinação dos Compostos por UPLC-MS/MS**

Para determinação dos analitos nas diferentes matrizes foi utilizado um equipamento UPLC-MS/MS modelo TQD, da Waters<sup>®</sup>. A separação cromatográfica foi realizada com uma coluna de fase reversa Acquity UPLC BEH C18 (1,7 µm, 2,1 x 50 mm) equipada com uma pré-coluna de material semelhante, ambas obtidas da Waters<sup>®</sup>. As fases móveis utilizadas foram água Milli-Q contendo 0,05% de hidróxido de amônio como eluente A e metanol como eluente B. A eluição foi realizada em modo gradiente, utilizando as seguintes condições: 0 – 0,5 min (95% A - 5% B), 0,5 – 1,5 min (55% A - 45% B), 1,5 – 4,0 min (5% A - 95% B), 4,0 – 4,5 min (5% A - 95% B), 4,5 – 4,55 min (95% A - 5% B) and 4,55 – 6,0 min (95% A - 5% B). O tempo total de análise foi de 6 minutos, com fluxo de 0,45 mL/min e 10 µL de volume de injeção.

Devido à diversidade dos compostos analisados, foi necessário realizar a ionização nos modos positivo e negativo, com a voltagem do capilar otimizada em 3000 V para o modo positivo e 2500 V para o modo negativo; a vazão do gás nebulizador foi 20 L/h enquanto a vazão do gás de dessolvatação era 750 L/h. As temperaturas utilizadas foram 500 °C para o gás nebulizador e 150 °C para a temperatura do bloco da fonte. As análises quantitativas foram realizadas no modo SRM (*Selected Reaction Monitoring*), onde duas transições entre o íon precursor e

seus íons fragmentos mais abundantes foram monitorados para cada composto. A Tabela 3.1 ilustra as transições monitoradas para cada composto analisado, sendo SRM 1 a transição utilizada para a quantificação, enquanto SRM 2 para a confirmação.

TABELA 3.1 – Condições monitoradas para determinação dos compostos por UPLC-MS/MS.

| Compostos                                   | Janela t <sub>R</sub><br>(min) | Íon<br>Precursor | VC-EC | SRM1  | VC-EC | SRM2     |
|---|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------|----------|
| <i>Analizados no modo -</i>                 |                                |                  |       |       |       |          |
| Naproxeno                                   | 1,55-2,05                      | 229              | 15-15 | 170,1 | 15-8  | 185,1    |
| Naproxeno- <i>d</i> <sub>3</sub>            |                                | 232              | 12-8  | 188   |       |          |
| Ibuprofeno                                  | 1,80-2,40                      | 205,1            | 15-8  | 161,1 | 15-5  | 205,1    |
| Ibuprofeno- <i>d</i> <sub>3</sub>           |                                | 208              | 15-8  | 164   |       |          |
| Diclofenaco                                 |                                | 294              | 20-12 | 250,1 | 20-12 | 296>252  |
| Diclofenaco- <i>d</i> <sub>4</sub>          |                                | 298              | 20-12 | 254   |       |          |
| Estrona                                     | 2,80-3,20                      | 269,1            | 53-38 | 145,1 | 53-40 | 143      |
| Estrona- <i>d</i> <sub>4</sub>              |                                | 273,2            | 53-35 | 147   |       |          |
| 17-β-estradiol                              |                                | 271,2            | 53-35 | 145,1 | 53-40 | 183,1    |
| 17-β-estradiol- <i>d</i> <sub>5</sub>       |                                | 276,2            | 53-40 | 147   |       |          |
| 17-α-etinilestradiol                        |                                | 295,2            | 55-40 | 145   | 55-34 | 159      |
| 17-α-etinilestradiol- <i>d</i> <sub>4</sub> |                                | 299,2            | 55-40 | 147   |       |          |
| Triclosan                                   | 3,15-4,00                      | 286,9            | 18-10 | 35    | 18-7  | 288,9>35 |
| Triclosan- <i>d</i> <sub>3</sub>            |                                | 292,6            | 18-10 | 35    |       |          |
| <i>Analizados no modo +</i>                 |                                |                  |       |       |       |          |
| Cafeína                                     | 1,50-1,85                      | 195              | 35-20 | 138,1 | 35-30 | 42       |
| Cafeína- <i>d</i> <sub>3</sub>              |                                | 198              | 35-22 | 138   |       |          |
| Atenolol                                    | 1,85-2,25                      | 267              | 32-30 | 145   | 32-20 | 190      |
| Atenolol- <i>d</i> <sub>7</sub>             |                                | 274              | 32-28 | 145   |       |          |
| Carbamazepina                               | 2,40-2,85                      | 237,1            | 33-20 | 194,1 | 33-20 | 192      |
| Carbamazepina- <i>d</i> <sub>10</sub>       |                                | 247              | 33-25 | 204   |       |          |
| Propranolol                                 | 3,20-3,70                      | 260,1            | 34-24 | 72    | 34-22 | 116      |
| Propranolol- <i>d</i> <sub>7</sub>          |                                | 267,2            | 34-25 | 72    |       |          |

VC-EC: Voltagem do Cone – Energia de Colisão (V - eV).

### **3.12 - Quantificação dos Compostos**

A quantificação dos compostos foi realizada utilizando o software MassLynx™ 4.1 (Waters Corporation) e o processamento dos dados foi realizado no Excel®.

Os critérios utilizados foram baseados na Diretiva da Comunidade Europeia 2002/657/EC (EUROPEAN COMMISSION, 2002) onde foram consideradas as variações nos tempos de retenção e as razões entre as áreas da primeira e segunda transições. Para detecção dos compostos no espectrômetro de massas foi utilizado o modo de varredura Monitoramento de Múltiplas Reações (do inglês, *Multiple Reaction Monitoring – MRM*), monitorando duas transições para cada composto nativo e uma transição para os deuterados. As razões entre as áreas da primeira transição e do seu respectivo deuterado também foram consideradas.

Foram utilizadas curvas de calibração com padronização interna, em que a concentração final do analito foi determinada pela equação da reta obtida, utilizando as áreas dos analitos.

### **3.13 – Tratamento e Interpretação dos Dados**

A análise por componentes principais (PCA) foi usada para avaliar as variações espaciais e temporais dos parâmetros físicos e químicos bem como as concentrações dos contaminantes emergentes nas amostras de água coletadas neste estudo. Inicialmente, o conjunto de dados foi autoescalonado, no intuito de expressar cada observação em termos de variações inerentes ao sistema. Esse pré-tratamento consiste em realizar uma transformação no conjunto de dados de maneira a que cada variável apresente média zero e variância igual a um (MOITA NETO e MOITA, 1998). A PCA foi inicialmente aplicada aos parâmetros físico-

químicos e às concentrações dos compostos, resultando em uma matriz [42x15]. Como os hormônios 17- $\alpha$ -etinilestradiol, 17- $\beta$ -estradiol e estrona nunca foram detectados ou detectados em poucas amostras, como é o caso da estrona, eles foram excluídos da análise por não apresentarem variação espaço-temporal significativa em suas concentrações.

A PCA é um método multivariado usualmente utilizado para remover a colinearidade entre as variáveis observadas, por meio da criação de novas variáveis, as componentes principais, que passam a não estar correlacionadas (VIEIRA et al., 2012). As primeiras componentes geradas durante a PCA apresentam a maior carga de informações relevantes do conjunto de dados, e como consequência, as demais componentes podem ser excluídas sem perdas significativas de variância dos dados (TAULER, 1999).

O tratamento estatístico utilizado foi realizado com o auxílio do software Pirouette<sup>®</sup> (Infometrix, Inc. Bothell, WA).



## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Desenvolvimento e Validação dos Métodos de Extração

#### 4.1.1 – Água Superficial

##### 4.1.1.1 - Testes de Recuperação

Os diferentes métodos testados para extração dos compostos nas amostras de água são esquematizados no fluxograma da Figura 4.1. Em todos os testes foram utilizados cartuchos Oasis HLB da Waters® (200 mg, 6 mL), um volume fixo de água desionizada de 500 mL e nível de fortificação de 100 ng/L.

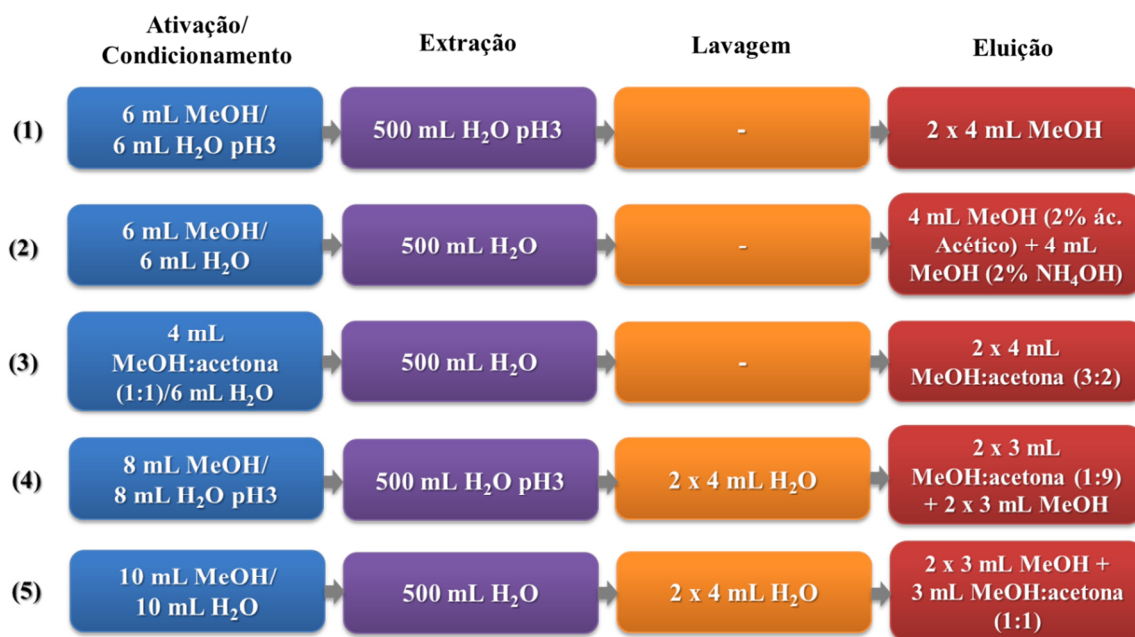


FIGURA 4.1 – Fluxograma das etapas utilizadas para os testes de extração em fase sólida nas amostras de água desionizada.

O método que apresentou os resultados mais satisfatórios com relação às recuperações dos compostos foi o de número (5), que posteriormente, foi aplicado às amostras de água coletadas na Bacia do Rio Jundiáí, sendo então os demais parâmetros de desempenho do método avaliados, como efeito matriz, níveis de fortificação, dentre outros.

Para os testes de recuperação em água superficial foram utilizadas amostras provenientes da Nascente do Ribeirão Piraí e uma amostra composta contendo os seis diferentes pontos amostrais (2 no Ribeirão Piraí e 4 no Rio Jundiáí). Todos os testes foram realizados em triplicata e as recuperações absolutas e relativas ao padrão interno foram calculadas comparando as áreas dos picos obtidos a partir de uma amostra fortificada no início da extração e outra fortificada na etapa de reconstituição. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 – Valores médios de recuperação para as amostras da nascente do Ribeirão Piraí e mistura dos seis pontos amostrais fortificadas a 100 ng/L, % (DPR %).

| Composto                      | Nascente Ribeirão Piraí |               | Mistura dos Seis Pontos |               |
|-------------------------------|-------------------------|---------------|-------------------------|---------------|
|                               | Rec. Absoluta           | Rec. Relativa | Rec. Absoluta           | Rec. Relativa |
| Atenolol                      | 92,9 (3,62)             | 99,5 (0,73)   | 99,9 (4,26)             | 95,2 (4,35)   |
| Cafeína                       | 97,7 (2,68)             | 101 (1,45)    | 98,6 (2,08)             | 106 (4,75)    |
| Carbamazepina                 | 95,6 (1,06)             | 99,1 (1,85)   | 94,4 (3,30)             | 100 (0,59)    |
| Diclofenaco                   | 93,7 (2,83)             | 100 (0,50)    | 96,0 (1,50)             | 104 (3,80)    |
| Ibuprofeno                    | 93,5 (0,45)             | 101 (1,01)    | 93,6 (3,76)             | 102 (2,28)    |
| Naproxeno                     | 95,5 (2,79)             | 103 (2,82)    | 87,6 (6,68)             | 95,1 (6,21)   |
| Propranolol                   | 89,3 (4,09)             | 102 (1,92)    | 91,7 (7,29)             | 99,6 (2,95)   |
| Triclosan                     | 58,7 (2,29)             | 107 (12,6)    | 62,3 (23,9)             | 113 (23,3)    |
| Estrona                       | 87,4 (8,61)             | 96,6 (8,48)   | 99,2 (5,34)             | 102 (3,07)    |
| 17- $\beta$ -estradiol        | 90,4 (6,82)             | 95,8 (9,51)   | 86,6 (12,5)             | 93,2 (15,7)   |
| 17- $\alpha$ -etinilestradiol | 86,5 (10,3)             | 97,6 (12,7)   | 107 (8,52)              | 94,2 (8,76)   |

Considerando as amostras da Nascente do Ribeirão Pirai e a mistura dos seis pontos foram obtidas recuperações absolutas superiores a 86,0 %, com exceção do triclosan, que apresentou recuperações de 58,7 % e 62,3 %, respectivamente. Com relação aos valores de recuperação relativa, todos os compostos apresentaram porcentagens próximas a 100 %, mostrando que as recuperações dos compostos deuterados foram todas similares àquelas obtidas para os compostos nativos.

Os valores das recuperações estão todos em concordância com os limites aceitáveis pela diretiva 2002/657/EC da Comunidade Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 2002) para o nível de fortificação testado (< 1 µg/kg), que estabelece um intervalo de recuperação de 50% a 120%. Além disso, todas as recuperações absolutas apresentaram desvios padrões relativos (DPR) inferiores a 12,5 %, com exceção do triclosan, para o caso da amostra composta pelos seis pontos, evidenciando assim, uma boa eficiência de extração desses compostos através do método utilizado, estando também em concordância com os valores estabelecidos por essa diretiva.

Durante todo o período amostral foram realizados testes de recuperação, para cada coleta, utilizando as amostras da Nascente do Ribeirão Pirai e as concentrações finais dos compostos detectados, foram devidamente corrigidas pelos valores de recuperação obtidos.

#### **4.1.1.2 - Efeito Matriz**

O efeito matriz também foi avaliado considerando as recuperações dos compostos nas diferentes amostras citadas no item anterior. Na Figura 4.2 são apresentados os resultados de efeito matriz para as amostras de água coletadas na

Nascente do Ribeirão Pirai e para uma amostra composta com as águas coletadas nos seis diferentes pontos amostrais.

O efeito matriz observado para a amostra da nascente do Ribeirão Pirai variou entre -0,9 % para o ibuprofeno e 53 % para o triclosan, já para a amostra composta pela mistura dos seis pontos, esse efeito variou entre -30 % para a carbamazepina e 203 % para a cafeína. O efeito de supressão iônica foi verificado apenas para o atenolol, o naproxeno, o 17- $\beta$ -estradiol e o 17- $\alpha$ -etinilestradiol em ambas as matrizes, ao passo que, um aumento do sinal foi observado para a cafeína, o diclofenaco e o triclosan. Para a amostra proveniente da nascente do Ribeirão Pirai verificou-se um efeito de aumento do sinal para o propranolol e a estrona, sendo que para estes mesmos, observou-se um efeito de supressão do sinal na amostra composta pela mistura dos seis pontos.

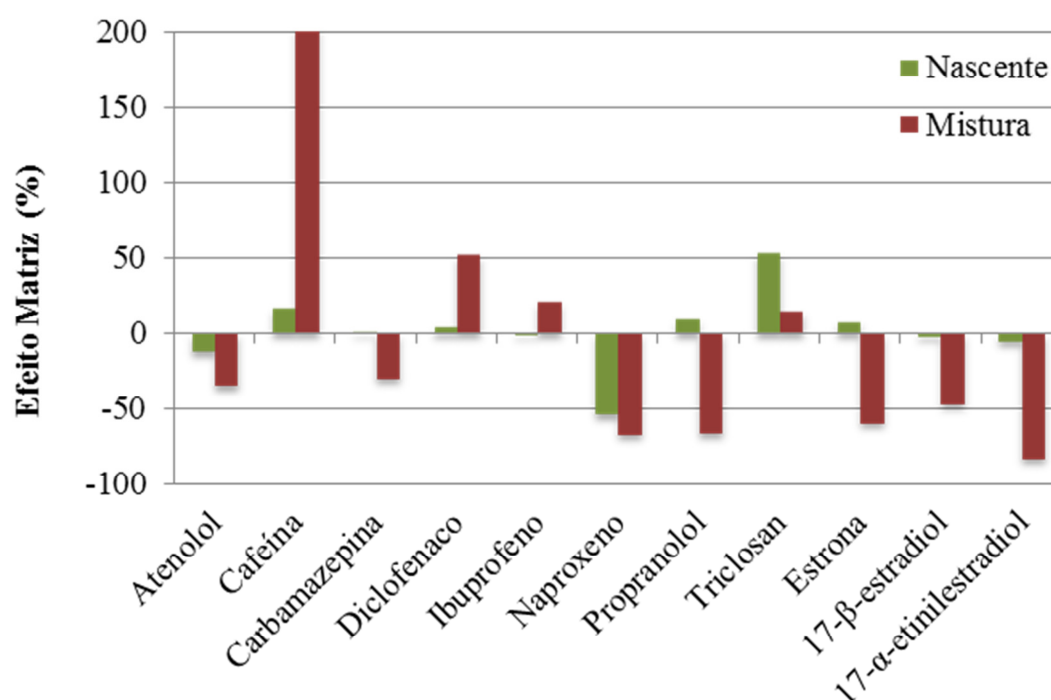


FIGURA 4.2 – Efeito matriz observado nas amostras da água da nascente do Ribeirão Pirai e da mistura dos seis pontos amostrais.

Uma importante característica do processo de ionização por ESI é a ocorrência do efeito matriz, que é resultante da susceptibilidade dessa fonte de ionização à interferência de outros componentes presentes na matriz, que podem provocar um aumento ou supressão do sinal dos analitos de interesse. Como era previsível, para todos os compostos foi observado um efeito matriz superior na amostra composta pela mistura dos seis pontos. Esse resultado pode ser perfeitamente atribuível a maior quantidade de matéria orgânica presente nessa amostra, quando comparada a amostra coleta da Nascente do Ribeirão Piraí. Como mencionado anteriormente, a presença de matéria orgânica em excesso pode trazer consequências tanto na etapa de extração, quanto detecção dos analitos (DÍAZ-CRUZ & BARCELÓ, 2005).

#### **4.1.1.3 - Níveis de Fortificação**

Para avaliar o efeito da concentração do analito na matriz, amostras de água provenientes da nascente do Ribeirão Piraí foram fortificadas em três diferentes níveis de concentração: 10, 100 e 500 ng/L. Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados de recuperação para essas amostras.

Para os três níveis de fortificação testados, a maioria dos compostos apresentou recuperação acima de 70 %, demonstrando a eficiência do método para um amplo intervalo de concentrações. A cafeína e o triclosan foram os únicos compostos que apresentaram recuperações inferiores a 70 % para a concentração de 10 ng/L. Os hormônios, a carbamazepina e o diclofenaco foram os únicos compostos que apresentaram recuperações acima de 100 % a 10 ng/L, o que pode estar relacionado a uma maior susceptibilidade dos interferentes presentes na amostra para esse nível de concentração testado, em comparação aos demais.

TABELA 4.2 – Valores médios de recuperação para os diferentes níveis de fortificação avaliados para a matriz água (DPR %).

| Composto                      | Níveis de Fortificação |             |             |
|-------------------------------|------------------------|-------------|-------------|
|                               | 10 ng/L                | 100 ng/L    | 500 ng/L    |
| Atenolol                      | 87,7 (9,35)            | 92,9 (3,62) | 95,7 (1,58) |
| Cafeína                       | 56,5 (2,58)            | 97,7 (2,68) | 94,5 (5,47) |
| Carbamazepina                 | 101 (2,91)             | 95,6 (1,06) | 86,4 (12,9) |
| Diclofenaco                   | 105 (7,29)             | 93,7 (2,83) | 96,7 (2,47) |
| Ibuprofeno                    | 75,0 (7,52)            | 93,5 (0,45) | 92,8 (6,09) |
| Naproxeno                     | 97,3 (6,33)            | 95,5 (2,79) | 84,2 (11,9) |
| Propranolol                   | 94,2 (2,74)            | 89,3 (4,09) | 99,1 (9,94) |
| Triclosan                     | 66,8 (10,1)            | 58,7 (2,29) | 78,1 (5,21) |
| Estrona                       | 123 (9,99)             | 87,4 (8,61) | 104(*)      |
| 17- $\beta$ -estradiol        | 108 (10,6)             | 90,4 (6,82) | 102(*)      |
| 17- $\alpha$ -etinilestradiol | 106 (2,44)             | 86,5 (10,3) | 109(*)      |

\*Não foi possível calcular.

Para a maioria dos compostos, os maiores DPR foram observados para o nível de fortificação de 10 ng/L, com valores entre 2,44 % para o 17- $\alpha$ -etinilestradiol e 10,1 % para o triclosan. Os menores DPR foram observados para a concentração de 100 ng/L, no entanto, de uma maneira geral, todos os valores de DPR foram inferiores ou próximos a 10 %.

#### 4.1.1.4 - Curvas de Calibração (Linearidade)

Inicialmente as curvas de calibração foram preparadas utilizando amostras de água coletadas na nascente do Ribeirão Pirai, submetidas à EFS utilizando o método de padronização interna. Devido a inviabilidade de se realizar tal procedimento durante todo o período amostral, optou-se por preparar as curvas de calibração em solvente, utilizando o método de padronização interna, com a

adição dos onze respectivos compostos deuterados. Na Figura 4.3 são apresentadas as curvas de calibração de alguns dos compostos analisados, comparando uma curva preparada na matriz e outra em solvente.

Nota-se que em ambas as curvas, a calibração com uso de padronização interna foi eficiente, apresentando boa linearidade, sendo ainda, que não foi observado um efeito matriz expressivo comparando as duas curvas. Foi observado, em todos os casos, um aumento nas áreas das curvas obtidas na matriz (símbolos em azul), quando comparadas às obtidas em solvente (símbolos vermelhos), como resultado da presença de outras substâncias nas amostras, adicionalmente aos compostos de interesse que acabam por competir durante o processo de ionização.

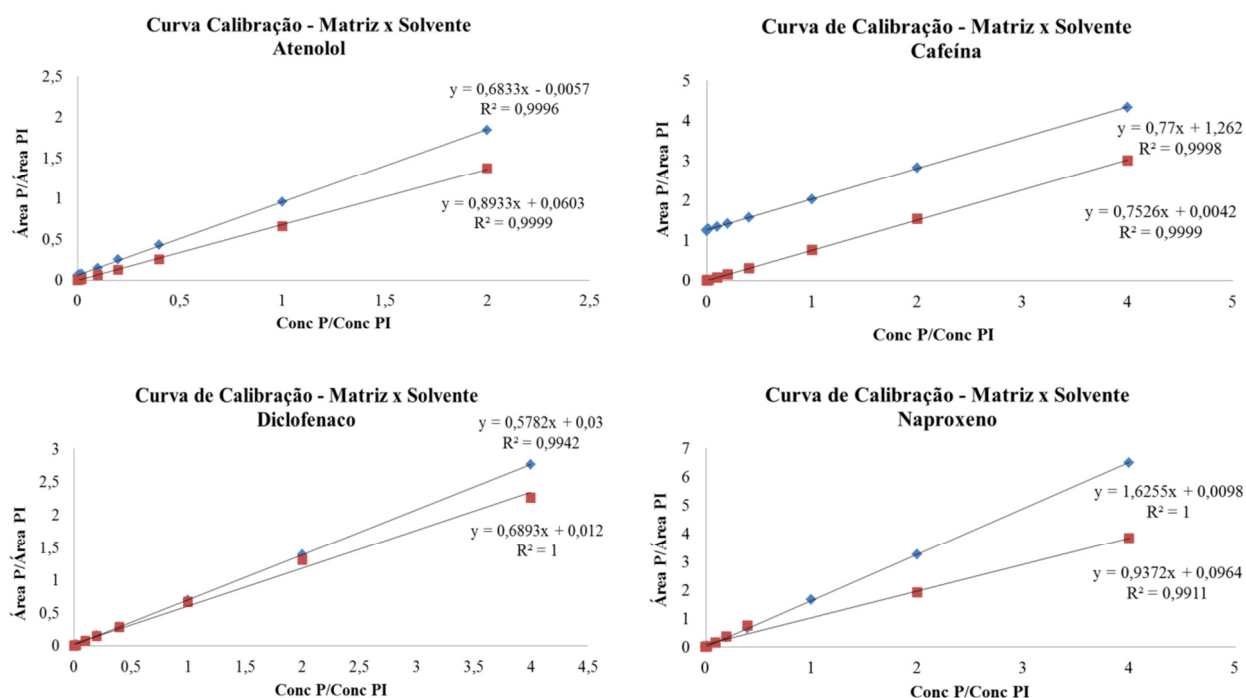


FIGURA 4.3 – Curvas de calibração preparadas em solvente (símbolos em vermelho) e em extratos fortificados após extração em fase sólida utilizando águas da nascente do Ribeirão Pirai (símbolos em azul) para os compostos atenolol, cafeína, diclofenaco e naproxeno.

As curvas de calibração foram preparadas com um intervalo de concentração de 0,05 a 100 µg/L de cada analito e uma concentração fixa do padrão interno de 50 µg/L. Considerou-se uma linearidade aceitável com um coeficiente de determinação  $r^2 > 0,99$  com no mínimo setes pontos de calibração. Para as demais coletas, as concentrações dos compostos foram determinadas por meio de curvas preparadas em solvente utilizando uma mistura de metanol:água (75:25, v/v).

#### **4.1.1.5 - Limites de Detecção e Quantificação**

Os limites de detecção e quantificação do método foram estimados através da relação sinal/ruído de amostras fortificadas coletadas na nascente do Ribeirão Pirai e submetidas à EFS. Observando os resultados apresentados na Tabela 4.3 foi possível demonstrar que os limites de detecção estimados apresentaram boa concordância com diferentes métodos publicados na literatura (GROS et al., 2006; MADUREIRA et al., 2009), com resultados que variaram entre 0,89 e 3,38 ng/L.



TABELA 4.3 – Limites de detecção (LDM) e quantificação (LQM) do método para as amostras de água superficial (ng/L).

| <b>Composto</b>               | <b>LDM<br/>(ng/L)</b> | <b>LQM<br/>(ng/L)</b> |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Atenolol                      | 3,38                  | 11,28                 |
| Cafeína                       | 1,72                  | 5,75                  |
| Carbamazepina                 | 1,12                  | 3,75                  |
| Diclofenaco                   | 1,33                  | 4,42                  |
| Ibuprofeno                    | 0,89                  | 2,96                  |
| Naproxeno                     | 2,28                  | 7,60                  |
| Propranolol                   | 1,56                  | 5,19                  |
| Triclosan                     | 1,32                  | 4,39                  |
| Estrona                       | 1,31                  | 4,37                  |
| 17- $\beta$ -estradiol        | 1,81                  | 6,05                  |
| 17- $\alpha$ -etinilestradiol | 2,14                  | 7,12                  |

#### 4.1.2 - Sedimento e MPS

##### 4.1.2.1 - Testes de Recuperação

Inicialmente, a metodologia para extração das amostras sólidas (sedimento e MPS) foi desenvolvida para as amostras de sedimento e posteriormente, adaptada para o MPS. Utilizou-se uma amostra que consistia na mistura dos sedimentos coletados nos seis diferentes pontos amostrais, representando assim, a composição mais complexa em termos de interferentes na matriz, para as amostras coletadas neste trabalho. Diferentes variáveis como tipo e quantidade de solventes, tempo de extração e pH foram testadas a fim de se obter bons índices de recuperação, e posteriormente, os demais parâmetros de desempenho do método foram avaliados.

Uma massa de 2,0 g de sedimento fortificada com 100 ng/g de cada composto foi utilizada em todos os experimentos testados e o tempo de ultrassom foi inicialmente fixado em 30 min. Os solventes testados incluíram metanol, acetona, água e acetato de etila. Os resultados de extração são apresentados na Figura 4.4.

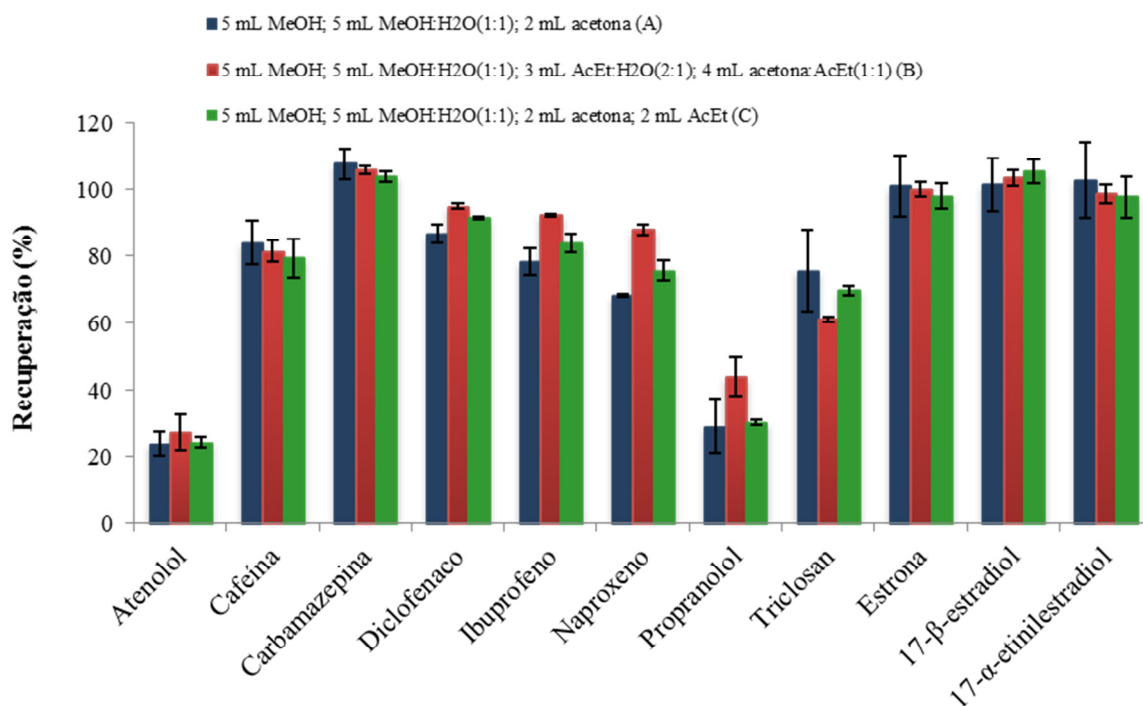


FIGURA 4.4 – Efeito do tipo e quantidade de solvente na recuperação dos compostos extraídos dos sedimentos utilizando UAE.

As recuperações obtidas em todos os métodos testados foram superiores a 60%, com exceção do atenolol e do propranolol. A adição de acetato de etila não promoveu um aumento na recuperação nas metodologias (B) e (C) para a maioria dos compostos, quando comparado ao uso de acetona e metanol na metodologia (A). Ibuprofeno, naproxeno e propranolol foram mais bem extraídos nas metodologias (B) e (C). Baseado nestes resultados, a metodologia (A) foi escolhida para avaliação das etapas posteriores, levando em consideração ainda, o

número de etapas na extração, o consumo de solvente e o tempo total de extração requerido, considerando todas as etapas.

As recuperações obtidas neste trabalho utilizando banho ultrassônico estão em boa concordância com outros estudos utilizando diferentes técnicas de extração, como extração por líquido pressurizado (PLE) e extração assistida por micro-ondas (MAE). Usando PLE, DING et al. (2011) extraíram a carbamazepina e a cafeína em biossólidos com uma mistura de acetonitrila e água (7:3, v/v) a 100 °C sob 100 bar, obtendo recuperações de 79,8 % e 88,1 %, respectivamente. VAZQUEZ-ROIG et al. (2010) também utilizaram PLE para determinação de 17 fármacos em solos e sedimentos utilizando água como solvente de extração a 90 °C. Esses autores obtiveram recuperações entre 40 e 100 %, para compostos similares aos analisados no presente estudo, como carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno e propranolol.

Outro parâmetro que tem demonstrado grande importância na extração de contaminantes emergentes em amostras sólidas é o pH. Nesse sentido, devido ao amplo intervalo nos valores  $pK_a$  dos compostos analisados (4,15 a 10,4), o método de extração foi avaliado em pH 2, 4, 9 e 12 na etapa de UAE, no intuito de avaliar a importância do pH em cada etapa (UAE e EFS) separadamente.

Inicialmente, os testes foram realizados fixando o pH 2 na etapa de UAE e seguida por EFS sem ajuste de pH e com pH ajustado para 9, representadas pela notação M1\_pH2 e M2\_pH2, respectivamente. Esse teste foi realizado no intuito de verificar a influência do pH da etapa de EFS. Como mostrado na Tabela 4.4, o uso da mistura de extração de metanol e água contendo ácido fórmico na última etapa no ultrassom, foi capaz de extrair todos os compostos a partir de sedimentos fortificados, representando um aumento significativo nos valores de recuperação dos compostos, quando comparado ao procedimento realizado em meio básico, utilizando hidróxido de sódio.

Na etapa de UAE, os compostos ácidos como diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno foram mais bem extraídos em meio básico (M4\_pH9 e M5\_pH12), devido ao fato de neste valor de pH estes compostos estão desprotonados, aumentando a sua solubilidade em solventes aquosos. Além disso, em meio ácido (M1\_pH2, M2\_pH2 e M3\_pH3), os compostos com características básicas como atenolol, propranolol, estrona, 17- $\beta$ -estradiol e 17- $\alpha$ -etinilestradiol, mostraram uma ligeira melhora nos valores de recuperação, quando comparados com as metodologias utilizando condições básicas.

TABELA 4.4 – Valores médios de recuperação para os compostos em amostras de sedimento em diferentes valores de pH nas etapas de ultrassom (UAE) e extração em fase sólida (EFS) (n = 3).

| Composto                      | M1_pH2 |      | M2_pH2 |      | M3_pH4 |      | M4_pH9 |      | M5_pH12 |      |
|-------------------------------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|---------|------|
|                               | UAE    | EFS  | UAE    | EFS  | UAE    | EFS  | UAE    | EFS  | UAE     | EFS  |
| Atenolol                      | 97,0   | 8,57 | 68,4   | 95,1 | 61,5   | 97,1 | 52,3   | 81,1 | 64,9    | 106  |
| Cafeína                       | 90,5   | 89,3 | 79,4   | 96,4 | 91,8   | 93,8 | 116    | 62,2 | 51,5    | 125  |
| Carbamazepina                 | 105    | 90,2 | 95,3   | 95,9 | 97,7   | 99,1 | 117    | 75,5 | 77,2    | 116  |
| Diclofenaco                   | 88,0   | 89,2 | 87,5   | 95,9 | 92,6   | 97,0 | 100    | 85,6 | 91,9    | 101  |
| Ibuprofeno                    | 89,4   | 88,1 | 86,3   | 97,7 | 87,6   | 79,5 | 97,0   | 57,8 | 88,6    | 62,8 |
| Naproxeno                     | 85,7   | 87,4 | 82,8   | 93,9 | 87,2   | 67,2 | 96,1   | 43,4 | 86,1    | 54,1 |
| Propranolol                   | 64,6   | 87,3 | 80,4   | 68,6 | 65,5   | 81,3 | 38,3   | 90,4 | 87,0    | 67,0 |
| Triclosan                     | 103    | 78,8 | 111    | 80,5 | 105    | 99,6 | 125    | 68,1 | 70,2    | 122  |
| Estrona                       | 109    | 82,5 | 100    | 89,7 | 87,8   | 103  | 127    | 62,2 | 42,6    | 144  |
| 17- $\beta$ -estradiol        | 84,6   | 95,5 | 101    | 96,0 | 98,3   | 94,2 | 123    | 68,8 | 47,2    | 122  |
| 17- $\alpha$ -etinilestradiol | 110    | 76,8 | 104    | 89,3 | 88,8   | 104  | 172    | 47,9 | 43,2    | 156  |

Para a maioria dos compostos foram verificadas melhores recuperações em meio ácido (M2\_pH2 e M3\_pH3) em relação ao meio básico (M4\_pH9 e M5\_pH12), considerando ambas as etapas (UAE e EFS). É interessante observar que embora o atenolol e o propranolol pertençam a mesma classe de fármacos e com valores de  $pK_a$  bastante próximos, seus comportamentos foram

bastante distintos para os valores de pH testados, apresentando valores de recuperação na EFS entre 8,57 - 105 % e 67,0 - 90,4 %, respectivamente. A cafeína, a carbamazepina, o triclosan, a estrona, o 17- $\beta$ -estradiol e o 17- $\alpha$ -etinilestradiol apresentaram recuperações superiores a 120 % (UAE e EFS) em condições básicas (M4\_pH9 e M5\_pH12) indicando um efeito adverso dos componentes da matriz.

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados de recuperação total ( $Rec_T$ ), desvio padrão relativo (DPR) e efeito matriz (EM) para as amostras de sedimentos fortificadas com 50 ng/g de cada composto, em triplicata. Com relação a  $Rec_T$ , é possível observar que as baixas recuperações são resultado da recuperação ineficiente obtida na etapa de EFS. O ajuste do pH para 9 na EFS promoveu uma melhora na  $Rec_{EFS}$  para o propranolol, e principalmente do atenolol, sem perdas significativas para os demais compostos.

TABELA 4.5 – Recuperação Total (Rec<sub>T</sub>), DPR e Efeito Matriz (EM) para os diferentes valores de pH testados, todos expresso em (%).

| Composto | pH 2 <sup>a</sup> |      |       | pH 2 <sup>b</sup> |      |       | pH 4 <sup>b</sup> |      |       | pH 9 <sup>b</sup> |      |       | pH 12 <sup>b</sup> |      |       |
|----------|-------------------|------|-------|-------------------|------|-------|-------------------|------|-------|-------------------|------|-------|--------------------|------|-------|
|          | Rec <sub>T</sub>  | DPR  | EM    | Rec <sub>T</sub>  | DPR  | EM    | Rec <sub>T</sub>  | DPR  | EM    | Rec <sub>T</sub>  | DPR  | EM    | Rec <sub>T</sub>   | DPR  | EM    |
| ATL      | 5,61              | 0,62 | 171   | 63,5              | 6,75 | 169   | 58,6              | 3,30 | 166   | 33,4              | 2,34 | 155   | 70,8               | 0,54 | 126   |
| CFN      | 79,8              | 3,19 | -7,40 | 75,8              | 5,55 | -2,51 | 85,6              | 3,80 | 6,22  | 78,6              | 2,64 | 3,30  | 77,4               | 2,94 | -27,1 |
| CBZ      | 95,6              | 2,71 | -19,8 | 91,2              | 5,48 | -19,1 | 96,8              | 1,25 | -20,0 | 92,7              | 2,65 | -25,2 | 93,4               | 1,07 | -38,9 |
| DCF      | 77,2              | 3,73 | -19,9 | 83,4              | 7,59 | -15,8 | 89,6              | 3,12 | -21,2 | 86,0              | 3,77 | -29,0 | 92,9               | 1,35 | -40,0 |
| IBP      | 77,5              | 2,92 | -17,0 | 84,0              | 7,45 | -14,4 | 67,1              | 5,99 | -16,2 | 54,8              | 8,15 | -30,3 | 51,4               | 4,47 | -35,5 |
| NPX      | 73,0              | 3,94 | -12,7 | 76,7              | 9,43 | -19,5 | 54,3              | 9,71 | -18,6 | 39,5              | 10,3 | -29,3 | 40,1               | 2,88 | -39,3 |
| PPL      | 51,9              | 5,73 | -17,4 | 49,0              | 18,8 | -38,8 | 46,8              | 8,68 | -53,6 | 28,6              | 7,16 | -49,1 | 53,0               | 2,44 | -44,3 |
| TCS      | 81,3              | 12,2 | -29,3 | 91,0              | 22,1 | -24,7 | 105               | 3,60 | -32,9 | 93,1              | 2,08 | -37,7 | 92,6               | 2,68 | -51,7 |
| E1       | 91,2              | 12,7 | -83,0 | 90,1              | 7,42 | -81,5 | 91,1              | 13,3 | -86,2 | 89,4              | 1,25 | -93,4 | 87,1               | 3,11 | -95,4 |
| E2       | 80,0              | 3,18 | -85,7 | 97,5              | 15,9 | -85,0 | 92,5              | 4,90 | -86,8 | 91,9              | 14,0 | -93,2 | 68,9               | 4,10 | -94,2 |
| EE2      | 86,9              | 11,1 | -82,9 | 93,1              | 5,44 | -83,4 | 93,0              | 12,9 | -87,6 | 120               | 37,4 | -94,4 | 99,6               | 16,4 | -96,4 |

<sup>a</sup> – Sem ajuste de pH na etapa de EFS.<sup>b</sup> – Com ajuste de pH para 9 na etapa de EFS.

O aumento nos valores de pH de 2 para 12 foi acompanhado por um aumento do efeito matriz. Essa tendência foi observada para a maioria dos compostos, resultando em consequências diretas nos valores de  $Rec_T$ . Considerando todos os aspectos na extração simultânea e sequencial dos onze compostos, o método escolhido para extração dos analitos consistiu na utilização de 5 mL MeOH; 5 mL MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1, v/v); 2 mL acetona e 3 mL MeOH:H<sub>2</sub>O (1:2, v/v; pH 2) seguida por EFS (*clean-up*) com o ajuste de pH para 9, sendo este, o método utilizado para quantificação dos compostos nos sedimentos.

Após escolha do melhor método, este foi testada para extração dos analitos no MPS, onde os resultados das recuperações em cada etapa são apresentados na Figura 4.5. Como pode ser observado, as recuperações de todos os compostos se mantiveram acima de 60 %, denotando a aplicabilidade do método para esse tipo de amostras.

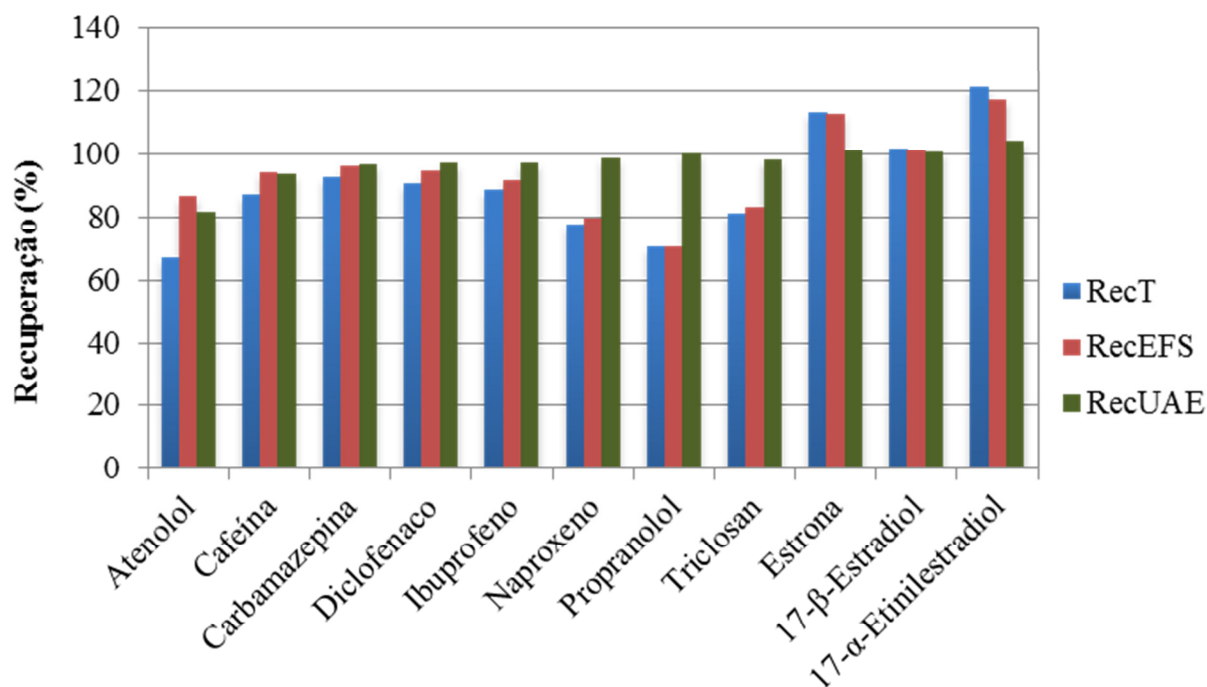


FIGURA 4.5 – Valores médios de recuperação obtidos na etapa de extração (UAE + EFS) para as amostras de MPS.

#### 4.1.2.2 - Níveis de Fortificação

De maneira similar às amostras de água, a metodologia desenvolvida para extração dos sedimentos foi avaliada em três diferentes níveis de concentração 5, 50 e 100 ng/g. Os resultados são apresentados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 – Valores médios de recuperação para os diferentes níveis de fortificação avaliados para a matriz sedimento (DPR %).

| Composto                      | Níveis de Fortificação |            |            |
|-------------------------------|------------------------|------------|------------|
|                               | 5 ng/g                 | 50 ng/g    | 100 ng/g   |
| Atenolol                      | 74,8 (3,1)             | 65,7 (2,7) | 68,8 (1,4) |
| Cafeína                       | 81,8 (2,7)             | 71,7 (3,1) | 73,9 (1,4) |
| Carbamazepina                 | 101 (5,3)              | 94,4 (1,3) | 98,5 (1,4) |
| Diclofenaco                   | 103 (4,5)              | 87,1 (1,9) | 87,5 (2,1) |
| Ibuprofeno                    | 88,9 (8,9)             | 84,7 (2,3) | 88,1 (1,2) |
| Naproxeno                     | 93,6 (6,4)             | 78,9 (7,6) | 78,0 (4,0) |
| Propranolol                   | 64,8 (25)              | 54,0 (12)  | 57,7 (11)  |
| Triclosan                     | 92,3 (23)              | 90,7 (17)  | 84,7 (16)  |
| Estrona                       | 93,7 (12)              | 91,3 (2,0) | 101 (3,1)  |
| 17- $\beta$ -estradiol        | 120 (9,1)              | 88,2 (4,1) | 107 (5,6)  |
| 17- $\alpha$ -etinilestradiol | 83,1 (19)              | 90,2 (3,6) | 105 (6,4)  |

Para todos os níveis de concentração avaliados, o DPR apresentou valores abaixo de 20 %, com exceção do propranolol e do triclosan, para a concentração de 5 ng/g. Os bons valores de recuperação obtidos para os três níveis de concentração analisados denotam a habilidade do método em determinar um amplo intervalo de concentrações. A precisão do método com respeito a repetibilidade foi avaliada a 50 ng/g (n = 9) e os valores de DPR foram abaixo de 16 % para todos os compostos.



#### **4.1.2.3 - Curvas de Calibração (Linearidade)**

De maneira similar às amostras de água, as curvas de calibração para quantificação das amostras de sedimento e MPS foram preparadas em solvente utilizando o método de padronização interna. As curvas foram preparadas com um intervalo de concentração de 0,1 a 400 µg/L, com uma concentração fixa de cada padrão interno de 100 µg/L. Estas concentrações equivalem a uma curva de 0,05 a 200 ng/g, com concentração de cada padrão interno de 50 ng/g. Para todas as curvas foi considerada linearidade superior a  $r^2 > 0,99$  com um mínimo de seis pontos de calibração.

Para as amostras do MPS foi utilizada uma curva similar, em que as concentrações volumétricas dos compostos foram determinadas na EFS e os valores obtidos foram corrigidos pela massa equivalente a cada amostra do MPS, sendo os valores então expressos em fração mássica.

#### **4.1.2.4 - Limites de Detecção e Quantificação**

Como mencionado anteriormente, os limites de detecção e quantificação do método foram calculados a partir da relação sinal/ruído dos extratos obtidos a partir da EFS, porém foram ainda consideradas as recuperações individuais de cada composto. Os resultados são apresentados na Tabela 4.7.

Os limites de quantificação variaram entre 0,016 e 0,071 ng/g, mostrando boa concordância em relação aos métodos publicados na literatura (PÉREZ-CARRERA et al., 2010; HU e ZHOU, 2011), reiterando que a influência dos componentes da matriz e as recuperações individuais dos compostos foram consideradas neste cálculo.

TABELA 4.7 – Limites de detecção (LDM) e quantificação do método (LQM) para as amostras de sedimento (ng/g).

| <b>Composto</b>               | <b>LDM</b> | <b>LQM</b> |
|-------------------------------|------------|------------|
| Atenolol                      | 0,015      | 0,038      |
| Cafeína                       | 0,019      | 0,048      |
| Carbamazepina                 | 0,006      | 0,016      |
| Diclofenaco                   | 0,034      | 0,068      |
| Ibuprofeno                    | 0,035      | 0,070      |
| Naproxeno                     | 0,023      | 0,047      |
| Propranolol                   | 0,023      | 0,045      |
| Triclosan                     | 0,013      | 0,051      |
| Estrona                       | 0,017      | 0,066      |
| 17- $\beta$ -estradiol        | 0,035      | 0,071      |
| 17- $\alpha$ -etinilestradiol | 0,067      | 0,336      |

## 4.2 - Ocorrência dos Contaminantes nas Amostras de Água Superficial

A ocorrência dos contaminantes selecionados foi avaliada durante o período de abril/2011 a abril/13 através de amostragens bimestrais, que totalizaram 13 coletas, 234 amostras (considerando as triplicatas) e dois ciclos hidrológicos completos (2011-2012 e 2012-2013).

### 4.2.1 – Ribeirão Pirai

No Ribeirão Pirai apenas sete dos onze compostos analisados foram detectados em ao menos uma das amostras. Na Tabela 4.8 são apresentadas as frequências de detecção e concentrações mínimas, máximas e médias detectadas para cada composto nas 26 amostras do Ribeirão Pirai. Os dados completos são apresentados na Tabela A1 do Apêndice A.

TABELA 4.8 – Frequência de detecção (%) e concentrações mínimas, máximas e médias (ng/L) dos compostos analisados nas amostras de água superficial do Ribeirão Pirai.

| <b>Composto</b>               | <b>Frequência</b> | <b>Mínima</b> | <b>Máxima</b> | <b>Média</b> |
|-------------------------------|-------------------|---------------|---------------|--------------|
| Atenolol                      | 19,2              | 11,1          | 31,7          | 16,3         |
| Cafeína                       | 88,5              | 11,0          | 662           | 129          |
| Carbamazepina                 | 50,0              | 4,68          | 16,0          | 8,83         |
| Diclofenaco                   | 30,8              | 4,88          | 29,7          | 13,6         |
| Ibuprofeno                    | 11,5              | 6,48          | 8,55          | 7,26         |
| Naproxeno                     | 3,80              | 5,67          | 5,67          | 5,67         |
| Propranolol                   | 2,80              | 7,47          | 7,47          | 7,47         |
| Triclosan                     | 11,5              | 5,41          | 59,8          | 26,2         |
| Estrona                       | 0                 |               |               |              |
| 17- $\beta$ -estradiol        | 0                 |               |               |              |
| 17- $\alpha$ -etinilestradiol | 0                 |               |               |              |

As concentrações não ultrapassaram 60,0 ng/L, exceto para a cafeína que atingiu a concentração de 662 ng/L. A cafeína foi ainda, o composto com a maior frequência de detecção (88,5%) e a maior concentração média (129 ng/L) dentre os demais, sendo detectada nas amostras da nascente (PN) e da foz (PF). Nas amostras da nascente, a concentração média de cafeína foi de 67,4 ng/L e a máxima de 222 ng/L. Ao passo que, nas amostras da foz, a concentração média foi de 222 ng/L, com valor máximo de 662 ng/L.

Naproxeno e propranolol foram detectados ocasionalmente em apenas uma das campanhas amostrais no ponto da foz (PF), com concentrações de 5,67 ng/L e 7,47 ng/L, respectivamente. Outros compostos como o atenolol, o ibuprofeno e o triclosan também não foram detectados nas amostras da nascente do Ribeirão Pirai, apresentando, porém uma maior frequência de detecção nas amostras da foz (19,2 %, 11,5 % e 11,5 %, respectivamente), quando comparados ao naproxeno e propranolol (3,80 % cada), por exemplo. O atenolol foi detectado

com concentração média de 16,3 ng/L e máxima de 31,7 ng/L. O ibuprofeno apresentou concentração média de 7,26 ng/L e máxima de 8,55 ng/L. Já o triclosan foi detectado com concentração média de 26,2 ng/L e máxima de 59,8 ng/L.

O diclofenaco apresentou uma frequência de detecção de 30,8% nas amostras do Ribeirão Piraí. Nas amostras da nascente, foi detectado em apenas uma das campanhas amostrais com concentração de 29,7 ng/L, já nas amostras da foz, a sua concentração média foi de 9,90 ng/L e a máxima de 17,6 ng/L. A carbamazepina detectada em 50% das amostras, apresentou uma concentração média de 5,15 ng/L nas amostras da nascente e 10,3 ng/L na foz. Os hormônios estrona, 17- $\beta$ -estradiol e 17- $\alpha$ -etinilestradiol, foram os únicos composto não detectados em ao menos uma das amostras do Ribeirão Piraí.

Embora o padrão de consumo dos medicamentos utilizados seja bastante diversificado considerando-se os diferentes países, é possível observar padrões de concentrações semelhantes em outros trabalhos publicados na literatura. Os valores de concentração determinados nas amostras do Ribeirão Piraí, para a maioria dos compostos, são equiparáveis ou menores que aqueles detectados em amostras de água de rio em países como Espanha (PEDROUZO et al., 2007) e China (YU et al., 2011). Essas concentrações foram comparáveis também aos valores detectados em águas subterrâneas em diferentes regiões da Espanha (HUERTA-FONTELA et al., 2011; TEIJON et al., 2010) e ainda em águas de abastecimento público nos Estados Unidos (BENOTTI et al., 2009).

As concentrações de cafeína e carbamazepina detectadas na foz do Ribeirão Piraí foram comparáveis aos valores detectados em amostras de águas do Rio Ebro (Espanha) relatados por PEDROUZO et al. (2007), cujos intervalos de concentração foram de 106 – 305 ng/L e 9 – 37 ng/L, respectivamente. Em amostras de água no Rio Delta (China), YU et al. (2011) relataram concentrações

médias do triclosan de 55,1 ng/L comparáveis às concentrações máximas obtidas em nosso estudo (59,8 ng/L), para as amostras da foz do Ribeirão Pirai (PF).

A concentração média da carbamazepina detectada neste trabalho (8,83 ng/L) foi bastante similar ao valor médio detectado por HUERTA-FONTELA et al. (2011) em amostras de água subterrânea (9 ng/L), na Espanha. Já as concentrações médias de atenolol e novamente da carbamazepina, foram também inferiores aos valores reportados por TEIJON et al. (2010) que obtiveram valores de concentrações variando entre 39,8 ng/L e 60,8 ng/L para esses dois compostos, respectivamente, em águas subterrâneas em Barcelona (Espanha). O atenolol, a carbamazepina, o naproxeno e o triclosan também foram relatados por BENOTTI et al. (2009), em águas de abastecimento em Nevada (U.S.) com concentrações máximas de 36 ng/L, 51 ng/L, 32 ng/L e 6,4 ng/L, respectivamente.

Avaliando a discrepância entre os valores de concentração detectados para a cafeína em relação aos demais compostos, relacionados às concentrações e frequências de detecção, é possível sugerir que a ocorrência desse composto pode estar mais fortemente associada ao seu consumo na forma de alimentos como chás, cafés e refrigerantes, por exemplo, que ao seu uso associado às formulações de outros medicamentos, já que todos os demais compostos analisados possuem a mesma fonte de aporte ao meio, sendo majoritariamente oriundo dos esgotos tratados ou não. As baixas concentrações e frequências de detecção nas amostras do Ribeirão Pirai inviabilizaram uma análise mais detalhada com relação à distribuição espaço-temporal destes contaminantes, uma vez que alguns dos compostos foram detectados esporadicamente.

#### 4.2.2 – Rio Jundiáí

Na Tabela 4.9 são apresentadas as frequências de detecção e as concentrações mínimas, máximas, médias e medianas detectadas para cada composto nas 52 amostras analisadas do Rio Jundiáí. Os dados completos são apresentados na Tabela A2 do Apêndice A.

TABELA 4.9 – Frequência de detecção (%) e concentrações mínimas, máximas, médias e medianas (ng/L) dos compostos analisados nas amostras de água superficial do Rio Jundiáí.

| <b>Composto</b>               | <b>Frequência</b> | <b>Mínima</b> | <b>Máxima</b> | <b>Média</b> | <b>Mediana</b> |
|-------------------------------|-------------------|---------------|---------------|--------------|----------------|
| Atenolol                      | 100               | 15,2          | 665           | 244          | 217            |
| Cafeína                       | 100               | 993           | 24960         | 7474         | 5980           |
| Carbamazepina                 | 100               | 5,76          | 659           | 123          | 109            |
| Diclofenaco                   | 98,1              | 26,5          | 364           | 130          | 111            |
| Ibuprofeno                    | 100               | 3,33          | 373           | 120          | 88,6           |
| Naproxeno                     | 92,3              | 6,83          | 145           | 45,8         | 36,0           |
| Propranolol                   | 88,5              | 5,46          | 52,7          | 22,5         | 22,8           |
| Triclosan                     | 92,3              | 4,54          | 323           | 43,3         | 26,3           |
| Estrona                       | 46,2              | 5,10          | 56,9          | 12,4         | 6,66           |
| 17- $\beta$ -estradiol        | 0                 |               |               |              |                |
| 17- $\alpha$ -etinilestradiol | 0                 |               |               |              |                |

Com exceção dos hormônios 17- $\beta$ -estradiol e 17- $\alpha$ -etinilestradiol, todos os demais compostos foram detectados durante o período amostral com no mínimo 46,2% de frequência, sugerindo uma ocorrência generalizada nas águas do Rio Jundiáí. Este comportamento pode ser atribuído ao padrão de consumo e descargas contínuas destes compostos, bem como a sua baixa tendência de remoção nas estações de tratamento de esgotos, evidenciadas por diversos autores

(CASTIGLIONI et al., 2006; AL-ODAINI et al., 2011; VERLICCHI et al., 2012 e SUÁREZ et al., 2012).

A cafeína foi o composto com as maiores concentrações detectadas, cujos valores variaram entre 993 ng/L e 24960 ng/L, considerando-se todas as amostras deste rio. Esses valores foram similares aos relatados por VALCÁRCEL et al. (2011) em rios de diferentes regiões de Madri (Espanha), cujas concentrações chegaram a valores de 13167 ng/L e também com os valores detectados por MONTAGNER e JARDIM (2011) em amostras do Rio Atibaia (Brasil), que obtiveram concentrações médias de até 25775 ng/L de cafeína. Esses resultados também são comparáveis aos valores detectados em efluentes de ETE em diferentes regiões da Espanha por BUENO et al. (2007) (262 – 24658 ng/L) e PEDROUZO et al. (2011) (4655 – 9945 ng/L).

O segundo composto com as maiores concentrações detectadas foi o atenolol (15,2 ng/L a 665 ng/L), seguido da carbamazepina (5,76 ng/L a 659 ng/L), do ibuprofeno (3,33 ng/L a 373 ng/L), do diclofenaco (26,5 ng/L a 364 ng/L) e do triclosan (4,54 ng/L a 323 ng/L). As concentrações do atenolol e do ibuprofeno foram similares aos níveis detectados nas águas do Rio Mankyun, Coreia do Sul (KIM et al., 2009), 100 – 690 ng/L e 15 – 414 ng/L, respectivamente. O ibuprofeno também foi relatado com concentrações de 200 ng/L em amostras do efluente final de uma ETE no Reino Unido (UK) (REIF et al., 2011) e a carbamazepina foi relatada em águas do Rio Douro (Portugal) com concentração de 178 ng/L (MADUREIRA et al., 2009).

RODIL et al. (2012) também obtiveram concentrações similares de atenolol (511 ng/L), do ibuprofeno (264 ng/L) e do diclofenaco (230 ng/L) em amostras do efluente final coletado em uma ETE na Galicia (Espanha). HUERTA-FONTELA et al. (2011) também detectaram valores similares de atenolol com uma concentração média de 470 ng/L, no Rio Llobregat (NE-Espanha). O diclofenaco

também foi relatado em amostras de água do Rio Amazonas (Brasil) com concentrações variando de 63 – 528 ng/L (THOMAS et al., 2014).

O naproxeno, o propranolol, o triclosan e a estrona apresentaram concentrações médias inferiores a 60 ng/L para todos os pontos amostrais, durante o período monitorado. A concentração média detectada para o bactericida triclosan (43,3 ng/L) é comparável aos valores relatados por STASINAKIS et al. (2012) no Rio Aisonas, Grécia (concentração média de 22 – 32 ng/L) e também por SHALA e FOSTER (2010) em Washington, DC (USA), que detectaram valores máximos de 101 ng/L. Além disso, propranolol também tem sido relatado com baixas concentrações em estudos realizados no Brasil (THOMAS et al., 2014), Portugal (MADUREIRA et al., 2009) e Coreia do Sul (KIM et al., 2009), com valores médios inferiores a 50 ng/L.

A estrona foi o único dos três hormônios detectados nas amostras do Rio Jundiá apresentando uma frequência de 46,2 % e com concentrações variando entre 5,10 ng/L e 56,9 ng/L. Essas concentrações são comparáveis àquelas detectadas por MONTAGNER e JARDIM. (2011) no Rio Atibaia (< 16 ng/L), em Campinas, região bastante próxima da bacia em estudo, porém bastante inferiores às concentrações detectadas em outras regiões do Brasil, onde foram verificadas concentrações entre 120 ng/L e 1040 ng/L (MACHADO et al., 2014). Esses valores também são comparáveis aos detectadas por YU et al. (2011) no Rio Pearl (China), onde a esse composto apresentou concentração média de 5,60 ng/L e máxima de 21,3 ng/L.

Considerando os valores de média e mediana apresentados na Tabela 4.9 é possível observar que os compostos que apresentaram as menores variações nas concentrações determinadas foram o propranolol, seguido do atenolol e da carbamazepina. Esse comportamento pode estar relacionado ao padrão de consumo, associada à baixa capacidade de remoção desses compostos no meio. Já a cafeína e



a estrona, foram os compostos que apresentaram as maiores variações nas concentrações durante o período de monitoramento considerado.

Os padrões das concentrações observados indicam que os dois corpos hídricos estudados estão expostos a diferentes níveis de impacto ambiental. Na Figura 4.6 é possível identificar o perfil de evolução nas concentrações médias dos compostos ao longo destes dois corpos hídricos. Embora seja usado como um recurso estratégico para abastecimento de águas de algumas cidades desta bacia, o Ribeirão Pirai recebe descargas de esgotos tratados e águas de escoamento superficial da zona rural. Para as amostras do Ribeirão Pirai, a maioria dos compostos foi detectada apenas na região da sua foz, diferentemente das amostras o Rio Jundiá, que é extremamente afetado pelas descargas de esgotos ao longo do seu curso.

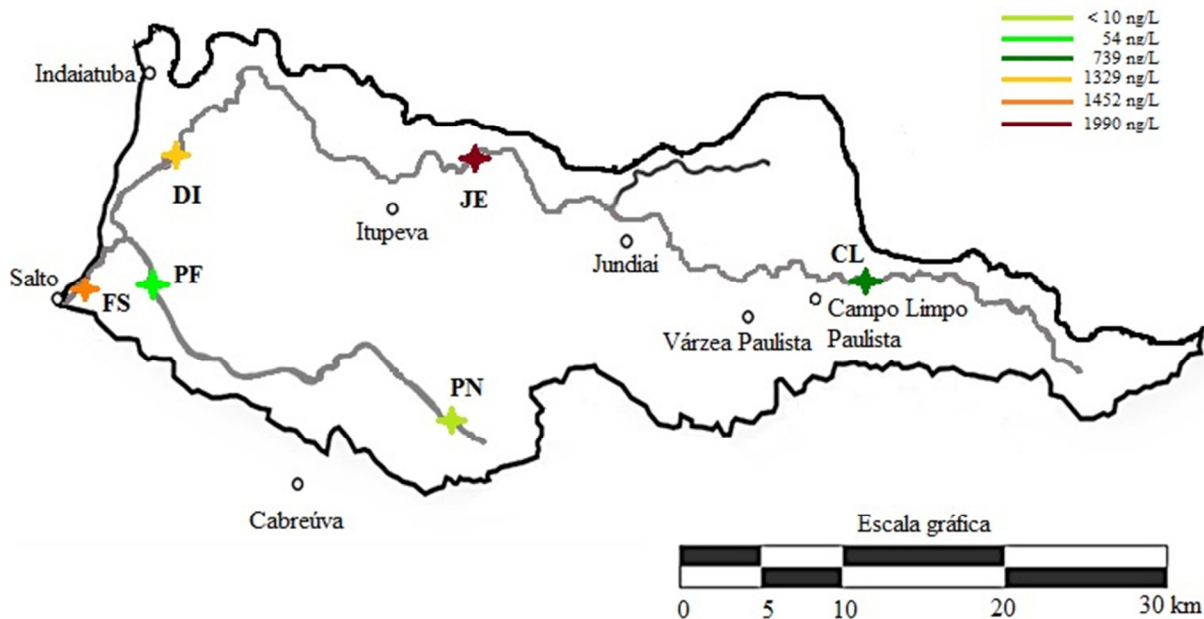


FIGURA 4.6 – Perfil espacial das concentrações médias dos fármacos e do triclosan ao longo do Ribeirão Pirai e do Rio Jundiá no período de Abril/11 a Abril/13 (valores expressos em ng/L).

### **4.3 - Ocorrência dos Contaminantes nas Amostras de MPS**

Para as amostras de água do Rio Jundiáí coletadas nos meses de Out/11, Fev/12, Jul/12, Out/12 e Fev/13 o material particulado suspenso (MPS) obtido da etapa de filtração, foi tratado e analisado. Estas amostras foram escolhidas por coincidirem com os períodos em que as amostras de sedimento foram coletadas, buscando assim, uma melhor discussão com relação à partição e distribuição espaço-temporal dos contaminantes. Para as amostras do Ribeirão Pirai o MPS não foi analisado, em função da não detecção da maioria dos compostos ou quando detectados, suas concentrações foram muito inferiores quando comparadas às amostras do Rio Jundiáí.

Na Tabela 4.10 são apresentadas as concentrações médias detectadas nas amostras de MPS e suas respectivas frequências de detecção durante o período monitorado. Os dados completos podem ser consultados na Tabela B1 do Apêndice B.

TABELA 4.10 – Sumário das concentrações dos compostos detectados no material particulado suspenso nas amostras do Rio Jundiá para as coletas de Out/11, Fev/12, Jul/12, Out/12 e Fev/12 (valores expressos em ng/g, massa seca).

| Compostos | Campo Limpo - Jundiá |                  |                | Jusante da ETE - Jundiá |                  |                | Indaiatuba - Jundiá |                  |                | Foz - Jundiá   |                  |                |
|-----------|----------------------|------------------|----------------|-------------------------|------------------|----------------|---------------------|------------------|----------------|----------------|------------------|----------------|
|           | F <sup>a</sup>       | Var <sup>b</sup> | M <sup>c</sup> | F <sup>a</sup>          | Var <sup>b</sup> | M <sup>c</sup> | F <sup>a</sup>      | Var <sup>b</sup> | M <sup>c</sup> | F <sup>a</sup> | Var <sup>b</sup> | M <sup>c</sup> |
| ATL       | 100                  | 72,5 – 749       | 367            | 100                     | 68,1 – 696       | 352            | 100                 | 110 - 354        | 176            | 100            | 177 – 641        | 460            |
| CFN       | 100                  | 194 – 2582       | 1267           | 100                     | 126 – 1634       | 940            | 100                 | 108 - 377        | 216            | 100            | 416 – 3.301      | 1.454          |
| CBZ       | 50                   | 2,26 – 20,1      | 11,2           | 75                      | 8,53 – 74,1      | 32,7           | 50                  | 14,8 – 32,5      | 23,7           | 75             | 4,16 - 100       | 48,7           |
| DCF       | 25                   | 196,5            | 196,5          | 50                      | 82,8 – 312,4     | 198            | 50                  | 5,24 - 165       | 85,1           | 50             | 41,5 – 1315      | 678,2          |
| IBP       | 0                    |                  |                | 0                       |                  |                | 0                   |                  |                | 0              |                  |                |
| NPX       | 0                    |                  |                | 0                       |                  |                | 0                   |                  |                | 25             | 4,42             | 4,42           |
| PPL       | 100                  | 99,0 – 534,6     | 303,8          | 100                     | 98,1 – 1199      | 475,2          | 100                 | 56,3 – 457,4     | 217            | 100            | 93,9 – 759       | 502            |
| TCS       | 100                  | 876 – 9171       | 5976           | 100                     | 925 – 8336       | 4759           | 100                 | 353 – 1719       | 1.199          | 100            | 967 – 7668       | 4.645          |
| E1        | 50                   | 35,2 – 133,4     | 84,1           | 75                      | 19,1 – 148,4     | 69,4           | 75                  | 6,77 – 32,1      | 19,2           | 100            | 6,64 – 556,4     | 168,9          |
| E2        | 25                   | 63,4             | 63,4           |                         |                  |                |                     |                  |                |                |                  |                |
| EE2       | 0                    |                  |                | 0                       |                  |                | 0                   |                  |                | 0              |                  |                |

<sup>a</sup> Frequência de detecção dos compostos para as cinco campanhas amostrais.

<sup>b</sup> Valores mínimos e máximos das concentrações dos compostos detectados nas cinco campanhas amostrais.

<sup>c</sup> Média aritmética das concentrações dos compostos detectados durante as cinco campanhas amostrais.

Dentre os onze compostos investigados, apenas o atenolol, a cafeína, o propranolol e o triclosan foram detectados nestas cinco campanhas e em todos os pontos amostrais. Outros compostos como a carbamazepina, o diclofenaco e a estrona, também foram detectados com frequências de até 75 %, 50 % e 75 %, respectivamente.

Para as amostras de MPS foram verificadas concentrações que variaram de 2,26 ng/g (para a carbamazepina, ms) a 9171 ng/g (para o triclosan, ms), considerando todos os compostos detectados e pontos amostrais. O triclosan foi o composto que apresentou as maiores frequência de detecção e concentrações médias detectadas. Esses resultados confirmam a sua forte tendência de sorção, em função do seu  $\log K_{ow}$  ( $> 4,5$ ) relativamente superior, quando comparado aos demais compostos analisados neste trabalho. O atenolol, a cafeína, o diclofenaco e o propranolol foram detectados em concentrações máximas de 749, 3301, 1315 e 1199 ng/g (ms), respectivamente, com uma frequência de detecção de 100%.

Os trabalhos relacionados à determinação dessas classes de composto em amostras de MPS são relativamente recentes, sendo poucos aqueles que tratam desse aspecto, quando comparado à determinação em amostras aquosas como água e esgotos, por exemplo. A maioria dos trabalhos apresentados na literatura está relacionada à determinação de esteroides em MPS de amostras de efluentes de estações de tratamento de esgotos (ANDRÁSI et al., 2013; BAKER et al., 2013; BAKER et al., 2012; KOPPERI et al., 2013).

Para amostras de água de rio, LAHTI e OIKARI (2011) realizaram um experimento com o auxílio de coletores de MPS durante 2 meses em 10 diferentes pontos de amostragem em águas de rios e lagos na Finlândia. Os compostos mais frequentemente detectados por esses autores foram carbamazepina (3,2 ng/g – 19,1 ng/g), ibuprofeno (1,4 ng/g – 152 ng/g) e naproxeno (49,2 ng/g). DA SILVA et al. (2011) obtiveram resultados semelhantes ao presente trabalho, em amostras de

MPS provenientes do Rio Ebro (Espanha), onde o atenolol, a carbamazepina, o diclofenaco, o ibuprofeno e o naproxeno, foram os compostos mais frequentemente detectados, com concentrações máximas de 34,0; 281; 468; 523 e 38,5 ng/g, respectivamente.

Embora as concentrações dos compostos detectados no MPS sejam relativamente altas, analisando a distribuição dos compostos entre a fase dissolvida e particulada (MPS), foi observado que apenas o propranolol, a estrona e o triclosan foram preferencialmente adsorvidos no MPS. Os valores médios das porcentagens dos compostos adsorvidos no MPS são apresentados na Tabela 4.11. Os dados completos podem ser consultados na Tabela B2 do Apêndice B. O propranolol, a estrona e o triclosan foram detectados com porcentagens no MPS, que variaram entre 18,9 – 100%, 3,2 – 100% e 77,8 – 100%, respectivamente.

TABELA 4.11 – Valores percentuais dos compostos detectados no material particulado suspenso nas amostras do Rio Jundiá para as coletas de Out/11, Fev/12, Jul/12, Out/12 e Fev/12 (valores expressos em %, massa seca).

| Composto             | CL          | JE          | DI          | FS          |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                      | Mín. – Máx. | Mín. – Máx. | Mín. – Máx. | Mín. – Máx. |
| Atenolol             | 1,1 – 4,9   | 1,7 – 5,5   | 4,4 – 8,2   | 11,1 – 23,3 |
| Cafeína              | 0,1 – 0,3   | 0,2 – 0,7   | 0,4 – 0,9   | 1,9 – 6,8   |
| Carbamazepina        | 0,2 – 0,5   | 0,3 – 1,7   | 1,4 -2,0    | 0,4 – 6,2   |
| Diclofenaco          | 4,9         | 1,2 – 9,2   | 0,4 -13,7   | 2,2 – 42,8  |
| Ibuprofeno           |             |             |             |             |
| Naproxeno            |             |             |             |             |
| Propranolol          | 18,9 – 100  | 25,8 – 59,8 | 38,6 – 68,2 | 42,1 – 74,8 |
| Triclosan            | 77,8 – 92,3 | 80,8 – 91,6 | 78,4 – 97,6 | 92,1 – 100  |
| Estrona              | 29,9 - 100  | 21,9 – 55,9 | 8,9 – 35,2  | 3,2 – 100   |
| 17-β-estradiol       |             |             |             |             |
| 17-α-etinilestradiol |             |             |             |             |

A porcentagem dos compostos adsorvidos no MPS foi bastante variável ao longo de todas as campanhas e pontos amostrais, no entanto foi possível observar, que à exceção da carbamazepina e do diclofenaco, os demais compostos apresentam uma relação, praticamente direta, entre a proporção adsorvida no MPS e os valores dos coeficientes de partição octanol/água ( $\text{Log } K_{ow}$ ), como ilustrado na Figura 4.7.

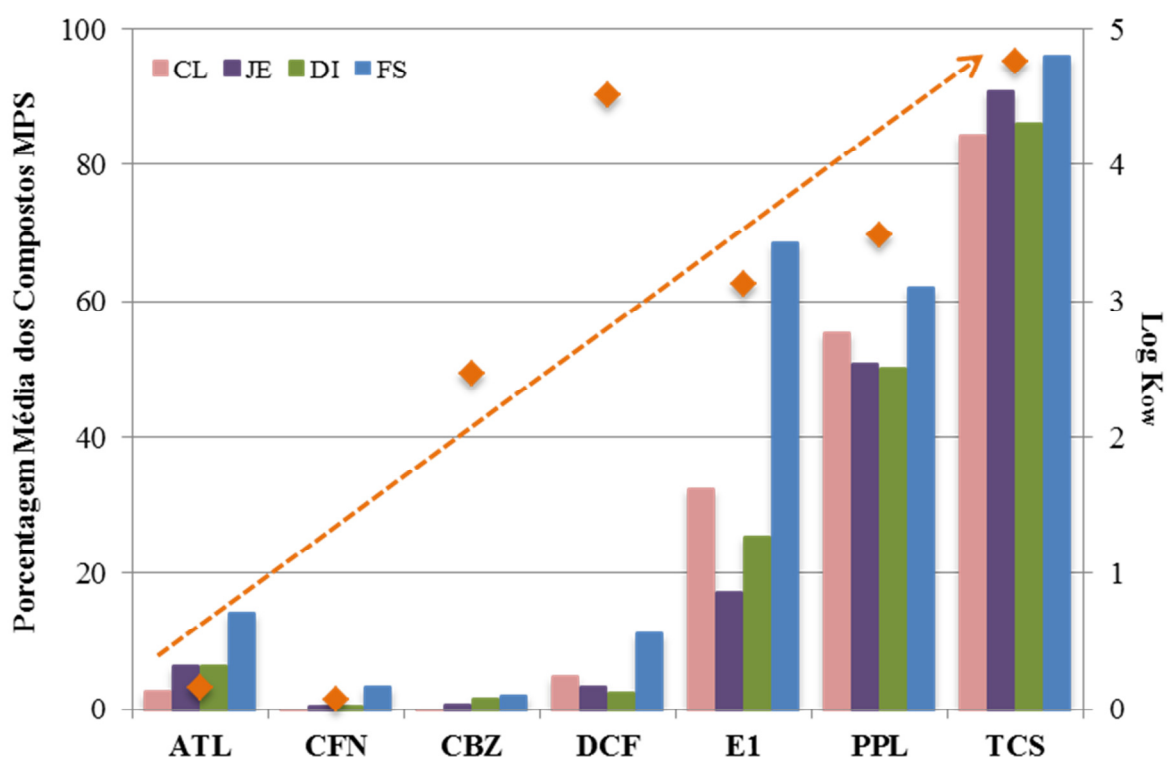


FIGURA 4.7 – Relação entre as porcentagens médias dos compostos detectados no MPS para as amostras do Rio Jundiá e o  $\text{log } K_{ow}$ .

A quantificação de contaminantes emergentes em amostras de MPS tem sido recentemente relatada na literatura, demonstrando a importância da análise dessa matriz para que se possam esclarecer os processos físico-químicos que governam a partição desses contaminantes nos ecossistemas aquáticos a fim de se compreender o seu destino no ambiente. A análise do MPS tem ganhado cada vez

mais importância no monitoramento desses contaminantes nos ecossistemas aquáticos, sendo apontada em uma revisão recente por SCHUBERT et al. (2012), como uma matriz alternativa aos sedimentos para quantificação e monitoramento de contaminantes com características hidrofóbicas.

#### **4.4 - Ocorrência dos Contaminantes nas Amostras de Sedimento**

A adsorção de fármacos e outros contaminantes emergentes no MPS e nos sedimentos dependem da combinação de uma série de fatores que incluem principalmente as propriedades físico-químicas dos contaminantes, as características do MPS/sedimento e da coluna d'água (FATTA-KASSINOS et al., 2011).

Alguns dos contaminantes analisados neste estudo apresentam potencial de sorção em função de suas características hidrofóbicas. Comparando os coeficientes de partição  $K_{ow}$  dos compostos detectados, observa-se uma relação direta entre as capacidades de sorção e as concentrações máximas detectadas, esse comportamento foi similar para o MPS e para os sedimentos. Na Tabela 4.12 são apresentados os resultados referentes às análises das amostras de sedimentos coletadas no Ribeirão Pirai e Rio Jundiá. Os dados completos podem ser consultados na Tabela C1 do Apêndice C.

Todos os compostos, com exceção do naproxeno e do 17- $\alpha$ -etinilestradiol foram detectados em ao menos uma das campanhas amostrais, considerando todas as amostras coletadas no Ribeirão Pirai e no Rio Jundiá. O atenolol, a cafeína, o propranolol e o triclosan foram detectados em todas as amostras do Rio Jundiá, enquanto para as amostras do Ribeirão Pirai, apresentaram frequências entre 75 % e 100 %. A estrona foi detectada em até 50 % das amostras do Ribeirão Pirai e até 75 % das amostras do Rio Jundiá.

TABELA 4.12 - Sumário das concentrações dos compostos detectados nas amostras de sedimento do Ribeirão Pirai e Rio Jundiá durante o período de Outubro/11 a Abril/13 (valores médios em ng/g, n = 3, massa seca).

| Compostos | Nascente - Pirai |                  |                | Foz - Pirai    |                  |                |
|-----------|------------------|------------------|----------------|----------------|------------------|----------------|
|           | F <sup>a</sup>   | Var <sup>b</sup> | M <sup>c</sup> | F <sup>a</sup> | Var <sup>b</sup> | M <sup>c</sup> |
| ATL       | 80               | 4,27 – 10,9      | 6,84           | 80             | 4,32 – 8,98      | 6,34           |
| CFN       | 100              | 3,94 – 10,7      | 6,45           | 100            | 2,57 – 3,82      | 2,85           |
| CBZ       | 25               | 0,88             |                | 20             | 1,02             |                |
| DCF       | 25               | 3,95             |                | 20             | 2,33             |                |
| IBP       | 0                |                  |                | 0              |                  |                |
| NPX       | 0                |                  |                | 0              |                  |                |
| PPL       | 100              | 4,37 – 12,3      | 6,90           | 100            | 2,66 – 5,81      | 4,47           |
| TCS       | 100              | 26,2 – 48,1      | 39,8           | 80             | 7,27 – 18,3      | 9,70           |
| E1        | 40               | 1,64 - 2,70      | 2,17           | 40             | 0,42 – 1,52      | 1,18           |
| E2        | 20               | 6,43             |                | 0              |                  |                |
| EE2       | 0                |                  |                | 0              |                  |                |

| Compostos | Campo Limpo - Jundiá |                  |                | Jusante da ETE - Jundiá |                  |                | Indaiatuba - Jundiá |                  |                | Foz - Jundiá   |                  |                |
|-----------|----------------------|------------------|----------------|-------------------------|------------------|----------------|---------------------|------------------|----------------|----------------|------------------|----------------|
|           | F <sup>a</sup>       | Var <sup>b</sup> | M <sup>c</sup> | F <sup>a</sup>          | Var <sup>b</sup> | M <sup>c</sup> | F <sup>a</sup>      | Var <sup>b</sup> | M <sup>c</sup> | F <sup>a</sup> | Var <sup>b</sup> | M <sup>c</sup> |
| ATL       | 100                  | 5,00 – 7,33      | 6,73           | 100                     | 5,02 – 22,9      | 12,2           | 100                 | 3,95 – 8,42      | 6,46           | 100            | 4,89 – 15,9      | 9,92           |
| CFN       | 100                  | 5,56 – 12,2      | 8,24           | 100                     | 3,56 - 37,5      | 24,2           | 100                 | 2,75 – 6,19      | 5,12           | 100            | 4,94 – 17,1      | 9,51           |
| CBZ       | 20                   | 0,99             |                | 60                      | 1,01 – 3,52      | 2,27           | 20                  | 0,98             |                | 60             | 1,41 – 2,69      | 2,03           |
| DCF       | 20                   | 2,3              |                | 20                      | 2,91             |                | 20                  | 2,46             |                | 0              |                  |                |
| IBP       | 0                    |                  |                | 0                       |                  |                | 0                   |                  |                | 80             | 1,33 – 2,12      | 1,73           |
| NPX       | 0                    |                  |                | 0                       |                  |                | 0                   |                  |                | 0              |                  |                |
| PPL       | 100                  | 4,15 – 5,75      | 4,71           | 100                     | 4,65 – 41,5      | 16,7           | 100                 | 4,30 – 7,56      | 5,70           | 100            | 7,44 – 23,2      | 20,0           |
| TCS       | 80                   | 5,56 – 45,6      | 23,8           | 100                     | 9,08 – 903       | 340            | 100                 | 6,34 – 27,7      | 14,0           | 100            | 21,7 – 212,3     | 92,8           |
| E1        | 20                   | 1,45             |                | 60                      | 2,63 – 3,09      | 2,86           | 20                  | 2,96             |                | 80             | 1,96 – 5,51      | 2,60           |
| E2        | 0                    |                  |                | 0                       |                  |                | 0                   |                  |                | 0              |                  |                |
| EE2       | 0                    |                  |                | 0                       |                  |                | 0                   |                  |                | 0              |                  |                |

<sup>a</sup> Frequência de detecção dos compostos para as cinco campanhas amostrais.

<sup>b</sup> Valores mínimos e máximos das concentrações dos compostos detectados nas cinco campanhas amostrais.

<sup>c</sup> Média aritmética das concentrações dos compostos detectados durante as cinco campanhas amostrais.



As concentrações dos compostos detectadas nas amostras de sedimento foram, em sua maioria, inferiores àquelas detectadas no MPS, reafirmando assim, o potencial de sorção desses compostos para os sedimentos, como observado por outros autores (VARGA et al., 2010; ZHOU e BROODBANK, 2014). De maneira semelhante ao MPS, o triclosan foi o composto detectado com as maiores concentrações nos sedimentos, com valor máximo de 903 ng/g. Suportando esse resultado, KARNJANAPIBOONWONG et al. (2010) relataram uma forte capacidade de adsorção do triclosan em diferentes tipos de solos, além de uma maior afinidade com essa matriz, quando comparado a outros contaminantes como cafeína, estrona, 17- $\beta$ -estradiol e 17- $\alpha$ -etinilestradiol.

ZHOU e BROODBANK (2014) determinaram propranolol em amostras de sedimentos do Rio Medway (UK) com concentrações de até 10 ng/g, valores comparáveis aos obtidos no presente estudo. No entanto, as concentrações de carbamazepina (máx. 58,7 ng/g) e diclofenaco (máx. 46,5 ng/g) encontrados por esses autores foram bastante superiores aos determinados neste trabalho. Os resultados apresentados aqui também são comparáveis aos relatados por DA SILVA et al. (2011) que detectaram atenolol, carbamazepina e diclofenaco em sedimentos da bacia do Rio Ebro (Espanha) em concentrações máximas de 3,78, 2,68 and 2,65 ng/g, respectivamente.

#### **4.4.1 – Caracterização Física e Químicas dos Sedimentos**

Os sedimentos coletados neste trabalho foram caracterizados com relação ao teor de carbono orgânico total (COT) e quanto ao seu perfil granulométrico. Na Figura 4.8 são apresentados os valores de COT para as amostras do Ribeirão Piraí e do Rio Jundiá durante o período de Out/11 a Fev/13.

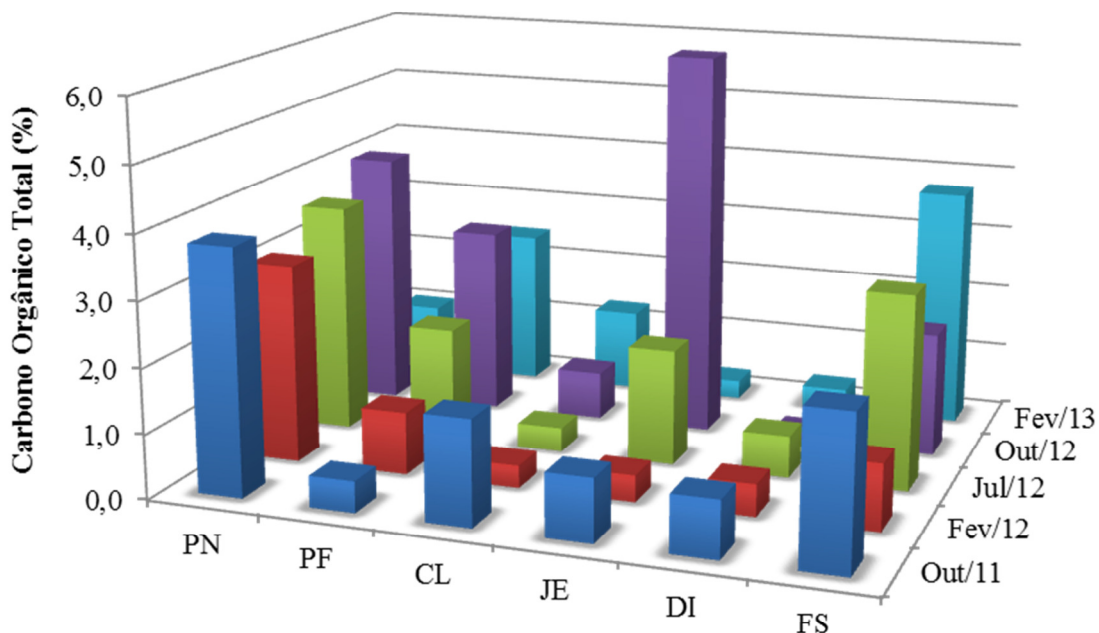


FIGURA 4.8 – Teores de carbono orgânico total para as amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Piraí e no Rio Jundiá durante o período de Out/11 a Fev/13.

Os resultados de COT apresentaram valores bastante heterogêneos tanto em termos espaciais quanto temporais. Embora tenha apresentado o menor grau de contaminação dentre os pontos amostrais, o ponto localizado nas proximidades da nascente do Ribeirão Piraí (PN) foi o que apresentou os maiores percentuais de carbono orgânico total dentre o conjunto de dados para as amostras de sedimento. Esses resultados são explicáveis pelo fato de que a nascente do Ribeirão Piraí é uma área com intensa vegetação, sendo então os altos valores de COT associados à decomposição de plantas. Ainda para este ponto, foi observado um perfil bastante semelhante para as quatro primeiras coletas, sendo que no mês de fevereiro de 2013 foi observada uma redução de mais de 100% nos valores de COT. Isso está associado ao fato de que durante a coleta de água realizada no mês de dezembro de 2012, estavam sendo realizadas obras de escavação no ponto onde

as águas do Ribeirão Piraí são captadas para abastecimento humano, de maneira que o sedimento mais antigo foi removido do local.

A análise granulométrica dos sedimentos apresentada na Tabela 4.13 revelou, que de uma maneira geral, os sedimentos analisados neste trabalho apresentaram uma composição majoritariamente constituída por areia, sendo os pontos à jusante da estação de tratamento de esgotos em Jundiaí (JE) e no distrito industrial de Indaiatuba (DI), as que apresentaram as maiores frações desse material. O ponto localizado nas proximidades da foz do Rio Jundiaí no município de Salto (FS) foi o que apresentou as maiores proporções de argila e o ponto localizado nas proximidades da nascente do Ribeirão Piraí (PN) foi o que apresentou o perfil de distribuição granulométrico menos heterogêneo durante as cinco campanhas amostrais.

TABELA 4.13 – Distribuição granulométrica dos sedimentos coletados no Ribeirão Piraí e no Rio Jundiaí durante o período de Out/11 a Fev/13.

| <b>Coleta</b> | <b>Composição</b> | <b>PN</b> | <b>PF</b> | <b>CL</b> | <b>JE</b> | <b>DI</b> | <b>FS</b> |
|---------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Out/11        | Areia             | 60        | 73        | 49        | 79        | 62        | 53        |
|               | Silte             | 10        | 5         | 16        | 3         | 8         | 10        |
|               | Argila            | 30        | 22        | 35        | 18        | 30        | 37        |
| Fev/12        | Areia             | 48        | 77        | 83        | 84        | 72        | 67        |
|               | Silte             | 28        | 13        | 11        | 9         | 16        | 28        |
|               | Argila            | 24        | 10        | 6         | 7         | 12        | 5         |
| Jul/12        | Areia             | 35        | 35        | 35        | 71        | 78        | 18        |
|               | Silte             | 31        | 36        | 58        | 16        | 12        | 37        |
|               | Argila            | 34        | 29        | 7         | 13        | 10        | 45        |
| Out/12        | Areia             | 35        | 26        | 75        | 26        | 64        | 42        |
|               | Silte             | 38        | 28        | 13        | 49        | 20        | 32        |
|               | Argila            | 27        | 46        | 12        | 25        | 16        | 26        |
| Fev/13        | Areia             | 45        | 53        | 82        | 85        | 87        | 25        |
|               | Silte             | 29        | 20        | 10        | 9         | 8         | 34        |
|               | Argila            | 26        | 27        | 8         | 6         | 5         | 41        |

Analisando a Figura 4.9 é possível observar que existe uma correlação entre os teores de carbono orgânico total e a granulometria dos sedimentos. Todas as correlações lineares foram significativas a um nível de confiança de 99 % de confiança de acordo com o teste t realizado. Observa-se que para ambas as frações, argila ou areia, existe uma relação linear com respeito ao teor de COT, em que na medida em que há um aumento no teor argila observa-se um aumento no teor de COT e para a areia ocorre o contrário, ou seja, o aumento na fração de areia é acompanhado por uma diminuição do COT.

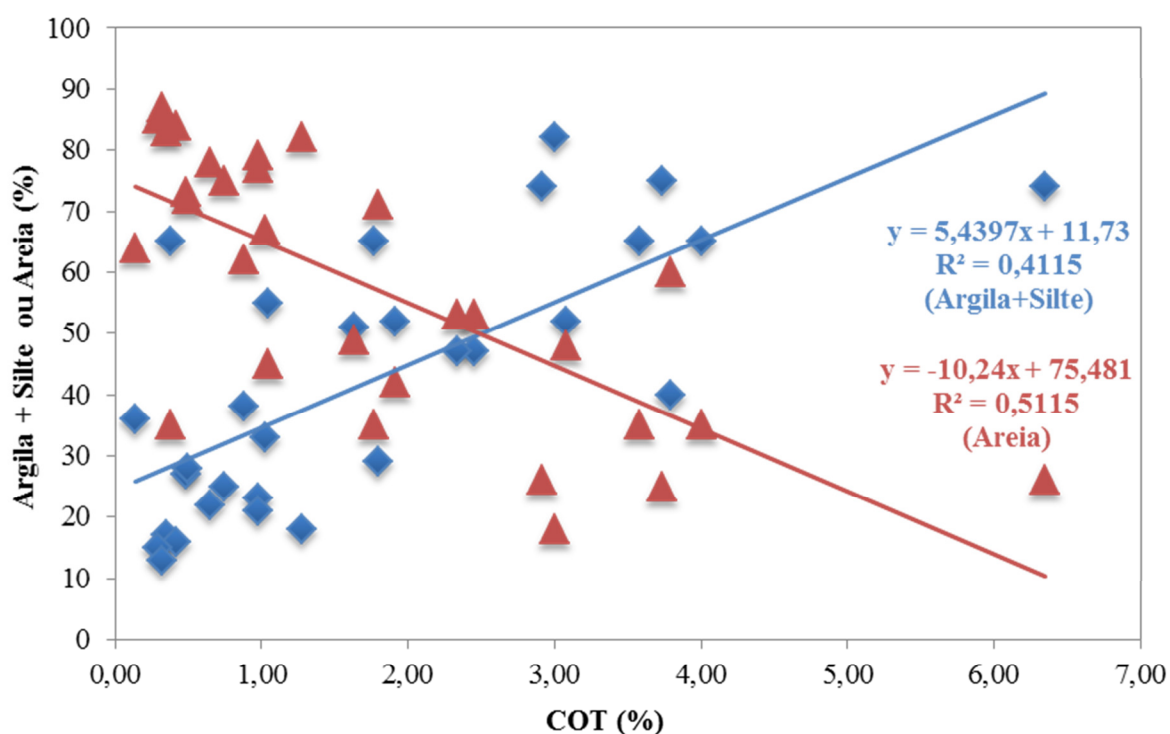


FIGURA 4.9 – Correlação entre a granulometria e o COT para as amostras de sedimento provenientes do Ribeirão Piraí e do Rio Jundiáí.

#### **4.5 - Distribuição Espacial e Temporal dos Contaminantes nas Diferentes Matrizes**

Para avaliar a distribuição espacial e temporal dos diferentes contaminantes ao longo do Ribeirão Piraí e do Rio Jundiá foram definidos diferentes pontos amostrais, no intuito de identificar as contribuições no aporte dessas substâncias ao longo desses dois corpos hídricos, durante o período de dois anos amostrais (Abr/2011 a Abr/2013).

As variações nas concentrações detectadas podem ser associadas à influência sazonal e a heterogeneidade dos pontos amostrais. Na Figura 4.10 é apresentada a relação entre as concentrações dos compostos e o período de amostragem (estações seca e chuvosa). As concentrações mostradas na Figura 4.8 são relativas à soma das concentrações de todos os compostos, obtidas em todos os pontos de amostragem de acordo com o período amostral. Inicialmente, o efeito da diluição devido ao aumento da vazão do rio é claramente observado desde o primeiro mês de amostragem (abr/2011), onde as concentrações foram fortemente influenciadas pelo volume das chuvas ocorridas nos meses anteriores à coleta.

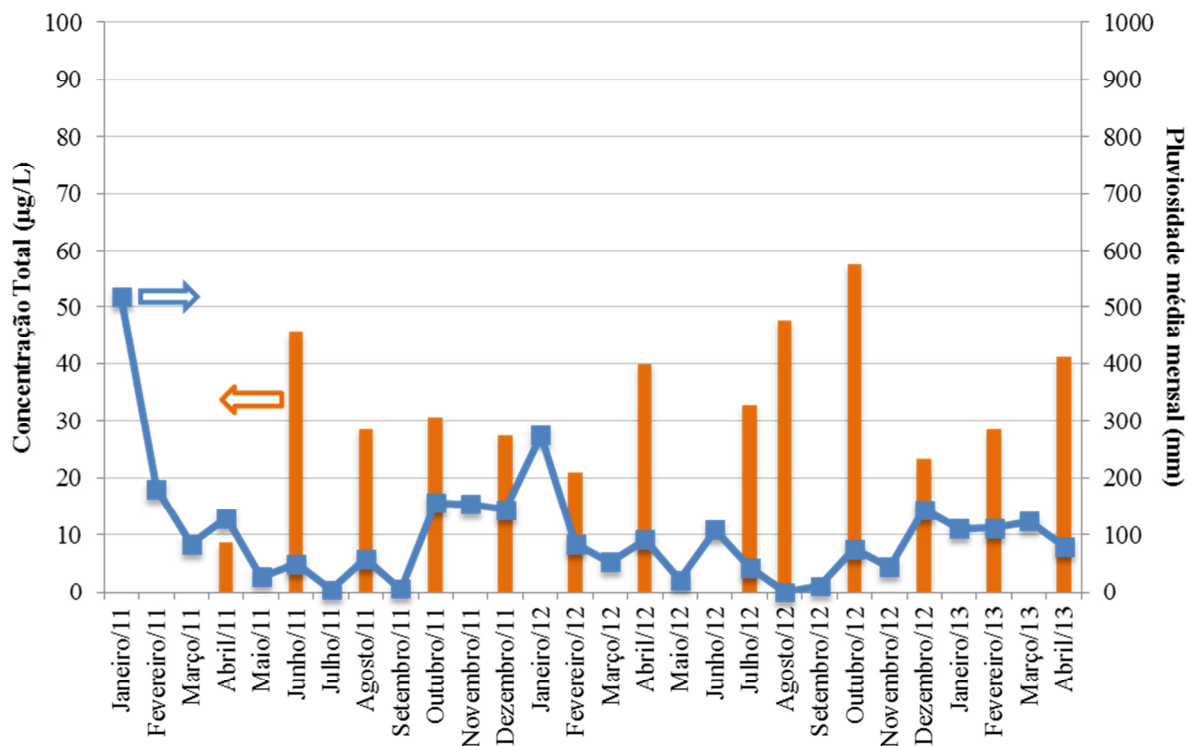


FIGURA 4.10 – Relação entre as concentrações totais de todos os compostos detectados (gráfico de barras) nas amostras de água superficial no Ribeirão Piraí e Rio Jundiáí com o índice pluviométrico médio mensal (gráfico de linha e pontos) durante o período em estudo.

Na Figura 4.11 é ilustrado o perfil de concentração dos contaminantes em termos temporais e espaciais para os pontos amostrais no Rio Jundiáí. Como a frequência de detecção e concentrações dos compostos nas amostras do Ribeirão Piraí foram baixas, quando comparadas às do Rio Jundiáí, tornou-se inviável uma avaliação espaço-temporal, sendo a discussão deste tópico centrada apenas nas amostras do Rio Jundiáí. Durante o período monitorado, foi observada uma tendência sazonal ao longo de todos os pontos amostrais.

As maiores concentrações foram observadas durante os meses de agosto e outubro, que coincide com o período de estiagem na bacia hidrográfica. No geral, este perfil de concentração se mantém ao longo de todo o período

amostral. Ao lado disso, durante os meses mais chuvosos (fevereiro a abril), geralmente foram observadas as menores concentrações. Esses resultados são reflexos da influência do processo de diluição desses compostos, que ocorre como consequência do aumento da vazão do rio nos períodos mais chuvosos (GÓMEZ et al., 2012; KOLPIN et al., 2004; VEACH e BERNOT, 2011).

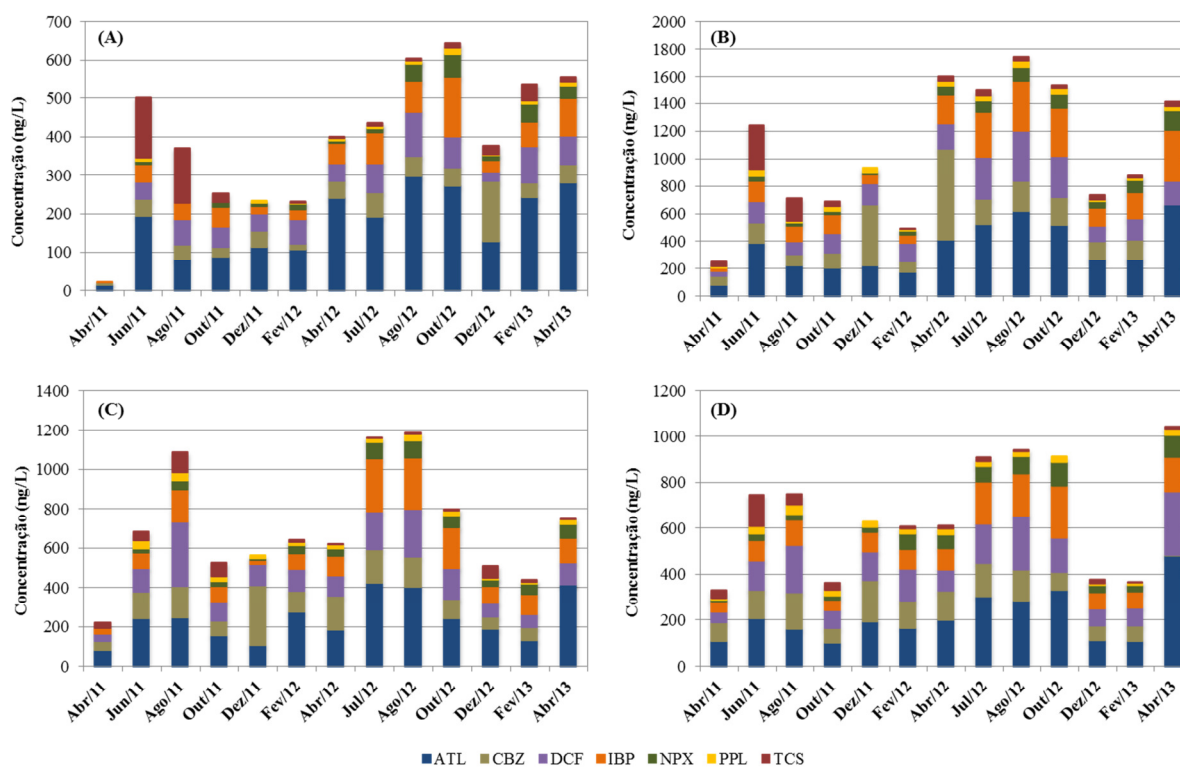


FIGURA 4.11 – Variação espaço-temporal das concentrações dos compostos detectados nas amostras de água superficial para os pontos localizados em Campo Limpo (A), Jusante da ETE (B), Indaiatuba (C) e Foz do Jundiá (D) durante o período de Abril/11 a Abril/13.

No ponto amostral localizado após a ETE do município de Jundiá (B) foram observadas as maiores concentrações para todos os compostos detectados. Estes resultados reforçam o fato de que essas instalações contribuem significativamente com as concentrações desses contaminantes, dada a sua

provável ineficiência na remoção de tais classes de contaminantes (BAKER e KASPRZYK-HORDERN, 2013; GÓMEZ et al., 2012; JIANG et al., 2013).

É importante observar também, que após esse ponto, a maioria dos compostos persiste, no entanto as concentrações diminuem como resultado de uma série de fatores, dos quais podem ser mencionados a adsorção no material particulado ou sedimento, degradação, transformação e diluição (FATTA-KASSINOS et al., 2011). Esse perfil de incremento nas concentrações desses contaminantes após as ETE também foi observado por outros autores (GÓMEZ et al., 2012; KASPRZYK-HORDERN et al., 2009). No entanto, ainda não é possível inferir sobre o grau de contribuição dessas instalações, com respeito às concentrações dos respectivos compostos, já que a análise dos efluentes tratados por essa estação não foram objeto de estudo no presente trabalho.

Para as amostras de sedimento observaram-se perfis espaciais e temporais semelhantes aos das amostras de água superficial. Analisando a Figura 4.12, é possível observar que tanto em termos espaciais quanto temporais houve um incremento nas concentrações dos contaminantes no ponto situado após a ETE do município de Jundiaí (JE). As maiores concentrações foram observadas no mês de Out/12, sugerindo uma estreita relação com a tendência sazonal observada para as amostras de água superficial.



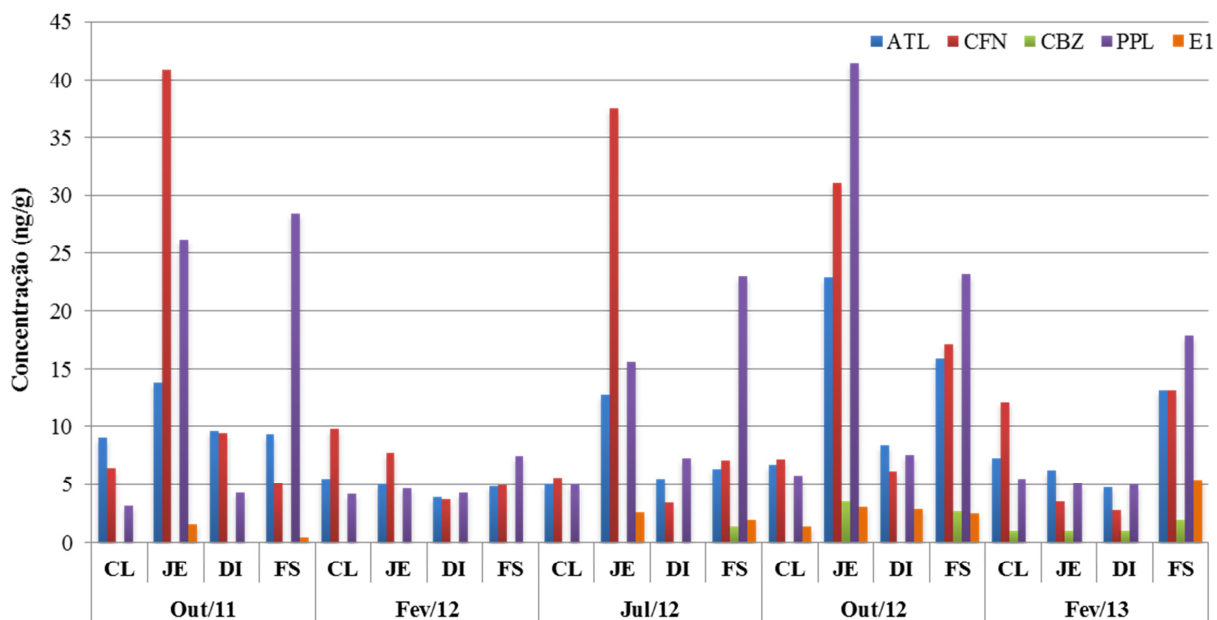


FIGURA 4.12 - Variação espaço-temporal das concentrações de atenolol, cafeína, carbamazepina, propranolol e estrona nas amostras de sedimento para os pontos amostrais de Campo Limpo Paulista (CL), jusante da ETE em Jundiaí (JE), distrito industrial de Indaiatuba (DI) e região da foz em Salto (FS) no período de Out/11 a Fev/13.

As menores concentrações, no geral, foram detectadas na coleta de Fev/12, o que pode ser associado ao volume de chuvas que ocorreu nesse período, provocando a ressuspensão das frações mais finas dos sedimentos para coluna d'água. Ao lado disso, observou-se um perfil de porcentagem de COT bastante similar às concentrações dos compostos nos sedimentos, em que quanto maiores as proporções de COT nos sedimentos, maiores as concentrações dos compostos detectados, como observado na Figura 4.13.

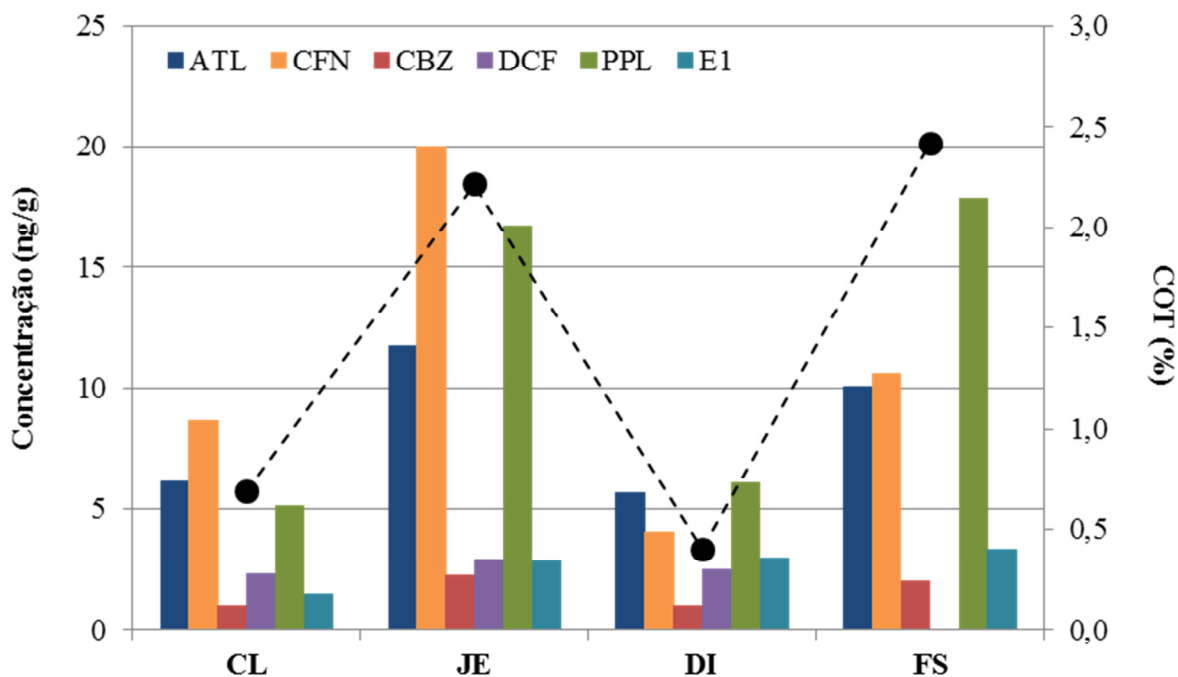


FIGURA 4.13 - Comparação entre os perfis de concentrações temporais dos compostos detectados nas amostras de sedimento e o percentual de COT para os pontos amostrais do Rio Jundiá.

Um comportamento semelhante foi verificado por VARGA et al. (2010), que atribuíram às concentrações dos compostos detectados nos sedimentos como resultado da influência da concentração dos compostos na fase aquosa e do teor de COT nos sedimentos. O carbono orgânico total é uma medida direta da matéria orgânica carbonácea, sendo, portanto um bom indicador do grau de impacto de um determinado meio. Sedimentos ricos em matéria orgânica tendem a possuir uma maior capacidade de adsorção de compostos hidrofóbicos, dada a forte interação entre essa matéria e esses contaminantes (CALIMAN e GAVRILESCU, 2009).

#### 4.5.1 – Análise por Componentes Principais

Neste trabalho, a análise por componentes principais foi utilizada para verificar as correlações entre as variáveis físico-químicas e as concentrações dos compostos detectados. A matriz utilizada para realização desta análise, bem como os resultados gerados, podem ser consultados no Apêndice D. Os resultados desta análise mostraram que 83,1% da variância pôde ser explicada pelas cinco primeiras componentes principais. Na Figura 4.14 são apresentados os gráficos de *scores* (amostras) e *loadings* (variáveis) para o conjunto de dados processados que são explicados pelas PC1 e PC2.

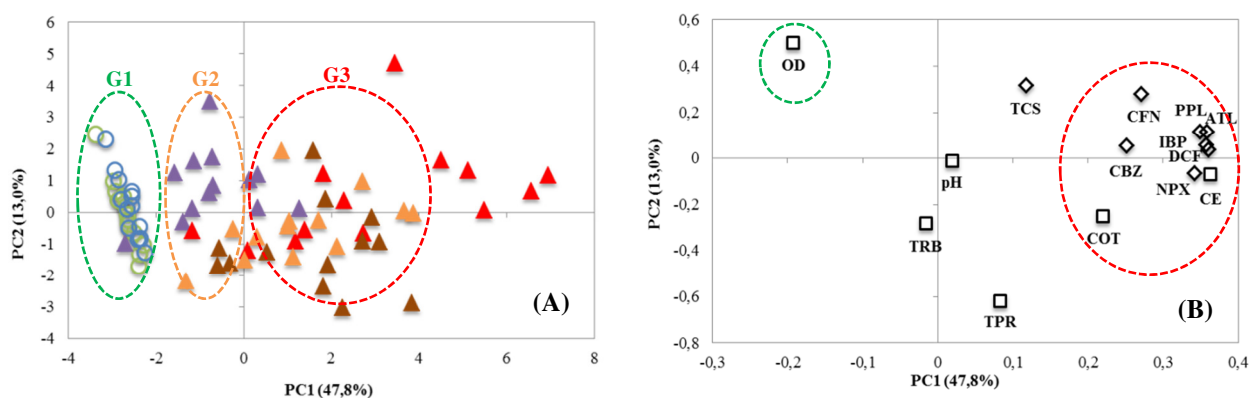


FIGURA 4.14 – Gráficos de *scores* (A) e *loadings* (B) para PC1 e PC2. (Amostras do Ribeirão Piraiá (o), amostras do Rio Jundiáí ( $\Delta$ ), parâmetros físico-químicos ( $\square$ ) e concentrações dos contaminantes ( $\diamond$ )).

A PC1 representa 47,8% da variância dos dados e seu gráfico de pesos (*loadings*) mostra que as variáveis OD, COT, CE e os contaminantes detectados apresentam alta influência nesta componente. As variáveis OD e TPR apresentam alta influência na PC2, que explica 13,0% da variância amostral. Por meio da análise do gráfico de *loadings* pode constatar ainda, que as concentrações dos

contaminantes estão altamente correlacionadas com os altos valores de CE e baixos valores de OD.

O gráfico de *scores* apresentado na Figura 4.14 (A) mostra uma clara separação entre as amostras do Ribeirão Piraí (círculos vazios) e as do Rio Jundiá (triângulos preenchidos), onde é possível observar o agrupamento dessas amostras em três diferentes grupos. O grupo 1 (G1) é caracterizado pelas amostras da nascente e foz do Ribeirão Piraí, denotadas pelos círculos vazios verde e azul, respectivamente. O grupo 2 (G2) é representado majoritariamente pelas amostras do primeiro ponto amostral no Rio Jundiá (triângulos em lilás) e o grupo 3 (G3) que contém as amostras dos demais pontos amostrais, em que os triângulos laranja, marrom e vermelho, correspondem às amostras dos pontos DI, FS e JE, respectivamente.

As amostras do grupo 1 (G1) estão correlacionadas aos altos valores de OD e às baixas concentrações dos compostos, além dos baixos valores de CE e COT. As medidas de CE, COT e OD são parâmetros muito importantes na análise da qualidade da água. A CE é ótimo indicador indireto da poluição, pois apresenta uma estreita relação com os teores de sais dissolvidos presentes na coluna de água doce dos corpos hídricos continentais, que muitas vezes está associada a descargas de esgotos (CHALUPOVÁ et al., 2012; THOMPSON et al., 2012).

Os altos valores CE geralmente podem ser associados com a presença de esgotos domésticos devido a um aumento na concentração dos íons cloreto, principalmente provenientes da dieta humana, tendo em vista que segundo a organização mundial da saúde (OMS, 2003), cada pessoa consome em média 6 g de cloreto por dia. Este incremento pode resultar ainda em concentrações de cloreto que excedem 15 mg/L em esgotos brutos.

O teor de COT de águas naturais representa uma medida direta da matéria orgânica carbonácea sendo, portanto, também um excelente indicador da

qualidade da água (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991). Os resultados obtidos mostram que a CE e os valores de COT apresentaram boa correlação, apresentando ainda, uma relação inversa com os valores de OD. Os pontos amostrais JE, DI e FS apresentaram concentrações de OD que variaram entre 2,45 e 7,09 mg/L, onde foram observadas as maiores concentrações durante a estação chuvosa. Os baixos níveis de OD são consequência das descargas de matéria orgânica na água, que requer um elevado consumo de oxigênio durante a sua decomposição (BHUIYAN et al., 2011). O oxigênio dissolvido é um constituinte essencial para a sobrevivência de organismos aquáticos, e, portanto, é um indicador muito útil da qualidade dos ecossistemas aquáticos (KANNEL et al, 2007; MARKFORT e HONDZO, 2009; AKKOYUNLU e AKINER, 2012).

As amostras do grupo 3 (G3) são caracterizadas pelos elevados valores de CE e altas concentrações dos compostos detectados. Neste grupo, um número de amostras altamente dispersas pode ser observado, provavelmente devido a uma influência sazonal mais intensa nos níveis dos contaminantes, em comparação com os outros grupos de amostras. Este aspecto pode ser enfatizado ao se observar o comportamento das amostras dos pontos JE, DI e FS de abril/2012, que apresentaram comportamento semelhante ao das amostras do grupo 2 (triângulos na elipse do G2). Para os pontos de amostragem PN e PF, todas as amostras foram agrupadas, independentemente do período amostral, em que todos os compostos foram detectados em baixas concentrações e apresentaram altos valores de OD e baixos valores de COT e CE, reafirmando assim, o baixo nível de impacto antrópico neste corpo aquático quando comparado às amostras do Rio Jundiáí.

As amostras dos pontos JE, DI e FS apresentaram alta dispersão, se comparado aos demais pontos. Esse comportamento pode estar relacionado principalmente ao fato de que a ETE, localizada a montante desses pontos, recebe diferentes tipos de resíduos, tais como efluentes sanitários e industriais e lixiviado

de aterro sanitário constituindo assim uma grande gama de resíduos líquidos provenientes de diferentes fontes e regiões transportados via caminhões de diferentes municípios, principalmente de fora da bacia hidrográfica. Sugere-se que estas características resultaram em um impacto sobre a uniformidade da composição dos efluentes tratados que são descarregados no Rio Jundiáí, contribuindo assim, para uma maior heterogeneidade destas amostras. Além disso, os pontos DI e FS são fortemente influenciados pela carga orgânica remanescente dos esgotos tratados gerados pelos municípios, assim como por diferentes tipos de descargas de esgotos não tratados.

Por meio do gráfico de *loadings* (B) é possível observar que todos os fármacos apresentaram alta correlação entre si e individualmente em relação a CE. Na análise univariada apresentada na Figura 4.15 observa-se que para todos os compostos, com exceção da cafeína e do triclosan, foram obtidas correlações lineares com coeficientes de determinação superiores a  $r^2 > 0,5209$ . Com exceção do triclosan, todos os coeficientes foram estatisticamente significativos a um nível de confiança de 99 % de acordo com o teste t realizado.

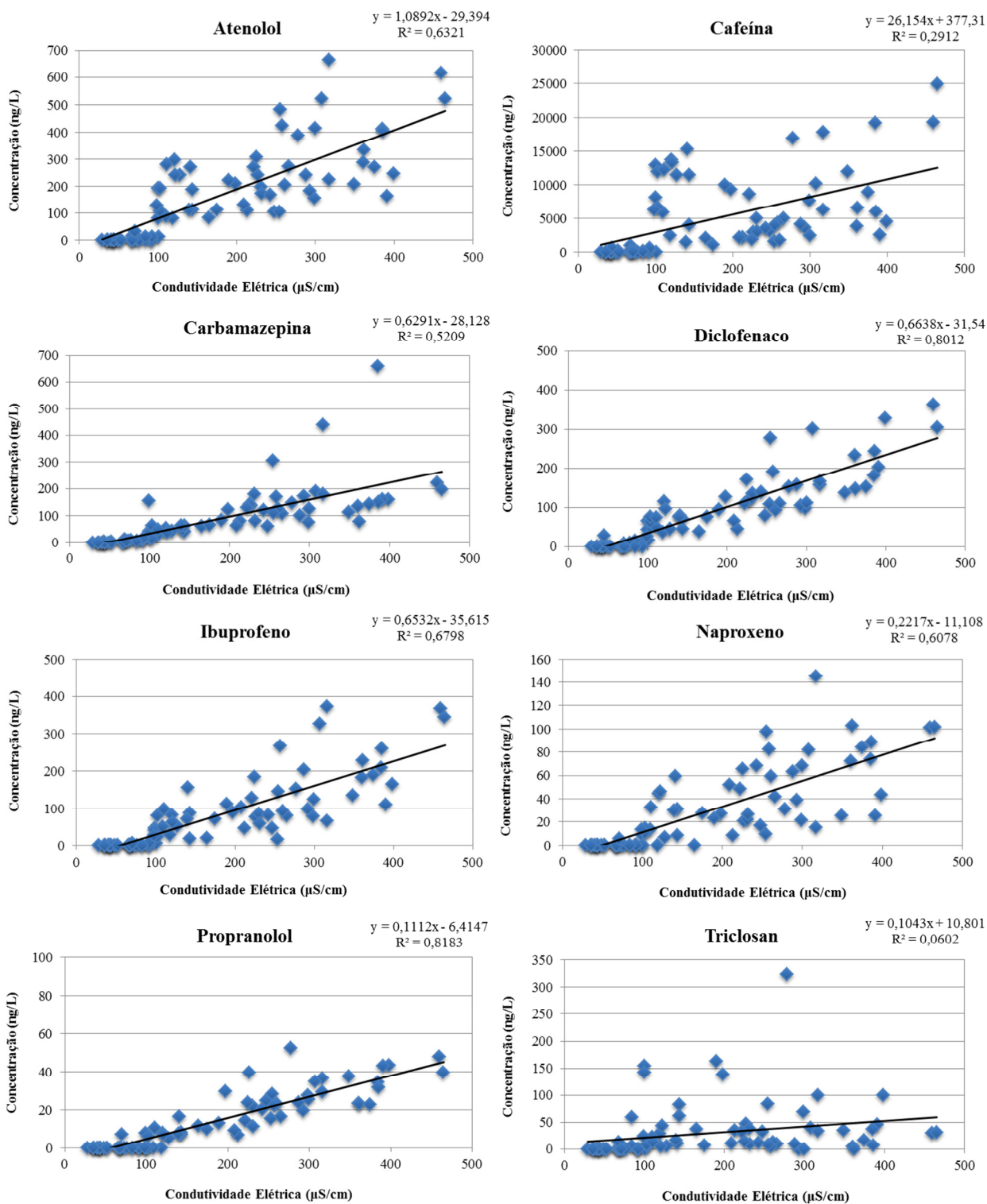


FIGURA 4.15 – Correlações lineares obtidas para as concentrações dos compostos e a condutividade elétrica nas amostras de água superficial do Ribeirão Pirai e Rio Jundiá durante o período de Abril/11 a Abril/13.

Nos últimos anos, a cafeína tem sido apontada como um bom marcador de contaminação dos corpos d'água por contaminantes de origem antropogênica (BUERGE et al., 2003; BUERGE et al., 2006; PEELER et al., 2006; YOUNG et al., 2008; KURISSERY et al., 2012). No presente estudo, verificou-se que outros indicadores, como os fármacos propranolol, diclofenaco, ibuprofeno e atenolol podem ser mais eficazes em relação à cafeína como indicadores químicos de poluição, devido a sua restrição às origens antropogênicas. Além disso, os coeficientes de correlação para a análise univariada, principalmente para o propranolol, diclofenaco e ibuprofeno, foram muito mais elevados que os reportados para a cafeína (DE SOUSA et al., 2014).

Embora a cafeína venha sendo um dos marcadores mais estudados e promissores, a grande maioria dos estudos relacionados com a cafeína é realizada em sistemas lênticos (lagos), o que torna a extensão do uso desse marcador para sistemas lóticos (rios) que apresentam uma bastante singular natureza dinâmica, difícil. Esta questão foi levantada por PEELER e et al. (2006) que observaram grandes contrastes nos valores de correlação para os rios que têm suas características peculiares.

Com relação ao triclosan, o composto mais hidrofóbico do presente estudo, foi verificado que este composto apresenta uma forte interação com o MPS e com os sedimentos, sendo predominantemente removidos da fase aquosa. Embora o triclosan tenha origem a partir de fontes semelhantes, em comparação com os outros compostos estudados, tal composto é o único dentre os estudados, que não é utilizado para objetivos terapêuticos, não sofrendo, portanto metabolização significativa no organismo humano. Apesar da entrada contínua de triclosan, as suas características de pseudo-persistência são menos intensas do que a de outros compostos avaliados, fato que pode ser relacionado com a sua baixa estabilidade no



ambiente quando exposto à luz solar (LINDSTROM et al., 2002; SABALIUNAS et al., 2003).

Além da cafeína, outros marcadores tais como a carbamazepina (CLARA et al., 2004; GASSER et al., 2010; GASSER et al., 2011) têm sido investigados com resultados promissores, em função de sua pouca labilidade . Recentemente, VYSTAVNA et al. (2012), destacaram o potencial de uso do diclofenaco em conjunto com a cafeína e carbamazepina, como marcadores, devido às suas características recalcitrantes na avaliação de desempenho do processo de tratamento de águas residuais.

## 5 - CONCLUSÕES

A ocorrência de compostos farmacêuticos e outras classes de contaminantes emergentes em ecossistemas aquáticos é uma problemática bem consolidada em esfera mundial. O desenvolvimento e robustez dos métodos analíticos têm possibilitado a determinação simultânea desses compostos, em uma ampla faixa de concentrações, facilitando assim, o seu monitoramento em matrizes ambientais. No cenário brasileiro, esses aspectos vêm ganhando cada vez mais importância e ocasionando um importante desenvolvimento nesta área de pesquisa da química ambiental.

Os métodos adaptados e desenvolvidos neste trabalho foram utilizados com êxito na determinação de diferentes classes de contaminantes emergentes em águas superficiais, material particulado suspenso e sedimentos, provenientes de dois corpos hídricos inseridos na bacia hidrográfica do Rio Jundiaí. As etapas de extração apresentaram bons índices de recuperação para os compostos selecionados neste estudo nas diferentes matrizes, além de boa repetibilidade, utilizando equipamentos de baixo custo e etapas relativamente simples e rápidas. O método de análise simultânea dos onze compostos por UPLC-MS/MS mostrou-se rápido, sensível e reprodutível.

Os fármacos, de maneira geral, foram os contaminantes que apresentaram as maiores concentrações nas amostras de água superficial, tanto para o Ribeirão Piraí quanto para o Rio Jundiaí. Para as amostras do Ribeirão Piraí todos os compostos, com exceção dos hormônios foram detectados em pelo menos uma das campanhas amostrais, ao passo que para as amostras do Rio Jundiaí, apenas o 17- $\alpha$ -etinilestradiol e o 17- $\beta$ -estradiol, não foram detectados.

A cafeína foi o composto com as maiores concentrações médias detectadas nas amostras de água superficial para ambos os corpos hídricos, com

valores de 129,4 ng/L no Ribeirão Piraí e 7474 ng/L para as amostras do Rio Jundiaí, considerando todos os pontos amostrais durante o período monitorado. Os compostos mais frequentemente detectados em ambos os corpos hídricos foram o atenolol, a carbamazepina, o diclofenaco e o ibuprofeno, que foram detectados em concentrações médias que não ultrapassaram 16,5 ng/L no Ribeirão Piraí, enquanto que para o Rio Jundiaí, as concentrações desses compostos foram superiores a 120 ng/L, denotando o contraste de impacto ambiental nestes dois corpos hídricos.

Para o MPS proveniente das amostras de água superficial coletadas no Rio Jundiaí, os compostos mais frequentemente detectados foram o atenolol, a cafeína, o propranolol e o triclosan. O triclosan foi o composto com as maiores proporções detectadas no MPS com valores entre 77,8% e 100%. Estes quatro compostos também foram os mais frequentemente detectados nas amostras de sedimento, revelando a capacidade de sorção destes compostos para esses materiais, refletindo assim, a importância de uma análise integrada dessas matrizes para que se possa obter uma correta interpretação do destino e efeitos desses contaminantes no ambiente.

A influência sazonal nas concentrações dos compostos foi mais fortemente evidenciada nas amostras de água superficial, como consequência principalmente, dos processos de diluição decorrentes do volume de chuvas durante o período monitorado. Foram observadas ainda, diferentes intensidades de contribuição nas concentrações dos compostos ao longo do curso do Rio Jundiaí, considerando os pontos amostrais analisados neste estudo. Foi possível verificar que as concentrações dos compostos detectados no Rio Jundiaí são claramente influenciadas pelos efluentes provenientes da estação de tratamento de esgotos localizada ao longo do seu curso, o que pode estar associado à baixa capacidade de remoção desses compostos por esta instalação.

A partir dos resultados da análise quimiométrica foi observada uma alta correlação entre as concentrações dos compostos com a condutividade elétrica, onde foi possível sugerir a utilização de outros marcadores de contaminação por esgotos em adição ou alternativamente à cafeína. Esses resultados foram confirmados através da análise de regressão linear, onde foram obtidos coeficientes de correlação ( $r$ ) superiores a 0,79 para os compostos como o atenolol, o ibuprofeno, o diclofenaco e o propranolol. Por meio da PCA também foi possível observar uma clara separação entre as amostras de água superficial provenientes do Ribeirão Pirai e do Rio Jundiá, que foi resultado da influência de outros parâmetros clássicos de qualidade da água como OD e COT.

Os resultados apresentados neste estudo mostram que o aporte dessas substâncias ao longo do Rio Jundiá tem sido bastante intenso e persistente durante o seu curso, tornando as concentrações da maioria dos compostos detectados, equiparáveis aos resultados existentes na literatura, em diferentes partes do mundo. Estes dados representam ainda, um importante avanço no cenário da química ambiental, principalmente em nível nacional, dado que no Brasil ainda são poucos os grupos de pesquisas que tratam dessa questão. Temos a expectativa de que num futuro próximo, esses dados possam contribuir para o avanço acerca das discussões pertinentes às legislações que contemplem tais classes de contaminantes, auxiliando assim, políticas públicas de prevenção e controle da poluição desta e de outras bacias hidrográficas.

## **6 – NOVAS FRONTEIRAS DE ESTUDO APONTADAS A PARTIR DO PRESENTE TRABALHO**

Para uma melhor compreensão acerca da ocorrência e destino desses contaminantes na área de estudo sugere-se que etapas complementares ou adicionais sejam realizadas, para que assim, esses fenômenos possam ser mais bem esclarecidos e estendidos a outras áreas de estudo:

- Avaliar a contribuição da ETE-CSJ em termos de carga desses contaminantes no Rio Jundiáí por meio do monitoramento dos esgotos da entrada e saída da estação, o que possibilitaria também verificar as taxas de remoção desses compostos. Esta avaliação foi recentemente iniciada em outra tese desenvolvida no próprio grupo.
- Expandir a lista de contaminantes estudados adicionando outras classes de fármacos, como por exemplo, os antibióticos que possuem ação de desregulação endócrina comprovada.
- Verificar os possíveis produtos de degradação, inicialmente dos compostos que apresentem as maiores frequências de detecção, podendo assim, propor rotas de degradação que auxiliem no entendimento da dinâmica dessas substâncias no ambiente. Esta avaliação foi recentemente iniciada em outra tese desenvolvida no próprio grupo.
- Utilizar novas estratégias de amostragem que possibilitem uma maior gama de informações com relação à presença desses compostos no ambiente, por

meio do uso, por exemplo, de amostradores passivos para determinação in situ das concentrações desses compostos.

- Realizar estudos toxicológicos e assim poder prever os potenciais riscos da presença desses contaminantes para o ecossistema em estudo.
- Investigar o uso de diferentes tecnologias de remediação que sejam capazes de remover esses contaminantes. Esta avaliação será objeto de estudo em um trabalho de pós-doutoramento de desenvolvimento pretendido no grupo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEMOLLO, N.; PATROLECCO, L.; POLESELLOS, S.; VALSECCHI, S.; WOLLIGAST, J. MARIANI, G. & HANKE, G. “The analytical problem of measuring total concentrations of organic pollutants in whole water”. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **36**: 71, 2012.

AKKOYUNLU, A. & AKINER, M. E. “Pollution evaluation in streams using water quality indices: a case study from Turkey’s Sapanca Lake Basin”. *Ecol. Indic.*, **18**: 501, 2012.

AL-ODAINI, N. A.; ZAKARIA, M. P.; ZALI, M. A.; JUAHIR, H.; YAZIZ, M. I. & SURIF, S. “Application of chemometrics in understanding the spatial distribution of human pharmaceuticals in surface water”. *Environ. Monit. Assess.*, **184**: 6735, 2012.

ANDRÁSI, N.; MOLNÁR, B.; DOBOS, B.; VASANITS-ZSIGRAI, A.; ZÁRAY, G. & MOLNÁR-PERL, I. “Determination of steroids in the dissolved and in the suspended phases of wastewater and Danube River samples by gas chromatography, tandem mass spectrometry”. *Talanta*, **115**: 367, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 7181 – Solo – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 1984. 13p.

BAKER, D. R.; OCENASKOVÁ, V.; KVICALOVA, M. & KASPRZYK-HORDERN, B. “Drugs of abuse in wastewater and suspended particulate matter-- further developments in sewage epidemiology”. *Environ. Int.*, **48**: 28, 2012.

BAKER, D. R. & KASPRZYK-HORDERN, B. “Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: new developments”. *Sci. Total Environ.*, **454-455**: 442, 2013.

BAKER, D. R. & KASPRZYK-HORDERN, B. “Multi-residue analysis of drugs of abuse in wastewater and surface water by solid-phase extraction and liquid chromatography-positive electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J. Chromatog. A*, **1218**: 1620, 2011.

BARCELÓ, D. & PETROVIC, M. “Challenges and achievements of LC-MS in environmental analysis: 25 years on”. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **26** (1): 2, 2007.

BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J.; ROLDAN, G. & CASAS, F. “Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices”. *Chem. Eng. J.*, **168**: 1149, 2011.

BENOTTI, M. J.; TRENHOLM, R. A.; VANDERFORD, B. J.; HOLADAY, J. C.; STANFORD, B. D. & SNYDER, S. A. “Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water”. *Environ. Sci. Technol.*, **43** (3): 597, 2009.

BHUIYAN, M. A. H.; RAKIB, M. A.; DAMPARE, S. B.; GANNYAGLO, S. & SUZUKI, S. “Surface water quality assessment in the central part of Bangladesh using multivariate analysis”. *J. Civ. Eng.*, **15**: 995, 2011.

BRASIL. Portal da Saúde - Ministério da Saúde. Programa Farmácia Popular. Disponível em: <[www.saude.gov.br](http://www.saude.gov.br)>. Acesso em: 02 out 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução Nº 357 d 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. Brasil, 2005. Disponível em:<[www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br)>. Acesso em: 18 ago 2014.

BRAUSCH, J. M. & RAND, G. M. “A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity”. *Chemosphere*, **82** (11): 1518, 2011.

BRILLAS, E. “A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectron-fenton and solar photoelectron-fenton”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **25** (3): 393, 2014.

BUCHBERGER, W. W. “Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment”. *J. Chromatogr. A*, **1218** (4): 603, 2011.

BUENO, M. J. M.; AGUERA, A.; GÓMEZ, M. J.; HERNANDO, M. D.; GARCÍA-REYES, J. F. & FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. “Application of liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and time-of-flight mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater. *Anal. Chem.*, **79**: 8372, 2007.



- BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MULLER, M. D. & BUSER, H.-R. “Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters”. *Environ. Sci. Technol.*, **37**: 691, 2003.
- BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MULLER, M. D. & BUSER, H.-R. “Combined sewer overflows to surface waters detected by the anthropogenic marker caffeine”. *Environ. Sci. Technol.*, **40**: 4096, 2006.
- BURKHARDT-HOLM, P. “Endocrine disruptors and water quality: a state-of-the-art review”. *Int. J. Water Resour. Develop.*, **26** (3): 477, 2010.
- CABAN, M.; MIGOWSKA, N.; STEPNOWSKI, P.; KWIATKOWSKI, M. & KUMIRSKA, J. “Matrix effects and recovery calculations in analyses of pharmaceuticals based on the determination of  $\beta$ -blockers and  $\beta$ -agonists in environmental samples”. *J. Chromatogr. A*, **1258**: 117, 2012.
- CALIMAN, F. A. & GAVRILESCU, M. “Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment - a review”. *CLEAN - Soil, Air, Water*, **37** (4-5): 277, 2009.
- CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, D. & ZUCCATO, E. “Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy”. *Environ. Sci. Technol.* **40**: 357, 2006.
- CETESB. Governo do Estado de São Paulo – Secretaria do Meio Ambiente – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo. Série Relatórios. São Paulo: CETESB, 2014. Disponível em: <[www.cetesb.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicações/-relatorios](http://www.cetesb.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicações/-relatorios)>. Acesso em: 10 ago 2014.
- CHALUVOPÁ, D.; HAVLÍKOVÁ, P. & JANSKÝ, B. “Water quality of selected fluvial lakes in the context of the Elbe River pollution and anthropogenic activities in the floodplain”. *Environ. Monit. Assess.*, **184**: 6283, 2012.
- CLARA, M.; STRENN, B. & KREUZINGER, N. “Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behavior of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration”. *Water Res.*, **38**: 947, 2004.
- COOGAN, M. A.; EDZIYIE, R. E.; LA POINT, T. W. & VENABLES, B. J. “Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North

Texas wastewater treatment plant receiving stream”. *Chemosphere*, **67** (10): 1911, 2007.

COBRAPE. Agência de Água PCJ. Plano de bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá 2010 a 2020, com proposta de atualização do enquadramento dos corpos d’água e do programa de efetivação do enquadramento dos corpos d’água até o ano de 2035. São Paulo: COBRAPE, 2011.

CRANE, M.; WATTS, C. & BOUCARD, T. “Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals”. *Sci. Total Environ.*, **367** (1): 23, 2006.

CUNNINGHAM, V. L.; BINKS, S. P. & OLSON, M. J. “Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment”. *Regulatory toxicology and pharmacology : RTP*, **53** (1): 39, 2009.

DA SILVA, B. F.; JELIC, A.; LÓPEZ-SERNA, R.; MOZETO, A. A.; PETROVIC, M. & BARCELÓ, D. “Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain”. *Chemosphere*, **85** (8): 1331, 2011.

DAUGHTON, C. G. “Non-regulated water contaminants: emerging research”. *Environ. Impact Assessment. Rev.*, **24** (7-8): 711, 2004.

DAUGHTON, C. G. & TERNES, T. A. “Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?” *Environ. Health Perspect.*, **107**: 907, 1999.

DEBLONDE, T. & HARTEMANN, P. “Environmental impact of medical prescriptions: assessing the risks and hazards of persistence, bioaccumulation and toxicity of pharmaceuticals”. *Public Health*, **127** (4): 312, 2013.

DE RIDDER, D. J.; VERBERK, J. Q. J. C.; HEIJMAN, S. G. J.; AMY, G. L. & VAN DIJK, J. C. “Zeolites for nitrosamine and pharmaceutical removal from demineralised and surface water: mechanisms and efficacy”. *Sep. Purif. Technol.*, **89**: 71, 2012.

DE SOUSA, D. N. R.; MOZETO, A. A.; CARNEIRO, R. L.; FADINI, P. S. “Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater”. *Sci. Total. Environ.*, 484: 19, 2014.

DÍAZ-CRUZ, M. S. & BARCELÓ, D. “LC–MS2 trace analysis of antimicrobials in water, sediment and soil”. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **24** (7): 645, 2005.

DING, Y.; ZHANG, W.; GU, C.; XAGORARAKI, I. & LI, H. “Determination of pharmaceuticals in biosolids using accelerated solvent extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry”. *J. Chromatogr. A*, **1218**: 10, 2011.

EBIE, K.; LI, F.; AZUMA, Y.; YUASA, A. & HAGISHITA, T. “Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water”. *Water Res.*, **35** (1): 167, 2001.

FARRÉ, M. LA et al. “Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment”. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **27** (11): 991, 2008.

EUROPEAN COMMISSION. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy/\*COM/2011/0876final-2011/0429 (COD)\*/ Disponível em: <eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/. Acesso em: 16 dez 2014.

EUROPEAN COMMISSION. Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. Official Journal of the European Communities, L221/8, 2002/657/EC. p. 8-36.

FAGNANI, E.; GUIMARÃES, J. R.; FADINI, P. S. “Mercury in the Waters of the Jundiá River, SP, Brazil: the role of dissolved organic matter”. *Aquat. Geochem.*, **18**: 445, 2012.

FARRÉ, M.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L. & BARCELÓ, D. “Green analytical chemistry in the determination of organic pollutants in the aquatic environment”. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **29** (11): 1347, 2010.

FATTA-KASSINOS, D.; MERIC, S. & NIKOLAOU, A. “Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research”. *Anal. Bioanal. Chem.*, **399** (1): 251, 2011.

FENT, K.; WESTON, A. A. & CAMINADA, D. “Ecotoxicology of human pharmaceuticals”. *Aquat. Toxicol.*, **76** (2): 122, 2006.

GASSER, G.; RONA, M.; VOLOSHENKO, A.; SHELKOV, R.; LEV, O.; ELHANANY, S.; LANGE, F. T.; SCHEURER, M. & PANKRATOV, I. "Evaluation of micropollutant tracers. II. Carbamazepine tracer for wastewater contamination from a nearby water recharge system and from non-specific sources". *Desalination*, **273**: 398 2011.

GASSER, G.; RONA, M.; VOLOSHENKO, A.; SHELKOV, R.; TAL, N.; PANKRATOV, I.; ELHANANY, S. & LEN, O. "Quantitative evaluation of tracers for quantification of wastewater contamination of potable water sources". *Environ. Sci. Technol.*, **44**: 3919 2010.

GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S. & FAVA, F. "Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation". *N. Biotechnol.*, 32 (1): 147, 2014.

GIGER, W. "Hydrophilic and amphiphilic water pollutants: using advanced analytical methods for classic and emerging contaminants". *Anal. Bioanal. Chem.*, **393** (1): 37, 2009.

GILROY, È. A M.; BALAKRISHNAN, V. K.; SOLOMON, K. R.; SVERKO, E. & SIBLEY, P. K. "Behaviour of pharmaceuticals in spiked lake sediments - effects and interactions with benthic invertebrates". *Chemosphere*, **86** (6): 578, 2012.

GÓMEZ, M. J.; HERRERA, S.; SOLÉ, D.; GRCÍA-CALVO, E. & FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. "Spatio-temporal evaluation of organic contaminants and their transformation products along a river basin affected by urban, agricultural and industrial pollution". *Sci. Total Environ.*, **420**: 134, 2012.

GOSETTI, F.; MAZZUCCO, E.; ZAMPIERI, D. & GENNARO, M. C. "Signal suppression/enhancement in high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry". *J. Chromatogr. A*, **1217** (25): 3929, 2010.

HALLING-SORENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. I.; INGERLEV, F.; LUTZHOFT, H. C. H. & JORGENSEN, S. E. "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review. *Chemosphere*, **36** (2): 357, 1998.

HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T. & VENTURA, F. "Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment". *Water Res.*, **45** (3): 1432, 2011.

- JIANG, J.-Q.; ZHOU, Z. & SHARMA, V. K. “Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - a review from global views”. *Microchem. J.*, **110**: 292, 2013.
- KANNEL, P. R.; LEE, S.; LEE, Y.-S.; KANEL, S. R. & KHAN, S. P. “Application of water quality indices and dissolved oxygen as indicators for river water classification and urban impact assessment”. *Environ. Monit. Assess.*, 132: 93, 2007.
- KARNJANAPIBOONWONG, A.; MORSE, A. N.; MAUL, J. D. & ANDERSON, T. A. “Sorption of estrogens, triclosan, and caffeine in a sandy loam and a silt loam soil”. *J. Soils Sediments.*, **10** (7): 1300, 2010.
- KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M. & GUWY, A. J. “The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters”. *Water Res.*, **43** (2): 363, 2009.
- KIM, J.; JANG, H.-S.; KIM, J.-G.; ISHIBASHI, H.; HIRANO, M.; NASO, K.; ICHIKAWA, N.; TAKAO, Y.; SHINOHARA, R. & ARIZONO, K. “Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in surface water from Mankyung River”. *J. Health Sci.*, **55**(2): 249, 2009.
- KIM, S.-C. & CARLSON, K. “LC–MS2 for quantifying trace amounts of pharmaceutical compounds in soil and sediment matrices”. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **24** (7): 635, 2005.
- KOESTER, C. J. & MOULIK, A. “Trends in environmental analysis”. *Anal. Chem.*, **77** (12): 3737, 2005.
- KOLPIN, D. W.; SKOPEC, M.; MEYER, M. T.; FURLONG, E. T. & ZAUGG, S. D. “Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions”. *Sci. Total Environ.*, **328** (1-3): 119, 2004.
- KOPPERI, M.; RUIZ-JIMÉNEZ, J.; HUKKINEN, J. I. & RIEKKOLA, M.-L. “New way to quantify multiple steroidal compounds in wastewater by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry”. *Anal. Chim. Acta*, **761**: 217, 2013.

KOSJEK, T.; HEATH, M.; PETROVIC, M. & BARCELÓ, D. “Mass spectrometry for identifying pharmaceutical biotransformation products in the environment”. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **26** (11): 1076, 2007.

KOSTOPOULOU, M. & NIKOLAOU, A. “Analytical problems and the need for sample preparation in the determination of pharmaceuticals and their metabolites in aqueous environmental matrices”. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **27** (11): 1023, 2008.

KOT-WASIK, A.; DEBSKA, J. & NAMIEŚNIK, J. “Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products”. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **26** (6): 557, 2007.

KÜMMERER, K. “Antibiotics in the aquatic environment: a review - part II”. *Chemosphere*, **75** (4): 435, 2009a.

KÜMMERER, K. “The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use: present knowledge and future challenges”. *J. Environ. Management*, **90** (8): 2354, 2009b.

KÜMMERER, K. “Pharmaceuticals in the Environment”. *Annu. Rev. Environ. Resour.*, **35** (1): 57, 2010.

KURISSERY, S.; KANAVILLIL, N.; VERENITCH, S. & MAZUMDER, A. “Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: a study from lake Simcoe watershed”. *Ecol. Indic.*, **23**: 501, 2012.

LAHTI, M. & OIKARI, A. “Pharmaceuticals in settleable particulate material in urban and non-urban waters”. *Chemosphere*, **85** (5): 826, 2011.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E. & WARD, R. S. “Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence”. *Environ. Pollut.*, **163**: 287, 2012.

LI, W. C. “Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil”. *Environ. Pollut.*, **187**: 193, 2014.

LINDSTROM, A.; BUERGE, I. J.; POIGER, T.; BERGQVIST, P.-A.; MULLER, M. D. & BUSER, H.-R. “Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater”. *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 2322, 2002.

- LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S. & WANG, X. C. "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment". *Sci.Total Environ.*, **473-474**: 619, 2014.
- MACHADO, K. S.; CARDOSO, F. D.; AZEVEDO, J. C. R. & BRAGA, C. B. "Occurrence of female sexual hormones in the Iguazu river basin, Curitiba, Paraná State, Brazil". *Acta Scientiarum. Technol.*, **36** (3): 421, 2014.
- MADUREIRA, T. V.; BARREIRO, J. C.; ROCHA, M. J.; CASS, Q. B. & TIRITAN, M. E. "Pharmaceutical trace analysis in aqueous environmental matrices by liquid chromatography-ion trap tandem mass spectrometry". *J. Chromatogr. A*, **1216** (42): 7033, 2009.
- MARKFORT, C. D. & HONDZO, M. "Dissolved oxygen measurements in aquatic environments: the effects of changing temperature and pressure on three sensor technologies". *J. Environ. Qual.*, **38**: 1766, 2009.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R. & NOGRUEIRA, R. F. P. "Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados". *Quim. Nova*, **32** (1): 188, 2009.
- MILLS, G. A.; GREENWOOD, R.; VRANA, B.; ALLAN, I. J. & OCELKA, T. "Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices--a commentary on the current state of the art". *J. Environ. Monitor.*, **13** (11): 2979, 2011.
- MOITA NETO, J. M. & MOITA, G. C. "Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados". *Quim. Nova*, **21** (4): 467, 1998.
- MONTAGNER, C. C. & JARDIM. "Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil)". *J. Bras. Chem. Soc.*, **22** (8): 1452, 2011.
- NIKOLAOU, A.; MERIC, S. & FATTA, D. "Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments". *Anal. Bioanal. Chem.*, **387** (4): 1225, 2007.
- PAN, B.; NING, P. & XING, B. "Part V: sorption of pharmaceuticals and personal care products". *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **16** (1): 106, 2009.

- PEDROUZO, M.; REVERTE, S.; BORRULL, F.; POCURULL, E. & MARCÉ, R. M. “Pharmaceutical determination in surface and wastewaters using high-performance liquid chromatography-(electrospray)-mass spectrometry”. *J. Sep. Sci.*, **30** (3): 297, 2007.
- PEELER, K. A.; OPSAHL, S. P. & CHANTON, J. P. “Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine systems”. *Environ. Sci. Technol.*, **40**: 7616, 2006.
- PELEKANI, C. & SNOEYINK, V. L. “Competitive adsorption in natural water: role of active carbon pore size”. *Water Res.*, **33** (5): 1209, 1999.
- PETROVIC, M.; FARRÉ, M.; DE ALDA, M. L.; PEREZ, S.; POSTIGO, C.; KOCK, M.; RADJENOVIC, J.; GROS, M. & BARCELÓ, D. “Recent trends in the liquid chromatography-mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples”. *J. Chromatogr. A*, **1217** (25): 4004, 2010.
- PETROVIC, M. & BARCELÓ, D. “Liquid chromatography–mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants”. *Anal. Bioanal. Chem.*, **385** (3): 422, 2006.
- PIGNATELLO, J. J. “Dynamic interactions of natural organic matter and organic compounds”. *J. Soils Sediments*, **12** (8): 1241, 2012.
- RATOLA, N.; CINCINELLI, A.; ALVES, A. & KATSOYIANNIS, A. “Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *J. Hazard. Mater.*, **239-240**: 1–18, 2012.
- REIF, R.; SANTOS, A.; JUDD, S. J.; LEMA, J. M. & OMIL, F. “Occurrence and fate of pharmaceutical and personal care products in a sewage treatment works”. *J. Environ. Monitoring*, **13** (1): 137, 2011.
- RICHARDSON, S. D. & TERNES, T. A. “Water analysis: emerging contaminants and current issues”. *Anal. Chem.*, **86** (6): 2813, 2014.
- RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G. & OCAMPO-PÉREZ, R. “Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review”. *Chemosphere*, **93** (7): 1268, 2013.



RODIL, R.; QUINTANA, J. B.; CONCHA-GRAÑA, E.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S. & PRADA-RODRÍGUEZ, D. “Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain)”. *Chemosphere*, **86** (10): 1040, 2012.

SABALIUNAS, D.; WEBB, S. F.; HAUK, A.; JACOB, M. & ECKHOFF, W. S. “Environmental fate of triclosan in the River Aire Basin, UK”. *Water Res.*, **37**: 3145, 2003.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C. & MONTENEGRO, M. C. B. S. M. “Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment”. *J. Hazard. Mater.*, **175** (1-3): 45, 2010.

SÃO PAULO (Estado). Comitês PCJ. Agência das bacias PCJ. Relatório da situação dos recursos hídricos 2013. UGRHI 05 – Bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí – Ano base 2012. São Paulo, 2013. Disponível em: <[www.agenciapcj.org.br](http://www.agenciapcj.org.br)>. Acesso em: 05 out 2014.

SÃO PAULO (Estado). Agência das bacias PCJ. Relatório de gestão e situação das bacias PCJ 2011. Fundação Agência das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. São Paulo, 2011. Disponível em: <[www.agenciapcj.org.br](http://www.agenciapcj.org.br)>. Acesso em: 05 out 2014.

SÃO PAULO (Estado). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Águas Superficiais – Programa de monitoramento. São Paulo, 2014. Disponível em: <[www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/124-programa-de-monitoramento](http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/124-programa-de-monitoramento)>. Acesso em: 18 dez 2014.

SCHUBERT, B.; HEININGER, P.; KELLER, M.; RICKING, M. & CLAUS, E. “Monitoring of contaminants in suspended particulate matter as an alternative to sediments”. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **36**: 58, 2012.

SCHWARZENBACH, R. P.; ESCHER, B. I.; FENNER, K.; HOFSTETTER, T. B.; JOHNSON, C. A.; VON GUNTEN, U. & WEHRLI, B. “The challenge of micropollutants in aquatic systems”. *Science (New York, N.Y.)*, **313** (5790): 1072, 2006.

SCHWARZENBACH, R. P.; HOFSTETTER, T. B.; VON GUNTEN, U. & WEHRLI, B. “Global Water Pollution and Human Health”. *Annu. Rev. Environ. Resour.*, **35** (1): 109, 2010.

SEETHAPATHY, S.; GÓRECKI, T. & LI, X. “Passive sampling in environmental analysis”. *J. Chromatogr. A*, **1184** (1-2): 234, 2008.

SHALA, L. & FOSTER, G. D. “Surface water concentrations and loading budgets of pharmaceuticals and other domestic-use chemicals in an urban watershed (Washington, DC, USA)”. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **58** (3): 551, 2010.

SILVA, C. P.; OTERO, M. & ESTEVES, V. “Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: a review”. *Environ. Pollut.*, **165**: 38, 2012.

STAHNKE, H.; KITTLAUS, S.; KEMPE, G.; ALDER, L. “Reduction of matrix effects in liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry by dilution of the sample extracts: how much dilution is needed?” *Anal. Chem.*, **84**: 1474, 2012.

STASINAKIS, A. S.; MERMIGKA, S.; SAMARAS, V. G.; FARMAKI, E. & THOMAIDIS, N. S. “Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Arisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes”. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **19** (5): 1574, 2012.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.-D.; RODRIGUES, S. V. & BAUMANN, W. “Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil”. *Sci. Total Environ.*, **225** (1-2): 135, 1999.

SUÁREZ, S.; REIF, R.; LEMA, J. M. & OMIL, F. “Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system: influence of T, SRT and recirculation ratio”. *Chemosphere*, **89**: 164, 2012.

TADEO, J. L.; SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; ALBERO, B.; GARCÍA-VALCÁRCEL, A. I. & PÉREZ, R. A. “Analysis of emerging organic contaminants in environmental solid samples”. *Cen. Eur. J. Chem.*, **10** (3): 480, 2012.

TAULER, R. “Interpretation of environmental data using chemometrics”. In: BARCELÓ, D. editor. *Sample handling and trace analysis of pollutants: techniques, applications and quality assurance*. Amsterdam: Elsevier Science BV, 2000. P. 689-736.

TCHOBANOGLIOUS, G. & BURTON, F. L. *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse*. Metcalf & Eddy, Inc. 3rd, ed, 1991.

TEIJON, G.; CANDELA, L.; TAMAOH, K.; MOLINA-DÍAZ, A. & FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. “Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain)”. *Sci. Total Environ.*, **408** (17): 3584, 2010.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.-D. & SERVOS, M. “Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil”. *Sci. Total Environ.*, **225** (1-2): 81, 1999.

THOMAS, K. V.; DA SILVA, F. M. A.; LANGFORD, K. H.; DE SOUZA, A. D. L.; NIZZETO, L. & WAICHMAN, A. V. “Screening for selected human pharmaceuticals and cocaine in the urban streams of Manaus, Amazonas, Brazil”. *J. Am. Water Resour. As.*, **50** (2): 302, 2014.

THOMPSON, M. Y.; BRANDES, D. & KNEY, A. D. “Using electronic conductivity and hardness data for rapid assessment of stream water quality”. *J. Environ Manage.*, 104: 152 2012.

UNESCO. WWAP – United Nations World Water Assessment Program. The United Nations World Water Development Report 2014: Water and Energy. Paris, 2014. UNESCO>

UNITED STATES. United States Environmental Protection Agency – USEPA. EDSTAC final report. United States, 1998. Disponível em: <[www.epa.gov/endo/pubs/edspoverview/finalrpt.htm](http://www.epa.gov/endo/pubs/edspoverview/finalrpt.htm)>. Acesso em: 28 nov 2014.

USA. IMS Health. The global use of medicines: outlook through 2015. Report by IMS Institute for Healthcare Informatic 2011. Disponível em: <[www.imshealth.com](http://www.imshealth.com)>. Acesso em: 20 dez 2014.

VALCÁRCEL, V.; ALONSO, S. G.; RODRÍGUEZ-GIL, J. L. & CATALÁ, M. “Detection of pharmaceutically active Compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk”. *Chemosphere*, **84**: 1326, 2011.

- VARGA, M.; DOBOR, J.; HELENKÁR, A.; JURECSKAL, L.; YAO, J. & ZÁRAV, G. “Investigation of acidic pharmaceuticals in river water and sediment by microwave-assisted extraction and gas chromatography–mass spectrometry”. *Microchem. J.*, **95** (2): 353, 2010.
- VAZQUEZ-ROIG, P.; SEGARNA, R.; BLASCO, C.; ANDREU, V. & PICÓ, Y. “Determination of pharmaceuticals in soils and sediments by pressurized liquid extractions and liquid chromatography tandem mass spectrometry”. *J. Chromatogr. A*, **1217**: 2471, 2010.
- VEACH, A. M. & BERNOT, M. J. “Temporal variation of pharmaceuticals in an urban and agriculturally influenced stream”. *Sci. Total Environ.*, **409** (21): 4553, 2011.
- VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M. & ZAMBELLO, E. “Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – a review”. *Sci. Total Environ.*, **429**: 123, 2012.
- VIEIRA, J. S.; PIRES, J. C. M.; MARTINS, F. G.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. & BOTELHO, C. M. S. “Surface water quality assessment of Lis River using multivariate statistical methods. *Water Air Soil Pollut.*, **223**: 5549, 2012.
- VIGNATI, D. A. L.; VALSECCHI, S.; POLESELLO, S.; PATROLECCO, L. & DOMINIK, J. “Pollutant partitioning for monitoring surface waters”. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **28** (2): 159, 2009.
- VRANA, B.; MILLS, G. A.; ALLAN, I. J.; DOMINIAK, E.; SVENSSON, K.; KNUTSSON, J.; MORRISON, G. & GREENWOOD, R. “Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water”. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **24** (10): 845, 2005.
- VYSTAVNA, Y.; HUNEAU, F.; GRYNEKO, V.; VERGELES, Y.; CELLE-JEANTON, H.; TAPIE, N.; BUDZINSKI, H. & LE COUSTUMER, P. “Pharmaceuticals in rivers of two regions with contrasted socio-economic conditions: occurrence, accumulation, and comparison for Ukraine and France”. *Water Air Soil Pollut.*, **223**: 2111, 2012.
- WEHRLI, B. & FRISCHKNECHT, P. M. “Teaching how pollutants behave”. *Environ. Sci. Technol.*, **47** (13): 6732, 2013.

WHO. World Health Organization. Water Sanitation Health 2012. Pharmaceuticals in drinkin-water. WHO, 2012. Disponível em: <www.who.int>. Acesso em: 15 mai 2014.

WHO. Chloride in drinking-water. Chemical hazards in drinking-water. WHO, 2003. Disponível em: <www.who.int/water\_sanitation\_health/dwq/chemicals/chloride/en/>. Acesso em: 10 fev 2014.

YAN, S.; SUBRAMANIAN, B.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLI, R. Y. & ZHANG, T. V. “Emerging contaminants of environmental concern: source , transport , fate, and treatment. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioac. Waste Manage.*, **14** (1); 2, 2010.

YOUNG, T. A.; HEIDLER, J.; MATOS-PÉREZ, C. R.; SAPKOTA, A.; TOLER, T.; GIBSON, K. E.; SCHWAB, K. J. & HALDEN, R. U. “Ab initio and in situ comparison of caffeine, triclosan, and triclocarban as indicators of sewage-derived microbes in surface waters”. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 3335, 2008.

YU, Y.; HUANG, Q.; WANG, Z.; ZHANG, K.; TANG, C.; CUI, J.; FENG, J. & PENG, X. “Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China”. *J. Environ. Monitor.*, **13** (4): 871, 2011.

ZHOU, J. & BROODBANK, N. “Sediment-water interactions of pharmaceutical residues in the river environment”. *Water Res.*, **48**: 61, 2014.

## APÊNDICE A

## CONCENTRAÇÕES DOS COMPOSTOS DETECTADOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL

TABELA A1 – Concentrações dos compostos detectados nas amostras de água superficial do Ribeirão Pirai no período de Abr/11 a Abr/13 (ng/L).

| MÊS    | PONTO | ATL   | CFN    | CBZ   | DCN   | IBP  | NPX  | PPL  | TCS   | E1   | E2   | EE2  |
|--------|-------|-------|--------|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|
| Abr/11 | PN_1  | n.d.  | n.d.   | n.d.  | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_1  | <LQ   | n.d.   | <LQ   | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
| Jun/11 | PN_2  | n.d.  | 38,83  | n.d.  | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_2  | 11,12 | 90,81  | 9,14  | 9,11  | n.d. | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
| Ago/11 | PN_3  | n.d.  | 213,56 | 5,35  | <LQ   | n.d. | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_3  | 13,35 | 42,48  | 14,4  | 17,61 | 6,48 | n.d. | <LQ  | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
| Out/11 | PN_4  | n.d.  | n.d.   | n.d.  | <LQ   | n.d. | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_4  | n.d.  | 11,05  | 7,24  | 12,73 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
| Dez/11 | PN_5  | n.d.  | 68,51  | <LQ   | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. | x     | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_5  | <LQ   | 193,98 | 10,06 | 11,73 | <LQ  | n.d. | <LQ  | x     | <LQ  | n.d. | n.d. |
| Fev/12 | PN_6  | <LQ   | 62,0   | n.d.  | 29,7  | n.d. | n.d. | n.d. | <LQ   | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_6  | <LQ   | 88,8   | 6,85  | 15,3  | n.d. | n.d. | n.d. | 5,41  | n.d. | n.d. | n.d. |
| Abr/12 | PN_7  | <LQ   | 31,08  | n.d.  | n.d.  | <LQ  | n.d. | n.d. | <LQ   | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_7  | <LQ   | 42,97  | 7,85  | <LQ   | <LQ  | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
| Jul/12 | PN_8  | <LQ   | 78,91  | n.d.  | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_8  | <LQ   | 42,03  | 10,87 | 4,88  | n.d. | n.d. | <LQ  | <LQ   | n.d. | n.d. | n.d. |
| Ago/12 | PN_9  | <LQ   | 27,91  | <LQ   | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_9  | <LQ   | 83,6   | 10,58 | 9,69  | <LQ  | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
| Out/12 | PN_10 | <LQ   | 38,05  | 4,96  | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_10 | 12,59 | 662,3  | 16,03 | <LQ   | 8,55 | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
| Dez/12 | PN_11 | <LQ   | 619,1  | n.d.  | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_11 | <LQ   | 222,5  | n.d.  | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. | 13,39 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Fev/12 | PN_12 | <LQ   | 45,42  | n.d.  | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_12 | 12,68 | 95,62  | 4,68  | n.d.  | <LQ  | n.d. | n.d. | 59,82 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Abr/13 | PN_13 | <LQ   | 33,08  | n.d.  | n.d.  | n.d. | n.d. | <LQ  | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | PF_13 | 31,75 | 144,4  | 5,04  | n.d.  | 6,75 | 5,67 | 7,47 | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | Mín.  | 11,12 | 11,05  | 4,68  | 4,88  | 6,48 | 5,67 | 7,47 | 5,41  |      |      |      |
|        | Máx.  | 31,75 | 662,3  | 16,03 | 29,7  | 8,55 | 5,67 | 7,47 | 59,8  |      |      |      |
|        | Média | 16,3  | 129,4  | 8,83  | 13,6  | 7,26 | 5,67 | 7,47 | 26,2  |      |      |      |
|        | Freq. | 19,2  | 88,5   | 50,0  | 30,8  | 11,5 | 3,8  | 3,8  | 11,5  |      |      |      |

&lt;LQ – menor que o limite de quantificação.

n.d. – não detectado.

TABELA A2 – Concentrações dos compostos detectados nas amostras de água superficial do Rio Jundiá no período de Abr/2011 a Abr/13 (ng/L) – continua.

| MÊS    | PONTO | ATL   | CFN   | CBZ   | DCN   | IBP   | NPX   | PPL   | TCS   | E1   | E2   | EE2  |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| Abr/11 | CL_1  | 15,23 | 994   | 5,76  | <LQ   | 3,33  | n.d.  | n.d.  | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | JE_1  | 82,72 | 2109  | 61,4  | 39,03 | 19,68 | <LQ   | 11,95 | 37,65 | <LQ  | n.d. | n.d. |
|        | DI_1  | 80,03 | 2479  | 47,15 | 37,3  | 28,17 | <LQ   | <LQ   | 28,79 | <LQ  | n.d. | n.d. |
|        | FS_1  | 110,3 | 2178  | 81,23 | 45,93 | 46,02 | 8,45  | 7,19  | 34,88 | <LQ  | n.d. | n.d. |
| Jun/11 | CL_2  | 193,5 | 12985 | 44,76 | 44,85 | 46,66 | 8,43  | 7,94  | 154,7 | <LQ  | n.d. | n.d. |
|        | JE_2  | 386,3 | 16978 | 147,9 | 152,4 | 152,4 | 30,81 | 52,72 | 323,5 | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | DI_2  | 240,8 | 2943  | 138,3 | 119,1 | 77,21 | 20,73 | 39,88 | 47,69 | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | FS_2  | 211,0 | 9359  | 123,9 | 126,7 | 89,62 | 26,81 | 29,92 | 138,1 | <LQ  | n.d. | n.d. |
| Ago/11 | CL_3  | 81,8  | 8170  | 38,44 | 66,1  | 41,76 | <LQ   | <LQ   | 142,1 | 5,46 | n.d. | n.d. |
|        | JE_3  | 223,2 | 10047 | 83,94 | 94,27 | 111,2 | 23,32 | 13,36 | 162,8 | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | DI_3  | 246,5 | 4529  | 159,5 | 328,5 | 164,1 | 43,43 | 43,77 | 99,21 | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | FS_3  | 162,9 | 2555  | 161,1 | 202,8 | 109,6 | 25,09 | 43,26 | 45,46 | 16,0 | n.d. | n.d. |
| Out/11 | CL_4  | 88,2  | 5967  | 25,97 | 52,6  | 49,57 | 13,49 | <LQ   | 23,33 | <LQ  | n.d. | n.d. |
|        | JE_4  | 206,6 | 12035 | 113,5 | 137,3 | 134,4 | 25,3  | 37,74 | 35,55 | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | DI_4  | 156,3 | 7679  | 75,8  | 98,46 | 78,45 | 21,43 | 27,73 | 68,78 | <LQ  | n.d. | n.d. |
|        | FS_4  | 105,3 | 3159  | 61,51 | 80,17 | 45,94 | 16,72 | 24,96 | 32,95 | 10,5 | n.d. | n.d. |
| Dez/11 | CL_5  | 113,7 | 11517 | 41,49 | 45,28 | 18,93 | 8,17  | 7,50  | x     | 5,4  | n.d. | n.d. |
|        | JE_5  | 223,9 | 6292  | 438,6 | 157,5 | 65,86 | 15,06 | 36,55 | x     | 15,9 | n.d. | n.d. |
|        | DI_5  | 105,6 | 1616  | 306,6 | 108,2 | 17,3  | 9,41  | 15,62 | x     | 7,1  | n.d. | n.d. |
|        | FS_5  | 196,5 | 5059  | 180,8 | 123,8 | 84,9  | 21,91 | 22,37 | x     | 56,9 | n.d. | n.d. |
| Fev/12 | CL_6  | 107,5 | 6664  | 15,2  | 64,0  | 24,34 | 14,6  | <LQ   | 4,78  | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | JE_6  | 173,9 | 3051  | 80,9  | 134,8 | 58,32 | 26,67 | 11,61 | 9,61  | <LQ  | n.d. | n.d. |
|        | DI_6  | 273,6 | 4997  | 108,1 | 110,7 | 80,21 | 41,69 | 16,81 | 9,77  | 6,29 | n.d. | n.d. |
|        | FS_6  | 167,8 | 3598  | 119,7 | 139,6 | 82,07 | 68,10 | 20,36 | 12,53 | 5,55 | n.d. | n.d. |
| Abr/12 | CL_7  | 240,7 | 11555 | 43,88 | 46,34 | 52,2  | 6,83  | 5,46  | 5,51  | 5,30 | n.d. | n.d. |
|        | JE_7  | 412,8 | 19291 | 658,8 | 181,6 | 208,3 | 73,9  | 34,6  | 36,96 | <LQ  | n.d. | n.d. |
|        | DI_7  | 183,1 | 3691  | 173,0 | 105,1 | 97,4  | 39,13 | 19,9  | <LQ   | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | FS_7  | 204,8 | 1820  | 125,6 | 93,3  | 92,1  | 59,5  | 23,2  | 13,23 | 6,98 | n.d. | n.d. |
| Jul/12 | CL_8  | 192,5 | 11952 | 62,71 | 76,2  | 79,6  | 10,88 | 6,38  | 8,21  | <LQ  | n.d. | n.d. |
|        | JE_8  | 520,9 | 10279 | 188,8 | 301,6 | 327,6 | 81,78 | 35,06 | 40,43 | 5,10 | n.d. | n.d. |
|        | DI_8  | 425,0 | 4344  | 169,1 | 191,4 | 267,5 | 82,48 | 22,69 | 4,54  | <LQ  | n.d. | n.d. |
|        | FS_8  | 306,6 | 1943  | 143,3 | 170,7 | 183,8 | 65,19 | 24,06 | 14,93 | <LQ  | n.d. | n.d. |
| Ago/12 | CL_9  | 296,4 | 13779 | 53,29 | 114,4 | 82,48 | 44,54 | 7,96  | 5,15  | 5,37 | n.d. | n.d. |
|        | JE_9  | 615,3 | 19364 | 222,2 | 363,8 | 367,1 | 100,9 | 48,12 | 30,42 | 11,8 | n.d. | <LQ  |
|        | DI_9  | 403,5 | 5994  | 151,2 | 242,9 | 260,4 | 88,38 | 31,78 | 6,67  | 20,5 | <LQ  | n.d. |
|        | FS_9  | 287,9 | 3816  | 135,7 | 232,9 | 183,3 | 72,45 | 23,46 | 5,17  | 22,7 | <LQ  | <LQ  |
| Out/12 | CL_10 | 271,2 | 15336 | 50,04 | 79,91 | 156,2 | 59,06 | 16,85 | 11,22 | <LQ  | n.d. | n.d. |
|        | JE_10 | 520,7 | 24961 | 196,3 | 304,3 | 344,5 | 101,5 | 39,89 | 31,59 | 5,37 | n.d. | n.d. |
|        | DI_10 | 241,1 | 4126  | 101,4 | 157,0 | 204,1 | 63,21 | 23,97 | 9,26  | 20,3 | n.d. | n.d. |
|        | FS_10 | 334,5 | 6607  | 77,55 | 147,2 | 228,4 | 102,7 | 23,07 | n.d.  | 28,7 | n.d. | n.d. |
| Dez/12 | CL_11 | 129,2 | 6264  | 155,2 | 26,48 | 27,74 | 13,63 | <LQ   | 23,82 | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | JE_11 | 270,2 | 8649  | 131,7 | 110,2 | 128,0 | 48,59 | 14,6  | 32,87 | <LQ  | n.d. | n.d. |
|        | DI_11 | 187,0 | 4097  | 63,14 | 70,66 | 87,48 | 30,84 | 8,30  | 61,32 | n.d. | n.d. | n.d. |
|        | FS_11 | 113,3 | 1486  | 64,50 | 75,81 | 70,86 | 29,87 | 7,55  | 17,16 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Fev/13 | CL_12 | 241,8 | 13345 | 38,11 | 96,38 | 63,19 | 46,16 | 7,35  | 43,74 | 5,24 | n.d. | n.d. |
|        | JE_12 | 271,0 | 8918  | 142,9 | 152,6 | 189,0 | 84,27 | 22,98 | 17,3  | 6,35 | n.d. | n.d. |
|        | DI_12 | 132,1 | 2148  | 64,80 | 66,92 | 103,9 | 52,1  | 9,41  | 10,36 | <LQ  | n.d. | n.d. |
|        | FS_12 | 112,5 | 1156  | 66,60 | 76,44 | 71,08 | 27,54 | 10,26 | 6,56  | <LQ  | n.d. | n.d. |

TABELA 2A – Concentrações dos compostos detectados nas amostras de água superficial do Rio Jundiáí no período de Abr/2011 a Abr/13 (ng/L) – continuação.

| MÊS    | PONTO   | ATL   | CFN   | CBZ   | DCN   | IBP   | NPX    | PPL   | TCS    | E1    | E2   | EE2  |
|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|------|------|
| Fev/13 | CL_12   | 241,8 | 13345 | 38,11 | 96,38 | 63,19 | 46,16  | 7,35  | 43,74  | 5,24  | n.d. | n.d. |
|        | JE_12   | 271,0 | 8918  | 142,9 | 152,6 | 189,0 | 84,27  | 22,98 | 17,3   | 6,35  | n.d. | n.d. |
|        | DI_12   | 132,1 | 2148  | 64,80 | 66,92 | 103,9 | 52,1   | 9,41  | 10,36  | <LQ   | n.d. | n.d. |
|        | FS_12   | 112,5 | 1156  | 66,60 | 76,44 | 71,08 | 27,54  | 10,26 | 6,56   | <LQ   | n.d. | n.d. |
|        | Mín.    | 15,23 | 993,8 | 5,76  | 26,48 | 3,33  | 6,83   | 5,46  | 4,54   | 5,10  |      |      |
|        | Máx.    | 664,7 | 24960 | 658,8 | 363,8 | 372,8 | 145,16 | 52,72 | 323,46 | 56,9  |      |      |
|        | Média   | 244,4 | 7474  | 123,2 | 129,8 | 120,1 | 45,81  | 22,45 | 43,27  | 12,41 |      |      |
|        | Mediana | 217,1 | 5980  | 109,0 | 110,7 | 88,6  | 36,04  | 22,83 | 26,31  | 6,66  |      |      |
|        | Freq.   | 100   | 100   | 100   | 98,1  | 100   | 92,3   | 88,5  | 92,3   | 46,2  |      |      |

<LQ – menor que o limite de quantificação.

n.d. – não detectado.



## APÊNDICE B

## DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS NAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO SUSPENSO

TABELA B1 – Concentrações dos compostos detectados nas amostras de água superficial e MPS no Ribeirão Pirai e no Rio Jundiá no período de Out/11 a Fev/13 – Continua.

| COLETA OUTUBRO/11   |            |             |       |            |             |       |            |             |      |            |             |       |
|---------------------|------------|-------------|-------|------------|-------------|-------|------------|-------------|------|------------|-------------|-------|
| Composto            | CL         |             |       | DI         |             |       | JE         |             |      | FS         |             |       |
|                     | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P   | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P   | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P  | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P   |
| ATL                 | 510,0      | 88,25       | 8,8   | 265,8      | 156,3       | 15,3  | 446,0      | 206,6       | 8,6  | 137,2      | 105,3       | 9,4   |
| CFN                 | 1403       | 5967        | 0,4   | 55,96      | 7679        | 0,1   | 2183       | 12035       | 0,8  | 350,2      | 3159        | 0,9   |
| CBZ                 | 14,87      | 25,97       | -     | 16,65      | 75,80       | 2,3   | 68,42      | 113,50      | 2,6  | 9,77       | 61,51       | 1,2   |
| DCN                 | 0          | 52,60       | -     | 0          | 98,46       | 0,0   | 0          | 137,3       | 0,0  | 0          | 80,17       | 0,0   |
| IBP                 | 0          | 49,57       | -     | 0          | 78,45       | 0,0   | 69,12      | 134,4       | 2,2  | 0          | 45,94       | 0,0   |
| NPX                 | 0          | 13,49       | -     | 0          | 21,43       | 0,0   | 0          | 25,30       | 0,0  | 0          | 16,72       | 0,0   |
| PPL                 | 881,2      | 3,82        | 79,4  | 431,3      | 27,73       | 62,3  | 1227       | 37,74       | 58,6 | 230,7      | 24,96       | 42,3  |
| TCS                 | 5566       | 23,33       | 80,0  | 2453       | 68,78       | 79,1  | 13388      | 35,55       | 94,3 | 1166       | 32,95       | 73,8  |
| E1                  | 0          | 0,00        | -     | 80,52      | 0,00        | 100,0 | 0          | 0,00        | -    | 0          | 10,46       | 0,0   |
| E2                  | 0          | 0,00        | -     | 0          | 0,00        | -     | 0          | 0,00        | -    | 0          | 0,00        | -     |
| EE2                 | 0          | 0,00        | -     | 0          | 0,00        | -     | 0          | 0,00        | -    | 0          | 0,00        | -     |
| COLETA FEVEREIRO/12 |            |             |       |            |             |       |            |             |      |            |             |       |
| Composto            | CL         |             |       | DI         |             |       | JE         |             |      | FS         |             |       |
|                     | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P   | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P   | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P  | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P   |
| ATL                 | 72,5       | 107,5       | 1,1   | 119,1      | 273,6       | 4,4   | 68,1       | 173,9       | 1,7  | 640,8      | 167,8       | 23,3  |
| CFN                 | 193,6      | 6664        | 0,0   | 221,9      | 4997        | 0,5   | 125,9      | 3051        | 0,2  | 3300       | 3598        | 6,8   |
| CBZ                 | 2,3        | 15,2        | 0,2   | 14,8       | 108,1       | 1,4   | 8,5        | 80,9        | 0,5  | 100,1      | 119,7       | 6,2   |
| DCN                 | 196,5      | 64,0        | 4,9   | 164,8      | 110,7       | 13,7  | 312,4      | 134,8       | 9,2  | 1315       | 139,6       | 42,8  |
| IBP                 | 0,0        | 24,3        | 0,0   | 0,0        | 80,2        | 0,0   | 0,0        | 58,3        | 0,0  | 0,0        | 82,1        | 0,0   |
| NPX                 | 0,0        | 14,6        | 0,0   | 0,0        | 41,7        | 0,0   | 0,0        | 26,7        | 0,0  | 0,0        | 68,1        | 0,0   |
| PPL                 | 99,0       | 0,0         | 100,0 | 212,9      | 16,8        | 57,4  | 98,1       | 11,6        | 26,9 | 759,6      | 20,4        | 74,8  |
| TCS                 | 876,0      | 4,8         | 75,4  | 1263,      | 9,8         | 93,2  | 925,7      | 9,6         | 80,8 | 6991       | 12,5        | 97,8  |
| E1                  | 0,0        | 0,0         | -     | 32,1       | 6,3         | 35,2  | 19,1       | 2,6         | 24,4 | 556,4      | 5,6         | 88,8  |
| E2                  | 0,0        | 0,0         | -     | 0,0        | 0,0         | -     | 0,0        | 0,0         | -    | 0,0        | 0,0         | -     |
| EE2                 | 0,0        | 0,0         | -     | 0,0        | 0,0         | -     | 0,0        | 0,0         | -    | 0,0        | 0,0         | -     |
| COLETA JULHO/12     |            |             |       |            |             |       |            |             |      |            |             |       |
| Composto            | CL         |             |       | DI         |             |       | JE         |             |      | FS         |             |       |
|                     | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P   | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P   | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P  | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P   |
| ATL                 | 393,9      | 192,5       | 3,3   | 354        | 424,9       | 8,1   | 695,7      | 520,9       | 5,5  | 513,1      | 306,6       | 11,7  |
| CFN                 | 1522       | 1195        | 0,2   | 376,5      | 43448       | 0,9   | 1633       | 10279       | 0,7  | 527,7      | 1942,       | 2,1   |
| CBZ                 | 20,08      | 62,71       | 0,5   | 32,48      | 169,1       | 2,0   | 74,1       | 188,7       | 1,7  | 42,02      | 143,3       | 2,3   |
| DCN                 | 0          | 76,72       | 0,0   | 0          | 191,3       | 0,0   | 0          | 301,6       | 0,0  | 0          | 170,6       | 0,0   |
| IBP                 | 0          | 79,6        | 0,0   | 0          | 267,5       | 0,0   | 0          | 327,6       | 0,0  | 0          | 183,8       | 0,0   |
| NPX                 | 0          | 10,88       | 0,0   | 0          | 82,48       | 0,0   | 0          | 81,78       | 0,0  | 0          | 65,19       | 0,0   |
| PPL                 | 534,6      | 6,38        | 58,4  | 457,4      | 22,69       | 68,2  | 1198       | 35,06       | 59,8 | 682,4      | 24,06       | 69,3  |
| TCS                 | 5835       | 8,21        | 92,2  | 1719       | 4,54        | 97,6  | 8336       | 40,43       | 90,0 | 2957       | 14,93       | 94,0  |
| E1                  | 35,23      | 0           | 100   | 0          | 0           | -     | 148,4      | 5,1         | 55,9 | 6,64       | 0           | 100,0 |
| E2                  | 0          | 0           | -     | 0          | 0           | -     | 0          | 0           | -    | 0          | 0           | -     |
| EE2                 | 0          | 0           | -     | 0          | 0           | -     | 0          | 0           | -    | 0          | 0           | -     |

TABELA B1 – Concentrações dos compostos detectados nas amostras de água superficial e MPS no Ribeirão Pirai e no Rio Jundiáí no período de Out/11 a Fev/13 – Continuação.

| COLETA OUTUBRO/12 |            |             |      |            |             |      |            |             |      |            |             |       |
|-------------------|------------|-------------|------|------------|-------------|------|------------|-------------|------|------------|-------------|-------|
| Composto          | CL         |             |      | DI         |             |      | JE         |             |      | FS         |             |       |
|                   | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P  | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P  | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P  | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P   |
| ATL               | 254,9      | 271,2       | 1,5  | 119,6      | 241,1       | 5,0  | 344,7      | 520,7       | 2,8  | 509,9      | 334,5       | 10,8  |
| CFN               | 772,4      | 15335       | 0,1  | 156,2      | 4125        | 0,4  | 1316       | 24969       | 0,2  | 1569       | 6606        | 1,9   |
| CBZ               | 0          | 50,04       | 0,0  | 0          | 101,3       | 0,0  | 15,48      | 196,3       | 0,3  | 4,16       | 77,55       | 0,4   |
| DCN               | 0          | 79,91       | 0,0  | 5,24       | 157,0       | 0,4  | 82,76      | 304,3       | 1,2  | 41,53      | 147,2       | 2,2   |
| IBP               | 0          | 156,2       | 0,0  | 0          | 204,1       | 0,0  | 0          | 344,5       | 0,0  | 0          | 288,4       | 0,0   |
| NPX               | 0          | 59,06       | 0,0  | 0          | 63,21       | 0,0  | 0          | 101,5       | 0,0  | 4,42       | 102,7       | 0,3   |
| PPL               | 234,6      | 16,85       | 18,9 | 141,4      | 23,97       | 38,6 | 420,3      | 39,89       | 31,5 | 472,4      | 23,07       | 61,9  |
| TCS               | 8021       | 11,22       | 92,3 | 1462       | 9,26        | 94,4 | 79062      | 31,59       | 91,6 | 7667       | 0           | 100,0 |
| E1                | 0          | 0           | -    | 18,73      | 20,32       | 8,9  | 0          | 5,37        | 0,0  | 12,11      | 28,75       | 3,2   |
| E2                | 0          | 0           | -    | 0          | 0           | -    | 0          | 0           | -    | 0          | 0           | -     |
| EE2               | 0          | 0           | -    | 0          | 0           | -    | 0          | 0           | -    | 0          | 0           | -     |

| COLETA FEVEREIRO/13 |            |             |       |            |             |      |            |             |      |            |             |      |
|---------------------|------------|-------------|-------|------------|-------------|------|------------|-------------|------|------------|-------------|------|
| Composto            | CL         |             |       | DI         |             |      | JE         |             |      | FS         |             |      |
|                     | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P   | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P  | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P  | SPM (ng/g) | Água (ng/L) | % P  |
| ATL                 | 748,6      | 241,7       | 4,9   | 110,2      | 132,1       | 8,2  | 299,3      | 271,2       | 4,6  | 176,9      | 112,5       | 11,1 |
| CFN                 | 2582       | 13345       | 0,3   | 107,6      | 2148        | 0,5  | 687,8      | 8917        | 0,3  | 416,1      | 1156        | 2,8  |
| CBZ                 | 0          | 38,11       | -     | 0          | 64,8        | -    | 0          | 142,9       | -    | 0          | 66,6        | -    |
| DCN                 | 0          | 96,38       | -     | 0          | 66,92       | -    | 0          | 152,6       | -    | 0          | 76,44       | -    |
| IBP                 | 0          | 63,19       | -     | 0          | 103,89      | -    | 0          | 189,0       | -    | 0          | 71,08       | -    |
| NPX                 | 0          | 46,16       | -     | 0          | 52,1        | -    | 0          | 84,27       | -    | 0          | 27,54       | -    |
| PPL                 | 347,2      | 7,35        | 44,2  | 56,35      | 9,41        | 38,9 | 183,3      | 22,98       | 25,8 | 93,89      | 10,26       | 42,1 |
| TCS                 | 9171       | 43,75       | 77,8  | 353,5      | 10,36       | 78,4 | 1870       | 17,3        | 82,5 | 966,9      | 6,56        | 92,1 |
| E1                  | 133,4      | 5,24        | 29,9  | 6,77       | 2,14        | 25,2 | 40,88      | 6,35        | 21,9 | 100,9      | 1,71        | 82,4 |
| E2                  | 63,41      | 0           | 100,0 | 0          | 0           | -    | 0          | 0           | -    | 0          | 0           | -    |
| EE2                 | 0          | 0           | -     | 0          | 0           | -    | 0          | 0           | -    | 0          | 0           | -    |

%P – Porcentagem do composto no MPS.

TABELA B2 – Distribuição dos compostos detectados nas fases dissolvida (FD) e particulada (MPS) das amostras de água superficial e MPS no Ribeirão Pirai e no Rio Jundiá no período de Out/11 a Fev/13 – Continua.

| COLETA OUTUBRO/11   |       |      |       |      |       |      |       |      |
|---------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| Composto            | CL    |      | DI    |      | JE    |      | FS    |      |
|                     | % MPS | % FD | % MPS | % FD | % MPS | % FD | % MPS | % FD |
| ATL                 | 8,8   | 91,2 | 15,3  | 84,7 | 8,60  | 91,4 | 9,4   | 90,6 |
| CFN                 | 0,4   | 99,6 | 0,1   | 99,9 | 0,78  | 99,2 | 0,9   | 99,1 |
| CBZ                 | 0     | 100  | 2,3   | 97,7 | 2,56  | 97,4 | 1,2   | 98,8 |
| DCN                 | 0     | 100  | 0     | 100  | 0,00  | 100  | 0     | 100  |
| IBP                 | 0     | 100  | 0     | 100  | 2,19  | 97,8 | 0     | 100  |
| NPX                 | 0     | 100  | 0     | 100  | 0,00  | 100  | 0     | 100  |
| PPL                 | 79,4  | 20,6 | 62,3  | 37,7 | 58,6  | 41,3 | 42,3  | 57,7 |
| TCS                 | 80,0  | 20,0 | 79,1  | 20,9 | 94,2  | 5,74 | 73,8  | 26,2 |
| E1                  | 0     | 0,0  | 100   | 0,0  | 0     |      | 0     | 100  |
| E2                  | 0     | 0,0  | 0     | 0    | 0     |      | 0     |      |
| EE2                 | 0     | 0,0  | 0     | 0    | 0     |      | 0     |      |
| COLETA FEVEREIRO/12 |       |      |       |      |       |      |       |      |
| Composto            | CL    |      | DI    |      | JE    |      | FS    |      |
|                     | % MPS | % FD | % MPS | % FD | % MPS | % FD | % MPS | % FD |
| ATL                 | 1,1   | 98,9 | 4,4   | 95,6 | 1,7   | 98,3 | 23,3  | 76,7 |
| CFN                 | 0,0   | 100  | 0,5   | 99,5 | 0,2   | 99,8 | 6,8   | 93,2 |
| CBZ                 | 0,2   | 99,8 | 1,4   | 98,6 | 0,5   | 99,5 | 6,2   | 93,8 |
| DCN                 | 4,9   | 95,1 | 13,7  | 86,3 | 9,2   | 90,8 | 42,8  | 57,2 |
| IBP                 | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  |
| NPX                 | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  |
| PPL                 | 100   | 0,0  | 57,4  | 42,6 | 26,9  | 73,1 | 74,8  | 25,2 |
| TCS                 | 75,4  | 24,6 | 93,2  | 6,8  | 80,8  | 19,2 | 97,8  | 2,2  |
| E1                  | 0     | 0    | 35,2  | 64,8 | 24,4  | 75,6 | 88,8  | 11,2 |
| E2                  | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| EE2                 | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| COLETA JULHO/12     |       |      |       |      |       |      |       |      |
| Composto            | CL    |      | DI    |      | JE    |      | FS    |      |
|                     | % MPS | % FD | % MPS | % FD | % MPS | % FD | % MPS | % FD |
| ATL                 | 3,3   | 96,7 | 8,1   | 91,9 | 5,5   | 94,5 | 11,7  | 88,3 |
| CFN                 | 0,2   | 99,8 | 0,9   | 99,1 | 0,7   | 99,3 | 2,1   | 97,9 |
| CBZ                 | 0,5   | 99,5 | 2,0   | 98,0 | 1,7   | 98,3 | 2,3   | 97,7 |
| DCN                 | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  |
| IBP                 | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  |
| NPX                 | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  |
| PPL                 | 58,4  | 41,6 | 68,2  | 31,8 | 59,8  | 40,2 | 69,3  | 30,7 |
| TCS                 | 92,2  | 7,8  | 97,6  | 2,4  | 90,0  | 10,0 | 94,0  | 6,0  |
| E1                  | 100   | 0,0  | 0     | 0    | 55,9  | 44,1 | 100   | 0    |
| E2                  | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| EE2                 | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |

TABELA B2 – Distribuição dos compostos detectados nas fases dissolvida (FD) e particulada (MPS) das amostras de água superficial e MPS no Ribeirão Pirai e no Rio Jundiá no período de Out/11 a Fev/13 – Continuação.

| COLETA OUTUBRO/12 |       |      |       |      |       |      |       |      |
|-------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| Composto          | CL    |      | DI    |      | JE    |      | FS    |      |
|                   | % MPS | % FD | % MPS | % FD | % MPS | % FD | % MPS | % FD |
| ATL               | 1,5   | 98,5 | 5,0   | 95,0 | 2,8   | 97,2 | 10,8  | 89,2 |
| CFN               | 0,1   | 99,9 | 0,4   | 99,6 | 0,2   | 99,8 | 1,9   | 98,1 |
| CBZ               | 0     | 100  | 0     | 100  | 0,3   | 99,7 | 0,4   | 99,6 |
| DCN               | 0     | 100  | 0,4   | 99,6 | 1,2   | 98,8 | 2,2   | 97,8 |
| IBP               | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  |
| NPX               | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  | 0,3   | 99,7 |
| PPL               | 18,9  | 81,1 | 38,6  | 61,4 | 31,5  | 68,5 | 61,9  | 38,1 |
| TCS               | 92,3  | 7,7  | 94,4  | 5,6  | 91,6  | 8,4  | 100   | 0    |
| E1                | 0     | 0    | 8,9   | 91,1 | 0     | 100  | 3,2   | 96,8 |
| E2                | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| EE2               | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |

| COLETA FEVEREIRO/13 |       |      |       |      |       |      |       |      |
|---------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| Composto            | CL    |      | DI    |      | JE    |      | FS    |      |
|                     | % MPS | % FD | % MPS | % FD | % MPS | % FD | % MPS | % FD |
| ATL                 | 4,9   | 95,1 | 8,2   | 91,8 | 4,6   | 95,4 | 11,1  | 88,9 |
| CFN                 | 0,3   | 99,7 | 0,5   | 99,5 | 0,3   | 99,7 | 2,8   | 97,2 |
| CBZ                 | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  |
| DCN                 | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  |
| IBP                 | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  |
| NPX                 | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  | 0     | 100  |
| PPL                 | 44,2  | 55,8 | 38,9  | 61,1 | 25,8  | 74,2 | 42,1  | 57,9 |
| TCS                 | 77,8  | 22,2 | 78,4  | 21,6 | 82,5  | 17,5 | 92,1  | 7,9  |
| E1                  | 29,9  | 70,1 | 25,2  | 74,8 | 21,9  | 78,1 | 82,4  | 17,6 |
| E2                  | 100   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| EE2                 | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |

## APÊNDICE C

## CONCENTRAÇÕES DOS COMPOSTOS DETECTADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

TABELA C1 - Concentrações dos compostos detectados nas amostras de sedimento no Ribeirão Pirai e no Rio Jundiáí no período de Out/11 a Fev/13 – Continua.

| COLETA OUTUBRO/11   |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|
| Composto            | PNS  | PFS  | CLS  | JES  | DIS  | FSS  |
| ATL                 | 10,7 | 2,22 | 6,49 | 40,9 | 9,43 | 5,17 |
| CFN                 | 10,9 | 8,98 | 9,1  | 13,8 | 9,62 | 9,32 |
| CBZ                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| DCN                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| IBP                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | <1   |
| NPX                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| PPL                 | 12,3 | 3,73 | 3,13 | 26,2 | 4,26 | 28,5 |
| TCS                 | 59,6 | 3,53 | nd   | 176  | 8,78 | 50,8 |
| E1                  | 2,7  | nd   | nd   | 1,64 | nd   | <0,5 |
| E2                  | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| EE2                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| COLETA FEVEREIRO/12 |      |      |      |      |      |      |
| Composto            | PNS  | PFS  | CLS  | JES  | DIS  | FSS  |
| ATL                 | 6,59 | 2,59 | 9,79 | 7,77 | 3,77 | 4,94 |
| CFN                 | nd   | nd   | 5,5  | 5,02 | 3,95 | 4,89 |
| CBZ                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| DCN                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| IBP                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| NPX                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| PPL                 | 4,5  | 2,66 | 4,15 | 4,65 | 4,3  | 7,44 |
| TCS                 | 26,1 | nd   | 5,56 | 40,5 | 6,7  | 21,7 |
| E1                  | <1   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| E2                  | 6,43 | nd   | nd   | nd   | nd   | <1   |
| EE2                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| COLETA JULHO/12     |      |      |      |      |      |      |
| Composto            | PNS  | PFS  | CLS  | JES  | DIS  | FSS  |
| ATL                 | 5,07 | 2,57 | 5,56 | 37,5 | 3,44 | 7,13 |
| CFN                 | 5,16 | 4,61 | 5    | 12,8 | 5,52 | 6,31 |
| CBZ                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | 1,41 |
| DCN                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| IBP                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | 2,57 |
| NPX                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| PPL                 | 7,02 | 4,9  | 5,04 | 15,6 | 7,33 | 23,0 |
| TCS                 | 45,1 | #nd  | 9,56 | 408  | 20,7 | 51,4 |
| E1                  | nd   | 0,42 | nd   | 2,63 | nd   | 1,96 |
| E2                  | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| EE2                 | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |

TABELA C1 - Concentrações dos compostos detectados nas amostras de sedimento no Ribeirão Pirai e no Rio Jundiáí no período de Out/11 a Fev/13 – Continuação.

| <b>COLETA OUTUBRO/12</b>   |            |            |            |            |            |            |
|----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>Composto</b>            | <b>PNS</b> | <b>PFS</b> | <b>CLS</b> | <b>JES</b> | <b>DIS</b> | <b>FSS</b> |
| ATL                        | 5,94       | 3,82       | 7,23       | 31,12      | 6,19       | 17,12      |
| CFN                        | 7,03       | 7,44       | 6,71       | 22,92      | 8,42       | 15,91      |
| CBZ                        | nd         | nd         | nd         | 3,52       | nd         | 2,69       |
| DCN                        | 3,95       | 2,33       | 2,3        | 2,91       | 2,46       | nd         |
| IBP                        | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         | 2,12       |
| NPX                        | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         |
| PPL                        | 6,31       | 5,23       | 5,75       | 41,5       | 7,56       | 23,2       |
| TCS                        | 48,1       | 7,27       | 45,6       | 903        | 27,7       | 128        |
| E1                         | 1,64       | 1,52       | 1,45       | 3,09       | 2,96       | 2,54       |
| E2                         | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         |
| EE2                        | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         |
| <b>COLETA FEVEREIRO/13</b> |            |            |            |            |            |            |
| <b>Composto</b>            | <b>PN</b>  | <b>PF</b>  | <b>CL</b>  | <b>JE</b>  | <b>DI</b>  | <b>FS</b>  |
| ATL                        | 3,94       | 3,05       | 12,1       | 3,56       | 2,75       | 13,2       |
| CFN                        | 4,27       | 4,32       | 7,33       | 6,3        | 4,8        | 13,2       |
| CBZ                        | 0,88       | 1,02       | 0,99       | 1,01       | 0,98       | 1,98       |
| DCN                        | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         |
| IBP                        | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         | 1,33       |
| NPX                        | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         |
| PPL                        | 4,37       | 5,81       | 5,49       | 5,11       | 5,04       | 17,8       |
| TCS                        | nd         | 18,3       | 34,5       | 9,08       | 6,34       | 212        |
| E1                         | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         | 5,51       |
| E2                         | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         |
| EE2                        | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         | nd         |

## APÊNDICE D

### MATRIZ DE DADOS E RESULTADOS GERADOS NA ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS

TABELA D1 – Matriz de dados utilizadas na análise por componentes principais – continua.

|      | ATL    | CFN      | CBZ    | DFC    | IBP    | NPX   | PPL   | TCS    | pH   | CE  | TRB   | OD   | COT   | TRP  |
|------|--------|----------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|------|-----|-------|------|-------|------|
| P111 | n.d.   | n.d.     | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.  | n.d.  | n.d.   | 6,78 | 41  | 29,3  | 4,70 | 6,523 | 19,5 |
| P211 | <LQ    | n.d.     | <LQ    | n.d.   | n.d.   | n.d.  | n.d.  | n.d.   | 6,94 | 66  | 125   | 6,27 | 5,017 | 21,0 |
| P311 | 15,23  | 993,87   | 5,76   | <LQ    | 3,33   | n.d.  | n.d.  | n.d.   | 7,05 | 68  | 852   | 7,42 | 7,441 | 19,7 |
| P411 | 82,72  | 2109,55  | 61,4   | 39,03  | 19,68  | <LQ   | 11,95 | 37,65  | 7,29 | 165 | 344   | 6,24 | 7,006 | 21,8 |
| P511 | 80,03  | 2478,81  | 47,15  | 37,3   | 28,17  | <LQ   | <LQ   | 28,79  | 6,95 | 119 | 924,5 | 4,54 | 8,360 | 21,8 |
| P611 | 110,28 | 2178,19  | 81,23  | 45,93  | 46,02  | 8,45  | 7,19  | 34,88  | 7,12 | 213 | 622   | 5,77 | 14,39 | 22,9 |
| P121 | n.d.   | 38,83    | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.  | n.d.  | n.d.   | 7,52 | 29  | 5,1   | 8,40 | 1,325 | 11,4 |
| P221 | 11,12  | 90,81    | 9,14   | 9,11   | n.d.   | n.d.  | n.d.  | n.d.   | 7,38 | 70  | 21,5  | 8,75 | 1,713 | 12,7 |
| P321 | 193,5  | 12985,05 | 44,76  | 44,85  | 46,66  | 8,43  | 7,94  | 154,69 | 7,53 | 100 | 22,1  | 8,06 | 6,078 | 13,9 |
| P421 | 386,32 | 16977,88 | 147,98 | 152,38 | 152,44 | 30,81 | 52,72 | 323,46 | 7,78 | 278 | 27,2  | 7,09 | 9,118 | 14,5 |
| P521 | 240,84 | 2942,7   | 138,37 | 119,11 | 77,21  | 20,73 | 39,88 | 47,69  | 7,32 | 227 | 26,5  | 6,67 | 10,49 | 14,1 |
| P621 | 211,06 | 9358,92  | 123,87 | 126,75 | 89,62  | 26,81 | 29,92 | 138,11 | 7,42 | 198 | 33,1  | 6,80 | 25,28 | 15,5 |
| P131 | n.d.   | 213,56   | 5,35   | <LQ    | n.d.   | n.d.  | n.d.  | n.d.   | 7,01 | 52  | 38,7  | 5,55 | 3,589 | 17,3 |
| P231 | 13,35  | 42,48    | 14,4   | 17,61  | 6,48   | n.d.  | <LQ   | n.d.   | 7,34 | 101 | 15,4  | 7,25 | 3,025 | 18,9 |
| P331 | 81,77  | 8170,39  | 38,44  | 66,1   | 41,76  | <LQ   | <LQ   | 142,11 | 7,18 | 100 | 161,5 | 6,76 | 5,329 | 18,1 |
| P431 | 223,21 | 10047,49 | 83,94  | 94,27  | 111,19 | 23,32 | 13,36 | 162,78 | 7,12 | 190 | 790,1 | 2,47 | 9,097 | 19,8 |
| P531 | 246,55 | 4528,68  | 159,51 | 328,52 | 164,1  | 43,43 | 43,77 | 99,21  | 7,36 | 399 | 55,8  | 3,80 | 8,369 | 21,2 |
| P631 | 162,92 | 2554,82  | 161,13 | 202,78 | 109,65 | 25,09 | 43,26 | 45,46  | 7,22 | 391 | 34,8  | 4,42 | 22,51 | 21,9 |
| P141 | n.d.   | n.d.     | n.d.   | <LQ    | n.d.   | n.d.  | n.d.  | n.d.   | 5,25 | 44  | 10,6  | 6,01 | 2,769 | 17,6 |
| P241 | n.d.   | 11,05    | 7,24   | 12,73  | n.d.   | n.d.  | n.d.  | n.d.   | 5,62 | 91  | 30,2  | 6,93 | 4,283 | 20,0 |
| P341 | 88,25  | 5967,28  | 25,97  | 52,6   | 49,57  | 13,49 | <LQ   | 23,33  | 5,30 | 110 | 46,1  | 7,35 | 4,426 | 17,8 |
| P441 | 206,55 | 12034,99 | 113,5  | 137,34 | 134,42 | 25,3  | 37,74 | 35,55  | 5,38 | 349 | 54,1  | 6,29 | 7,016 | 19,1 |
| P541 | 156,27 | 7679,33  | 75,8   | 98,46  | 78,45  | 21,43 | 27,73 | 68,78  | 5,77 | 299 | 119,7 | 4,62 | 9,237 | 22,0 |
| P641 | 105,3  | 3159,07  | 61,51  | 80,17  | 45,94  | 16,72 | 24,96 | 32,95  | 5,40 | 248 | 97    | 4,37 | 21,42 | 22,0 |
| P151 | n.d.   | 68,51    | <LQ    | n.d.   | n.d.   | n.d.  | n.d.  |        | 6,28 | 49  | 8,7   | 3,81 | 1,380 | 24,4 |
| P251 | <LQ    | 193,98   | 10,06  | 11,73  | <LQ    | n.d.  | <LQ   |        | 7,01 | 93  | 36,6  | 6,33 | 3,018 | 24,0 |
| P351 | 113,72 | 11516,8  | 41,49  | 45,28  | 18,93  | 8,17  | 7,50  |        | 7,11 | 144 | 35,9  | 5,74 | 2,675 | 21,7 |
| P451 | 223,99 | 6291,7   | 438,64 | 157,49 | 65,86  | 15,06 | 36,55 |        | 7,01 | 317 | 158,5 | 5,02 | 3,645 | 22,4 |
| P551 | 105,57 | 1616,2   | 306,64 | 108,18 | 17,3   | 9,41  | 15,62 |        | 6,93 | 254 | 350   | 4,44 | 1,286 | 22,8 |
| P651 | 196,54 | 5058,7   | 180,77 | 123,85 | 84,9   | 21,91 | 22,37 |        | 7,00 | 231 | 101,9 | 2,80 | 23,07 | 25,8 |
| P162 | <LQ    | 62,0     | n.d.   | 29,7   | n.d.   | n.d.  | n.d.  | <LQ    | 7,34 | 45  | 8,6   | 3,97 | 3,275 | 21,1 |
| P262 | <LQ    | 88,8     | 6,85   | 15,3   | n.d.   | n.d.  | n.d.  | 5,41   | 7,40 | 84  | 45,7  | 6,11 | 4,712 | 23,2 |
| P362 | 107,5  | 6664     | 15,2   | 64,0   | 24,34  | 14,6  | <LQ   | 4,78   | 6,59 | 103 | 173,9 | 6,62 | 5,567 | 22,5 |
| P462 | 173,9  | 3051     | 80,9   | 134,8  | 58,32  | 26,67 | 11,61 | 9,61   | 7,50 | 232 | 359   | 5,72 | 5,917 | 23,8 |
| P562 | 273,6  | 4997     | 108,1  | 110,7  | 80,21  | 41,69 | 16,81 | 9,77   | 7,39 | 266 | 86,1  | 3,96 | 5,972 | 24,7 |
| P662 | 167,8  | 3598     | 119,7  | 139,6  | 82,07  | 68,10 | 20,36 | 12,53  | 7,36 | 243 | 49,3  | 2,45 | 30,25 | 25,6 |

TABELA D1 – Matriz de dados utilizadas na análise por componentes principais – continuação.

|       |       |         |       |        |        |        |       |       |      |     |       |      |       |      |
|-------|-------|---------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|------|-----|-------|------|-------|------|
| P172  | <LQ   | 31,08   | n.d.  | n.d.   | <LQ    | n.d.   | n.d.  | <LQ   | 6,84 | 41  | 5,5   | 4,47 | 1,726 | 18,1 |
| P272  | <LQ   | 42,97   | 7,85  | <LQ    | <LQ    | n.d.   | n.d.  | n.d.  | 7,30 | 74  | 28,2  | 7,33 | 2,872 | 19,4 |
| P372  | 240,7 | 11555   | 43,88 | 46,34  | 52,2   | 6,83   | 5,46  | 5,51  | 7,16 | 128 | 27,2  | 6,53 | 6,663 | 19,4 |
| P472  | 412,8 | 19291   | 659   | 181,6  | 208,3  | 73,9   | 34,6  | 36,96 | 7,17 | 385 | 27,6  | 5,38 | 6,094 | 20,9 |
| P572  | 183,1 | 3691    | 173,0 | 105,12 | 97,4   | 39,13  | 19,9  | <LQ   | 7,18 | 293 | 60,7  | 5,45 | 9,95  | 21,4 |
| P672  | 204,8 | 1820    | 125,6 | 93,3   | 92,1   | 59,5   | 23,2  | 13,23 | 7,00 | 261 | 57,8  | 5,05 | 36,84 | 21,8 |
| P182  | <LQ   | 78,91   | n.d.  | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.  | n.d.  | 6,75 | 37  | 4,9   | 6,40 | 2,31  | 15,4 |
| P282  | <LQ   | 42,03   | 10,87 | 4,88   | n.d.   | n.d.   | <LQ   | <LQ   | 6,85 | 69  | 28,1  | 8,04 | 2,75  | 16,3 |
| P382  | 192,5 | 11952   | 62,71 | 76,2   | 79,6   | 10,88  | 6,38  | 8,21  | 6,68 | 103 | 38,4  | 7,10 | 5,56  | 16,3 |
| P482  | 520,9 | 10279   | 188,8 | 301,6  | 327,6  | 81,78  | 35,06 | 40,43 | 6,88 | 308 | 27,3  | 6,03 | 8,54  | 17,9 |
| P582  | 425,0 | 4344    | 169,1 | 191,4  | 267,5  | 82,48  | 22,69 | 4,54  | 7,11 | 258 | 46,1  | 6,21 | 8,30  | 17,6 |
| P682  | 306,6 | 1943    | 143,3 | 170,7  | 183,8  | 65,19  | 24,06 | 14,93 | 6,98 | 225 | 64,6  | 6,40 | 15,07 | 18,6 |
| P192  | <LQ   | 27,91   | <LQ   | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.  | n.d.  | 5,98 | 36  | 4,6   | 5,88 | 1,52  | 16,3 |
| P292  | <LQ   | 83,6    | 10,58 | 9,69   | <LQ    | n.d.   | n.d.  | n.d.  | 5,92 | 77  | 18    | 7,76 | 2,87  | 17,4 |
| P392  | 296,4 | 13779   | 53,29 | 114,4  | 82,48  | 44,54  | 7,96  | 5,15  | 6,13 | 121 | 53,5  | 5,79 | 4,76  | 17,4 |
| P492  | 615,3 | 19364   | 222,2 | 363,8  | 367,1  | 100,9  | 48,12 | 30,42 | 6,03 | 460 | 42,7  | 4,55 | 14,04 | 19,2 |
| P592  | 403,5 | 5994    | 151,2 | 242,9  | 260,4  | 88,38  | 31,78 | 6,67  | 6,04 | 386 | 41,3  | 4,11 | 8,38  | 19,6 |
| P692  | 287,9 | 3816    | 135,7 | 232,9  | 183,3  | 72,45  | 23,46 | 5,17  | 6,30 | 361 | 35,7  | 4,20 | 20,22 | 20,7 |
| P1102 | <LQ   | 38,05   | 4,96  | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.  | n.d.  | 6,34 | 43  | 5,7   | 5,06 | 3,15  | 19,6 |
| P2102 | 12,59 | 662,3   | 16,03 | <LQ    | 8,55   | n.d.   | n.d.  | n.d.  | 6,39 | 93  | 17,6  | 7,01 | 2,64  | 20,3 |
| P3102 | 271,2 | 15336   | 50,04 | 79,91  | 156,2  | 59,06  | 16,85 | 11,22 | 7,11 | 141 | 19,6  | 4,67 | 6,76  | 21,5 |
| P4102 | 520,7 | 24960,6 | 196,3 | 304,3  | 344,5  | 101,5  | 39,89 | 31,59 | 7,27 | 465 | 23,4  | 4,41 | 13,70 | 22,0 |
| P5102 | 241,1 | 4126    | 101,4 | 157,0  | 204,1  | 63,21  | 23,97 | 9,26  | 6,48 | 288 | 37,9  | 3,55 | 7,56  | 22,7 |
| P6102 | 334,5 | 6607    | 77,55 | 147,2  | 228,4  | 102,66 | 23,07 | n.d.  | 6,51 | 362 | 196   | 0,95 | 21,97 | 23,4 |
| P1112 | <LQ   | 619,1   | n.d.  | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.  | n.d.  | 7,04 | 44  | 14,8  | 6,69 | 7,07  | 20,3 |
| P2112 | <LQ   | 222,5   | n.d.  | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.  | 13,39 | 6,96 | 68  | 78,3  | 4,48 | 6,57  | 22,3 |
| P3112 | 129,2 | 6264    | 155,2 | 26,48  | 27,74  | 13,63  | <LQ   | 23,82 | 7,30 | 99  | 160,4 | 6,75 | 4,97  | 21,6 |
| P4112 | 270,2 | 8649    | 131,7 | 110,2  | 128,0  | 48,59  | 14,6  | 32,87 | 7,28 | 222 | 143   | 4,68 | 8,93  | 22,5 |
| P5112 | 187,0 | 4097    | 63,14 | 70,66  | 87,48  | 30,84  | 8,30  | 61,32 | 7,06 | 144 | 276   | 5,80 | 6,08  | 23,1 |
| P6112 | 113,3 | 1486    | 64,50 | 75,81  | 70,86  | 29,87  | 7,55  | 17,16 | 7,11 | 140 | 263   | 5,99 | 11,13 | 23,2 |
| P1123 | <LQ   | 45,42   | n.d.  | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.  | n.d.  | 7,49 | 53  | 8,5   | 4,03 | 3,03  | 22,5 |
| P2123 | 12,68 | 95,62   | 4,68  | n.d.   | <LQ    | n.d.   | n.d.  | 59,82 | 7,40 | 84  | 40    | 6,50 | 3,49  | 23,9 |
| P3123 | 241,8 | 13345   | 38,11 | 96,38  | 63,19  | 46,16  | 7,35  | 43,74 | 7,75 | 122 | 24,3  | 5,57 | 4,40  | 23,2 |
| P4123 | 271,0 | 8918    | 142,9 | 152,6  | 189,0  | 84,27  | 22,98 | 17,3  | 7,88 | 375 | 46,6  | 5,66 | 6,46  | 25,4 |
| P5123 | 132,1 | 2148    | 64,80 | 66,92  | 103,9  | 52,1   | 9,41  | 10,36 | 7,43 | 209 | 278,8 | 5,28 | 5,18  | 24,6 |
| P6123 | 112,5 | 1156    | 66,60 | 76,44  | 71,08  | 27,54  | 10,26 | 6,56  | 7,74 | 175 | 165   | 5,33 | 9,97  | 25,1 |
| P1133 | <LQ   | 33,08   | n.d.  | n.d.   | n.d.   | n.d.   | <LQ   | n.d.  | 6,37 | 36  | 5,3   | 6,28 | 3,39  | 17,6 |
| P2133 | 31,75 | 144,4   | 5,04  | n.d.   | 6,75   | 5,67   | 7,47  | n.d.  | 6,55 | 71  | 28,4  | 7,61 | 4,01  | 18,9 |
| P3133 | 280,4 | 12334   | 48,61 | 74,05  | 97,14  | 32,95  | 10,97 | 13,20 | 6,54 | 111 | 29,4  | 6,26 | 7,55  | 18,8 |
| P4133 | 665   | 17890   | 179,3 | 166,4  | 372,8  | 145,2  | 29,60 | 33,54 | 6,54 | 317 | 22,3  | 3,34 | 14,85 | 20,7 |
| P5133 | 414,7 | 2535    | 125,8 | 111,6  | 124,16 | 68,1   | 25,78 | <LQ   | 6,71 | 300 | 35,8  | 5,54 | 13,91 | 20,3 |
| P6133 | 482,9 | 4018    | 109,8 | 276,7  | 145,76 | 97,57  | 28,29 | 8,61  | 6,68 | 255 | 45,6  | 5,36 | 12,35 | 20,9 |



TABELA D2 – Variância explicada obtida a partir da análise por componentes principais.

|         | Variance   | Percent   | Cumulative | Press Cal  |
|---------|------------|-----------|------------|------------|
| Factor1 | 515,270508 | 47,798748 | 47,798748  | 562,729492 |
| Factor2 | 139,936234 | 12,981098 | 60,779846  | 422,793274 |
| Factor3 | 114,301872 | 10,603142 | 71,382988  | 308,491394 |
| Factor4 | 66,292999  | 6,149629  | 77,532616  | 242,198364 |
| Factor5 | 60,208668  | 5,58522   | 83,117836  | 181,989685 |
| Factor6 | 56,288475  | 5,221565  | 88,339401  | 125,701233 |
| Factor7 | 46,647717  | 4,327247  | 92,666649  | 79,053528  |
| Factor8 | 28,447083  | 2,638876  | 95,305527  | 50,606445  |

TABELA D3 – Matriz de scores obtida da análise por componentes principais – continua.

|      | Factor1  | Factor2  | Factor3  | Factor4  | Factor5  | Factor6  | Factor7  | Factor8  |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| P111 | -2,5148  | -0,62425 | -0,52167 | 0,046481 | -0,40074 | 0,038816 | -0,55836 | -0,14787 |
| P211 | -2,63397 | -0,48438 | -0,03876 | 0,250598 | 0,004145 | 0,040672 | 0,095681 | 0,040206 |
| P311 | -2,71007 | -0,9788  | 1,935432 | -1,54316 | 1,712201 | 1,298866 | 2,230122 | 0,366835 |
| P411 | -1,17856 | -0,5818  | 1,38756  | -0,16171 | 0,190228 | 0,096361 | 0,570645 | -0,06455 |
| P511 | -1,32294 | -2,18741 | 2,393572 | -2,04497 | 1,93011  | 0,975428 | 1,209396 | -0,06591 |
| P611 | -0,5856  | -1,68875 | 1,910386 | -1,16311 | 0,505891 | 0,657335 | 1,222386 | 0,483259 |
| P121 | -3,3941  | 2,477846 | -0,17769 | 0,846421 | -0,42    | 0,738081 | 1,263021 | -0,38034 |
| P221 | -3,16644 | 2,30697  | -0,18999 | 0,721329 | -0,36399 | 0,520589 | 1,383919 | -0,26181 |
| P321 | -0,76902 | 3,489721 | 1,711512 | 0,073571 | -0,28963 | 1,056344 | -0,83391 | 0,454261 |
| P421 | 3,44272  | 4,699016 | 3,798143 | -0,90103 | -1,39968 | 0,674383 | -1,89281 | -0,83004 |
| P521 | 0,87382  | 1,950469 | 0,358543 | -0,06904 | -1,43202 | -0,00498 | 1,138409 | -0,66581 |
| P621 | 1,585914 | 1,954857 | 1,462565 | -0,67546 | -2,39537 | 1,254208 | 0,041916 | 0,872594 |
| P131 | -2,70337 | 0,201052 | -0,3448  | 0,291154 | -0,23477 | 0,111798 | -0,07747 | -0,34583 |
| P231 | -2,56324 | 0,516897 | -0,02298 | 0,979855 | -0,29228 | 0,013746 | 0,494731 | -0,18495 |
| P331 | -1,13248 | 1,606811 | 1,752566 | -0,45684 | 0,014763 | 0,527629 | -0,93454 | -0,02841 |
| P431 | 1,187299 | -0,90843 | 3,434756 | -2,43695 | 1,564067 | 1,203486 | -0,88234 | -0,67488 |
| P531 | 3,669774 | 0,039469 | 0,979896 | 0,066593 | -0,96356 | -0,81172 | -0,15829 | -2,07048 |
| P631 | 2,70751  | -0,91149 | 0,524742 | -0,26915 | -2,41864 | -0,43984 | 0,524622 | -0,32237 |
| P141 | -2,88021 | 0,40061  | -2,03027 | -1,68119 | 0,159525 | -0,69246 | -0,42073 | -0,05071 |
| P241 | -2,67309 | 0,12492  | -1,52964 | -1,11038 | 0,055464 | -0,6782  | -0,05225 | 0,217854 |
| P341 | -1,58561 | 1,238166 | -1,70321 | -1,6645  | 0,554793 | -0,44334 | -0,17359 | 0,516619 |
| P441 | 1,806336 | 1,223364 | -1,33097 | -1,91919 | 0,248972 | -1,20136 | -0,15024 | 0,202526 |
| P541 | 1,042888 | -0,27447 | -0,36523 | -1,78886 | -0,13261 | -0,84039 | -0,97231 | -0,11458 |
| P641 | 0,539557 | -1,26278 | -1,16389 | -2,41896 | -1,4172  | -0,3602  | -0,48722 | 0,638934 |
| P151 | -2,41019 | -1,67709 | -0,84051 | -0,05709 | 0,28241  | -0,90603 | -1,47461 | -0,34875 |
| P251 | -2,41453 | -0,83635 | -0,06394 | 0,816673 | 0,004066 | -0,47884 | -0,2747  | -0,00361 |
| P351 | -0,78107 | 0,623929 | 0,929053 | 0,364024 | 0,395079 | -0,219   | -1,54255 | 0,358212 |
| P451 | 2,291382 | 0,358378 | 2,066575 | -0,29943 | -0,26396 | -3,11935 | 0,316474 | -0,09943 |
| P551 | 0,300245 | -0,78332 | 2,100837 | -0,70021 | 0,442004 | -2,2443  | 0,265282 | -0,55409 |
| P651 | 1,808761 | -2,37051 | 0,638672 | -0,23811 | -1,44338 | -0,4149  | -0,69483 | 0,8039   |
| P162 | -2,29801 | -1,01271 | 0,017074 | 0,921749 | -0,24415 | -0,08226 | -0,89533 | -0,6369  |
| P262 | -2,36591 | -0,80476 | 0,329702 | 1,112986 | -0,2528  | -0,10827 | -0,20669 | -0,05951 |
| P362 | -1,39339 | -0,3039  | -0,20805 | -0,06467 | 0,791095 | 0,054452 | -0,11459 | 0,617034 |
| P462 | 0,095757 | -1,21334 | 1,150969 | 0,524572 | 0,744066 | 0,023896 | 0,863856 | -0,38007 |
| P562 | 1,121507 | -1,39885 | 0,295031 | 1,120033 | 0,305321 | -0,46706 | -0,39986 | -0,39036 |
| P662 | 2,261677 | -3,0359  | 0,078544 | 0,426525 | -2,09515 | 0,759411 | -0,39372 | 0,890305 |
| P172 | -2,65032 | -0,20087 | -0,56809 | 0,207756 | -0,09599 | -0,14577 | -0,67397 | -0,61959 |
| P272 | -2,81667 | 0,418718 | 0,00185  | 0,955267 | -0,19291 | 0,047441 | 0,407381 | -0,05532 |
| P372 | -0,69099 | 0,849074 | -0,09441 | 0,762697 | 0,487655 | 0,351279 | -0,32546 | 0,979924 |
| P472 | 5,113104 | 1,317683 | 1,09746  | 1,069483 | 0,878819 | -3,52705 | 0,964696 | 1,910598 |
| P572 | 1,013051 | -0,44346 | 0,031146 | 0,643502 | -0,42263 | -0,69098 | 0,682969 | 0,045224 |
| P672 | 1,913161 | -1,66838 | -0,30594 | -0,39561 | -2,84828 | 1,264684 | 0,90578  | 1,629754 |

TABELA D3 – Matriz de scores obtida da análise por componentes principais – continuação.

|       |          |          |          |          |          |          |          |          |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| P182  | -2,97899 | 0,981024 | -0,75539 | 0,03228  | -0,20511 | 0,110033 | 0,164763 | -0,34186 |
| P282  | -2,9504  | 1,331373 | -0,48792 | 0,216946 | -0,22899 | 0,066266 | 0,772444 | -0,0532  |
| P382  | -0,72199 | 1,747512 | -0,60813 | 0,027007 | 0,637411 | 0,247438 | 0,047848 | 0,879168 |
| P482  | 4,503424 | 1,632605 | -0,81959 | 0,433173 | 0,627401 | 0,178713 | 0,894974 | -0,75865 |
| P582  | 2,719085 | 0,973458 | -0,92569 | 0,884041 | 0,433391 | 0,368168 | 1,407085 | -0,61384 |
| P682  | 1,87107  | 0,418525 | -0,61987 | 0,265655 | -0,64692 | 0,461972 | 1,367001 | -0,17156 |
| P192  | -2,934   | 0,659697 | -1,42751 | -0,83756 | 0,061305 | -0,37336 | -0,24568 | -0,31366 |
| P292  | -2,86965 | 1,031103 | -1,35661 | -0,81077 | -0,00807 | -0,43649 | 0,407914 | 0,098891 |
| P392  | 0,325788 | 1,191018 | -1,36086 | -0,43354 | 1,271885 | 0,266227 | -0,51624 | 0,691674 |
| P492  | 6,954777 | 1,161169 | -1,6487  | -0,72032 | 0,941161 | -0,16055 | 0,255733 | -0,02357 |
| P592  | 3,866806 | -0,0445  | -1,86013 | -0,5433  | 0,52821  | -0,45198 | 0,44187  | -1,06588 |
| P692  | 3,093984 | -0,94067 | -1,42516 | -0,61267 | -0,89689 | 0,083041 | 0,606346 | -0,13898 |
| P1102 | -2,64759 | -0,34741 | -0,96754 | -0,28216 | -0,05333 | -0,40489 | -0,64726 | -0,23351 |
| P2102 | -2,57009 | 0,215972 | -0,82307 | -0,0677  | 0,052597 | -0,50695 | 0,034561 | 0,088747 |
| P3102 | 1,26813  | 0,111455 | -0,46133 | 0,977512 | 1,022989 | 0,585662 | -1,12095 | 0,666772 |
| P4102 | 6,562922 | 0,661354 | -0,32544 | 1,051653 | 1,106546 | 0,317323 | -0,40644 | 0,689767 |
| P5102 | 2,139182 | -1,07912 | -1,10938 | 0,031196 | 0,279936 | -0,46103 | -0,344   | -0,87414 |
| P6102 | 3,845493 | -2,87358 | -1,13225 | -0,62136 | -0,07359 | 1,000457 | -0,57129 | -0,1583  |
| P1112 | -2,67662 | -0,06729 | -0,26023 | 0,578975 | -0,45789 | 0,182037 | 0,02161  | 0,301217 |
| P2112 | -2,26794 | -1,25101 | 0,03017  | 0,235476 | -0,26181 | -0,0384  | -0,8022  | -0,1359  |
| P3112 | -1,1765  | 0,128553 | 0,908963 | 0,740073 | 0,51648  | -0,49098 | 0,279623 | 0,890314 |
| P4112 | 1,389866 | -0,55068 | 0,48231  | 0,651904 | 0,487423 | 0,035863 | -0,24899 | 0,222718 |
| P5112 | -0,23728 | -0,53395 | 0,972012 | -0,0215  | 0,699241 | 0,26447  | -0,12747 | -0,12187 |
| P6112 | -0,56465 | -1,12338 | 0,536888 | 0,134492 | 0,087168 | 0,361913 | 0,574405 | 0,205798 |
| P1123 | -2,38037 | -1,30481 | 0,19327  | 1,228492 | -0,19575 | -0,1331  | -0,96402 | -0,49247 |
| P2123 | -2,38883 | -0,42802 | 0,936869 | 0,942636 | -0,29578 | -0,1223  | -0,70385 | -0,18555 |
| P3123 | 0,320478 | 0,135994 | 0,725208 | 1,743489 | 0,819563 | 0,551103 | -1,18121 | 0,511943 |
| P4123 | 2,73071  | -0,67052 | 0,47246  | 2,141882 | 0,524188 | -0,19157 | 0,273756 | -0,16649 |
| P5123 | 0,014619 | -1,50716 | 0,680784 | 0,855265 | 0,814138 | 0,175808 | 0,389585 | -0,37991 |
| P6123 | -0,31978 | -1,62165 | 0,843755 | 1,272142 | -0,2131  | 0,158026 | 0,278303 | -0,06088 |
| P1133 | -2,76041 | 0,504511 | -1,00565 | -0,35085 | -0,21928 | -0,18768 | -0,08647 | -0,18359 |
| P2133 | -2,5553  | 0,662922 | -0,74274 | -0,02555 | -0,20501 | -0,12486 | 0,427589 | 0,061339 |
| P3133 | 0,124083 | 1,013352 | -0,84015 | 0,027696 | 0,717211 | 0,437797 | -0,45478 | 0,89231  |
| P4133 | 5,491007 | 0,067099 | -1,95055 | 0,330514 | 1,464001 | 2,254342 | -1,18838 | 0,070332 |
| P5133 | 1,714694 | -0,26339 | -1,25657 | 0,09115  | -0,43469 | 0,987147 | 0,471375 | -0,43857 |
| P6133 | 2,924335 | -0,16753 | -1,4988  | 0,291967 | 0,053027 | 1,157706 | 0,501504 | -1,03052 |

TABELA D4 – Matriz de loadings obtida da análise por componentes principais – continuação.

|     | Factor1  | Factor2  | Factor3  | Factor4  | Factor5  | Factor6  | Factor7  | Factor8  |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ATL | 0,358052 | 0,118196 | -0,08552 | 0,075608 | 0,201301 | 0,193236 | 0,010736 | 0,008413 |
| CFN | 0,271306 | 0,280884 | 0,079023 | 0,030274 | 0,371438 | 0,069343 | -0,39611 | 0,57394  |
| CBZ | 0,25165  | 0,054177 | 0,235996 | 0,042694 | -0,03214 | -0,6915  | 0,285013 | 0,322535 |
| DCF | 0,360679 | 0,039661 | -0,05213 | 0,003302 | -0,01427 | -0,04361 | 0,142834 | -0,30805 |
| IBP | 0,357417 | 0,05963  | -0,15455 | 0,068652 | 0,203781 | 0,151963 | 0,062119 | -0,1193  |
| NPX | 0,342118 | -0,06561 | -0,21051 | 0,175924 | 0,151436 | 0,253809 | 0,069299 | -0,02913 |
| PPL | 0,349218 | 0,116727 | 0,051459 | -0,1378  | -0,26979 | -0,13005 | 0,05776  | -0,21591 |
| TCS | 0,117835 | 0,316493 | 0,550552 | -0,29095 | -0,18561 | 0,056267 | -0,46181 | -0,1913  |
| pH  | 0,018524 | -0,0109  | 0,55517  | 0,724812 | -0,13367 | 0,259603 | 0,127243 | -0,09803 |
| CE  | 0,362248 | -0,06698 | 0,014847 | -0,0605  | -0,08328 | -0,17398 | 0,154709 | -0,13734 |
| TRB | -0,01642 | -0,2811  | 0,47953  | -0,46573 | 0,481084 | 0,235834 | 0,413073 | -0,017   |
| OD  | -0,19347 | 0,504315 | 0,016965 | 0,101493 | 0,009328 | 0,047173 | 0,477244 | 0,259015 |
| COT | 0,219065 | -0,25006 | -0,00811 | -0,2166  | -0,61639 | 0,406494 | 0,135293 | 0,503024 |
| TPR | 0,082983 | -0,61684 | 0,123854 | 0,221586 | 0,110951 | -0,22237 | -0,24344 | 0,156273 |