



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Vitor Sergio Almeida Lopes

**Avaliação da contaminação por acetaminofeno, ácido salicílico, diclofenaco
e bisfenol-A em águas de rios da bacia de Jacarepaguá com a utilização de
sistema SPE desenvolvido para o tratamento de amostras de grandes
volumes**

Rio de Janeiro

2016

Vitor Sergio Almeida Lopes

Avaliação da contaminação por acetaminofeno, ácido salicílico, diclofenaco e bisfenol-A em águas de rios da bacia de Jacarepaguá com a utilização de sistema SPE desenvolvido para o tratamento de amostras de grandes volumes

Tese de doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção ao título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Mônica Regina da Costa Marques
Prof. Dr. Renato da Silva Carreira

Rio de Janeiro

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UBRJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

L864 Lopes, Vitor Sergio Almeida

Avaliação da contaminação por acetaminofeno, ácido salicílico, diclofenaco e bisfenol-A em águas de rios da bacia de Jacarepaguá com a utilização de sistema SPE desenvolvido para o tratamento de amostras de grandes volumes. / Vitor Sergio Almeida Lopes – 2016.

104 f.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Mônica Regina da Costa Marques
Prof. Dr. Renato da Silva Carneira

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Água - poluição - Teses. 2. Contaminantes emergentes – Teses. 3. Rios – Jacarepaguá (Rio de Janeiro, RJ) – Teses. I. Marques, Mônica Regina da Costa II. Carneira, Renato da Silva III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 628.19

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Vitor Sergio Almeida Lopes

Avaliação da contaminação por acetaminofeno, ácido salicílico, diclofenaco e bisfenol-A em águas de rios da bacia de Jacarepaguá com a utilização de sistema SPE desenvolvido para o tratamento de amostras de grandes volumes

Tese de doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção ao título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Aprovado em 28 de junho de 2016

Orientador (a):

Prof. Dr. Mônica Regina da Costa Marques
Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Renato da Silva Carreira
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof^a. Dr^a. Marlice Aparecida Sipoli Marques
Instituto de Química - UFRJ

Prof^a. Dr^a. Maria Isabel de Almeida Rocha
Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho - UNIRIO

Prof. Dr. Alexsandro Araújo da Silva
Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Fábio Merçon
Instituto de Química - UERJ

Rio de Janeiro

2016

DEDICATÓRIA

Ao meu filho, Felipe, por acreditar em mim!

Meu filho, meu amigo, meu amor...

Obrigado por existir!

Tua presença traz muita paz, felicidade e euforia.

Muita vontade de brincar!

Obrigado por ser assim!

Que tenhas muito sucesso em seu futuro.

Que conquistes tudo o que desejares!

Que siga humilde, seguro e corajoso!

Que cresça e se torne um Homem.

Que mantenha a criança que há dentro de ti.

E principalmente, meu filho,

Que sejas muito FELIZ!

AGRADECIMENTOS

Ao meu filho, Felipe, que me dá forças para vencer os desafios.

Aos meus pais Vitor e Cacilda e ao meu irmão Sergio, que sempre estiveram ao meu lado, auxiliam no meu crescimento e porque sempre me apoiaram em todas as decisões.

À Ju que colaborou e apoiou o meu empenho.

À professora Mônica Marques por sua orientação, apoio, incentivo, paciência e disponibilidade na execução deste trabalho.

Ao professor Renato Carreira por sua orientação, apoio, interesse pelo assunto e confiança.

Aos amigos que entenderam a minha ausência e que seguem ao meu lado.

Ao professor Alexsandro Araújo pelo seu conhecimento e colaboração na Central Analítica do Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha da UERJ.

Aos amigos André e Kleber, que colaboraram com o conhecimento da área envolvida na pesquisa e, com isso, viabilizaram o meu estudo.

Ao corpo docente e aos funcionários do Instituto de Química da UERJ.

Aos colegas do LABTAM, pela receptividade e pela ajuda que recebi neste período.

Tudo que se passa aqui
Não passa de um naufrágio
Eu me criei no mar e
Foi lá que eu aprendi
A nadar
Pra nada
Eu aprendi pra nada
A maré subiu demasiada
E tudo aqui está que é água
Que é água
Água pra encher
Água pra manchar
Água pra vazar a vida
Água pra reter
Água pra arrasar
Água na minha comida
Água
Aguaceiro
Aguadouro
Água que limpa o couro
Ou até mata

Djavan – Água

RESUMO

LOPES, Vitor Sergio Almeida. *Avaliação da contaminação por acetaminofeno, ácido salicílico, diclofenaco e bisfenol-A em águas de rios da bacia de Jacarepaguá com a utilização de sistema SPE desenvolvido para o tratamento de amostras de grandes volumes*. 2016. 104f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

A poluição das águas por contaminantes emergentes afeta desfavoravelmente a saúde ambiental. O objetivo do presente estudo é estabelecer metodologia analítica para a avaliação da presença e da distribuição de acetaminofeno, ácido salicílico, diclofenaco e bisfenol-A em quatro rios que desembocam no complexo lagunar de Jacarepaguá. Foi desenvolvido um sistema de extração SPE automatizado para o processamento de amostras de grandes volumes. O estudo apresenta algumas oportunidades de melhoria do sistema SPE convencional, os diferenciais de qualidade referentes ao sistema desenvolvido, o fluxograma básico do projeto, o detalhamento dos componentes integrantes do sistema e as considerações para a operação. As extrações foram realizadas com cartuchos SPE Strata X. A metodologia analítica foi validada utilizando-se soluções simuladas de 1 L a partir dos compostos padrões em diferentes concentrações. Os extratos com os analitos foram injetados em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector ultravioleta (UV) considerando um método único para os quatro compostos devido à grande ocorrência em água residuais e superficiais. A validação da metodologia ocorreu com avaliação estatística dos resultados considerando linearidade, faixa de trabalho, limite de detecção instrumental, limite de quantificação instrumental, repetibilidade e recuperação. A recuperação média do acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco nas amostras simuladas foi 10%, 71%, 80% e 73%, respectivamente. O sistema SPE desenvolvido foi utilizado para a extração dos analitos de amostras de águas superficiais de 5 pontos de amostragem distribuídos entre os rios Camorim, Arroio Pavuna, Grande e Arroio Fundo. O extrato obtido foi injetado em equipamento para a quantificação utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) acoplada a espectrômetro de massas por tempo de voo (MS-TOF). As concentrações dos compostos-alvo nos rios observados foram expressivas. O bisfenol-A foi o composto com maior ocorrência nos pontos de amostragem abordados.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes. Bisfenol-A. Antiinflamatórios não-esteroidais. Extração em fase sólida. Espectrometria de massas por tempo de voo. Contaminação regional.

ABSTRACT

LOPES, Vitor Sergio Almeida. *The assessment of contamination of acetaminophen, salicylic acid, diclofenac and bisphenol-A in the river water Jacarepagua basin using SPE system developed for the treatment of large volumes of samples*. 2016. 104f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Pollution of water bodies by emerging contaminants poses an additional threat to environmental health. The objective of this study was to establish an analytic method to detect and evaluate the presence and distribution of acetaminophen, salicylic acid, diclofenac and bisphenol-A in four rivers that empty into the Jacarepaguá lagoon complex in the city of Rio de Janeiro. An automated solid-phase extraction (SPE) system was developed to process water samples in large volumes. The article presents some opportunities to improve conventional SPE systems, the quality differentials of the proposed system, the basic design flowchart, details of the system's components and a description of its operation. The extractions were carried out with Strata X SPE cartridges. The analytic method was validated using one-liter simulated solutions based on standard compounds at different concentrations. The extracts with the analytes were injected for analysis by high-pressure liquid chromatography (HPLC) with ultraviolet (UV) detection, considering a single method for the four compounds due to their widespread presence in wastewater and surface water. The method was validated by statistical assessment of the results considering linearity, working range, instrumental detection limit, instrumental quantification limit, repeatability and recovery. The average recovery rates of acetaminophen, salicylic acid, bisphenol-A and a diclofenac in the simulated samples were 10%, 71%, 80% and 73%, respectively. The SPE system was then used for extraction of analytes in surface water samples from five collection points distributed among the Camorim, Arroio Pavuna, Grande and Arroio Fundo rivers. The extracts obtained were injected in the apparatus for quantification using high-pressure liquid chromatography (HPLC) combined with time-of-flight mass spectrometry (TOF MS). The concentrations of the target compounds in the rivers were substantial, with bisphenol-A being the compound with greatest occurrence at the sampled points.

Keywords: Emerging contaminants. bBsp phenol-A. Non-steroidal anti-inflammatory drugs. Solid-phase extraction. Time-of-flight mass spectrometry. Regional contamination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – O cartucho e as etapas para a extração SPE.....	27
Figura 2 – Sistema de Extração SPE.	28
Figura 3 – Separação hipotética para a cromatografia líquida	31
Figura 4 – Vista aérea do sistema lagunar de Jacarepaguá.....	36
Figura 5 – Vista das lagoas e das praias Barra da Tijuca e Recreio dos Bandeirantes.....	37
Figura 6 – Lagoa do Camorim tomada por gigogas e seus principais contribuintes.....	38
Figura 7 – Lagoa de Jacarepaguá	39
Figura 8 – Lagoa da Tijuca.....	39
Figura 9 – Lagoa de Marapendi.....	40
Figura 10 – Deságue do complexo lagunar na praia da Barra da Tijuca.....	41
Figura 11 – Canal do Joatinga junto ao quebra-mar da Barra da Tijuca	42
Figura 12 – Canal das Taxas entre as lagoas Marapendi e Lagoinha.....	44
Figura 13 – Canal das Taxas próximo ao Canal de Sernambetiba	44
Figura 14 – Canal Cortado e Canal do Portelo	45
Figura 15 – Faixa Marginal de Proteção do Canal do Portelo	46
Figura 16 – Desembocadura do canal do Sernambetiba na praia da Macumba	47
Figura 17 – Redes de esgotamento sanitário e estações de tratamento da área de estudo.....	50
Figura 18 – Sinalização das comunidades de baixa renda na área de estudo.....	51
Figura 19 – Lixo flutuante junto a barreira da Lagoa da Tijuca	52
Figura 20 – Píer de assentamento do emissário submarino	53
Figura 21 – Estações pluviométricas utilizadas como referência.....	54
Figura 22 – Localização das diferentes atividades do setor secundário na área de estudo	55
Figura 23 – Monitoramento das lagoas realizado pelo INEA	57
Figura 24 – Monitoramento dos rios realizado pelo INEA	59
Figura 25 – Fluxograma do Sistema Extrativo.....	65
Figura 26 – Fluxograma do processo de extração SPE	68
Figura 27 – Perfil de concentração da fase móvel versus tempo da corrida em minutos.....	70
Figura 28 – Rios contemplados para a aplicação da metodologia analítica	73
Figura 29 – Coleta de amostra do Rio Camorim.....	73
Figura 30 – Coleta de amostra do Rio Grande	74
Figura 31 – Coleta de amostra do Arroio Pavuna	74

Figura 32 – Coleta de amostra do Arroio Fundo, antes da UTR instalada.....	75
Figura 33 – Coleta de amostra do Arroio Fundo, depois da UTR instalada	75
Figura 34 – Armazenamento das amostras para o transporte.....	76
Figura 35 – HPLC acoplado ao TOF MS	77
Figura 36 – Cromatograma de solução de 10 mg L ⁻¹	81
Figura 37 – Curvas analíticas dos compostos da pesquisa obtidas para HPLC-UV.	82
Figura 38 – Amostra de 1,00 mg L ⁻¹ injetada em HPLC-UV.....	83
Figura 39 – Parâmetros da curva analítica do acetaminofeno.	86
Figura 40 – Parâmetros da curva analítica do ácido salicílico.	87
Figura 41 – Parâmetros da curva analítica do bisfenol-A.	87
Figura 42 – Parâmetros da curva analítica do diclofenaco.....	88
Figura 43 – Cromatogramas dos extratos das amostras reais.....	89
Figura 44 – Espetro de massas do Acetaminofeno.....	91
Figura 45 – Espetro de massas do Ácido Salicílico.	92
Figura 46 – Espetro de massas do Bisfenol-A.....	93
Figura 47 – Espetro de massas do Diclofenaco.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Poluentes orgânicos emergentes abordados nesta pesquisa.....	18
Tabela 2 – Cursos de água e corpos receptores da bacia de Jacarepaguá	38
Tabela 3 – Cursos de água e corpos receptores da bacia de Jacarepaguá	41
Tabela 4 – Registros Pluviométricos	54
Tabela 5 – Identificação das estações de coleta definidas pelo INEA para as lagoas	56
Tabela 6 – Identificação das estações de coleta definidas pelo INEA para os rios	58
Tabela 7 – IQ _{NSF} dos rios contribuintes	60
Tabela 8 – Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos	61
Tabela 9 – Componentes do Sistema Extrativo	66
Tabela 10 – Identificação dos compostos abordados na pesquisa.....	67
Tabela 11 – Comprimentos de onda de maior absorção dos analitos.....	70
Tabela 12 – Repetibilidade do método analítico	83
Tabela 13 – Recuperação dos extratos	84
Tabela 14 – Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos	85
Tabela 15 – Concentração dos compostos ($\mu\text{g L}^{-1}$) por ponto de amostragem dos rios.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional das Águas
PLE	<i>Pressurized Liquid Extraction</i> – Extração com Líquido Pressurizado
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i> – Número de Registro
CEDAE	Companhia Estadual de Águas e Esgoto
GC	<i>Gas Chromatography</i> - Cromatografia Gasosa
GC-MS	<i>Gas Chromatography with Mass Spectrometry</i> - Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
LC	<i>Liquid Chromatography</i> - Cromatografia Líquida
COMLURB	Companhia Municipal de Limpeza Urbana
DEP	Departamento de Planejamento Ambiental
DNOS	Departamento Nacional de Obras de Saneamento
DP	Desvio-padrão do método
IE	Interferentes Endócrinos
DCE	Detector de Captura de Elétrons
ELL	Extração Líquido-Líquido
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> – Detector por Ionização com Chama
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HPLC-MS	<i>High performance liquid chromatography with Mass Spectrometry</i> - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massas
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
K_{ow}	Coefficiente de Partição Octanol/Água
LDM	Limite de Detecção do Método
LQM	Limite de Quantificação do Método
LABTAM	Laboratório de Tecnologia Ambiental
MS	<i>Mass Spectrometry</i> - Espectrometria de massas
PNSB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico

POE	Poluentes Orgânicos Emergentes
R(%)	Porcentagem de Recuperação
SEMAC	Secretaria Municipal de Meio Ambiente
SEMADUR	Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Urbano
SERLA	Superintendência Estadual de Rios e Lagoas
<i>SPE</i>	<i>Solid Phase Extraction</i> – Extração em Fase Sólida
<i>SPME</i>	<i>Solid Phase Micro Extraction</i> – Micro Extração em Fase Sólida
T_r	Tempo de retenção
TOF MS	<i>Time-of-flight mass spectrometry</i> - Espectrometria de massas por tempo de voo
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UTR	Unidade de Tratamento de Rios
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	15
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
1.1	Poluentes orgânicos emergentes (POE).....	18
1.1.1	<u>Antiinflamatórios não-esteroidais (AINE).....</u>	18
1.1.1.1	Paracetamol.....	19
1.1.1.2	Ácido salicílico.....	20
1.1.1.3	Ácido salicílico.....	21
1.1.2	Bisfenol-A (BFA).....	21
1.2	A Avaliação do Impacto Ambiental e alguns estudos acadêmicos realizados.....	23
1.3	Métodos de extração, purificação e concentração dos poluentes emergentes.....	25
1.3.1	<u>Extração líquido-líquido (ELL).....</u>	25
1.3.2	<u>Extração em fase sólida (SPE).....</u>	26
1.3.3	<u>Microextração em fase sólida (SPME).....</u>	29
1.3.4	<u>Extração com agitação com barra de sorção (SBSE).....</u>	29
1.4	Metodologias analíticas para a determinação dos poluentes orgânicos emergentes.....	30
1.5	O complexo lagunar de Jacarepaguá.....	35
1.5.1	<u>Caracterização da área de estudo.....</u>	35
1.5.2	<u>Sistema lagunar e canais de drenagem.....</u>	42
1.5.2.1	Canal das Taxas.....	43
1.5.2.2	Canal do Cortado e Canal do Portelo.....	45
1.5.2.3	Canal de Sernambetiba.....	46
1.5.3	<u>Sistema de esgotamento sanitário.....</u>	47
1.5.4	<u>Atividades para a recuperação do sistema de drenagem.....</u>	51
1.5.5	<u>Atividades para a recuperação do sistema de esgotamento sanitário.....</u>	52
1.5.6	<u>Pluviometria.....</u>	53
1.5.7	<u>Mapeamento das indústrias instaladas na região.....</u>	54
1.5.8	<u>Qualidade das águas do complexo lagunar de Jacarepaguá.....</u>	55
2	OBJETIVOS.....	62
2.1	Objetivo geral.....	62
2.2	Objetivos específicos.....	62
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	63
3.1	Sistema SPE desenvolvido.....	64
3.2	Limpeza de vidrarias e descontaminação do sistema SPE.....	66
3.3	Analitos.....	67
3.4	O processo de extração SPE.....	67
3.5	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector ultravioleta (HPLC-UV).....	69
3.6	Estudo de validação do sistema SPE com HPLC-UV com amostras simuladas.....	71

3.7	Coleta de amostras superficiais de rios da região de Jacarepaguá.....	72
3.8	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de massas por tempo de voo (HPLC-TOF MS).....	76
3.9	Avaliação da técnica de HPLC acoplada ao TOF MS para amostras reais.....	77
3.10	Avaliação da técnica de HPLC acoplada ao TOF MS para amostras reais utilizando ferramenta disponível na literatura.....	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1	O processo de extração SPE.....	80
4.2	Estudo de validação do sistema SPE com HPLC-UV com amostras simuladas.....	80
4.3	Análise das amostras reais.....	85
4.3.1	<u>Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos.....</u>	85
4.3.2	<u>Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de massas por tempo de voo (HPLC-TOF MS).....</u>	86
	CONCLUSÕES.....	97
	REFERÊNCIAS.....	98

INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos ocorre, principalmente, devido ao crescimento populacional associado aos processos de urbanização desordenados e ao impacto adverso provocado pelas indústrias e pela agricultura. Os esgotos domésticos e os efluentes industriais são os principais causadores da degradação da qualidade das águas. Além disso, o aumento da população demandou maior produção de bens de consumo, que são descartados ou eliminados contribuindo significativamente para a poluição ambiental.

Os poluentes orgânicos emergentes (POE) ou contaminantes emergentes são compostos químicos presentes em medicamentos, embalagens de alimentos, produtos de higiene, dentre outros. Os POE podem ser encontrados em matrizes ambientais, não são usualmente monitorados, não possuem legislação regulatória e apresentam risco potencial à saúde humana e à saúde ambiental (Silva & Colins, 2011).

Dentre os contaminantes emergentes, destacam-se os interferentes endócrinos, que são substâncias que podem provocar alterações no sistema endócrino de animais e humanos mesmo em baixas concentrações. Eles constituem uma classe de substâncias definidas de acordo com o seu efeito biológico (Silva & Colins, 2011). O interesse no estudo destas substâncias é devido à ocorrência de alterações crônicas no desenvolvimento e na reprodução de várias espécies presentes em diferentes compartimentos ambientais (Ghiselli & Jardim, 2007).

O risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente é devido à possibilidade de disfunção no sistema endócrino e reprodutivo dos seres vivos, de abortos espontâneos, distúrbios metabólicos e incidência de neoplasias malignas, além da indução de bactérias mais resistentes. Mesmo que a concentração ambiental seja na ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) ou nanogramas por litro (ng L^{-1}), os efeitos negativos desses compostos podem ser grandes quando lançados diretamente nos corpos de água ou na rede de esgotos nas formas metabolizada e não-metabolizada (Leite et al., 2010).

Anualmente, centenas de toneladas de produtos farmacêuticos são total ou parcialmente metabolizados e excretados pelo organismo humano, sendo descartados no meio ambiente. Estudos têm relatado a presença desses micropoluentes em níveis de traços em diferentes partes do mundo, sendo encontrados em esgoto sanitário, hospitalar, industrial, lixiviado, águas superficiais, ambientes marinhos e sedimentos como apresentado por Pal & Gin e colaboradores (2010).

A remoção de contaminantes emergentes em sistemas convencionais de tratamento de esgoto não é eficiente e a legislação não dispõe sobre a necessidade de adequação com instalação de equipamentos ou sistemas eficazes para a retirada desses compostos. Além disso, não há informação exata sobre o valor de concentração desses contaminantes em esgotos brutos (sanitário, industrial ou hospitalar) na cidade do Rio de Janeiro.

A avaliação dos micropoluentes aquáticos é reconhecida mundialmente como uma das áreas prioritárias para a Química Ambiental. São verificadas ações isoladas para o monitoramento desses poluentes em matrizes ambientais no Brasil, mas há pouquíssimos trabalhos publicados (Americo et. al, 2012; Bela & Dezotti, 2003; Campanha et al., 2014; Gonçalves, 2012; Locatelli et al., 2011; Raimundo, 2007). Dessa forma, torna-se necessário explorar mais esta área buscando contribuir com o desenvolvimento de metodologias analíticas para avaliar a ocorrência desses contaminantes.

O estabelecimento de técnicas analíticas capazes de detectar concentrações em ng L^{-1} impulsiona a avaliação desse impacto em matrizes ambientais. Muitos grupos de pesquisa e órgãos ambientais têm avaliado os níveis de concentração desses compostos, a sua origem, destino e seus efeitos à biota em diferentes locais (Souza, 2011).

Dessa forma, verifica-se a necessidade de atuar para a precaução e a prevenção dos impactos negativos associados visando o monitoramento de diferentes compartimentos ambientais para a criação de novas legislações. Além disso, busca-se auxiliar na adoção de medidas ligadas à saúde pública e no desenvolvimento sustentável.

1- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As informações detalhadas sobre cada analito da pesquisa serão apresentadas, a Avaliação de Impacto Ambiental como um instrumento necessário para a manutenção do equilíbrio ambiental, a apresentação dos métodos para a extração dos poluentes emergentes a partir das amostras ambientais e o detalhamento sobre metodologias analíticas para a determinação dos compostos e sobre a área da pesquisa.

Os compostos serão abordados considerando as informações obtidas na literatura e de artigos, dissertações e teses publicadas com base em palavras chaves. Foram pesquisados compostos, grupos ou classes envolvidas, poluentes orgânicos emergentes, desenvolvimento e validação de metodologias analíticas, técnicas para a extração, determinação e quantificação das amostras, os impactos em corpos hídricos e a ocorrência dos analitos em águas superficiais no Brasil e no mundo. A pesquisa foi realizada no período de agosto de 2012 até dezembro de 2015.

Serão apresentadas as características dos antiinflamatórios não-esteroidais (AINE) paracetamol, ácido salicílico e diclofenaco e do interferente endócrino bisfenol-A.

Serão apresentados os métodos extração líquido-líquido (ELL), a extração em fase sólida (SPE) e a microextração em fase sólida (SPME) para a concentração dos analitos em amostras ambientais. A extração SPE será abordada com maior detalhamento por ter sido a técnica escolhida para a implantação da metodologia analítica.

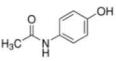
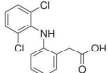
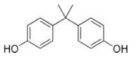
Serão apresentadas as metodologias analíticas reconhecidas como as técnicas mais adequadas para a determinação da concentração de poluentes emergentes em amostras ambientais. Entretanto, esta pesquisa busca inovar com a utilização da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada ao espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF MS), que é a técnica mais atual para a determinação desses compostos em níveis de concentrações tão baixos, como é o caso das amostras de águas superficiais.

Será apresentada a caracterização detalhada da área da pesquisa com ilustrações de todos os rios, lagoas e praias com significativo impacto ambiental associado aos efeitos antrópicos. Serão contempladas as ações previstas para esgotamento sanitário e recuperação das áreas degradadas, os índices pluviométricos, o mapeamento das principais indústrias, o plano de monitoramento do INEA, as metodologias analíticas utilizadas e a apresentação dos resultados de análises para a avaliação da qualidade das águas.

1.1 Poluentes orgânicos emergentes (POE)

A Tabela 1 apresenta os analitos desta pesquisa, suas respectivas fórmulas químicas, massas molares, fórmulas estruturais.

Tabela 1 – Poluentes orgânicos emergentes abordados nesta pesquisa

Compostos	Classificação	Nomes	Fórmula Química	MM (g/mol)	Fórmula Estrutural	pKa	Origem	Conc. máxima	Absorção	T _{1/2} (h)	Excreção	Observações
Paracetamol	AINE	Acetaminofeno N-acetil-p-aminofenol	C ₈ H ₉ NO ₂	151,16			Metabólito da fenacetina	30 a 60 min	Rápida e completa Gastrintestinal	2	Urina (90 a 100%)	-
Ácido salicílico	AINE	Ácido ortodroxibenzóico	C ₇ H ₆ O ₃	138,12			Metabólito do ácido acetilsalicílico	1 h	Gastrintestinal	2 a 3	Urina	Uso caseiro comum
Diclofenaco	AINE	-	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296,15			Derivado do ácido fenilacético	2 a 3 h	99% ligadas às proteínas	1 a 2	Urina	Entre as 10 drogas mais vendidas
Bisfenol-A	Interferente endócrino	BFA	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228,29			-	-	-	-	-	Produção de policarbonatos e resinas epoxi

Fonte: O autor, 2014.

1.1.1 Antiinflamatórios não-esteroidais (AINE)

Os antiinflamatórios, analgésicos e antipiréticos formam um grupo heterogêneo de compostos que frequentemente não estão relacionados do ponto de vista químico (apesar da maioria consistir em ácidos orgânicos), mas que, entretanto, compartilham algumas ações terapêuticas e efeitos colaterais (Goodman & Gilman, 2003). Atualmente, há mais de 50 compostos deste grupo que são classificados como AINE diferentes no mercado global, que são usados principalmente para três efeitos terapêuticos, que são antiinflamatório, analgésico e antipirético (Rang & Dale, 2007).

Os AINE são designados como fármacos semelhantes ao ácido acetilsalicílico devido a este ser o protótipo do grupo. A presença do grupamento ácido carboxílico na maioria dos AINE faz com que esta classe de fármacos seja bem absorvida por via oral. A duração de ação do grupo, com exceção do ácido acetilsalicílico, está diretamente relacionada com a depuração farmacocinética dos fármacos pelo organismo. A classe é dividida principalmente em dois grupos: os com meias-vidas curtas (< 6 h) e os com meias-vidas longas (> 10 h) (Brooks & Day, 1991).

Os AINE estão entre os mais utilizados dentre os fármacos. Proporcionam alívio sintomático da dor e edema em artropatia crônica, como ocorre na osteoartrite e na artrite reumatóide, e em afecções inflamatórias mais agudas, como os traumas esportivos, fraturas,

entorses e outras lesões das partes moles. Além disso, proporcionam alívio de dor pós-operatória, dental e menstrual e de cefaléias e enxaqueca (Rang & Dale, 2007).

Não há diferenças significativas nas ações farmacológicas dos AINE atualmente utilizados, mas há grande evolução no que trata da toxicidade e do grau de tolerância do paciente. O ácido acetilsalicílico ou aspirina, por exemplo, tem ações farmacológicas diversas, enquanto que o paracetamol é uma excelente alternativa como analgésico e antipirético, mas sua atividade para uso como antiinflamatório é muito baixa (Rang & Dale, 2007).

O grupo é formado por compostos disponíveis para venda livre, o que promove o uso em excesso sem prescrição médica em casos de dores menores e para se eliminar momentaneamente o desconforto causado pela dor. Por exemplo, alguns profissionais que são submetidos a níveis de ruídos elevados durante a execução do trabalho consomem analgésicos sem prescrição médica, sem o conhecimento da dosagem correta necessária para o tratamento e o uso normalmente é contínuo ou prolongado por decisão do próprio consumidor para o tratamento de dores crônicas relacionadas à exposição excessiva.

O consumo crônico ou o abuso no uso de AINE pode causar ao paciente nefropatia analgésica, caracterizada por nefrite crônica e necrose papilar renal, que é reversível quando se suspende o fármaco, além de trazer uma série de efeitos para a saúde ambiental, pois a excreção desses compostos normalmente é rápida e completa. Alguns compostos são eliminados 90% da dose ingerida pela urina em forma de metabólitos que consistem principalmente num composto hidroxilado e em outro carboxilato (Goodman & Gilman, 2003).

Os AINE são excretados pelo organismo e encontrados em diversos estudos em águas residuais e superficiais (Patrolecco et. al, 2012; Maldaner et. al, 2012; Campanha et. al, 2014).

1.1.1.1 Paracetamol

O acetaminofeno ou N-acetil-*p*-aminofenol, também conhecido como paracetamol, é o metabólito ativo da fenacetina, um analgésico derivado do alcatrão. Esse fármaco constitui uma alternativa eficaz para o ácido acetilsalicílico como analgésico e antipirético, porém não é útil para o uso como antiinflamatório. Por ser bem tolerado pelo organismo, ter poucos efeitos colaterais e ser adquirido sem necessidade de receita médica passou a ser largamente utilizado como analgésico de uso costumeiro (Goodman & Gilman, 2003). Entretanto, por ter fraca atividade antiinflamatória e não compartilhar de efeitos gástricos ou plaquetários como ocorre para os demais AINE, não é classificado absolutamente como tal (Rang & Dale, 2007).

O paracetamol sofre absorção rápida e quase completa pelo trato gastrointestinal. A concentração no organismo atinge a concentração máxima em 30 a 60 minutos, e a meia-vida plasmática é em torno de 2 horas, considerando a ingestão de doses terapêuticas. Após a administração, 90 a 100% do fármaco são eliminados na urina com pequenas quantidades de metabólitos hidroxilados e desacetilados (Goodman & Gilman, 2003).

1.1.1.2 Ácido salicílico

O ácido salicílico, também conhecido como ácido ortoidroxibenzóico, é tão irritante quando ingerido que só pode ser aplicado externamente (Goodman & Gilman, 2003). Foram sintetizados vários derivados de ésteres desse ácido para uso sistêmico. O medicamento indicado para administração oral é o ácido acetilsalicílico.

O ácido acetilsalicílico é utilizado principalmente como analgésico, especialmente para dores de pouca intensidade como cefaléia, mialgia e artralgia, como antipirético e é o antiinflamatório mais amplamente prescrito. São consumidas quantidades enormes desse fármaco de uso comum em todo o mundo. Dessa forma, a possibilidade de uso inadequado e de toxicidade grave provavelmente é subestimada, podendo constituir uma causa comum de envenenamento em crianças e ainda a contaminação ambiental elevada devido à disponibilidade desses derivados em matrizes ambientais (Goodman & Gilman, 2003).

O ácido acetilsalicílico e outros salicilatos de uso oral são rapidamente absorvidos no estômago e em maior quantidade na parte superior do intestino delgado. São encontradas concentrações apreciáveis após 30 minutos da ingestão e máximas em cerca de 1 hora (Goodman & Gilman, 2003). A dissolução dos comprimidos de salicilatos é maior à medida que o pH aumenta, mesmo que o medicamento seja mais ionizado. São encontradas concentrações entre 80% e 90% de salicilatos ligados às proteínas plasmáticas e os três metabólitos principais excretados são ácido salicílico, éter ou glicuronídeo fenólico e o éster ou acilglicuronídeo. São excretados na urina principalmente 10% de ácido salicílico livre, 75% de ácido salicílico, 10% de glicuronídeo fenólico salicílico e 5% de acilglicuronídeo salicílico (Goodman & Gilman, 2003). Na urina alcalina podem ser encontrados mais de 30% de salicilatos livres e apenas 2% nas urinas ácidas. A meia-vida do ácido acetilsalicílico no organismo é de cerca de 15 minutos, a do salicilato é de 2 a 3 horas em doses baixas e de cerca de 12 horas para doses antiinflamatórias convencionais (Goodman & Gilman, 2003).

O ácido salicilsalicílico ou salsalato também é um salicilato para uso sistêmico, que é hidrolisado em ácido salicílico durante e após sua absorção (Goodman & Gilman, 2003). Dessa forma, pode-se avaliar a concentração do ácido salicílico disponível no meio ambiente para entender sobre a presença desse fármaco e discutir sobre a saúde ambiental.

1.1.1.3 Diclofenaco

O diclofenaco é um anti-inflamatório derivado do ácido fenilacético que é usado para várias indicações. Exerce atividades analgésicas, antiinflamatórias e antipiréticas. Utilizado para artrite reumatóide, osteoartrite, espondilite anquilosante, lesões músculo-esqueléticas agudas, ombro doloroso agudo, dor pós-operatória e dismenorréia (Goodman & Gilman, 2003).

O diclofenaco sódico foi desenvolvido na década de 1960 e foi lançado inicialmente no Japão em 1974 com o nome comercial Voltaren®. A licença de comercialização do produto foi emitida pelo *Food and Drug Administration* (FDA) em 1988. Milhões de pacientes em todo o mundo adotaram o medicamento como um AINE com alta atividade e baixa tolerância (Goodman & Gilman, 2003). Trata-se de um fármaco com aplicação em grande escala, sendo uma das 10 drogas mais comercializadas no Brasil.

O fármaco é completamente absorvido após administração oral. As concentrações máximas no organismo ocorrem após 2 a 3 horas. O composto liga-se extensamente às proteínas plasmáticas com taxa de 99%, sua meia-vida no sangue é de 1 a 2 horas. O fármaco permanece disponível no líquido sinovial e, por isso, o tempo de meia-vida plasmática é menor do que o tempo de permanência no organismo. É metabolizado no fígado e forma o metabólito principal 4-hidroxiclofenaco. Na urina são encontrados 65% do metabólito e 35% na bile (Goodman & Gilman, 2003).

1.1.2 Bisfenol-A (BFA)

O bisfenol-A ou 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano é um desregulador endócrino, que é uma substância estranha ao organismo. Altera o equilíbrio hormonal com efeitos comprovados em seres humanos e em fauna mesmo em concentrações muito baixas (Gómez & Sarria, 2009).

O BFA é um monômero amplamente utilizado na indústria de polímeros, para a síntese de plásticos policarbonados e de resinas epóxi. São utilizados, por exemplo, na fabricação de copos infantis, garrações retornáveis para armazenamento de água mineral e como vernizes utilizados como revestimento de embalagens metálicas de alimentos.

No Brasil foi estabelecida a Resolução nº 41 (2011) que não permite a importação e a fabricação de mamadeiras que utilizam o BFA em sua composição. A sua utilização é permitida em outros produtos, mas os fabricantes devem disponibilizar nos rótulos a presença do composto. Dessa forma, torna-se necessário estabelecer as concentrações limites ou a proibição do uso para a fiscalização pelos órgãos reguladores e a comunicação eficiente para a conscientização dos seres humanos.

A água potável é uma matriz potencial de desreguladores endócrinos. As águas superficiais e de subsolo podem ser contaminadas pela infiltração de substâncias químicas através do solo, na agricultura ou mesmo em áreas urbanas, ou no descarte de efluentes industrial e doméstico. A remoção de algumas dessas substâncias pelos processos convencionais de tratamento de água não é eficiente (Bila & Dezotti, 2007).

O interesse sobre o BFA é devido à toxicologia e com relação à destinação ambiental. Há muitos anos são verificados centros de pesquisa atuando sobre o monitoramento ambiental e a avaliação dos efeitos sobre a saúde ambiental. Os órgãos reguladores do mundo inteiro passaram a ter que se posicionar sobre a questão devido aos efeitos adversos comprovados.

Os desreguladores endócrinos afetam negativamente a fauna, tais como diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos e, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos. Em alguns casos, esses efeitos podem conduzir ao declínio da população. Em seres humanos, esses efeitos incluem a redução da quantidade de esperma, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata e a endometriose (Bila & Dezotti, 20-07).

A avaliação da ocorrência desse composto, a concentração existente em compartimentos ambientais e os efeitos provocados à saúde ambiental ainda fomentam a necessidade de pesquisas.

1.2 A Avaliação do Impacto Ambiental e alguns estudos acadêmicos realizados

A Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) é um instrumento da Política Nacional de Meio Ambiente (PNMA). O Estudo de Impacto Ambiental é a ferramenta para a precaução e prevenção com relação aos impactos ambientais adversos provocados ao meio ambiente.

O licenciamento ambiental de atividades potencialmente poluidoras visa o equilíbrio ambiental e o desenvolvimento sustentável, porém há ausência de informações na literatura com relação aos dados ecotoxicológicos para a previsão dos impactos pela contaminação por poluentes emergentes causados pelo lançamento de efluentes industriais e domésticos.

O plano de monitoramento ambiental de atividades potencialmente poluidoras não contempla a avaliação da contaminação por POE. Isto se deve pelo fato de não existir legislação que estabeleça os níveis de concentração desses compostos nos efluentes industriais e domésticos. Dessa forma, os planos de monitoramento e controle não prevêm a avaliação desses grupos de compostos e da magnitude dos impactos negativos associados.

Os estudos ambientais e as ações que visam à sustentabilidade ambiental são de grande relevância e devem ser considerados por pesquisadores. Ainda não existem muitas informações sobre os efeitos dos POE que são lançados diretamente em corpos hídricos.

Os dados ecotoxicológicos são importantes para se identificar a periculosidade relacionada à disponibilidade de poluentes emergentes no meio ambiente e a análise dos riscos potenciais para alguns compostos no meio ambiente com foco na sua biodegradabilidade e toxicidade também é grande relevância. A avaliação de risco ambiental devido à contaminação por POE tem sido requerida em vários países. Bila & Dezotti (2003) vêm desenvolvendo metodologias de testes e modelos para a avaliação do risco ambiental dando importância nestes grupos de compostos.

Stumpf e colaboradores (1999) realizaram uma pesquisa para a avaliação de amostras de águas naturais no Rio de Janeiro, incluindo o rio Paraíba do Sul e a Lagoa de Juturnaíba, de água potável das cidades de Niterói, Resende, Três Rios e Campos e águas superficiais da Baía de Guanabara. Foram monitorados os AINE ibuprofeno, diclofenaco e o metabólito ácido acetilsalicílico utilizando a técnica de extração em fase sólida e a determinação por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. As concentrações nos efluentes de estações de tratamento de esgoto da maioria das drogas investigadas no estudo variou de 0,1 a 1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

No Brasil, o monitoramento de paracetamol em amostras ambientais deu-se em função do consumo elevado pela população e devido ser um fármaco muito utilizado em regiões endêmicas da dengue. Em Mato Grosso do Sul, Américo e colaboradores (2012) fizeram o monitoramento desse fármaco por doze meses consecutivos por meio de amostragem de seis pontos de um rio. As amostras foram submetidas ao processo de extração em fase sólida e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência. Foram detectadas concentrações do poluente nos seis pontos de amostragem e associada à presença do composto devido à existência de ligações clandestinas para o lançamento de esgotos domésticos e pela não eficiência do sistema utilizado para o tratamento na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE).

Herberer (2002) citou que diversos compostos farmacêuticos são encontrados em amostras ambientais. Foram monitorados os compostos paracetamol, ácido salicílico e diclofenaco. A maior concentração encontrada foi para o diclofenaco, com valores médios de $3,02 \mu\text{g L}^{-1}$ em afluentes e $2,51 \mu\text{g L}^{-1}$ em efluentes de estações de tratamento municipais. Também constatou concentrações elevadas do fármaco em amostras de estações de tratamento e águas superficiais de diversos países.

Lindqvist e colaboradores (2005) disponibilizaram artigo que trata da ocorrência de fármacos ácidos como o diclofenaco em águas residuais e superficiais. O autor cita que para o diclofenaco foi obtida taxa de remoção nos processos de tratamento monitorados de $26\% \pm 17\%$. Os fármacos foram encontrados em amostras de rios e de pontos de descarga dos efluentes das estações de tratamento municipais da Finlândia.

Vieno e colaboradores (2005) citaram sobre estudos de monitoramento ambiental com maior ocorrência de diclofenaco durante o inverno devido ao maior uso pelas pessoas que estão mais propensas às doenças neste período e apresentaram que a concentração de alguns fármacos pode ser 3 a 5 vezes maior que nas outras estações do ano.

Bila & Dezotti (2007) apresentaram estudo sobre o BFA e afirmaram que o poluente pode ser encontrado nas cinzas dos produtos incinerados, no lodo biológico de estações de tratamento de efluentes e em chorumes de aterros sanitários.

Petrovic e colaboradores (2001) e Frommea e colaboradores (2001) apresentaram estudos de monitoramento de BFA em efluentes domésticos, industriais e em sedimentos e citaram sobre a relevância da pesquisa devido aos diversos efeitos que o composto pode causar à saúde humana.

Silva & Collins (2011) apresentaram estudo sobre a contaminação por interferentes endócrinos, que ocorre através da alimentação. Ainda citam diversos estudos de

monitoramento em carnes suínas, de gado, frango, pato, coelho, peixe e carneiro na China, onde demonstram concentrações relevantes dos poluentes.

Além dos estudos apresentados, foram encontrados para leitura e conhecimento sobre os analitos e para a avaliação das estratégias adotadas para o monitoramento ambiental dos POE diversos estudos que contribuíram para o desenvolvimento da pesquisa (Daughton & Ternes, 1999; Drewes et al., 2003; Petrovic et al., 2005; Jahnke et al., 2004; Ying et al., 2006; Rubin, 2011; Staples et al., 1998; Kayali et al., 2006; Kuster et al., 2008; Raimundo, 2007; Gibson et al., 2007; Nakada et al., 2008; Metcalfe et al., 2003; Carballa et al., 2008; Ternes, 1998; Buser et al., 1998; Wu et al., 2010; Wang et al., 2010; Sodré et al., 2010).

1.3 Métodos de extração, purificação e concentração dos poluentes emergentes

A extração, purificação e concentração das amostras ambientais é uma das etapas mais relevantes quando se busca a determinação dos poluentes emergentes, uma vez que as concentrações desses analitos nas matrizes ambientais ou biológicas complexas são baixas, podendo chegar até ng L^{-1} (Silva & Collins, 2011).

Os analitos presentes nas amostras devem ser extraídos para que possam ser detectados e quantificados. A forma mais comum utilizada para extrair e concentrar os interferentes presentes em amostras líquidas envolve técnicas como Extração Líquido-Líquido (ELL); Extração em Fase Sólida (SPE); e Microextração em Fase Sólida (SPME) (Mergener, 2012).

As técnicas apresentadas têm vantagens e desvantagens. A ELL é eficiente, mas utiliza grandes volumes de solvente. A SPME não utiliza solvente, mas é menos flexível para a purificação e extração (Risticvic et al., 2010). A SPE é muito eficiente, apresenta bom custo-benefício e é atualmente a mais empregada (Silva & Collins, 2011).

1.3.1 Extração líquido-líquido (ELL)

A ELL é um processo de transferência de massas entre dois líquidos imiscíveis ou pouco miscíveis, possuindo a capacidade de realizar separações que são inviáveis por outros métodos. A separação ocorre devido à distribuição do soluto e à miscibilidade parcial dos líquidos (Souza, 2011). Promove-se o contato entre o solvente de alta pureza e a solução em um funil de separação buscando-se a solubilidade e a seletividade para a separação.

Dentre as desvantagens com a utilização desta técnica pode-se citar a perda dos analitos presentes nas amostras, a concentração das impurezas do solvente junto com os analitos, o alto consumo de solventes e amostras, a necessidade de descarte do solvente ao final, a perda dos analitos na vidraria utilizada e a possibilidade de formar emulsões que resultam em maior tempo para conclusão da metodologia.

1.3.2 Extração em fase sólida (SPE)

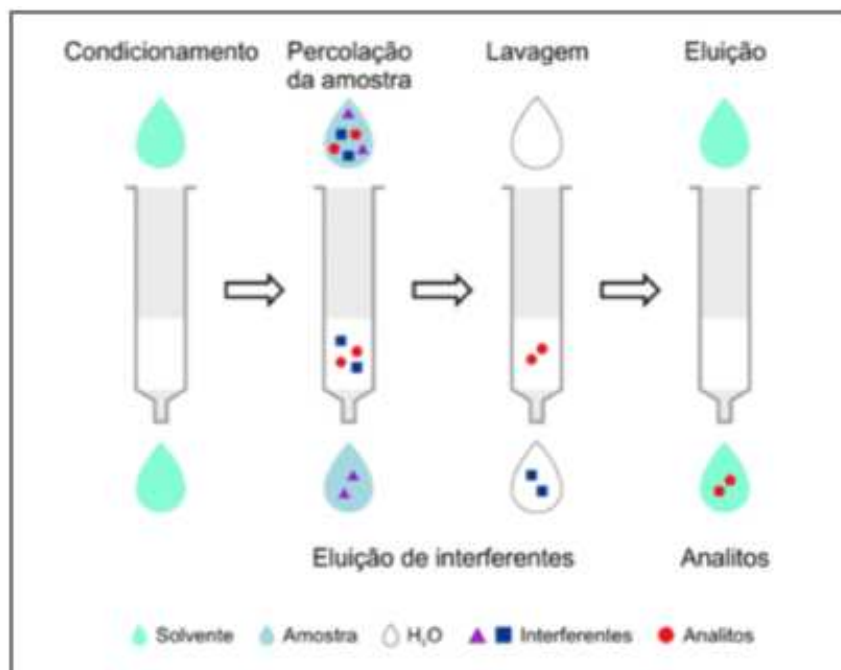
A técnica foi criada nos meados dos anos 70. Com o decorrer dos anos verifica-se a utilização da técnica em diversas aplicações devido, principalmente, à sua flexibilidade. Atualmente, é realizada extração SPE em linha devido às diversas vantagens principalmente pela pequena manipulação de amostra em função da montagem de um sistema automatizado que assegura menor tempo de análise, menor consumo de solvente, menor risco de contaminação e maior reprodutibilidade (Silva & Collins, 2011).

A técnica é muito utilizada para amostras ambientais por diversos pesquisadores considerando que a seletividade é em função do adsorvente utilizado, das características físico-químicas, solubilidade, afinidade e polaridade dos analitos.

A técnica de SPE na prática consiste em um cartucho aberto com um sólido adsorvente que corresponde à fase estacionária. A amostra ou solução de interesse é colocada no topo superior do cartucho, pressionada com uma seringa ou, caso o sistema seja automatizado, aspirado com auxílio de uma bomba de vácuo, que permite o ajuste ideal da vazão da amostra que irá passar pela fase estacionária. Após a percolação da amostra, realiza-se a lavagem do cartucho para a remoção dos interferentes e espera-se a secagem do mesmo para a eluição dos analitos com pequena quantidade do solvente apropriado.

A Figura 1 apresenta o cartucho utilizado na extração em fase sólida que é uma seringa de polipropileno de grau médio com um adsorvente empacotado, com a ilustração das etapas de condicionamento do adsorvente, percolação da amostra, lavagem para a remoção dos interferentes e eluição dos analitos.

Figura 1 – O cartucho e as etapas para a extração SPE



Fonte: CALDAS e colaboradores, 2011.

Os principais fatores para melhorar a eficiência na SPE são: pH da amostra; tipo do adsorvente; tempo de secagem do cartucho; e solvente escolhido para a eluição do analito.

O pH da amostra deve ser ajustado para um valor inferior ao pKa dos analitos para que permaneçam como compostos não-ionizados ou moléculas neutras e favoreçam a adsorção no cartucho SPE para a maior eficiência na extração. Dessa forma, serão promovidas as ligações de hidrogênio para a adsorção dos analitos na superfície do adsorvente.

Os adsorventes mais utilizados para o monitoramento dos analitos deste estudo são os cartuchos de fase reversa Oasis[®] HLB da Waters e Strata X da Phenomenex (Gonçalves, 2012; Souza, 2011).

Bones (2007) realizou o cálculo do desempenho para a recuperação de diversos analitos utilizando os principais adsorventes disponíveis no mercado. Em termos de custo, o Strata-X_{TM} é ainda mais barato que o Oasis[®] HLB.

O cartucho Strata X é composto por um adsorvente polimérico que contém o monômero N-vinilpirrolidona e é eficiente para a remoção de compostos ácidos, básicos e neutros. Foi eficiente para a recuperação de contaminantes emergentes.

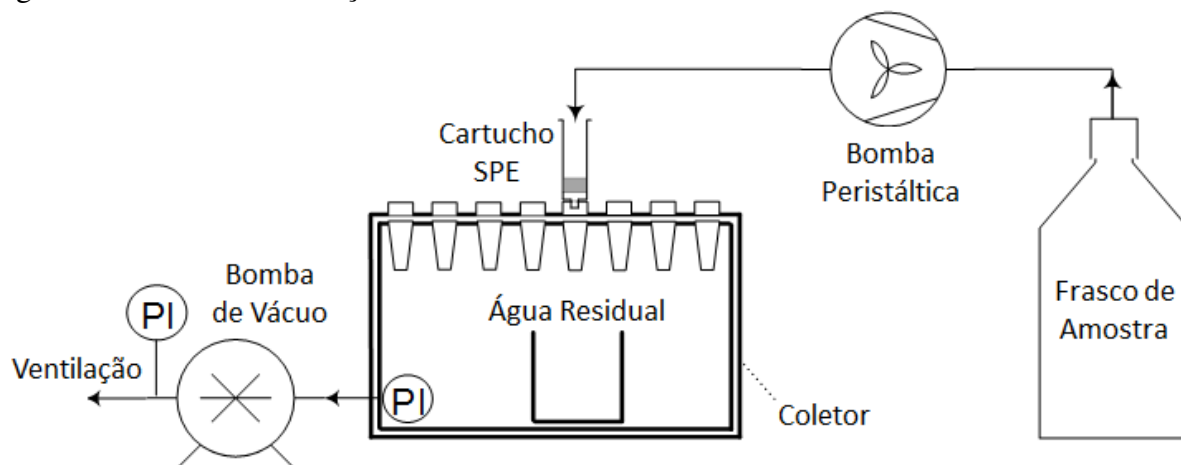
A técnica SPE apresenta menor tempo de análise, menor consumo de solvente, menor risco de contaminação, maior reprodutibilidade e, por esses fatores, é a mais empregada para pré-concentração de contaminantes emergentes em amostras de água (Zang et. al, 2007;

Seifrtová et. al, 2009; Bisceglia et. al, 2009; Huerta-Fontella et. al, 2009; Petrovic et. al, 2010; Wu et. al, 2010; Silva et. al, 2011; Patrolecco et. al, 2012; Maldaner et. al, 2012; Campanha et. al, 2014; Robles-Molina et. al, 2014).

A Figura 2 apresenta o sistema SPE automatizado convencional conhecido como Sistema de Extração SPE. O sistema está disponível comercialmente, sendo eficaz para o tratamento de amostras ambientais, mas apresenta algumas oportunidades de melhoria.

O Sistema de Extração SPE apresenta risco de contaminação cruzada, necessidade de ajuste constante do fluxo de amostra e de interrupções durante o processo. A tubulação de encaminhamento de amostra deve ser submetida a procedimento de limpeza cuidadoso. A água residual presente nos recipientes coletores posicionados dentro do coletor deve ser descartada de tempos em tempos durante o processo. O contato do cartucho com o ambiente externo também oferece risco de contaminação. O analista precisa ajustar a vazão da bomba de vácuo conforme pressão de vácuo observada no manômetro PI e da bomba peristáltica de forma sincronizada e contínua. O sistema não foi desenvolvido para o tratamento de amostras de grandes volumes, tendo menor tempo de vida útil caso seja utilizado para esta aplicação.

Figura 2 – Sistema de Extração SPE.



Fonte: O autor, 2014.

Alguns pesquisadores realizam a extração SPE de amostras de grandes volumes para o monitoramento ambiental de contaminantes emergentes (Bizkarguenaga et. al, 2012; Vulliet et. al, 2014; Bono-Blay et. al, 2012), que estão presentes no meio ambiente em concentrações muito baixas (ng L^{-1}). Pode ser verificado estudo que promove a extração de 5 litros de amostra (López-Serna et. al, 2011). Sistemas automatizados para extração SPE estão sendo desenvolvidos como alternativa para melhorar a eficiência e a eficácia do tratamento de

amostras de grandes volumes (Sodré et. al, 2010). Os resultados encontrados são satisfatórios (Locatelli et. al, 2010).

Zhao e colaboradores (2009) avaliaram em seu estudo uma metodologia que pode ser aplicada aos compostos que serão monitorados nesta pesquisa. A metodologia consistiu em: pré-filtração das amostras de água utilizando fibra de vidro (Whatman GF/F; poro de 0,7 μm) e adição de 100 μL de solução 1 mg L^{-1} de padrão interno. Posteriormente, o cartucho SPE (Oasis HLB, 6 mL, 500 mg) foi condicionado com metanol com fluxo de 5 a 10 mL min^{-1} . Os frascos das amostras foram rinsados com metanol ao final. Após 1 hora de secagem dos cartuchos foi utilizada solução com 7 mL de metanol e 5 mL de diclorometano para a eluição dos analitos. Os extratos foram misturados e secos com nitrogênio ultra puro e posteriormente o volume ajustado com 1 mL de metanol. A solução final foi filtrada utilizando membrana de 0,45 μm , armazenados em frascos (*vials*) de vidro âmbar e refrigerados a -18 °C até a análise.

Silva & Collins (2011) observaram que a SPE é mais vantajosa quando confrontada com os outros métodos clássicos principalmente devido à economia de tempo e solvente, porém alerta que há variabilidade na qualidade do adsorvente entre fabricantes que resulta na utilização de volumes variáveis de solventes para a extração completa dos analitos.

1.3.3 Microextração em fase sólida (SPME)

A técnica SPME é uma alternativa interessante porque simplifica a etapa de preparação das amostras, diminuindo o tempo envolvido nas análises, o volume mínimo de amostra necessário para a extração e a automatização permite a pré-concentração dos analitos (Dórea et. al, 2008; García-Llatas et. al, 2007).

A principal limitação da técnica é a pequena quantidade de fase polimérica ou extratora presente no revestimento da fibra. Dessa forma, a quantidade mássica de compostos extraídos tende a ser inferior quando comparado com a ELL e a SPE.

1.3.4 Extração com agitação com barra de sorção (SBSE)

A técnica é similar à SPME, mas ao invés de utilizar fibras revestidas, utiliza-se uma barra de agitação magnética coberta com a fase extratora que proporciona maior sensibilidade e capacidade para extração dos analitos. Após o equilíbrio de partição dos analitos, o processo é encerrado e a barra é retirada com o auxílio de uma haste metálica para a dessorção dos

analitos que pode ser térmica, caso seja encaminhado para análise em cromatografia gasosa, ou com a utilização de um líquido apropriado para análise em cromatografia líquida.

O polímero mais utilizado e disponível comercialmente para compor a fase é o polidimetilsiloxano (PDMS), que requer derivatização para aumentar a eficácia para a extração de compostos polares. Dentre as desvantagens com a utilização desta técnica pode-se citar o aumento do número de etapas do processo.

1.4 Metodologias analíticas para a determinação dos poluentes orgânicos emergentes

Os POE podem ser determinados principalmente utilizando-se as técnicas de cromatografia em fase gasosa (GC) ou em fase líquida (LC) acopladas à espectrometria de massas (MS) (Radjenovic *et. al*, 2007).

A CG utiliza um gás inerte, que não interage com a amostra, sendo os mais utilizados argônio, nitrogênio e hélio com alto grau de pureza. A técnica é precisa e exata, apresentando grande poder de separação devido à utilização de colunas capilares, podendo ser aplicada para compostos termicamente estáveis e voláteis (Mergener, 2012).

A baixa volatilidade de um analito dificulta a sua determinação por GC devido à sua baixa vaporização na câmara, interação e degradação. A maioria dos fármacos e disruptores endócrinos possuem volatilidade baixa e devem ser derivatizados antes da injeção em GC (Souza, 2011). Por isso, os resultados utilizando-se GC nem sempre são reprodutíveis e as separações podem ser ineficientes (Petrovic *et. al*, 2011), porém a derivatização promove a obtenção de bons resultados para os POE pois diminui a polaridade, aumenta a volatilidade e aumenta a estabilidade obtendo melhor separação e detecção dos analitos.

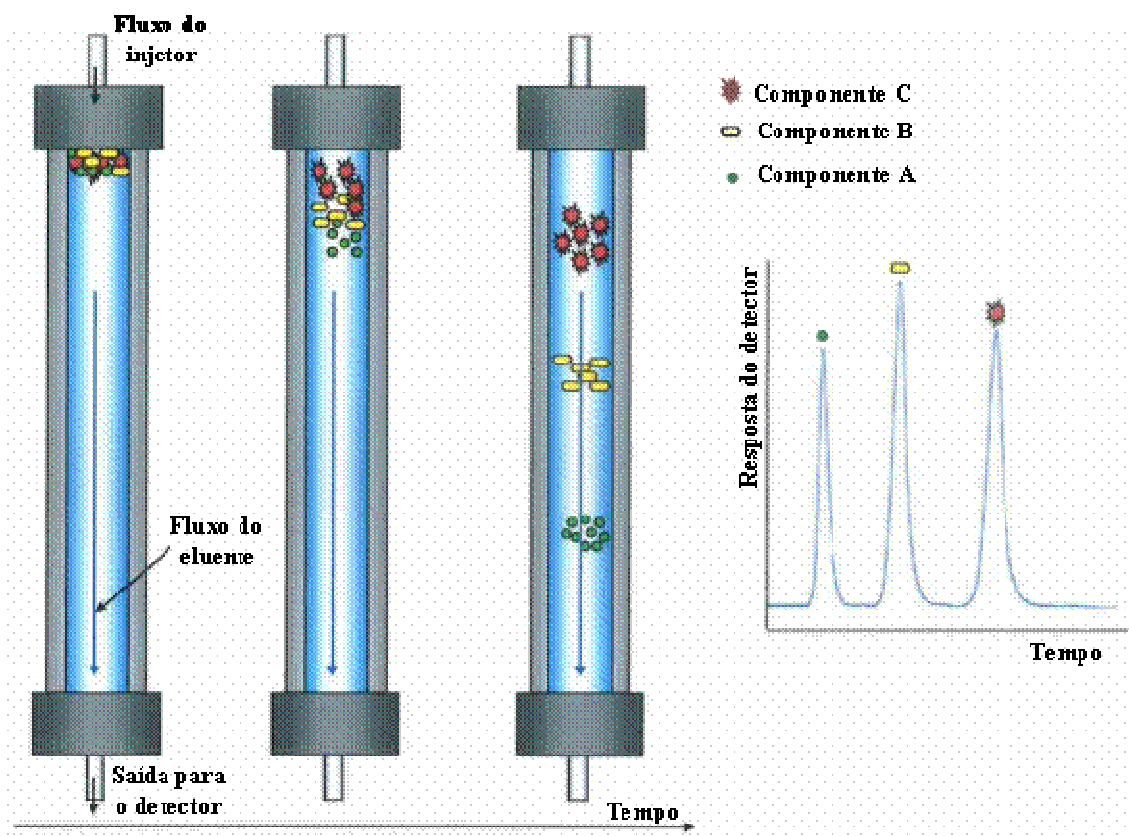
A GC utiliza detectores como por exemplo por ionização por chama (FID), de captura de elétrons (DCE) e acoplados a espectrometria de massas por tempo de voo (TOF MS), do tipo quadrupolo e triplo quadrupolo, dentre outros (Watson & Sparkman, 2009; Perret *et al.*, 2008).

A LC pode ser definida como a distribuição dos analitos entre a fase móvel e a estacionária. A separação se dá por causa da retenção seletiva dos analitos com a coluna cromatográfica, devido à interação dos compostos com as duas fases. A fase móvel é constituída por um solvente ou uma mistura de solventes, enquanto a fase estacionária é sólida. A separação pode ser de fase normal, caso a fase estacionária seja um sólido polar e a

fase móvel um solvente não-polar ou de fase reversa, caso a fase estacionária seja um sólido não-polar e a fase móvel um solvente polar.

A determinação de fármacos normalmente considera o processo de separação de fase reversa (Bones, 2007). A Figura 3 apresenta a técnica de LC. A figura mostra o fluxo do eluente com a presença de três analitos provenientes da amostra injetada, o processo de separação na coluna cromatográfica e a detecção individual dos analitos, que pode ser observada no cromatograma, ou seja, uma representação gráfica da separação dos compostos por meio de picos que representam cada constituinte da amostra.

Figura 3 – Separação hipotética para a cromatografia líquida



Fonte: Adaptado de Bones, 2007.

A avaliação qualitativa da separação dos analitos é realizada a partir da resolução dos picos obtidos no cromatograma. Para isso é preciso definir a resolução, que é o grau ou magnitude da separação de dois componentes consecutivos em um cromatograma. A expressão matemática para a resolução é dada pela distância que separa os pontos máximos dos dois picos e da média da largura das duas bases dos picos cromatográficos ou das larguras das meia alturas, conforme pode ser observado na fórmula apresentada a seguir:

$$R = 2 (Tr_2 - Tr_1 / W_2 + W_1) = 1,18 (Tr_2 - Tr_1 / W_{(50)2} + W_{(50)1})$$

Onde R: resolução; $tr_2 - tr_1$: diferença entre os picos dos dois picos cromatográficos; $W_{(50)2} + W_{(50)1}$: largura da das meia alturas.

As fases móveis mais utilizadas são as misturas: metanol e água (MeOH:H₂O) ou acetonitrila e água (ACN: H₂O) com a modificação nas concentrações dos solventes de forma a obter a melhor separação dos analitos no menor tempo possível. A acidificação da fase móvel é muito empregada e tem o objetivo de ionizar os analitos e melhorar a interação com as fases móvel e estacionária (Silva & Collins, 2011).

A escolha entre as técnicas normalmente está relacionada com as propriedades físico-químicas dos analitos (Gonçalves, 2012). São verificados estudos crescentes com aplicação da cromatografia líquida para poluentes orgânicos emergentes polares (Campanha *et. al*, 2014; Unceta *et. al*, 2010).

A metodologia ideal para cada aplicação também deve considerar o tempo de análise, a sensibilidade de detecção, a exatidão, a precisão, o menor consumo de insumos e a menor geração de resíduos. As técnicas analíticas para quantificação de fármacos são bem estabelecidas para controle de matérias-primas e de produto, mas verificam-se muitas oportunidades de melhorias para a avaliação de concentrações-traço em amostras ambientais.

Outra forma muito utilizada para a determinação de poluentes emergentes é a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O equipamento HPLC tem um diferencial que promove a melhoria do desempenho com relação à cromatografia líquida convencional, sendo prevista uma bomba para a pressurização da fase móvel. Dessa forma, há maior transferência de massas ou a melhor interação dos analitos com a fase móvel e a estacionária e, portanto, maior separação dos componentes da amostra. Os equipamentos de HPLC contam com detectores analíticos como índice de refração (RI), ultravioleta (UV), arranjo de diodos (DAD), fluorescência (FL) quimioluminescência (CL), eletroquímica (EC), espectrometria de massas (MS) e sequenciais (MS-MS), sendo a mais utilizada para a detecção dos analitos.

As principais vantagens da HPLC sobre a GC é que apresenta menor risco de degradação da amostra, já que não necessita utilizar temperaturas elevadas para a volatilização do analito e por não necessitar de derivatização de amostras de POE como é o caso dos interferentes endócrinos (Petrovic *et. al*, 2012). Apesar de a derivatização ser necessária para a obtenção de resultados satisfatórios específicos em GC, trata-se de uma etapa com avaliação das variáveis envolvidas para a obtenção de resultados que sejam reprodutíveis. Mergerner (2012) apresentou em seu estudo que as principais desvantagens são

a falta de detectores confiáveis de baixo custo e a grande quantidade de resíduos de solventes gerados.

Os detectores de absorção espectrofotométrica na faixa do ultravioleta (UV) instalados nos equipamentos HPLC são muito utilizados para alguns POE. Silva & Collins (2011) discutiram sobre a utilização de HPLC-UV para a determinação desses poluentes como os anti-inflamatórios e surfactantes, por se tratarem de equipamentos de custo inferior quando comparados com o HPLC-MS e devido à possibilidade de trabalhar com limites de detecção (LD) bem inferiores, na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} .

A HPLC com a MS tem demonstrado ser mais adequada para a determinação dos poluentes emergentes. A alta seletividade e a eficiência na separação pelo uso da cromatografia e a obtenção de informações estruturais, maior seletividade e a obtenção da massa molar são ganhos relacionados com a espectrometria de massas. A determinação da ocorrência de contaminantes emergentes em matrizes ambientais tem produzido dados de alta qualidade em baixos níveis de concentração (Gonçalves, 2012).

De acordo com Silva & Collins (2011) a HPLC-MS é muito utilizada na área da Química Ambiental devido possuir métodos oficiais estabelecidos pela USEPA para separação e detecção para alguns POE com bons limites de detecção, além da possibilidade de confirmação da estrutura dos compostos analisados.

A MS é uma das técnicas mais poderosas na química analítica que permite realizar análises elementares e isotópicas, a obtenção das estruturas moleculares e, caso seja utilizada acoplada com as técnicas de separação analítica, como a HPLC, produz uma riqueza de dados qualitativos e quantitativos mesmo para misturas complexas (Bones, 2007).

O equipamento MS dispõe de sistema de entrada da amostra, fonte de ionização, analisador de massa e um sistema de detecção. Deve ser mantido em alto vácuo para que os íons alcancem o detector sem sofrer colisões com gases indesejados. O acoplamento do LC ou HPLC com MS deve considerar interfaces adequadas para remover a fase móvel e converter solutos dissolvidos em íons gasosos para o analisador de massas (Bones, 2007).

A ionização dos analitos e a separação ocorrem em um campo magnético de acordo com a relação carga/massa (m/z). Pode ser realizada por impacto de elétrons (EI), ionização química (CI), por *spray* de elétrons (ESI), por bombardeamento de átomo (FAB) e por dessorção a laser assistida por matriz (MALDI) (Mergener, 2012).

Os analisadores de massas mais utilizados são o quadrupolo, triplo quadrupolo, sequenciais, captura de íons e por tempo de voo. Uma das técnicas mais inovadoras para detecção de fármacos em amostras de águas superficiais, águas subterrâneas e residuais é a

espectrometria de massas por tempo de voo (TOF MS) por apresentar detectabilidade elevada e, portanto, elevada resolução. São aplicadas para monitoramento de metabólitos desconhecidos de POE como os alquilfenólicos com menor quantidade de interferentes quando comparados com outros detectores (Mergener, 2012).

Os avanços tecnológicos dos espectrômetros de massa e o acoplamento à LC permitem a determinação de compostos pouco voláteis devido ao aumento da sensibilidade e da seletividade dos analisadores TOF MS de triplo-quadrupolo.

O equipamento TOF MS pode ser utilizado com infusão direta da amostra devido à alta seletividade. A determinação de amostras desconhecidas pode ser realizada por meio do sistema supervisor que dispõe de programa e biblioteca que permite a pesquisa de um dado composto a partir da sua massa exata e apresenta resultados considerando o espectro e o valor da probabilidade para cada opção sugerida pelo equipamento. A partir desta resposta o pesquisador faz a avaliação para a identificação do composto-alvo.

A HPLC com a MS tem sido muito utilizada para detecção de resíduos farmacêuticos em amostras de compartimentos ambientais aquosos e terrestres com melhoria na sensibilidade e na especificidade do método analítico (Bones, 2007). Bones (2007) ajustou as frações dos solventes utilizados na fase móvel e apresentou em seu estudo boa resolução para os picos cromatográficos de paracetamol, ácido salicílico, cetoprofeno, diclofenaco, ibuprofeno e genfibrozil.

Pyrzynska & Regan (2007) aplicaram SPE para concentração e limpeza da amostra e utilizaram HPLC-MS para a determinação dos analgésicos diclofenaco, cetoprofeno e ibuprofeno. Os autores também citaram a eficiência na utilização do método para determinação de anti-inflamatórios com injeção rápida considerando a possibilidade de utilizar colunas cromatográficas com vários adsorventes proporcionando boa capacidade de separação de diferentes compostos utilizando-se quantidades maiores de água na fase móvel.

Farré e colaboradores (2001) utilizaram LC-MS-ESI para a determinação dos fármacos diclofenaco e ácido salicílico em águas superficiais e águas residuais. As metodologias utilizadas pelos autores supracitados apresentaram bons resultados, mas atualmente podem-se utilizar colunas cromatográficas específicas para a determinação de diversos POE utilizando-se HPLC acoplada a MS e TOF MS que são técnicas ainda mais promissoras.

Tenga e colaboradores (2003) utilizaram HPLC para separação e detecção do fármaco ibuprofeno com comprimento de onda UV de 220 nm, fase móvel com os solventes acetonitrila, água, ácido fosfórico e trietilamina e conseguiram a separação utilizando uma

coluna quiral tris (3,5-dimetilfenilcarbamato) de fase reversa. A separação foi obtida à temperatura ambiente, com fluxo para a fase móvel de 0,8 mL min⁻¹.

1.5 O complexo lagunar de Jacarepaguá

O sistema lagunar é uma área que sofre forte influência das atividades humanas devido à ocupação das áreas costeiras. Esse panorama representa um risco para esse ecossistema, que tem a função ecológica de manutenção de diversas espécies de peixes e aves, além de ser uma área propícia à pesca de espécies de valor comercial (FEEMA, 2006).

O complexo lagunar de Jacarepaguá é uma área de grande interesse ecológico localizada na zona oeste do Rio de Janeiro. A área é impactada significativamente devido ao lançamento desordenado de esgotos domésticos, que reduzem as diversidades biológicas com prejuízos para os seres humanos (FEEMA, 2006).

A pesquisa apresenta a caracterização da área de estudo, as considerações preliminares sobre o complexo lagunar, as atividades em andamento para a recuperação da área, os índices pluviométricos e o plano de monitoramento ambiental realizado pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA) para a avaliação da qualidade da água, que atualmente contempla os principais indicadores físico-químicos, bem como a análise qualitativa e quantitativa da comunidade fitoplânctônica e a concentração de toxinas de cianobactérias.

O detalhamento da área de estudo foi realizado conforme documento “Complexo Lagunar de Jacarepaguá – Diagnóstico de qualidade da água” emitido pela FEEMA (2006), órgão que atualmente atua como Instituto Estadual do Ambiente (INEA).

1.5.1 Caracterização da área de estudo

A Baixada de Jacarepaguá ou Área de Planejamento 4 (AP-4) é localizada na região sudeste do Brasil, no centro geométrico do município, entre os paralelos de 22°55' e 23°00'S e os meridianos 43°15' e 43°35'W, posicionada entre o oceano Atlântico, ao sul, o Maciço da Tijuca, a leste-nordeste, e o Maciço da Pedra Branca, a oeste-noroeste (FEEMA, 2006).

O complexo lagunar de Jacarepaguá é formado principalmente pela Lagoa da Tijuca, Lagoa de Jacarepaguá e Lagoa de Marapendi e a Lagoa de Camorim, que é um pequeno trecho entre as lagoas da Tijuca e a de Jacarepaguá.

A Figura 4 apresenta os rios e canais das bacias das lagoas de Jacarepaguá e as setas indicam o sentido predominante de drenagem dos canais.

Figura 4 – Vista aérea do sistema lagunar de Jacarepaguá



Fonte: APUD www.armazemdedados.rio.rj.gov.br, 2006.

A Figura 5 apresenta o complexo lagunar de Jacarepaguá e as praias Barra da Tijuca e Recreio dos Bandeirantes, que sofrem grande impacto negativo devido ao escoamento das lagoas em momento de maré vazante. O lançamento ocorre no canto esquerdo da praia da Barra da Tijuca e a corrente marítima predominante conduz esta carga por toda a extensão da praia conforme monitorado pelo INEA. Frequentadores da praia afirmam sobre a redução da fauna, principalmente, sobre a redução da quantidade de peixes e desaparecimento de tatuís, que há 10 anos ocorria em abundância em toda a praia.

Figura 5 – Vista das lagoas e das praias Barra da Tijuca e Recreio dos Bandeirantes



Fonte: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Barra_Panorama.jpg, 2013.

Vários rios descem os Maciços da Pedra Branca e da Tijuca e deságuam nas lagoas, que se ligam ao mar pelo canal da Barra da Tijuca ou canal da Joatinga. A renovação da água das lagoas ocorre de acordo com as marés. Em momento de maré cheia, a água do mar entra nas lagoas e de maré vazante a água das lagoas flui no sentido da praia.

A bacia hidrográfica de Jacarepaguá possui área total aproximada de 320 km², o que corresponde a 25% do município do Rio de Janeiro (FEEMA, 2006).

A Tabela 2 apresenta as lagoas do complexo lagunar e os rios contribuintes. É de conhecimento que as informações apresentadas a seguir necessitam de atualização, porém não foram encontradas fontes oficiais recentes para uma avaliação temporal dos impactos adversos ao meio ambiente para a área da pesquisa.

Tabela 2 – Cursos de água e corpos receptores da bacia de Jacarepaguá

Lagoa	Área (km ²)	Área de drenagem (km ²)	Cursos de água contribuintes
Jacarepaguá	3,7	103	Rios Guerengê, Monjolo, Areal, Pavuninha, Passarinhos, Caçambé, Camorim, Marinho, Ubaetá, Firmino, Calembá, Cancela, Vargem Pequena, e Canudo; arroio Pavuna; canais do Cortado e Portelo
Camorim	0,8	91,7	Rios Banca da Velha, Tindiba, Pechincha, da Covanca, Grande, Pequeno, Anil, Sangrados, Panela, São Francisco, Quitite, e Papagaio; arroio Fundo; riacho Palmital
Tijuca	4,8	26	Rios das Pedras, retiro, carioca, Itanhangá, Leandro, Tijuca, da Barra, Gávea Pequena e Jacaré; córrego Santo Antônio

Fonte: FEEMA, 2006.

A Figura 6 apresenta a Lagoa do Camorim que é um trecho entre as lagoas de Jacarepaguá, a oeste, e da Tijuca, a leste. Possui pequena área alagada e grande área de drenagem.



Figura 6 – Lagoa do Camorim tomada por gigogas e seus principais contribuintes

Fonte: FEEMA, 2006.

A Figura 7 apresenta a Lagoa de Jacarepaguá que possui os rios contribuindo com vazão em torno de 0,78 m³/s (FEEMA, 2006). Trata-se da lagoa com maior área de drenagem.

Figura 7 – Lagoa de Jacarepaguá



Fonte: FEEMA, 2006.

A Figura 8 apresenta a Lagoa da Tijuca que possui os rios contribuindo com vazão em torno de $0,58 \text{ m}^3/\text{s}$ (FEEMA, 2006). Trata-se da lagoa com maior área e menor área drenante.

Figura 8 – Lagoa da Tijuca



Fonte: FEEMA, 2006.

A Figura 9 apresenta a Lagoa de Marapendi vista da região do Recreio dos Bandeirantes para a Barra da Tijuca. Situada entre as praias da Barra da Tijuca, Recreio dos

Bandeirantes e as lagoas de Jacarepaguá, Camorim e Tijuca. Possui cerca de 10 km de comprimento por 350 metros de largura média dividida morfologicamente em 7 compartimentos, o que dificulta a sua capacidade de escoamento e, portanto, torna-se mais difícil a renovação da água e favorece o assoreamento conforme observado por analistas ambientais (FEEMA, 2006).

Figura 9 – Lagoa de Marapendi



Fonte: FEEMA, 2006.

A Tabela 3 apresenta os valores morfométricos para as lagoas abordadas na pesquisa. As lagoas apresentam morfologia irregular e o estreitamento da Lagoa de Camorim dificulta a renovação da água entre as lagoas da Tijuca e Jacarepaguá, justamente no local onde desembocam os dois rios mais poluídos da região, que são o Anil e o Arroio Fundo com grande aporte de carga orgânica doméstica e industrial (FEEMA, 2006). A variável profundidade média foi obtida utilizando-se dados de cartas barimétricas da Fundação Superintendência Estadual de Rios e Lagoas (SERLA) de 1997, conforme informado pela FEEMA (2006).

Tabela 3 – Cursos de água e corpos receptores da bacia de Jacarepaguá

Lagoa	Espelho d'água (km ²)	Drenagem (km ²)	Largura média (km ²)	Comprimento médio (km ²)	Perímetro (km ²)	Profundidade média (km ²)
Jacarepaguá	3,7	103	0,93	4	15	3,3
Camorim	0,8	91,7	0,49	3,5	8	1,3
Tijuca	4,8	26	0,88	6	21	2,1
Marapendi	3,5	4,6	0,35	10	23	1,8

Fonte: FEEMA, 2006.

A Figura 10 apresenta o trecho final da lagoa da Tijuca e o Canal da Barra da Tijuca ou da Joatinga apresentado em detalhe.

Figura 10 – Deságue do complexo lagunar na praia da Barra da Tijuca



Fonte: FEEMA, 2006.

A Figura 11 apresenta o Canal do Joatinga junto ao quebra mar no momento de maré vazante evidenciando o impacto causado pela bacia de Jacarepaguá na praia da Barra da Tijuca.

Figura 11 – Canal do Joatinga junto ao quebra-mar da Barra da Tijuca



Fonte: FEEMA, 2006.

1.5.2 Sistema lagunar e canais de drenagem

Desde 1970, o crescimento populacional e o processo de urbanização desordenado têm causado grandes impactos ambientais negativos ao complexo lagunar. A Companhia Municipal de Limpeza Urbana (COMLURB) retira cerca de 40 toneladas de lixo flutuante, conforme constatado pelo INEA durante o monitoramento ambiental realizado durante o ano de 2013.

As regiões da Barra da Tijuca e Jacarepaguá apresentam uma das maiores taxas de crescimento da cidade do Rio de Janeiro. Paralelamente, verifica-se que a rede de saneamento não cresce proporcionalmente e, portanto, são lançadas diariamente grandes quantidades de efluentes não tratados diretamente na bacia de Jacarepaguá, mesmo com a instalação da Estação de Tratamento de Efluentes e o emissário submarino, que não é suficiente.

A bacia hidrográfica de Jacarepaguá dividia-se em bacia contribuinte para o Complexo Lagunar da Baixada de Jacarepaguá e a região alagadiça chamada de Campos de Sernambetiba. Após diversas intervenções com dragagens, aberturas de novos canais e modificações nos cursos de água várias mudanças foram registradas.

- Os rios Portão, Morto, Vargem Grande, Piabas, Bonito e Cascalho foram direcionados para o Canal de Sernambetiba na década de 30 (FEEMA, 2006).
- Os canais do Portelo, Cortado e Urubu foram dragados e passaram a não receber mais as águas dos rios Portão, Morto, Vargem Grande, Piabas, Bonito e Cascalho.
- Os canais do Cortado, do Portelo e o Rio Marinho escoam área sujeita à inundação para a Lagoa de Jacarepaguá e têm como afluentes os rios Vargem Pequena, Cancela e Calembá.
- O deságüe dos canais para as lagoas de Jacarepaguá, do Camorim e da Tijuca foram modificados. Foram modificados os rios Marinho, Caçambé, dos Passarinhos, Pavuninha e Arroio Pavuna para Lagoa de Jacarepaguá; os rios Anil, das Pedras e Arroio Fundo para a Lagoa do Camorim; e os rios Itanhangá, Cachoeira e Muzema para a Lagoa da Tijuca.
- O Canal de Marapendi foi modificado. Foi implantada uma ligação mais direta com o Canal da Joatinga visando o melhor escoamento. A ligação entre o Canal de Sernambetiba e a Lagoa de Marapendi foi bloqueada e o Canal das Taxas, que drena a região do Recreio dos Bandeirantes, entre a Avenida das Américas e o mar, foi aberto em direção à Lagoinha, que segue e deságua na Lagoa de Marapendi. O Canal das Taxas segue paralelamente ao Canal de Sernambetiba até o Canal do Cortado.
- O Canal de Sernambetiba apresenta dificuldade para escoamento devido à baixa declividade e pela constante obstrução da sua desembocadura junto ao mar. Trata-se de uma região que ocorrem alagamentos freqüentes. Ainda hoje, mesmo após iniciativa do antigo Departamento Nacional de Obras de Saneamento (DNOS) para a melhoria no ponto de encontro entre o canal e o mar, torna-se necessário disponibilizar uma draga constantemente para a remoção de areia trazida pelas ondas para favorecer o escoamento.

1.5.2.1 Canal das Taxas

A Figura 12 apresenta o Canal das Taxas, que está localizado entre as lagoas de Marapendi e Lagoinha, e evidencia o forte adensamento urbano neste local. Vale ressaltar que o canal foi transformado em um local de intenso e permanente despejo de esgoto. Pode-se verificar a existência de diversos obstáculos para a drenagem das águas, que deveriam ser exclusivamente pluviais. São verificadas grandes quantidades de macrófitas aquáticas das espécies *Typha domingensis* e *Eichhornia crassipes*. Mesmo com o impacto antrópico deste canal, ainda são encontradas espécies de jacaré de papo amarelo.

Figura 12 – Canal das Taxas entre as lagoas Marapendi e Lagoinha



Fonte: FEEMA, 2006.

A Figura 13 apresenta um trecho do Canal das Taxas coberto por macrófitas aquáticas, próximo ao Canal Sernambetiba, também com o acúmulo de vegetação aquática.

Figura 13 – Canal das Taxas próximo ao Canal de Sernambetiba



Fonte: FEEMA, 2006.

1.5.2.2 Canal do Cortado e Canal do Portelo

O Canal do Cortado apresenta-se parcialmente obstruído pela presença de macrófitas aquáticas, principalmente por *Typha domingensis* e *Eichhornia crassipes*. São verificadas ocupações crescentes da Faixa Marginal de Proteção (FMP) e consequentemente o aumento no lançamento de esgotos *in natura*.

O Canal do Portelo apresenta impacto antrópico similar ao Canal do Cortado, com o espelho de água totalmente tomado por vegetação associada à poluição provocada, por exemplo, pela existência de aterro próximo à sua margem.

A Figura 14 apresenta indicação do Canal do Cortado e do Canal do Portelo.

Figura 14 – Canal Cortado e Canal do Portelo



Fonte: FEEMA, 2006.

A Figura 15 apresenta a crescente ocupação da Faixa Marginal de Proteção (FMP) do Canal do Portelo, que se apresenta coberto por vegetação aquática.

Figura 15 – Faixa Marginal de Proteção do Canal do Portelo



Fonte: *FEEMA*, 2006.

1.5.2.3 Canal de Sernambetiba

O Canal de Sernambetiba desemboca na Praia da Macumba e apresenta-se constantemente assoreado, necessitando de dragagens frequentes.

A Figura 16 apresenta a desembocadura do Canal de Sernambetiba na Praia da Macumba. As modificações para se evitar a obstrução com areia da desembocadura do canal foram subdimensionadas e, dessa forma, segue atuação constante para a manutenção.

Figura 16 – Desembocadura do canal do Sernambetiba na praia da Macumba



Fonte: FEEMA, 2006.

1.5.3 Sistema de esgotamento sanitário

No início da década de 70 existiam poucas construções de uso unifamiliar e existiam edifícios instalados somente próximos à orla marítima. Na época, não existia justificativa técnica e econômica para implantação de sistema de esgotamento sanitário. Os empreendedores começaram a observar oportunidades para o crescimento da região da zona oeste, considerando sua beleza natural e os baixos preços dos terrenos.

O grande desafio para o desenvolvimento seria justamente conseguir manter a integridade das lagoas, que são grandes receptores naturais de esgotos de quase toda a área da Barra da Tijuca e Jacarepaguá devido ao crescimento desordenado da região.

A política de esgotamento sanitário para a zona oeste estabeleceu que edificações e condomínios com mais de 40 unidades autônomas deveriam prever em projeto Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) secundária. Os donos dos lotes ou terrenos são responsabilizados pela manutenção dessas estações privadas.

A proposta consistia em compartilhar o ônus pela proteção do meio ambiente com os próprios moradores e empreendedores, que são os maiores interessados na preservação e manutenção da saúde ambiental da região, porém a implantação da política estabelecida não ocorreu conforme planejado.

Para a gestão do impacto ambiental da região esperava-se que fosse implantado um sistema de esgotamento sanitário único em substituição aos sistemas de tratamento privados.

A política de licenciamento estabelecida pela CEDAE previa, além da instalação de ETE privadas para empreendimentos imobiliários com mais de 40 unidades, também estabelecia que cada imóvel individual deveria prever a instalação de fossa séptica com filtro anaeróbico de fluxo ascendente.

Em 1994, a FEEMA implantou a Diretriz de Controle de Carga Orgânica Biodegradável em Efluentes Líquidos de Origem Não Industrial (DZ-215) que estabeleceu os níveis mínimos para a remoção da carga orgânica e sólidos em suspensão necessários para efluentes não industriais, baseando-se nas alternativas tecnológicas disponíveis na época, que previam remoção variável entre 50% e 90% (FEEMA, 2006).

No início dos anos 2000, a CEDAE estimou 300 unidades de tratamento em condomínios residenciais, comerciais e de entretenimento em geral (FEEMA, 2006), porém verifica-se que as edificações que possuem estação de tratamento, não o fazem pelo elevado custo operacional e acabam lançando efluentes sem o devido tratamento.

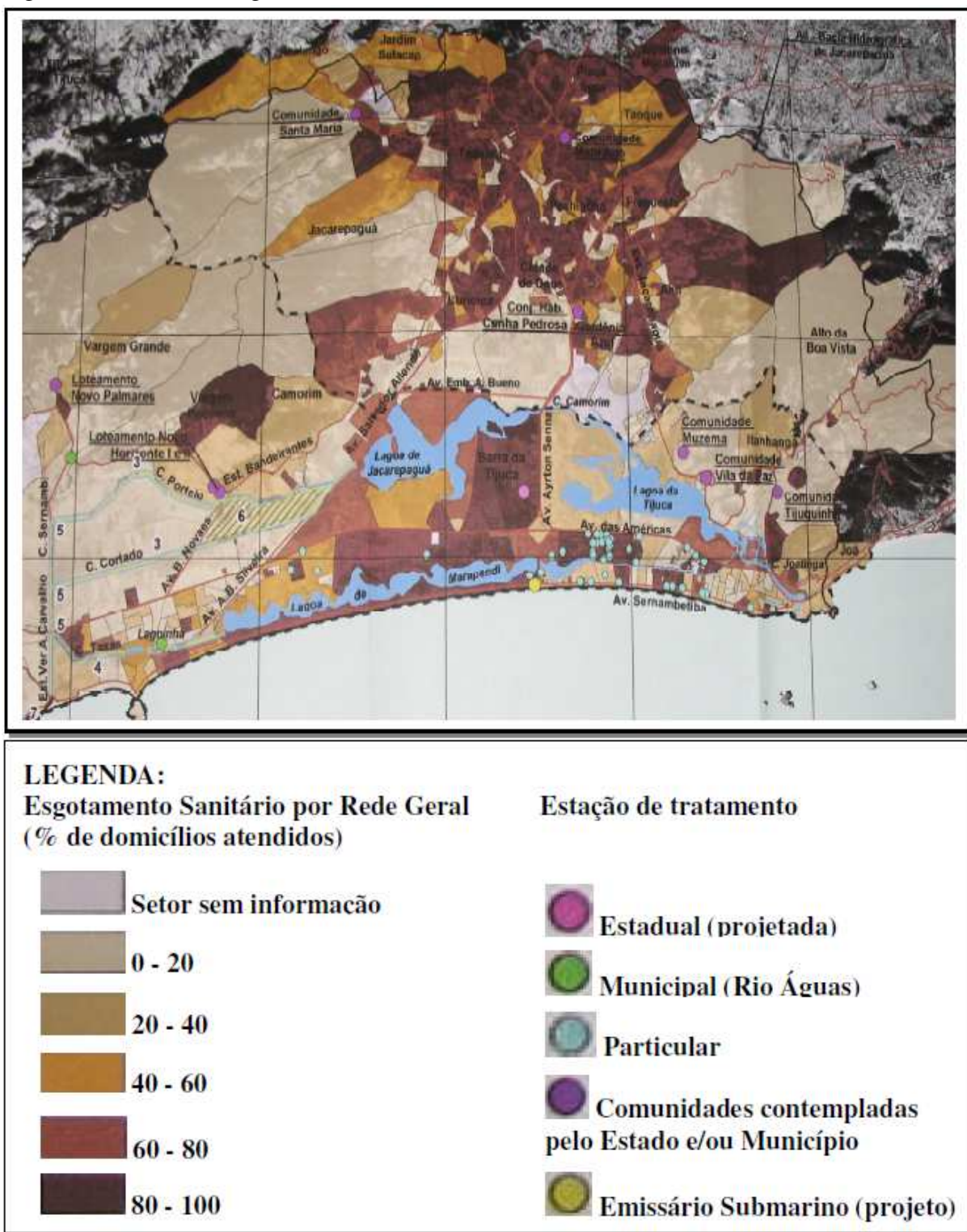
Em 2006, foram realizados cálculos que mostram que o complexo lagunar recebia cerca de 3.200 L/s ou 3,2 m³/s, o equivalente a 220 piscinas olímpicas por dia de esgoto. A contribuição de Jacarepaguá era em torno de 70% e da Barra da Tijuca e Recreio dos Bandeirantes 30%. Com relação à Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) Jacarepaguá produzia 54 t/dia e lançava 38 t/dia, enquanto a Barra da Tijuca e Recreio dos Bandeirantes produziam 22 t/dia e lançavam 7 t/dia. O total lançado, em termos de DBO, é de 45 t/dia. O total de lodo de esgoto lançado era de 1300 t/dia e de lixo era de 80 t/dia (FEEMA, 2006).

A solução definitiva e cobrada pelos empreendedores e moradores da região está relacionada à continuidade e conclusão das obras para a implantação das unidades de tratamento de resíduos (UTRs) em alguns rios, posicionamento de elevatórias nos principais estabelecimentos para encaminhamento dos efluentes para as unidades de tratamento e encaminhamento da água dos rios tratada para alto mar com a utilização do emissário submarino. Mesmo que o planejado fosse cumprido, cabe ressaltar que as UTRs contemplam somente sistema de tratamento primário, ou seja, capaz de remover resíduos grosseiros para que não atinjam as lagoas e o mar. Seria necessário que as estações de tratamento de efluentes secundárias instaladas nos estabelecimentos residenciais e comerciais permanecessem operando adequadamente sem lançamento de esgoto não tratado ou que os responsáveis pelo tratamento do esgoto na região cumprissem com o tratamento secundário de todos os efluentes gerados, além da necessidade de realizar uma grande obra em toda a região de modo

a encaminhar todas as redes clandestinas interligadas diretamente às redes pluviais ou diretamente nos corpos hídricos para os sistemas de tratamento adequados. Além disso, seria necessário avaliar as alternativas para o tratamento adotadas em sistemas primários e secundários considerando a presença de poluentes que não são removidos e atingem os rios, lagoas e a praia da Barra da Tijuca e Recreio dos Bandeirantes. A situação da região é complexa e o cenário futuro é desfavorável para as próximas gerações. A região já está sendo fortemente impactada há muitos anos e caminha para uma condição ambiental irreversível.

A Figura 17 mostra as áreas atendidas com redes de esgotamento sanitário com os percentuais de domicílios atendidos, além de expor a distribuição e classificação das estações de tratamento instaladas. Dessa forma, constata-se um enorme passivo ambiental devido a não disponibilização de forma integral de encaminhamentos por meio de redes de captação padrão instalados pela Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Estado do Rio de Janeiro (CEDAE). Grande parte dos esgotos domiciliares é encaminhada por pequenas redes localizadas e ligadas diretamente aos corpos hídricos (FEEMA, 2006).

Figura 17 – Redes de esgotamento sanitário e estações de tratamento da área de estudo

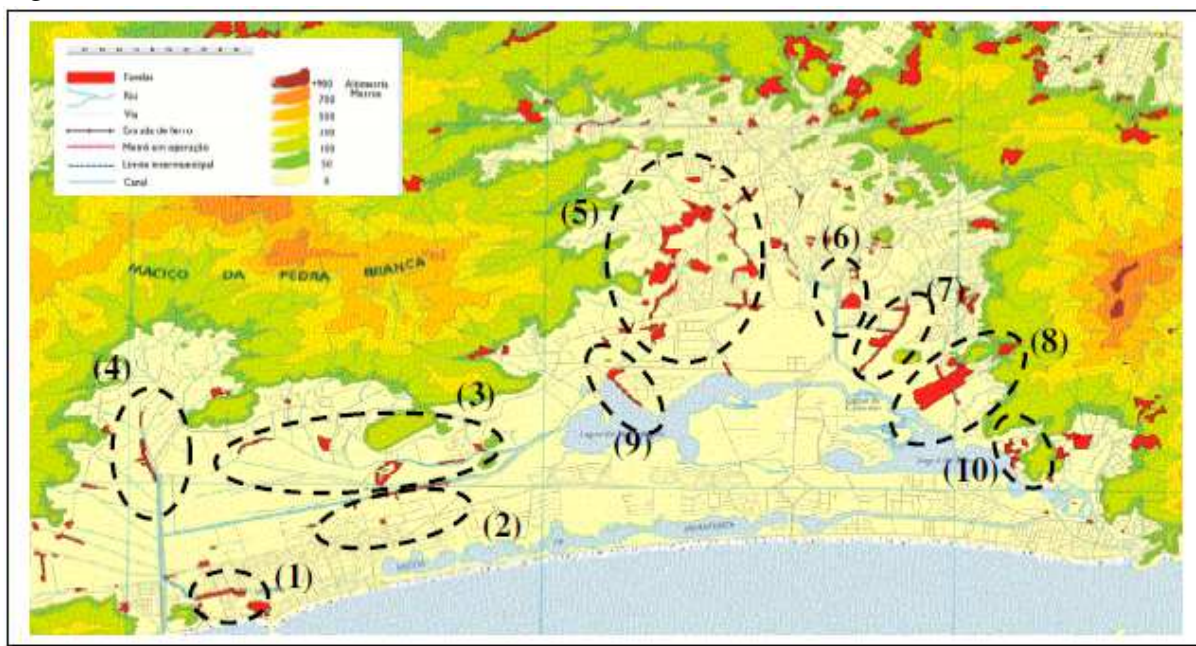


Fonte: FEEMA, 2006.

A região no entorno do sistema lagunar de Jacarepaguá ainda sofre com ocupações irregulares crescentes e desordenadas, formando comunidades ou favelas não dotadas de planejamento, que vivem marginalizadas e contribuem para o aumento na poluição hídrica.

A Figura 18 apresenta as comunidades de baixa renda instaladas na área de estudo que encaminham o esgoto sanitário direta ou indiretamente para os corpos hídricos (FEEMA, 2006). O impacto negativo causado pelo lançamento de esgoto não tratado também está relacionado com os grande empreendimentos.

Figura 18 – Sinalização das comunidades de baixa renda na área de estudo



LEGENDA:

(1) Favelas Vista Alegre do Recreio e Vila da Amizade no Canal das Taxas; (2) Favelas Rio Cortado ou Beira Rio do Canal do Cortado (3) Comunidades Caminho do Bicho, Fontela, Santa Luzia e Coroados do Canal do Portelo; (4) Comunidade Beira do Canal no Canal de Sernambetiba; (5) Canal Pavuninha e Arroio Pavuna, (6) Cidade de Deus no Arroio Fundo; (7) Anil; (8) Rio das Pedras; (9) Vila do Autódromo às margens da Lagoa de Jacarepaguá; (10) Rio das Pedras e Muzema às margens da Lagoa da Tijuca.

Fonte: APUD www.armazemdedados.rio.rj.gov.br, 2006.

1.5.4 Atividades para a recuperação do sistema de drenagem

A presença de matéria-orgânica e resíduos flutuantes nas lagoas do complexo lagunar de Jacarepaguá contribui para o assoreamento das lagoas e, portanto, compromete a hidrodinâmica entre as lagoas.

A Figura 19 apresenta matéria-orgânica e lixo grosseiros presente na Lagoa da Tijuca, como sofás, geladeiras, sacolas plásticas, embalagens de produtos de consumo, etc.

Figura 19 – Lixo flutuante junto a barreira da Lagoa da Tijuca



Fonte: FEEMA, 2006.

1.5.5 Atividades para a recuperação do sistema de esgotamento sanitário

A gestão dos esgotos sanitários e dos resíduos sólidos da bacia de Jacarepaguá é ineficiente e requer ações imediatas para minimização dos impactos negativos ao meio ambiente. O sistema de esgotamento sanitário considerado é muito similar ao implantado na zona sul da cidade do Rio de Janeiro. Trata-se de um sistema que envolve muitas discussões e polêmicas quanto à sua aplicabilidade e eficácia para a melhoria da qualidade das águas.

Atualmente, após alguns ajustes no projeto original, o sistema está sendo implantado, mas o crescimento populacional, o processo de urbanização desordenado e as instalações realizadas em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos tornam as agressões ambientais cada vez mais intensas.

A Figura 20 mostra o píer de assentamento do emissário submarino da Barra da Tijuca, e a Lagoa de Marapendi ao fundo. A tubulação de encaminhamento das águas tratadas

é de polímero de polietileno de alta densidade, que não requer pilares de sustentação, porém necessidade de maior rotina de manutenção.

Figura 20 – Píer de assentamento do emissário submarino



Fonte: FEEMA, 2006.

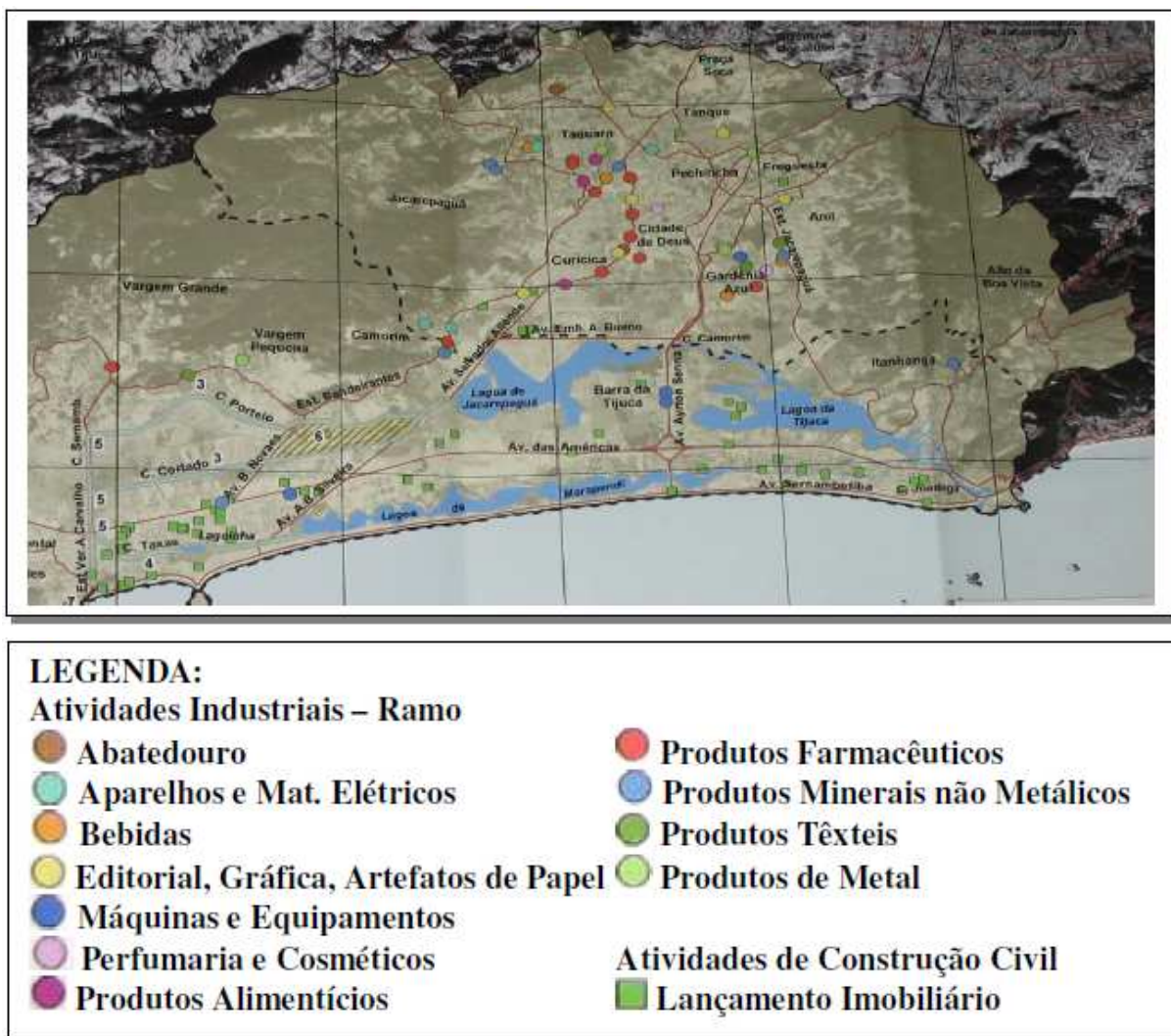
1.5.6 Pluviometria

O índice de precipitação pluviométrica é sazonal e um fator imprescindível para as previsões de quantidade e intensidade das concentrações das cargas poluidoras dos esgotos para os corpos hídricos. Os dados pluviométricos considerados foram obtidos de janeiro de 2001 até dezembro de 2005 utilizando-se as estações meteorológicas Itaúna, Riocentro, Cidade de Deus e Itanhangá operadas pela Fundação GEO-RIO (FEEMA, 2006).

A Figura 21 apresenta o posicionamento das estações meteorológicas utilizadas.

hidrográfica, especialmente as sub-bacias do Arroio Pavuna, Arroio Fundo e do Rio Anil, onde há um grande crescimento no número de estabelecimentos farmacêuticos.

Figura 22 – Localização das diferentes atividades do setor secundário na área de estudo



Fonte: FEEMA, 2006.

1.5.8 Qualidade das águas do complexo lagunar de Jacarepaguá

As lagoas costeiras apresentam grande variabilidade em sua salinidade devido à proximidade com o mar e sofrem forte influência dos ventos, o que leva à maior homogeneização da coluna de água. O uso indevido desses sistemas aquáticos pelo homem vem promovendo profundas alterações em suas condições naturais.

A ocupação urbana desordenada resulta em quantidades de efluentes não tratados enormes e assoreamentos causando menor troca da água com o mar e, portanto, maior proporção de água doce, estagnação e desoxigenação da coluna de água com ocorrência de

mortandades de peixes. As lagoas de Marapendi e de Jacarepaguá são as que apresentam maior dificuldade para a troca de água com o mar. Isto ocorre porque a lagoa de Marapendi é a mais segmentada e a lagoa de Jacarepaguá é a mais distante do mar.

O monitoramento é um processo sistemático e integrado para a gestão ambiental que permite avaliar a situação em que se encontra o complexo lagunar de Jacarepaguá e fundamentar a implantação de ações para a melhoria da qualidade dos corpos hídricos.

O plano de monitoramento do INEA está previsto conforme o documento “Complexo Lagunar de Jacarepaguá – Diagnóstico de qualidade da água” emitido pela FEEMA (2006), órgão que atualmente é o Instituto Estadual do Ambiente (INEA).

O INEA realiza o monitoramento das lagoas de Jacarepaguá, Tijuca, Camorim e Marapendi e dos 10 rios contribuintes considerando a frequência de amostragem trimestral. As medições contemplam a quantificação dos principais indicadores físico-químicos da qualidade da água, o levantamento da comunidade fitoplanctônica e a toxicidade. Os funcionários do órgão ambiental coletam amostras de águas superficiais a 20 cm do espelho de água com volume de 3 L por ponto em frascos plásticos previamente descontaminados. Todas as amostras são acondicionadas em isopor com gelo para o transporte até o laboratório.

O INEA realiza coletas trimestrais de oito pontos de amostragem distribuídos para as quatro lagoas, sendo realizadas preferencialmente em maré de estofio de vazante, que é o momento em que a maré mais baixa permanece estável por um tempo antes de iniciar a elevação, buscando a menor interferência e salinidade nas amostras.

A Tabela 5 disponibiliza os oito pontos de amostragem das quatro lagoas do complexo lagunar de Jacarepaguá, os códigos de cada estação de coleta e as coordenadas geográficas.

Tabela 5 – Identificação das estações de coleta definidas pelo INEA para as lagoas

Corpos de água	Estações de coleta	Coordenadas geográficas	
		Latitude	Longitude
Lagoa de Jacarepaguá	JC341	22° 58' 47.48"	43° 24' 05.97"
	JC342	22° 58' 34.59"	43° 22' 52.85"
Lagoa de Camorim	CM320	22° 58' 33.86"	43° 21' 54.60"
Lagoa da Tijuca	TJ303	23° 00' 26.92"	43° 18' 11.06"
	TJ306	22° 59' 55.02"	43° 19' 06.78"
Lagoa de Marapendi	MR361	23° 01' 06.00"	43° 26' 08.00"
	MR363	23° 00' 36.48"	43° 23' 32.65"
	ME369	23° 00' 23.78"	43° 21' 57.00"

Fonte: INEA, 2015.

A Figura 23 mostra as estações de coleta dos oito pontos das quatro lagoas envolvidas, conforme estabelecido pelo INEA.

Figura 23 – Monitoramento das lagoas realizado pelo INEA



Fonte: FEEMA, 2006.

O INEA realiza coletas trimestrais de onze pontos de amostragem em dez rios, sendo realizadas preferencialmente em marés de sizígia de vazante, que corresponde ao nível mínimo da maré vazante, buscando a menor interferência e salinidade nas amostras.

A Tabela 6 disponibiliza os dez rios monitorados pelo INEA, os códigos de cada estação de coleta, as referências locais e as coordenadas geográficas.

Tabela 6 – Identificação das estações de coleta definidas pelo INEA para os rios

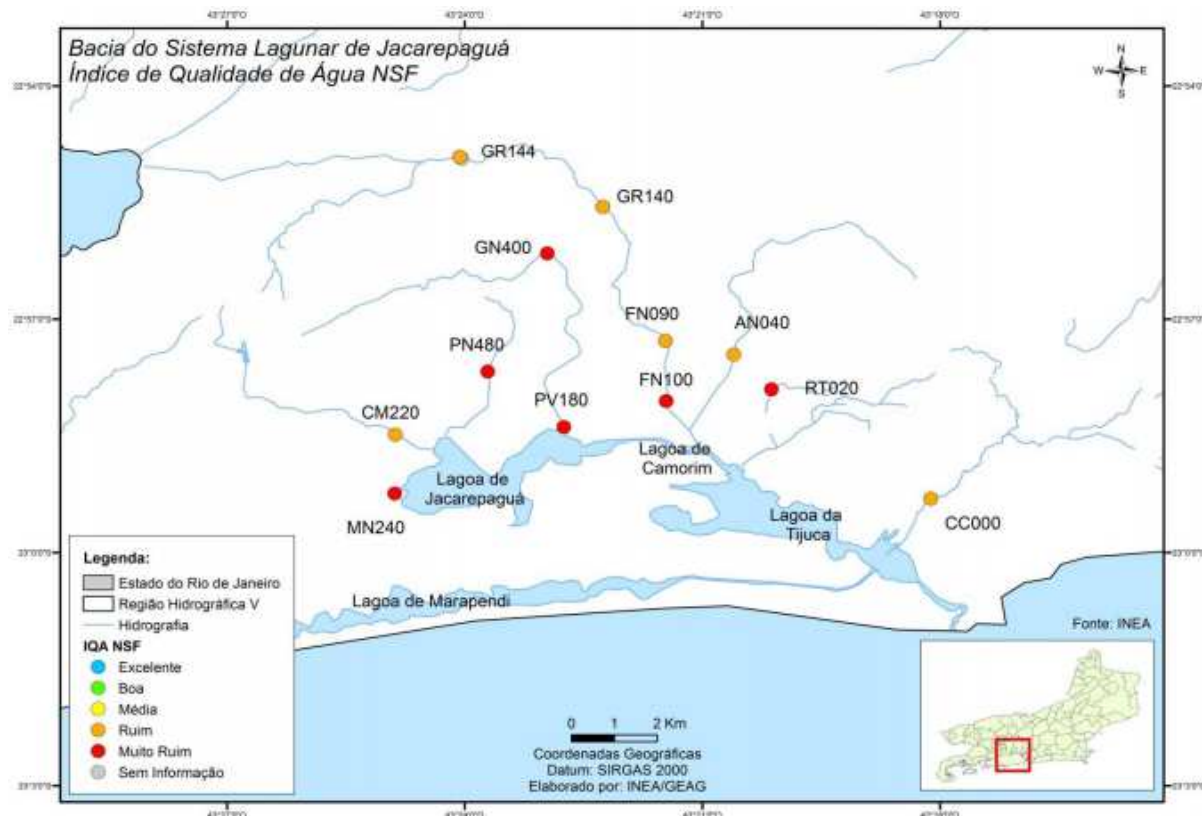
Corpos de água	Estações de coleta	Código completo	Localização	Coordenadas geográficas	
				Latitude	Longitude
Rio Marinho	MN240	00RJ20MN0240	Ponto próximo ao laboratório da FEEMA (DILAB), primeira ponte após a cidade do rock	22° 59' 14.51"	43° 24' 53.00"
Rio Camorim	CM220	00RJ20CM0220	Estrada dos Bandeirantes, próximo ao nº 8591	22° 58' 29.13"	43° 24' 52.58"
Rio Pavuninha	PN480	00RJ20PN0480	Ponto entre os motéis "Joy" (nº 5940) e "Girassol" (nº 5611) na estrada dos Bandeirantes	22° 57' 40.44"	43° 23' 42.57"
Rio Arroio Pavuna	PV180	00RJ20PV0180	Foz do Rio Arroio Pavuna Na Avenida Embaixador Abelardo Bueno, próximo ao Condomínio Rio 2	22° 58' 23.19"	43° 22' 44.90"
Rio Guerengê	GN400	00RJ20GN0400	Nascente – Ponte na estrada Guerengê, próximo da "Mané do Brasil"	22° 56' 09.18"	43° 22' 57.35"
Rio Grande	GR140	00RJ20GR0140	Quarto trecho Ponte na rua André Rocha, próximo ao nº 1036	22° 55' 33.32"	43° 22' 15.37"
Rio Grande	GR144	00RJ20GR0144	Primeiro trecho Ponte na estrada Rio Grande, próximo ao nº 4475	23° 55' 05.66"	43° 24' 68.66"
Arroio Fundo	FN100	00RJ20FN0100	Avenida Ayrton Senna, na passarela em frente a casa de eventos Barra Music	22° 58' 3.17"	43° 21' 27.31"
Arroio Fundo	FN090	00RJ20FN0090	Avenida Ayrton Senna, na ponte em baixo da linha amarela (antes da UTR)	22° 57' 16.78"	43° 21' 27.85"
Rio Anil	AN040	00RJ20AN0040	Foz do Rio Anil	22° 57' 27.33"	43° 20' 36.22"
Rio Retiro	RT020	00RJ20RT0020	Estrada de Jacarepaguá na ponte após fábrica	22° 57' 54.11"	43° 20' 07.57"
Rio Cachoeira	CC000	00RJ20CC0000	Ponte na estrada da Barra da Tijuca, em frente ao Itanhangá Golf Club	22° 59' 18.41"	43° 18' 06.98"

Fonte: INEA, 2015.

A Figura 24 mostra as estações de coleta dos dez rios envolvidos no plano. O Índice de Qualidade da Água (IQA), conforme pode ser observado na legenda, é calculado considerando todos os parâmetros físico-químicos e bacteriológicos. O cálculo do IQA_{MSF} somente é possível se houver valor significativo para os parâmetros coliformes termotolerantes, DBO, nitrato, fósforo total, oxigênio dissolvido, pH, turbidez, sólidos dissolvidos totais e temperatura. Quando o IQA é classificado como excelente, boa e média significa que as águas são apropriadas para tratamento convencional visando o abastecimento

público, mas quando ruim e péssima significa que são impróprias para o tratamento convencional para o abastecimento público sendo necessários tratamentos mais avançados.

Figura 24 – Monitoramento dos rios realizado pelo INEA



Fonte: <http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mdi2/~edisp/inea0026987.pdf>, 2015.

A Tabela 7 disponibiliza os Índices de Qualidade da Água para os rios contribuintes calculados a partir dos parâmetros físico-químicos e bacteriológicos obtidos das análises realizadas pelo INEA. O IQA_{NSF} (2014) é o valor médio obtido das quatro análises realizadas durante o ano de 2014 e o IQA_{NSF} (2015) foi obtido a partir dos dados do monitoramento realizado em março de 2015. O IQA_{NSF} é considerado excelente ($100 \geq IQA \geq 90$), boa ($90 > IQA \geq 70$), média ($70 > IQA \geq 50$), ruim ($50 > IQA \geq 25$) e péssima ($25 > IQA \geq 0$). O Rio Camorim apresentou o melhor índice de qualidade dentre todos os previstos para o monitoramento, mas foi classificado como ruim.

Tabela 7 – IQA_{NSF} dos rios contribuintes

Rios	IQA_{NSF} (2014)	IQA_{NSF} (2015)
Rio Cachoeira	40,3	27,8
Rio Retiro	24,9	20,9
Rio do Anil	27,1	31,1
Arroio Fundo (FN090)	21,7	27,1
Arroio Fundo (FN100)	25,0	17,4
Rio Arroio Pavuna	16,7	15,6
Rio Guerenguê	24,7	22,3
Rio Grande (GR140)	26,2	35,2
Rio Grande (GR144)	45,0	48,8
Rio Pavuninha	18,2	16,5
Rio Camorim	43,2	49,2
Rio Marinho	31,8	22,8

Fonte: INEA, 2015.

Os parâmetros físico-químicos e bacteriológicos são obtidos no laboratório do INEA conhecido como GELAB (Gerência de Análises Laboratoriais). O tratamento estatístico dos dados é realizado utilizando-se o *software Statistics (versão 22.0.0.0)*. Os métodos utilizados estão detalhados em “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (RICE et. al, 2012). Os resultados são avaliados com base na resolução CONAMA 357 (2005).

A Tabela 8 disponibiliza os parâmetros físico-químicos e bacteriológicos obtidos no laboratório do INEA no período entre fevereiro de 2014 e março de 2015. O parâmetro coliformes termotolerantes está representado pelo número mais provável (NMP) por cada 100 mL e a turbidez por unidades nefelométricas de turbidez. Nas análises, o INEA adotou métodos analíticos normalizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), *Standard Methods* e *US Environmental Protection Agency (USEPA)*. *Standard Methods* é uma publicação da *American Public Health Association (APHA)*, da *American Water Works Association (AWWA)*, e da *Water Environment Federation (WEF)*. Os métodos utilizados para coliformes termotolerantes (NMP/100 mL), demanda bioquímica de oxigênio (DBO-mg L⁻¹), nitrato (mg L⁻¹), fósforo total (mg L⁻¹), oxigênio dissolvido (OD-mg L⁻¹), pH, turbidez (UNT), sólidos dissolvidos totais (mg L⁻¹) e temperatura foram SM 9221-C, SM 5210-A, SM 4500-NO₃-C, SM 4500-P, SM 4500-O, SM 4500-H⁺, SM 2130-B, SM 2540-B, respectivamente. As temperaturas da água e do ar nas estações de coleta foram obtidas utilizando-se termômetro digital normalmente utilizado em indústrias de alimentos do fabricante *Incoterm*. A última linha da tabela apresenta os limites estabelecidos para lançamento de efluentes.

Tabela 8 – Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos

Rios	Data	Hora	Coliformes Termotolerantes (NMP/100mL)	DBO (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Fósforo Total (mg/L)	OD (mg/L)	pH	Turbidez (UNT)	Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	Temperatura da Água (°C)	Temperatura do Ar (°C)
Rio Cachoeira	11/2/14	11:40	920000	6,4	1,01	0,52	5,6	7,1	4,1	78,0	23	27
Rio Retiro	11/2/14	11:00	>1600000	40,0	<0,01	2,32	1,2	7,3	15,0	211,0	24	27
Rio do Anil	11/2/14	10:40	>1600000	40,0	0,05	2,49	0,8	7,2	18,0	213,0	25	27
Arroio Fundo (FN090)	11/2/14	10:15	>1600000	28,0	0,03	1,81	0,0	7,1	9,2	184,0	25	27
Arroio Fundo (FN100)	11/2/14	10:00	920000	16,0	<0,01	0,19	0,0	6,4	11,0	258,0	25	27
Rio Arroio Pavuna	11/2/14	9:35	920000	52,0	0,05	2,50	0,0	6,8	29,0	396,0	25	26
Rio Guerengüê	11/2/14	8:00	>1600000	40,0	0,08	1,87	0,0	7,2	13,0	241,0	24	25
Rio Grande (GR140)	11/2/14	7:00	>1600000	12,0	<0,01	1,96	1,2	7,2	10,0	511,0	24	25
Rio Grande (GR144)	11/2/14	7:30	33000	10,0	5,36	0,89	4,0	7,1	6,3	150,0	24	25
Rio Pavuninha	11/2/14	8:25	>1600000	48,0	0,09	2,13	0,0	7,0	20,0	176,0	24	26
Rio Camorim	11/2/14	8:50	49000	4,0	0,64	0,23	3,8	6,8	4,8	86,0	23	26
Rio Marinho	11/2/14	9:05	7800	28,0	<0,01	0,90	2,0	8,9	92,0	2315,0	25	26
Rio Cachoeira	15/4/14	11:30	240000	7,0	1,75	0,19	8,6	6,5	13,0	70,0	25	22
Rio Retiro	15/4/14	10:45	>1600000	13,0	4,34	0,44	6,4	6,4	8,8	177,0	23	22
Rio do Anil	15/4/14	10:35	>1600000	6,4	4,62	0,49	7,6	6,4	25,0	117,5	23	22
Arroio Fundo (FN090)	15/4/14	9:55	920000	28,0	6,58	0,71	4,4	6,7	20,0	160,0	23	22
Arroio Fundo (FN100)	15/4/14	10:10	>1600000	20,0	6,33	0,64	3,8	6,5	23,0	189,0	23	22
Rio Arroio Pavuna	15/4/14	9:30	>1600000	20,0	4,41	0,47	1,4	6,4	21,0	231,0	23	21
Rio Guerengüê	15/4/14	8:25	>1600000	14,4	6,99	0,55	5,0	6,5	23,0	213,0	23	21
Rio Grande (GR140)	15/4/14	7:30	540000	14,0	4,34	0,47	6,6	6,4	47,0	153,0	22	25
Rio Grande (GR144)	15/4/14	8:05	13000	2,4	1,55	0,13	8,0	6,7	6,8	93,0	21	21
Rio Pavuninha	15/4/14	8:45	>1600000	32,0	12,60	0,75	2,0	7,0	10,0	284,0	24	21
Rio Camorim	15/4/14	9:00	23000	5,0	1,34	0,12	8,4	6,2	9,7	71,0	21	21
Rio Marinho	15/4/14	9:10	540000	24,0	10,12	0,94	0,0	6,8	11,0	2317,0	24	21
Rio Cachoeira	9/6/14	10:00	540000	12,0	5,50	1,05	6,0	7,2	5,8	77,0	23	27
Rio Retiro	9/6/14	9:40	>1600000	60,0	0,25	2,98	2,2	7,3	30,0	200,4	23	27
Rio do Anil	9/6/14	9:25	540000	28,0	14,71	2,50	2,4	7,3	16,0	176,4	24	26
Arroio Fundo (FN090)	9/6/14	9:00	920000	16,0	15,15	3,11	0,0	7,1	18,0	150,6	23	25
Arroio Fundo (FN100)	9/6/14	9:10	240000	16,0	<0,01	0,45	1,2	6,7	18,0	198,8	23	25
Rio Arroio Pavuna	9/6/14	8:40	>1600000	52,0	18,45	3,39	0,0	7,0	73,0	517,6	23	25
Rio Guerengüê	9/6/14	7:30	540000	8,0	12,19	1,63	2,0	7,1	12,0	187,6	21	22
Rio Grande (GR140)	9/6/14	6:50	920000	12,0	10,07	0,88	1,4	7,3	15,0	190,8	21	22
Rio Grande (GR144)	9/6/14	7:10	7000	11,2	3,69	1,19	6,0	7,2	6,7	134,6	21	22
Rio Pavuninha	9/6/14	7:50	920000	28,0	0,14	2,92	0,8	7,0	29,0	136,0	22	22
Rio Camorim	9/6/14	8:20	92000	16,0	7,95	2,37	0,0	7,0	72,0	1555,6	22	23
Rio Marinho	9/6/14	8:10	46000	2,0	1,01	0,20	6,6	7,2	19,0	66,6	20	22
Rio Cachoeira	3/12/14	8:50	920000	22,0	1,52	0,90	4,0	6,9	4,9	166,0	24	29
Rio Retiro	3/12/14	8:30	>1600000	48,0	<0,01	3,33	1,6	7,1	21,0	250,0	26	29
Rio do Anil	3/12/14	8:15	>1600000	140,0	<0,01	3,77	6,0	6,8	75,0	308,0	25	28
Arroio Fundo (FN090)	3/12/14	7:40	>1600000	16,0	0,02	3,31	0,0	7,0	6,8	156,0	25	28
Arroio Fundo (FN100)	3/12/14	8:00	>1600000	28,0	0,02	0,98	0,0	7,0	17,0	196,0	25	28
Rio Arroio Pavuna	3/12/14	9:30	>1600000	44,0	<0,01	3,39	0,0	7,0	49,0	594,0	28	31
Rio Guerengüê	3/12/14	10:50	>1600000	28,0	<0,01	1,56	0,0	7,2	22,0	241,0	28	32
Rio Grande (GR140)	3/12/14	9:55	>1600000	36,0	<0,01	3,04	0,0	7,2	22,0	213,0	26	31
Rio Grande (GR144)	3/12/14	10:20	15000	12,0	0,07	2,58	2,8	7,4	5,4	171,0	26	32
Rio Pavuninha	3/12/14	11:10	>1600000	44,0	<0,01	2,62	0,0	7,3	48,0	248,0	27	32
Rio Camorim	3/12/14	11:25	4900	2,0	0,74	0,28	5,8	7,2	3,3	73,0	25	32
Rio Marinho	3/12/14	11:35	33000	20,0	0,02	0,92	6,2	7,9	88,0	3561,0	27	32
Rio Cachoeira	17/3/15	8:35	>1600000	24,0	1,56	0,42	2,2	7,2	8,1	139,0	20	26
Rio Retiro	17/3/15	8:55	>1600000	68,0	0,05	0,97	2,0	7,0	80,0	190,0	24	27
Rio do Anil	17/3/15	9:05	>1600000	24,0	0,37	0,63	4,4	7,0	43,0	239,0	23	26
Arroio Fundo (FN090)	17/3/15	10:00	>1600000	21,0	0,73	0,87	2,2	7,0	30,0	189,0	23	27
Arroio Fundo (FN100)	17/3/15	10:10	>1600000	44,0	1,50	0,70	1,4	7,0	197,0	174,0	21	25
Rio Arroio Pavuna	17/3/15	10:20	>1600000	32,0	<0,01	0,94	0,6	7,0	200,0	196,0	22	25
Rio Guerengüê	17/3/15	11:35	240000	34,0	0,38	0,76	2,2	7,0	41,0	271,0	23	27
Rio Grande (GR140)	17/3/15	10:45	240000	19,2	0,61	0,72	5,2	7,1	24,0	212,0	23	26
Rio Grande (GR144)	17/3/15	11:15	350000	4,0	0,18	0,10	7,2	7,3	12,0	131,0	22	26
Rio Pavuninha	17/3/15	11:50	350000	80,0	<0,01	0,52	0,0	7,1	62,0	241,0	23	28
Rio Camorim	17/3/15	12:10	350000	2,0	0,55	0,19	6,4	7,3	6,2	65,0	20	23
Rio Marinho	17/3/15	7:45	300000	20,0	<0,01	0,77	1,2	7,9	64,5	2959,0	25	27
Limites estabelecidos CONAMA 357/05 (Valores totais)	-	-	Recreação: máximo de 250	Mínimo de 3	Máximo de 10	Máximo de 0,02	Mínim o de 6	Entre 6 e 9	Máximo de 40	Máximo de 500	-	-

Fonte: INEA, 2015.

2-OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Esta pesquisa consiste na otimização e implantação de metodologia analítica para avaliar a presença e a concentração de acetaminofeno, ácido salicílico, diclofenaco e bisfenol-A em águas superficiais de rios que desembocam no complexo lagunar de Jacarepaguá utilizando um sistema de extração em fase sólida (SPE) desenvolvido para o tratamento de amostras de grandes volumes e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada a detector ultravioleta (UV) e à espectrometria de massas por tempo de voo (TOF MS).

2.2 Objetivos específicos

Com a finalidade de atingir o objetivo geral, este trabalho foi desenvolvido tendo em conta a concretização das seguintes etapas:

- ✓ Desenvolver o projeto básico, detalhar um sistema para extração em fase sólida (SPE) de amostras de grandes volumes, adquirir os componentes, montar e operacionalizar em Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM) da UERJ.
- ✓ Definir o procedimento detalhado para a operacionalização do sistema SPE considerando as especificidades dos poluentes contemplados na pesquisa.
- ✓ Realizar estudo de validação do sistema SPE com amostras fortificadas utilizando água ultrapura para a determinação em HPLC-UV.
- ✓ Definir a metodologia analítica para a obtenção da concentração dos poluentes em quatro rios (Camorim, Arroio Pavuna, Grande e Arroio Fundo).
- ✓ Realizar a extração SPE com o sistema desenvolvido para o processamento de amostras dos rios do sistema lagunar de Jacarepaguá.
- ✓ Obter as concentrações dos poluentes orgânicos emergentes nos rios avaliados utilizando SPE-HPLC-TOF MS.
- ✓ Comparar a concentração dos poluentes nos diferentes pontos de amostragem e com valores encontrados na literatura para outros rios avaliados.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

Será detalhado o sistema SPE automatizado que foi desenvolvido para processamento de amostras de grandes volumes. São apresentadas as soluções preparadas em laboratório com os analitos acetaminofeno, ácido salicílico, diclofenaco e bisfenol-A para a avaliação da eficiência e eficácia do sistema utilizando HPLC-UV. Em seguida, são detalhadas como foram obtidas as amostras dos rios Camorim, Arroio Fundo, Arroio Pavuna e Grande para aplicação do sistema para amostras reais e obtenção das concentrações dos quatro compostos-alvo utilizando HPLC acoplado a TOF MS.

O procedimento experimental foi realizado na Central Analítica Fernanda Coutinho, na sala 109, e no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM), na sala 304, ambos instalados no Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, localizado no Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

Serão apresentados os procedimentos de coleta e de armazenamento das amostras, a metodologia de extração dos analitos por SPE, os materiais, equipamentos e reagentes utilizados na pesquisa bem como os métodos de separação e detecção com HPLC-UV para a validação do sistema SPE desenvolvido com a utilização de amostras preparadas em laboratório e HPLC acoplado ao TOF MS para a quantificação dos analitos em amostras reais.

3.1 Sistema SPE desenvolvido

O sistema de extração SPE automatizado foi dimensionado para o tratamento de duas amostras em paralelo com o objetivo de realizar duplicatas durante o processamento de amostras reais.

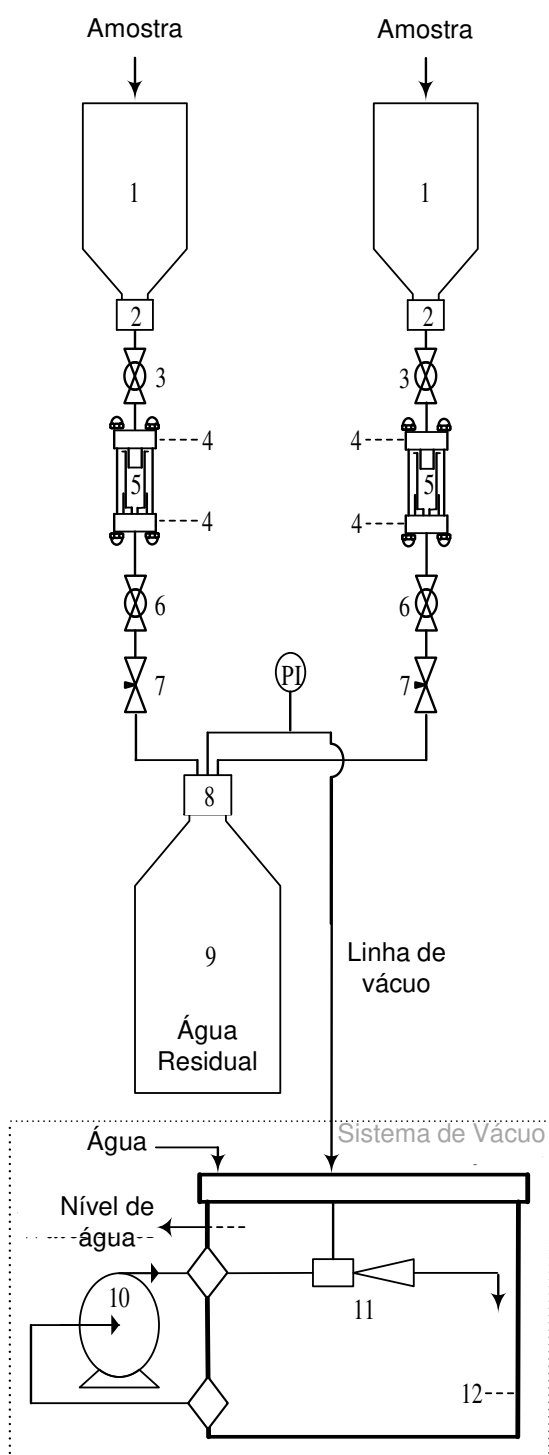
O sistema não apresenta risco de contaminação cruzada. As tubulações flexíveis não entram em contato com os analitos, sendo utilizadas somente para o encaminhamento da água residual para o frasco de armazenamento e descarte de resíduos. As tubulações flexíveis não entram em contato com a amostra e são fabricadas em PTFE para evitar contaminação.

Os reservatórios de alimentação de amostras são frascos de vidro âmbar de 1 litro sem os fundos que foram removidos com procedimento artesanal utilizando álcool e barbante comerciais. Todas as válvulas e conexões instaladas até o cartucho SPE são fabricadas em aço inoxidável para se evitar a contaminação das amostras. Os adaptadores para a conexão dos frascos de alimentação, de armazenamento de resíduos e cartuchos SPE são fabricados em PTFE (polytetrafluoroesthyrene). As demais conexões utilizadas são fabricadas em latão, pois, não entram em contato com os analitos. A água residual é coletada em frasco de vidro âmbar de 4 litros. O sistema de vácuo opera com pressão de vácuo em torno de 13 psi. Todos os reservatórios são fabricados em vidro âmbar devido a disponibilidade em laboratório.

O sistema por ser hermeticamente fechado, não permite que os cartuchos SPE tenham contato com o ambiente externo. Não ocorrem interrupções durante a operação, ou seja, mesmo em caso de falhas no sistema de vácuo as amostras são eluídas através dos cartuchos por gravidade, não havendo riscos de secagem dos adsorventes durante o processamento. O sistema foi desenvolvido para ajuste da vazão somente no início da extração por meio das válvulas agulhas e apresenta flexibilidade para tratamento de amostras de grandes volumes sem a necessidade da presença do analista durante todo o processo.

A Figura 25 mostra o fluxograma do sistema de extração SPE automatizado e uma foto do sistema que foi desenvolvido e montado em bancada do Laboratório de Tecnologia Ambiental da UERJ.

Figura 25 – Fluxograma do Sistema Extrativo



Fonte: O autor, 2014.

O sistema de vácuo proposto, conforme apresentado na Figura 26, atendeu perfeitamente para assegurar a vazão da amostra desejada em torno de 6 mL min^{-1} . Também poderá ser considerado um sistema de vácuo alternativo composto por bomba de vácuo de diafragma da Air Dimensions Inc. (especificação: M161-BT-AB1), válvula reguladora de

pressão da Swagelok (especificação: SS-4CA-3) e manômetro com escala de 0 a 15 psi preenchido com glicerina da Asccroft (especificação: 50-1008S-02-L-0/15PSI-XGL). A proposta desconsidera a necessidade de alimentação de água durante o processamento das amostras para a renovação da água e manutenção do sistema à temperatura ambiente. A sistema de vácuo utilizado foi considerado por existir no laboratório para atender ao rotaevaporador de solventes e, dessa forma, não houve investimento adicional.

A Tabela 9 mostra os componentes do sistema extrativo conforme números apresentados na Figura 26, as descrições, quantidades e especificações técnicas.

Tabela 9 – Componentes do Sistema Extrativo

Componente	Descrição	Quantidade	Especificação
1	Frasco de alimentação	2	Ambar - 1 L
2	Adaptar do frasco de alimentação	2	PTFE
3	Válvula de bloqueio	2	1/4" NPTF - SS
3	Conectores	4	1/4" NPTM - SS
4	Adaptadores dos cartuchos	4	PTFE
4	Conectores	2	1/4" NPTM x 1/4" OD - SS
4	Hastes e porcas	2	SS
5	Cartucho SPE	2	PP - 6 mL
6	Válvula de bloqueio	2	1/4" NPTF - B
6	Conectores	4	1/4" NPTM x 1/4" OD - B
7	Válvula agulha	2	1/4" OD - B
8	Adaptador do frasco	1	PTFE
8	Conectores	3	1/4" NPTM x 1/4" OD - B
9	Frasco de resíduo	1	Ambar - 4 L
10	Bomba de água	1	Centrífuga - 0,5 hp
11	Ejetor de água	1	PVC
12	Caixa de água	1	Plástica - 20 L

LEGENDA:

PTFE: politetrafluoroestireno; ":polegada; NPTF: rosca fêmea; SS: aço inoxidável; NPTM: rosca macho; OD: diâmetro externo da tubulação; PP: polipropileno; mL: mililitros; B: latão; hp: cavalo-potência; PVC: policloreto de polivinila; L: litro.

Fonte: O autor, 2014.

3.2 Limpeza de vidrarias e descontaminação do sistema SPE

As vidrarias e os componentes do sistema foram submetidas a molho com detergente neutro Extran[®] do fabricante Merck a 5% por 24 horas. Foi realizada a remoção mecânica de

todos os resíduos, enxagüe por 10 vezes com água potável,rinse com acetona-grau HPLC, água destilada por 3 vezes, etanol-grau HPLC e, água ultrapura por 3 vezes. As vidrarias não-volumétricas foram submetidas à secagem por 1 hora a 400 °C. Para as vidrarias volumétricas e os componentes do sistema a secagem foi realizada à temperatura ambiente. Todas as vidrarias foram armazenadas em recipientes dedicados aos materiais limpos ou envolvidas com papel alumínio individualmente para a guarda direta em armário do laboratório.

3.3 Analitos

A Tabela 10 apresenta os compostos-alvo, a classe terapêutica, o número de registro das substâncias químicas (CAS) e o respectivo fornecedor.

Tabela 10 – Identificação dos compostos abordados na pesquisa

Contaminantes	Compostos	Número CAS	Fornecedor
Anti-inflamatórios não-esteroidais (AINE)	Acetaminofeno	103-90-2	Sigma-Aldrich
	Ácido salicílico	69-72-7	
	Diclofenaco	15307-79-6	
Interferente endócrino	Bisfenol-A	80-05-7	Sigma-Aldrich

Fonte: O autor, 2013.

A solução estoque foi preparada a partir de mistura dos quatro compostos-alvo da pesquisa com concentração de 1000 mg L⁻¹, com o uso do solvente metanol, e estocada em frasco âmbar à temperatura de -20 °C. As soluções de trabalho foram preparadas a partir da solução estoque no momento do uso considerando que os analitos são degradáveis.

3.4 O processo de extração SPE

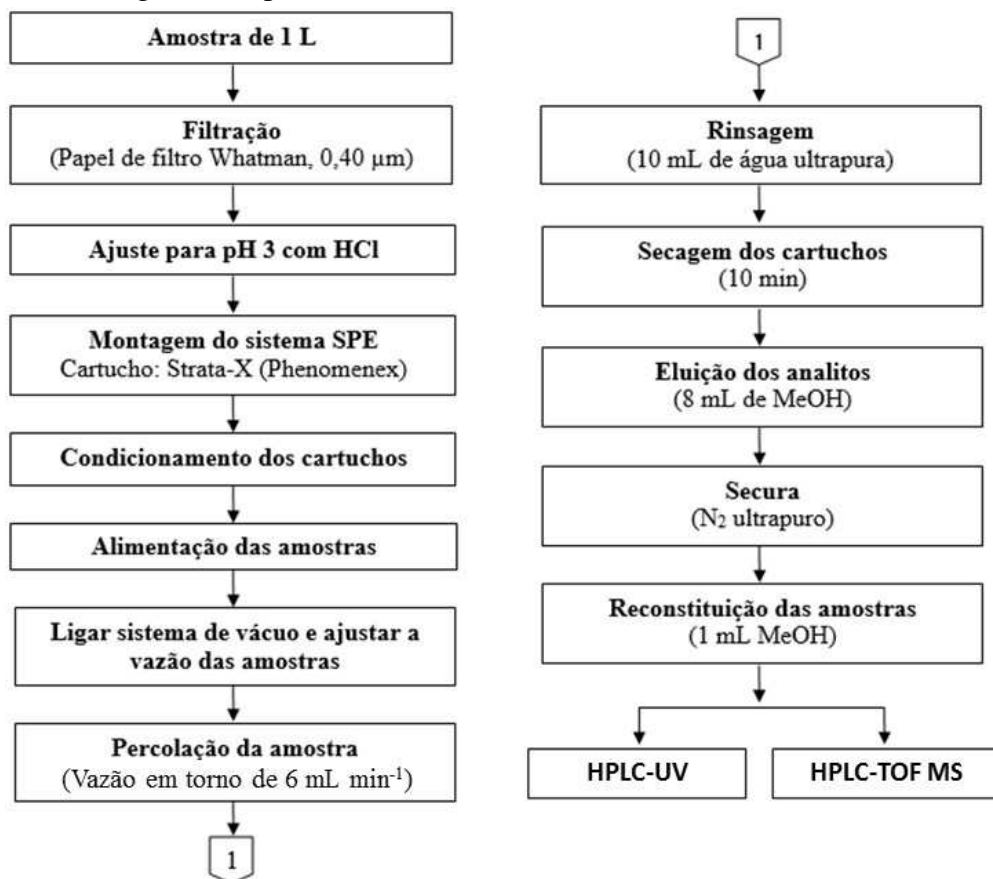
A metodologia analítica contempla a utilização de cartucho de fase reversa Strata X da Phenomenex de 6 mL com 500 mg de adsorvente. Os cartuchos foram montados no sistema automatizado utilizando os adaptadores de PTFE e as hastes e porcas para a fixação. Para o início da extração todas as válvulas agulhas são mantidas fechadas, a bomba é acionada e o condicionamento dos cartuchos somente é realizado após a estabilização da pressão do vácuo. Foram adicionados aos frascos de alimentação do sistema, 6 mL de metanol grau-GC para remoção de impurezas do cartucho SPE, em seguida 6 mL de água ultrapura para evitar a presença de resíduo de metanol e por fim 6 mL de água ultrapura acidificada com HCl 37%

até pH entre 2 e 3 para a ativação do adsorvente. O ajuste da vazão para realizar o condicionamento dos cartuchos se dá nas válvulas agulhas e deve ser realizado lentamente.

Após ativação dos cartuchos, foram adicionadas as amostras de 1 L acidificadas para o pH entre 2 e 3 aos frascos de alimentação do sistema e a vazão foi ajustada nas válvulas agulha para 6 mL min^{-1} assegurando o intervalo entre gotas igual a 1 segundo, conforme testes realizados com água ultrapura para garantir o processamento de 1 L em tempo de operação conhecido. O tempo total teórico para a percolação das amostras de 1 litro é de aproximadamente 3 horas. Após o término das amostras foi realizada a rinsagem com 10 mL de água ultrapura em cada canal e o vácuo foi mantido por 10 minutos para garantir a secagem dos cartuchos SPE. Em seguida, os cartuchos foram retirados do sistema e eluídos com 8 mL de metanol. As soluções com os analitos foram coletadas em frascos âmbar de 12 mL e submetidas à secagem com fluxo de nitrogênio ultrapuro mantendo o frasco com o extrato em banho com controle de temperatura a 30°C . O extrato foi redissolvido com 1 mL de metanol, armazenado em vial âmbar de 1,5 mL e estocado à temperatura de -20°C até o momento da injeção para a quantificação.

A Figura 26 mostra o fluxograma do processo de extração SPE.

Figura 26 – Fluxograma do processo de extração SPE



O processo de eluição dos analitos foi realizado com o cartucho fixado com garra em estante posicionada na bancada do Laboratório de Tecnologia Ambiental, mas para agilizar o processo foi prevista alimentação de 2 mL de MeOH e utilização da tubulação de ¼ polegadas para geração de vácuo na saída do cartucho de modo que o solvente umidifique completamente o adsorvente. Esta ação requer cuidado para não aspirar o solvente com os analitos para o descarte. O sistema de vácuo foi desligado assim que o adsorvente apresentou-se completamente enxarcado pelo solvente. Em seguida, o cartucho foi fixado em estante, adicionado os demais 6 mL de MeOH e permaneceu eluindo o solvente e coletando o lixiviado em frasco de 12 mL para posterior secagem com fluxo de nitrogênio ultrapuro.

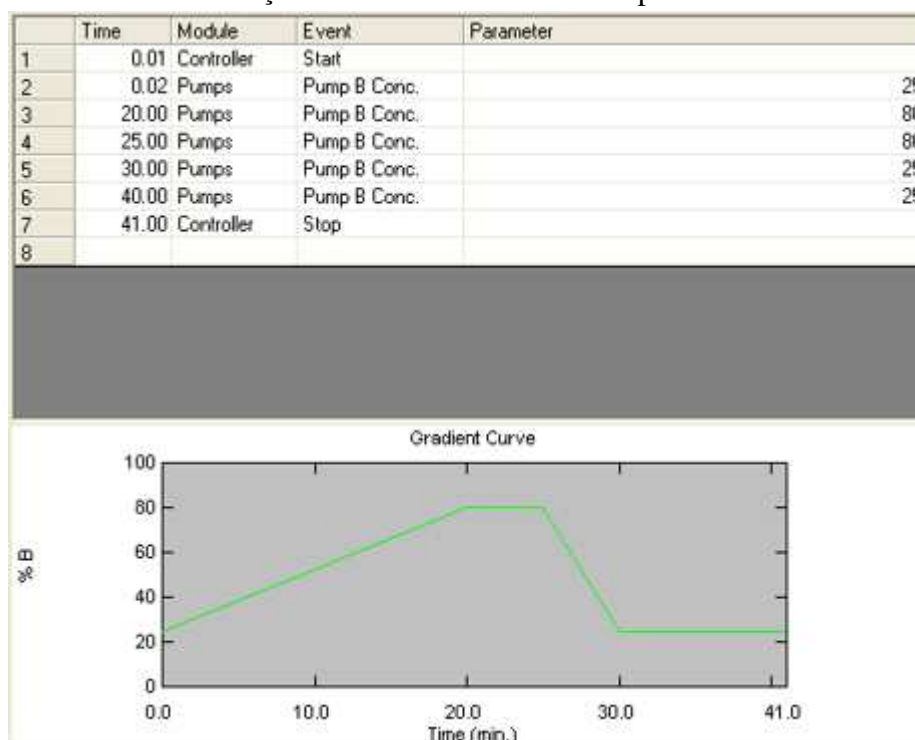
O processo de secagem da amostra foi realizado com o frasco de 12 mL em banho com água com manutenção da temperatura a 30 °C para reduzir o tempo necessário da etapa e o consumo de gás. Após a secagem completa de cada solução de 8 mL de MeOH com os constituintes das amostras foi utilizada pipeta automática para reconstituição da amostra com exatos 1 mL de MeOH. Os vials de 1,5 mL foram reservados para a injeção em HPLC-UV para amostras fortificadas e HPLC-TOF MS para amostras de rios.

3.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector ultravioleta (HPLC-UV)

A análise por HPLC foi realizada em um equipamento Shimatzu com amostrador automático SIL-20AC, cromatógrafo LC-20AD, desgaseificador DGU-20AS, detector UV/VIS SPD-20A, módulo para coluna e forno CTO-20A e módulo de comunicação CBM-20A. Todas as análises da pesquisa foram executadas com a coluna cromatográfica Agilent Pursuit XRs 5 Diphenyl 150 x 4,6 mm e coluna de guarda 4,6 mm Pursuit XRs 5U C18 com adsorvente similar ao considerado na coluna cromatográfica.

A fase móvel é composta por acetonitrila grau-GC e água ultrapura acidificada com ácido fórmico grau-GC a 0,1%. Durante os primeiros 20 minutos utilizou-se um gradiente linear com concentração de 25% ACN até 80% ACN. Entre 20 e 25 minutos, permanece constante com 80% ACN. Entre 25 e 30 minutos, a concentração varia de 80% ACN até 25% ACN. Após 30 minutos, a concentração permanece constante com 25% ACN até o término da corrida. O método está apresentado na figura 27 que disponibiliza o perfil de concentração da fase móvel de acordo com o tempo, que é um gradiente de concentração, considerando um tempo total de 41 minutos para a corrida. A fase móvel é pressurizada com o auxílio de duas bombas. A acetonitrila é assegurada com a bomba B e a água acidificada com a bomba A.

Figura 27 – Perfil de concentração da fase móvel versus tempo da corrida em minutos



Fonte: programa Hystar [Version 3.2] instalado no Sistema Supervisório do HPLC.

O fluxo previsto para a fase móvel foi de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, o forno foi mantido desligado para o processamento de amostras em temperatura ambiente, o volume de injeção foi de $5 \mu\text{L}$ e o comprimento de onda estabelecido foi de 277 nm para o detector ultravioleta, que foi o comprimento de onda que gerou os melhores resultados para os compostos da pesquisa. O equipamento não permite o ajuste de faixa para a detecção ultravioleta em varredura de forma a obterem-se as intensidades máximas de detecção por analito.

A Tabela 11 apresenta os comprimentos de onda para absorção máxima dos analitos em detector de ultravioleta.

Tabela 11 – Comprimentos de onda de maior absorção dos analitos

Compostos	Comprimento de onda UV (nm)	Fonte bibliográfica
Acetaminofeno	215	Arayne et. al (2009)
Ácido salicílico	295	Cleland & Ajami (1974)
Bisfenol-A	275	Gomez & Sarria (2009)
Diclofenaco	275	Borges et.al (2014)

Fonte: O autor, 2014.

3.6 Estudo de validação do sistema SPE com HPLC-UV com amostras simuladas

O estudo de validação do sistema SPE automatizado consistiu na avaliação dos parâmetros linearidade, sensibilidade, limite de detecção instrumental, limite de quantificação instrumental, repetitividade, eficácia e percentual de recuperação.

A linearidade foi avaliada a partir da construção das curvas analíticas. Foram analisadas soluções padrão de 1 mL preparadas em triplicatas a partir da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ contendo os quatro compostos misturados (1,00 mg L⁻¹; 2,50 mg L⁻¹; 5,00 mg L⁻¹; 7,50 mg L⁻¹; 10,00 mg L⁻¹; 12,50 mg L⁻¹; 15,00 mg L⁻¹) com injeção em HPLC-UV. As áreas dos picos cromatográficos de cada composto presente nas misturas foram obtidas por meio do software HyStar [Version 3.2] do fabricante Brucker Daltonics. Em posse de tais informações, foram construídas as curvas analíticas para cada composto pesquisado, com o auxílio do programa Microsoft Office Excel 2013, o qual forneceu o coeficiente de correlação (r) e o coeficiente de determinação (r²). A linearidade da faixa de trabalho foi verificada através da obtenção da curva analítica, usando a fórmula apresentada a seguir (Equação (1)):

$$y_i = b + ax_i \quad (1)$$

Onde y_i : resposta da medida; b : coeficiente linear; a : coeficiente angular (sensibilidade); x_i : concentração.

A análise de resíduos foi realizada para a avaliação dos percentuais de recuperação por analito. As águas residuais foram injetadas considerando o mesmo método e procedimento adotados. A concentração dos analitos no extrato e a concentração dos analitos na água residual é igual à concentração total dos analitos nas soluções padrão preparadas.

O limite de detecção instrumental foi obtido a partir da relação do sinal três vezes maior que o ruído. A menor concentração da curva analítica definiu o limite de quantificação instrumental.

As curvas analíticas foram construídas e, em seguida, foram preparadas amostras fortificadas em triplicatas para as concentrações teóricas de 10,00 µg L⁻¹, 5,00 µg L⁻¹ e 1,00 µg L⁻¹ por diluição apropriada a partir da solução estoque em água ultrapura acidificada com HCl 37% grau-GC até pH 3. O preparo foi realizado imediatamente antes da extração para evitar a degradação dos compostos. As amostras simuladas foram submetidas ao sistema SPE automatizado e os extratos concentrados (1000 vezes) foram injetados em triplicata em HPLC-UV para a obtenção das concentrações a partir das equações analíticas de cada padrão e posterior cálculo dos percentuais de recuperação das amostras simuladas.

As condições de repetitividade foram caracterizadas por utilizar o mesmo procedimento de medição, o mesmo analista, o mesmo instrumento sob as mesmas condições e as repetições no menor espaço de tempo possível. A repetibilidade foi analisada a partir dos extratos das soluções simuladas e injeções em HPLC-UV para obtenção das áreas dos picos e dos desvios-padrões das médias.

A eficácia do processo de extração foi avaliada a partir do cálculo das áreas e dos desvios-padrões dos picos cromatográficos dos quatro compostos presentes nos extratos das amostras simuladas nas três concentrações ($10,00 \mu\text{g L}^{-1}$, $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$). As recuperações dos compostos analisados em cada concentração foram calculadas usando a fórmula apresentada abaixo (Equation (2)) e obtidos os valores médios para cada composto.

$$\text{Rec \%} = [(\text{conc. extrato}) / (\text{conc. amostra})] \times 100 \quad (2)$$

Onde Rec %: porcentagem de recuperação; conc. extrato: concentração do extrato; conc. amostra: concentração da amostra simulada.

3.7 Coleta de amostras superficiais de rios da região de Jacarepaguá

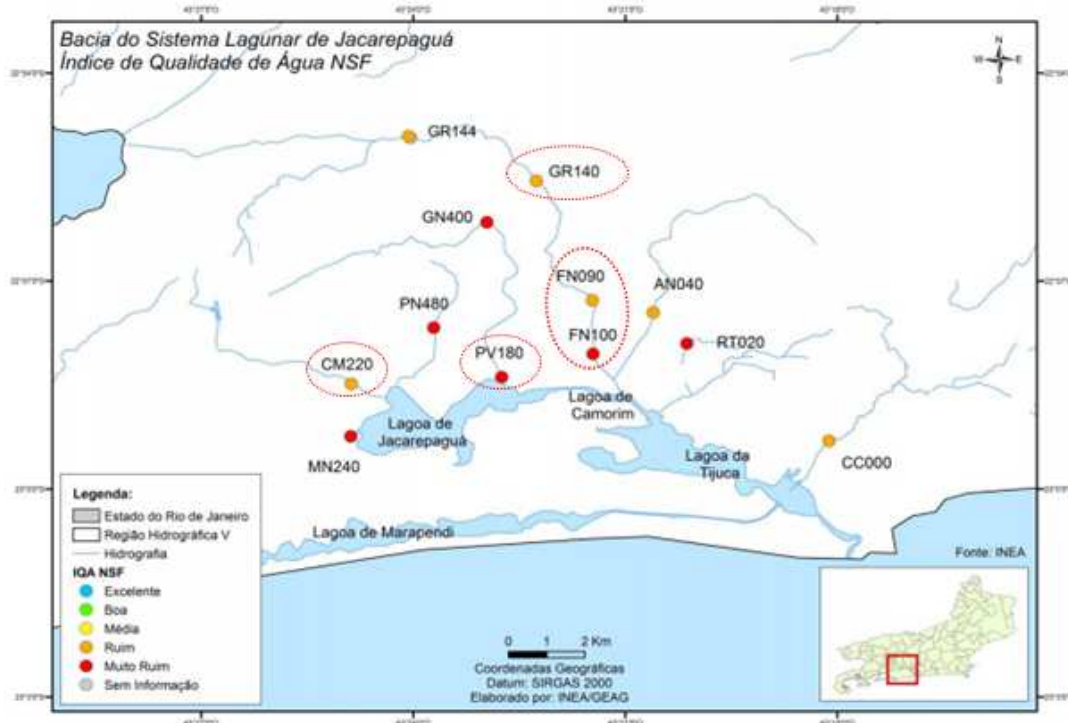
As amostras foram coletadas em frascos de polietileno de 3 L previamente descontaminados para a realização das análises em duplicatas, considerando duas extrações de 1 L simultâneas para cada ponto de amostragem e reserva do volume restante para qualquer eventualidade que ocorresse durante a aplicação da metodologia analítica. As amostras superficiais foram coletadas com profundidade em torno de 0,20 m. Todas as amostras foram transportadas em isopor com gelo para garantir a temperatura em torno de 0 °C e evitar a degradação dos compostos abordados neste estudo. Ao chegar ao laboratório as amostras foram pré-filtradas com filtro de papel de $0,40 \mu\text{m}$, acidificadas com ácido clorídrico até pH 3 para manter a integridade dos compostos presentes e assegurar a eficácia para a extração SPE. Foi utilizado um amostrador de aço inoxidável para evitar a contaminação das amostras.

A pré-filtração das amostras de rios com filtro de papel consiste em uma etapa imprescindível para a retenção de particulados presentes nas amostras e evitar o entupimento dos cartuchos SPE e dificuldade para a eluição das amostras.

Este estudo prevê amostragem dos rios Arroio Pavuna, Arroio Fundo e Grande, que estão entre os mais impactados com lançamentos de esgotos domésticos e industriais e do rio Camorim, que é o que apresenta o melhor índice de qualidade da água considerando o

monitoramento realizado em 02 de junho de 2015 entre 08 horas e 30 minutos e 10 horas e 30 minutos. A Figura 28 apresenta os pontos de amostragem que foram abordados nesse estudo.

Figura 28 – Rios contemplados para a aplicação da metodologia analítica



Fonte: O autor, 2014.

No momento da coleta foram obtidas as temperaturas das amostras. Os parâmetros físico-químicos e bacteriológicos foram obtidos no laboratório do INEA e os resultados foram disponibilizados antecipadamente à divulgação na página da internet do INEA visando contribuir com o desenvolvimento da pesquisa.

A Figura 29 é o registro da coleta da estação CM220 do Rio Camorim.

Figura 29 – Coleta de amostra do Rio Camorim



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 30 é o registro da coleta da estação GR140 do Rio Grande.

Figura 30 – Coleta de amostra do Rio Grande



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 31 é o registro da coleta da estação PV180 do Arroio Pavuna.

Figura 31 – Coleta de amostra do Arroio Pavuna



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 32 é o registro da coleta da estação FN090 do Arroio Fundo.

Figura 32 – Coleta de amostra do Arroio Fundo, antes da UTR instalada



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 33 é o registro da coleta da estação FN100 do Arroio Fundo.

Figura 33 – Coleta de amostra do Arroio Fundo, depois da UTR instalada



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 34 é o registro do armazenamento das amostras em isopor com gelo para o transporte para o laboratório do INEA para análise e obtenção dos parâmetros físico-químicos e bacteriológicos e para o Laboratório de Tecnologia Ambiental da UERJ para a realização das extrações com a utilização do sistema SPE automatizado desenvolvido.

Figura 34 – Armazenamento das amostras para o transporte



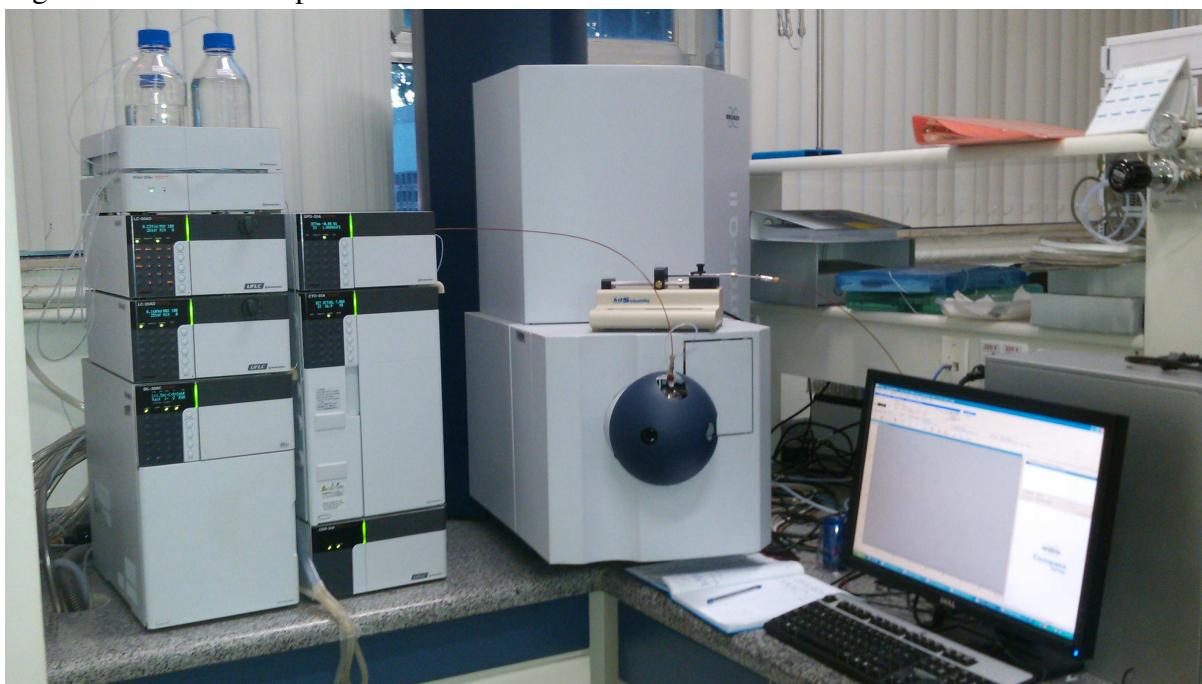
Fonte: O autor, 2015.

3.8 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de massas por tempo de voo (HPLC-TOF MS)

A metodologia analítica considerou a utilização da técnica de HPLC com os mesmos parâmetros estabelecidos para a avaliação do desempenho do sistema SPE desenvolvido com amostras fortificadas. Todos os parâmetros otimizados para a aplicação da HPLC-UV foram mantidos e o cromatógrafo foi interligado ao TOF MS da Bruker Daltonics para a análise dos extratos das amostras de rios. Os extratos das amostras reais foram analisados no HPLC Shimatzu para detecção com a coluna cromatográfica Pursuit XRs 5 Diphenyl 150 x 4.6 mm e coluna de guarda Pursuit XRs 5U C18, ambos do fabricante Agilent, e quantificação no TOF MS. O TOF MS é um quadrupolo híbrido com ionização ortogonal à pressão atmosférica com espectrômetro de massas por tempo de voo (microTOF-Q-II). O controle e a operação do HPLC-TOF MS foi realizada com a utilização do programa Compass. Os analitos foram quantificados no programa *Compass QuantAnalysis*.

A Figura 35 apresenta o HPLC do fabricante Shimatzu acoplado ao microTOF-Q II que foram utilizados para a identificação, caracterização e quantificação das amostras reais.

Figura 35 – HPLC acoplado ao TOF MS



Fonte: O autor, 2015.

A calibração do TOF MS é realizada utilizando-se o padrão analítico formiato de sódio da Sigma-Aldrich de número CAS 67253-1G preparado em isopropanol-água 1:1 considerando 10 mg do padrão em 10 mL do solvente reservado em geladeira para que o calibrante seja injetado no detector de massas por infusão direta em modo negativo sempre antes da injeção das amostras reais para a obtenção de resultados satisfatórios e confiáveis.

Os analitos foram analisados com ionização em modo negativo. A molécula presente no extrato da amostra perde um próton e permanece carregado negativamente. Os íons carregados são detectados pela relação ou razão massa-carga (m/z). Os valores da razão m/z utilizados para o acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco são 150,0555, 132,0238, 227,1072 e 294,0088, respectivamente.

3.9 Avaliação da técnica de HPLC acoplada ao TOF MS para amostras reais

O estudo de linearidade foi realizado com avaliação das curvas analíticas para soluções padrão de 1 mL preparadas em triplicatas a partir de solução estoque de 1000 mg L^{-1} ($0,05 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $1,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $2,50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $5,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $7,50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $10,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $20,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $30,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $40,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $50,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e analisadas em triplicata utilizando HPLC-TOF MS. As curvas analíticas de cada analito foram construídas utilizando o programa *Compass QuantAnalysis*.

O menor valor de concentração para a curva de calibração definiu o limite de quantificação instrumental (LQI). O limite de detecção instrumental (LDI) foi obtido considerando a fórmula apresentada abaixo (Equação (3)).

$$\text{LDI} = (3 \times \text{desvio-padrão}) / \text{sensibilidade do TOF MS} \quad (3)$$

Os extratos das amostras dos rios foram injetados em sequência para a obtenção das concentrações de cada analito presente nas amostras dos rios avaliados.

3.10 Avaliação da técnica de HPLC acoplada ao TOF MS para amostras reais utilizando ferramenta disponível na literatura

Os resultados obtidos para as amostras foram lançados em planilha de validação em Excel[®] da Microsoft[®] Office 2013, utilizada para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos (Ferreira *et. al*, 2007). As figuras de mérito são seletividade, ajuste da curva analítica e determinação da sua faixa de linearidade, sensibilidade do método, representada pelos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão, exatidão e robustez. Considerando que a validação analítica requer um grande número de experimentos analíticos e cálculos estatísticos e que foram realizadas análises de amostras reais em um único dia, não serão apresentados resultados para todas as figuras de mérito. A planilha será utilizada para a obtenção da seletividade, linearidade e sensibilidade para comparação com os valores obtidos utilizando o software do HPLC-TOF MS.

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

A experiência com a utilização do sistema SPE desenvolvido será compartilhada com as considerações sobre o processamento de amostras simuladas preparadas em laboratório com água ultrapura e amostras de rios. O tempo para o processamento das amostras, bem como os cuidados durante a operação, recursos e alternativas utilizados para a otimização do método e obtenção de resultados satisfatórios com a menor perda possível dos constituintes das amostras serão apresentados em detalhe para a continuidade da pesquisa.

Serão apresentados os resultados das amostras preparadas em laboratório com a utilização da técnica de HPLC-UV. Será disponibilizado um cromatograma obtido para uma amostra simulada de 10,00 mg L⁻¹, os tempos de retenção de cada analito, as curvas de calibração com as respectivas equações das retas para a quantificação individual dos analitos, os limites de detecção e quantificação do método analítico, a repetibilidade e os percentuais de recuperação permitindo a comparação com o apresentado na literatura.

Os resultados das análises físico-químicas e bacteriológicas obtidas em parceria com o laboratório do INEA das amostras coletadas em 02 de junho de 2015 serão disponibilizados com avaliação da poluição das águas e da concentração dos analitos presentes nas amostras.

O estudo de validação do método analítico utilizando o HPLC-TOF MS será apresentado com as curvas de calibração de cada composto, as equações das retas para a avaliação da linearidade e da sensibilidade, os limites de detecção e quantificação e as concentrações de cada analito para cada ponto de amostragem.

Também será apresentado estudo utilizando planilha de validação (Ferreira *et. al*, 2007) para estimar a seletividade e determinar a linearidade e sensibilidade do método.

4.1 O processo de extração SPE

O tempo médio de percolação das amostras simuladas foi de 3,0 horas e o desvio padrão relativo foi 1,67% para nove replicatas. O tempo médio de percolação das amostras de rios foi de 3,5 horas e o desvio padrão relativo foi 14,28% para oito replicatas. Alguns cartuchos SPE apresentaram maior resistência para a percolação das amostras reais, mas a vazão volumétrica não variou significativamente devido à presença de uma válvula agulha por canal para o ajuste do fluxo. Todos os cartuchos Strata X utilizados foram do mesmo lote de fabricação e não ficaram expostos ao meio ambiente de forma que a variação entre cartuchos não pode ser justificada por erros durante o manuseio e a operação. Os cartuchos SPE OASIS HLB (Hydrophilic-lipophilic Balance) da Waters também são utilizados frequentemente com a obtenção de bons resultados (Zang et. al, 2007; Bisceglia et. al, 2009; Maldaner et. al, 2012; Robles-Molina et. al, 2014; Campanha et. al, 2014).

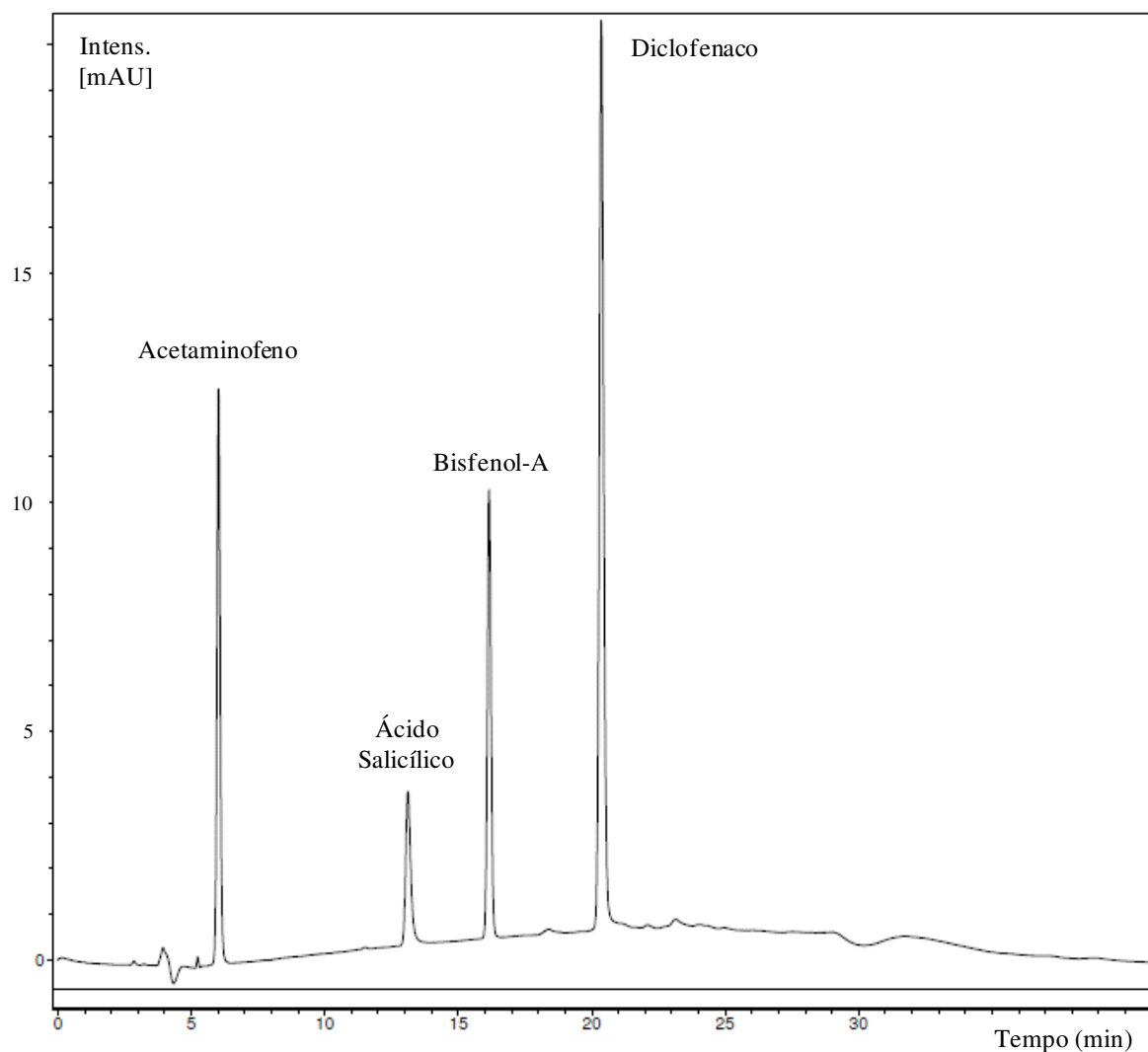
A etapa de eluição dos analitos com 8 mL de MeOH também apresentou demora significativa variando entre 1,5 horas e 3 horas, dependendo da amostra. Quanto mais poluída é a amostra maior é a quantidade de particulados que permanecem aderidos aos cartuchos e maior a dificuldade para a eluição do solvente.

4.2 Estudo de validação do sistema SPE com HPLC-UV com amostras simuladas

A metodologia analítica promoveu a separação dos compostos da pesquisa com eficácia para a identificação e a quantificação individual de amostras simuladas.

A Figura 36 apresenta um cromatograma da amostra analisada por HPLC-UV. No eixo y está representada a intensidade do sinal em mAu e no eixo x o tempo em minutos. Os tempos de retenção médios considerando todas as injeções realizadas com soluções em presença de acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco foram 5.90 minutos, 12.93 minutos, 15.94 minutos e 20.08 minutos, respectivamente.

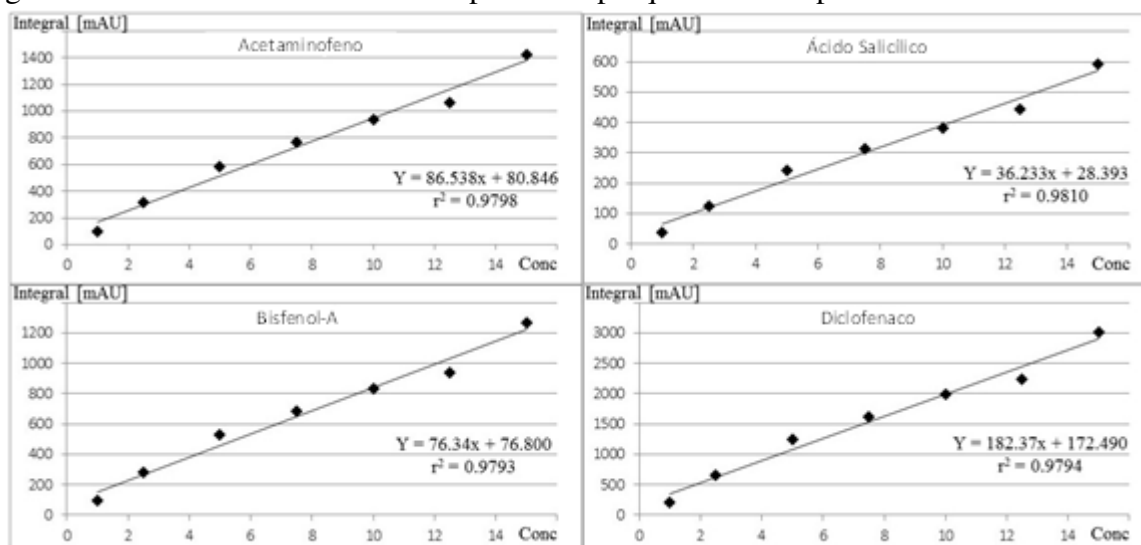
Figura 36 – Cromatograma de solução de 10 mg L⁻¹.



Fonte: programa Hystar [Version 3.2] instalado no Sistema Supervisório do HPLC.

A Figura 37 mostra a faixa de trabalho foi de 1,00 mg L⁻¹ até 15,00 mg L⁻¹. A linearidade e a sensibilidade foram positivas conforme as curvas analíticas com as respectivas equações obtidas com injeções em triplicatas por ponto. Os coeficientes de correlação obtidos para o acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco foram 0,9798, 0,9810, 0,9793 e 0,9794, respectivamente. O Limite de Detecção para o acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco foram 0,50 mg L⁻¹, 0,25 mg L⁻¹, 0,25 mg L⁻¹ e 0,10 mg L⁻¹, respectivamente. O Limite de Quantificação obtido foi 1,00 mg L⁻¹. No eixo y estão apresentadas as áreas (Integral[mAU]) obtidas para cada concentração (mg L⁻¹) em x.

Figura 37 – Curvas analíticas dos compostos da pesquisa obtidas para HPLC-UV.

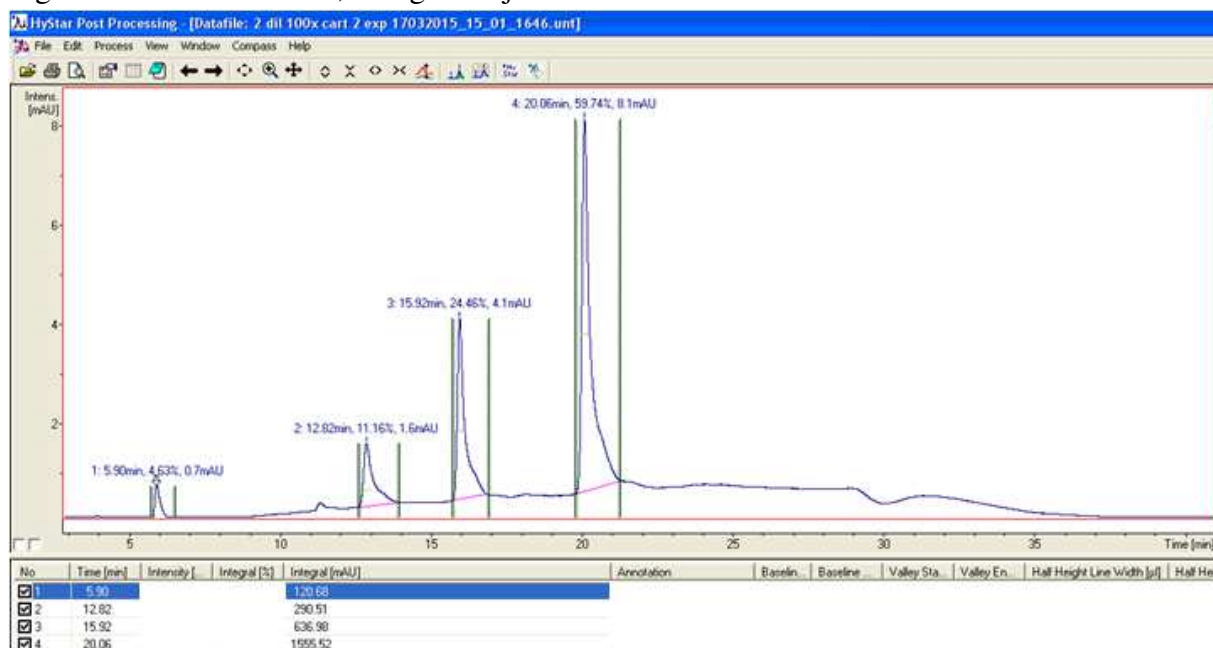


Fonte: O autor, 2015.

Após a construção das curvas analíticas foram preparadas amostras simuladas de 1 L ($10,00 \mu\text{g L}^{-1}$, $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$) em triplicatas e submetidas à extração para a preconcentração no sistema SPE automatizado. Foram obtidas as áreas médias dos picos cromatográficos de cada analito em cada extrato e seus respectivos desvios-padrões médios.

A Figura 38 apresenta um cromatograma obtido no HPLC-UV para detecção e quantificação de extrato de solução fortificada com os analitos acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco representados pelos números 1, 2, 3 e 4 respectivamente, conforme sequência de cada pico apresentado no cromatograma. O tempo de retenção de cada analito foi obtido com a seleção do pico correspondente e as áreas dos picos a partir da variável Integral[mAU] após a definição da largura ou do limite exato da banda cromatográfica utilizando o programa *HyStar* do fabricante *Bruker Daltonics*. O cromatograma apresentado foi obtido de extrato da solução simulada com os analitos com $1,00 \text{ mg L}^{-1}$. Todos os valores obtidos para a construção das curvas de calibração e para as amostras preparadas em laboratório contendo os quatro analitos misturados para a extração e posterior injeção em HPLC-UV em triplicatas foram tratados dessa forma para se obter as áreas de cada pico para o tratamento dos dados em *Microsoft Excel*.

Figura 38 – Amostra de 1,00 mg L⁻¹ injetada em HPLC-UV.



Fonte: programa Hystar [Version 3.2] instalado no Sistema Supervisório do HPLC.

A Tabela 12 apresenta os valores das áreas dos picos cromatográficos de cada composto presente nas amostras simuladas e os respectivos desvios-padrões das médias.

Tabela 12 – Repetibilidade do método analítico

Compostos	Cteo	AS	MAC1	SD1	MAC2	SD2	MAC3	SD3
Acetaminofeno	10,00	1	120,45	0,06	120,50	0,12	122,23	1,75
Ácido Salicílico	10,00	1	290,72	0,22	291,67	1,56	285,82	1,82
Bisfenol-A	10,00	1	635,08	1,60	634,50	1,66	652,61	1,15
Diclofenaco	10,00	1	1543,94	1,70	1524,28	0,29	1535,19	1,04
Acetaminofeno	5,00	2	149,14	1,17	146,27	0,61	149,01	1,06
Ácido Salicílico	5,00	2	152,86	0,90	149,50	1,64	151,09	1,21
Bisfenol-A	5,00	2	354,91	1,86	351,10	0,16	351,24	1,73
Diclofenaco	5,00	2	645,28	0,02	647,71	0,64	643,02	0,55
Acetaminofeno	1,00	3	171,80	1,28	170,68	0,74	170,68	0,77
Ácido Salicílico	1,00	3	286,55	1,80	290,28	2,01	289,98	1,83
Bisfenol-A	1,00	3	793,80	1,86	791,84	1,98	787,60	1,73
Diclofenaco	1,00	3	1881,67	1,93	1880,60	1,34	1871,86	2,02

LEGENDA:

Cteo: concentração teórica em $\mu\text{g L}^{-1}$; AS: amostra simulada; MAC1: média das áreas das três injeções do extrato obtido do cartucho 1; MAC2: média das áreas das três injeções do extrato obtido do cartucho 2; MAC3: média das áreas das três injeções do extrato obtido do cartucho 3; SD1: standard deviation of the MAC1; SD2: standard deviation of the MAC2; SD3: standard deviation of the MAC3.

Fonte: O autor, 2015.

Os desvios-padrões relativos das médias das áreas obtidas para os picos não foram superiores a 2,02 % para todas as amostras simuladas determinadas em nove replicatas.

A Tabela 13 apresenta os compostos com as respectivas concentrações teóricas dos extratos preconcentrados, as médias das médias das áreas dos extratos, as concentrações calculadas e os percentuais de recuperação.

Tabela 13 – Recuperação dos extratos

Compostos	Cteo	MAC123	Cexp	REC%
Acetaminofeno	10,00	121,06	0,46	5
Ácido Salicílico	10,00	289,40	7,20	72
Bisfenol-A	10,00	640,73	7,40	74
Diclofenaco	10,00	1534,47	7,50	75
Acetaminofeno	5,00	148,14	0,78	16
Ácido Salicílico	5,00	151,15	3,40	68
Bisfenol-A	5,00	352,42	3,60	72
Diclofenaco	5,00	645,34	2,60	52
Acetaminofeno	1,00	171,06	0,10	10
Ácido Salicílico	1,00	288,93	0,72	72
Bisfenol-A	1,00	791,08	0,94	94
Diclofenaco	1,00	1878,05	0,94	94

LEGENDA:

MAC123: médias das médias das áreas dos extratos calculada a partir de MAC123; Cteo: concentração teórica em $\mu\text{g L}^{-1}$; Cexp: concentração experimental em $\mu\text{g L}^{-1}$; REC%: percentual de recuperação.

Fonte: O autor, 2015.

As médias das recuperações foram obtidas considerando as nove amostras simuladas injetadas em triplicatas. Os valores encontrados para o acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco são 10%, 71%, 80% e 73%, respectivamente. Alguns estudos podem ser citados para a comparação com os resultados encontrados. A recuperação do diclofenaco foi de 56%, 57% e 97% para amostras preparadas utilizando-se água ultrapura, também com a utilização do cartucho SPE Strata X (Patrolecco et. al, 2012). O acetaminofeno foi de 22% a partir de amostra preparada utilizando-se água ultrapura, 9% para afluente e 13% para efluente (Bisceglia et. al, 2009). O bisfenol-A foi de 69% a partir de solução preparada com água ultrapura e processo de extração com cartucho SPE OASIS HLB (Biskarguenaga et. al, 2012). Os cartuchos SPE Strata X e OASIS HLB têm aplicações similares. Por este motivo, os resultados obtidos por outros pesquisadores que utilizaram o OASIS HLB foram considerados para a avaliação desse estudo.

4.3 Análise das amostras reais

4.3.1 Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos

A Tabela 14 disponibiliza os parâmetros físico-químicos e bacteriológicos obtidos das análises realizadas a partir das amostras dos rios considerados nesse estudo. As análises foram realizadas em laboratório do órgão ambiental INEA.

Tabela 14 – Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos

Rios	Data	Hora	Coliformes Termotolerantes (NMP/100mL)	DBO (mg/L)	Fósforo Total (mg/L)	OD (mg/L)	pH	Turbidez (UNT)	Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	Temperatura da Água (°C)	Temperatura do Ar (°C)
Arroio Fundo (FN090)	2/6/15	8:10	> 1600000	32,0	2,26	1,0	7,0	12,0	163,0	19	23
Arroio Fundo (FN100)	2/6/15	8:20	> 1600000	40,0	2,73	0,0	7,0	24,0	264,0	19	23
Arroio Pavuna (PV180)	2/6/15	8:25	> 1600000	88,0	2,62	0,0	7,0	49,0	516,0	20	24
Grande (GR140)	2/6/15	8:50	> 1600000	28,0	3,00	2,0	7,2	34,0	181,0	19	24
Grande (GR144)	2/6/15	9:25	540000	34,0	2,32	5,6	7,2	35,0	154,0	18	24
Camorim (CM220)	2/6/15	10:30	23000	2,0	0,28	8,0	7,1	3,4	49,0	17	25

Fonte: O autor, 2015.

Os parâmetros físico-químicos e bacteriológicos permitem a comparação da qualidade da água dos rios investigados, conforme pode ser observado na tabela 7, que disponibiliza os índices de qualidade das águas. Também deve ser considerada a média mensal dos pluviômetros, conforme apresentado na tabela 4, para a definição do momento mais adequado para a coleta das amostras e para a avaliação da influência da diluição dos poluentes nas águas de rios e impacto nos resultados em períodos com maior volume de água da chuva.

Os parâmetros físico-químicos e bacteriológicos apresentados na tabela 14 foram obtidos a partir de amostras coletadas em período de estiagem em junho de 2015. Entre os meses de junho e agosto são registrados os menores valores para o índice pluviométrico, conforme pode ser observado na tabela 4. Considerando as variáveis observadas, afirma-se que o rio Camorim (CM220) é o que apresenta melhor qualidade das águas dentre os investigados devido ao lançamento de quantidade inferior de esgotos domésticos e industriais sem tratamento adequado. O rio Arroio Pavuna (PV180) é o mais degradado de todos os rios envolvidos. Com exceção do rio Camorim, todos os demais recebem quantidade significativa de efluentes domésticos e industriais sem tratamento adequado (Tabela 14).

O complexo lagunar de Jacarepaguá é afetado pela presença de favelas e outras instalações residenciais e industriais com infraestrutura de coleta de efluentes inadequada.

4.3.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de massas por tempo de voo (HPLC-TOF MS)

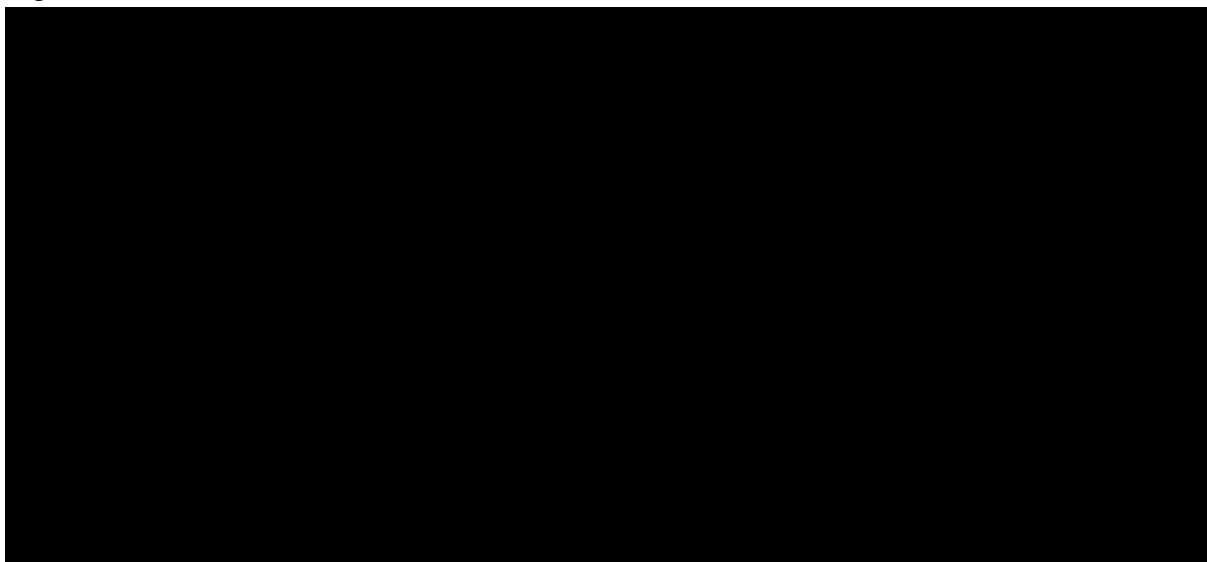
A metodologia analítica permitiu a separação dos compostos da pesquisa com eficácia para a detecção e a quantificação individual dos analitos nas amostras dos rios avaliados.

O estudo de linearidade foi conduzido plotando as curvas de calibração para 1 mL de solução-padrão preparada a partir de solução-estoque de 1000 mg L⁻¹ contendo os quatro analitos observados e analisadas em triplicata por HPLC-TOF MS.

A faixa de trabalho foi 0,05 µg L⁻¹ a 50,00 µg L⁻¹. As curvas analíticas e as respectivas equações foram obtidas no programa *Compass QuantAnalysis*. A sensibilidade e a linearidade foram positivas. O coeficiente de correlação para o acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco foram 0,9912, 0,9960, 0,9825 and 0,9969, respectivamente. O LDI e o LQI foram 0,01 µg L⁻¹ and 0,05 µg L⁻¹, respectivamente.

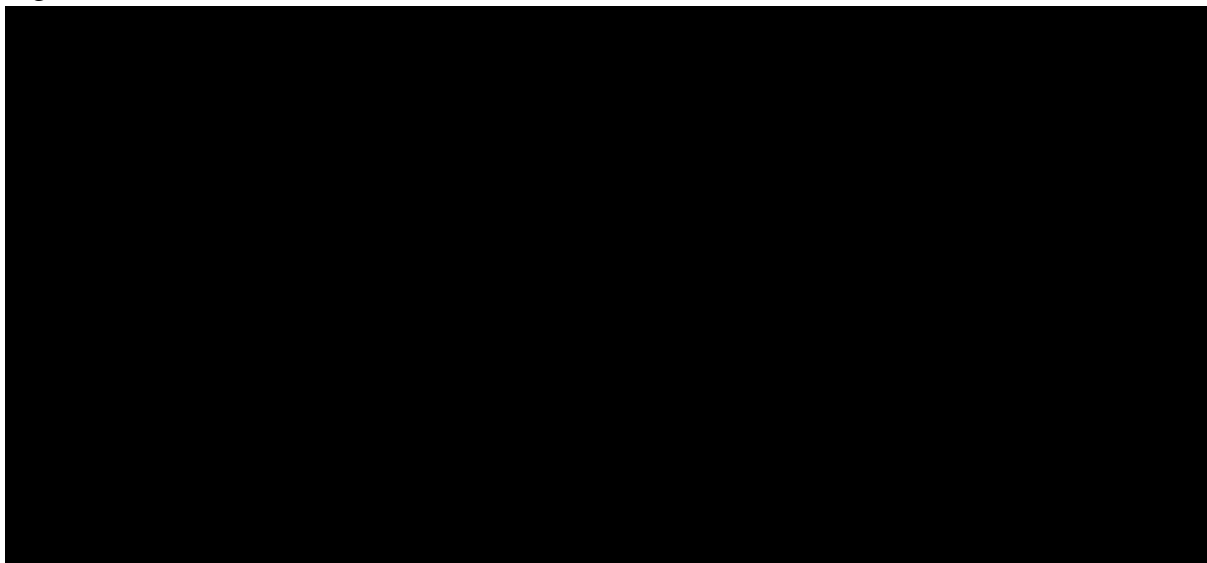
Os parâmetros seletividade, linearidade e sensibilidade da curva de calibração para o acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco foram obtidos, conforme pode ser observado nas Figuras 39, 40, 41 e 42, respectivamente, com a utilização da planilha de validação em Excel[®] da Microsoft[®] Office 2013.

Figura 39 – Parâmetros da curva analítica do acetaminofeno.



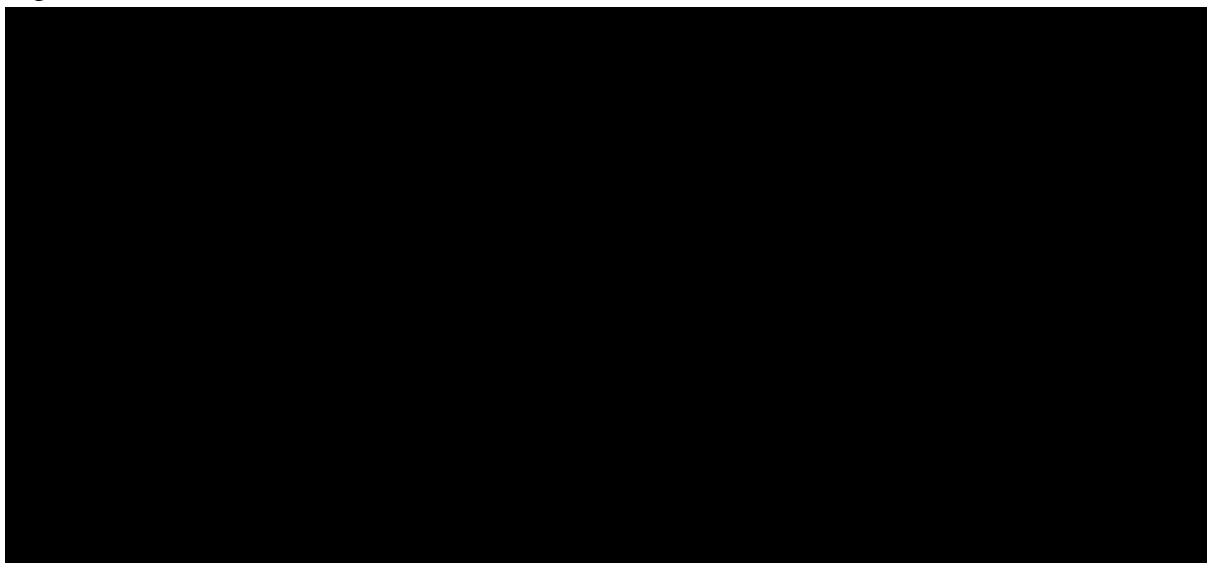
Fonte: Ferreira e colaboradores, 2007.

Figura 40 – Parâmetros da curva analítica do ácido salicílico.



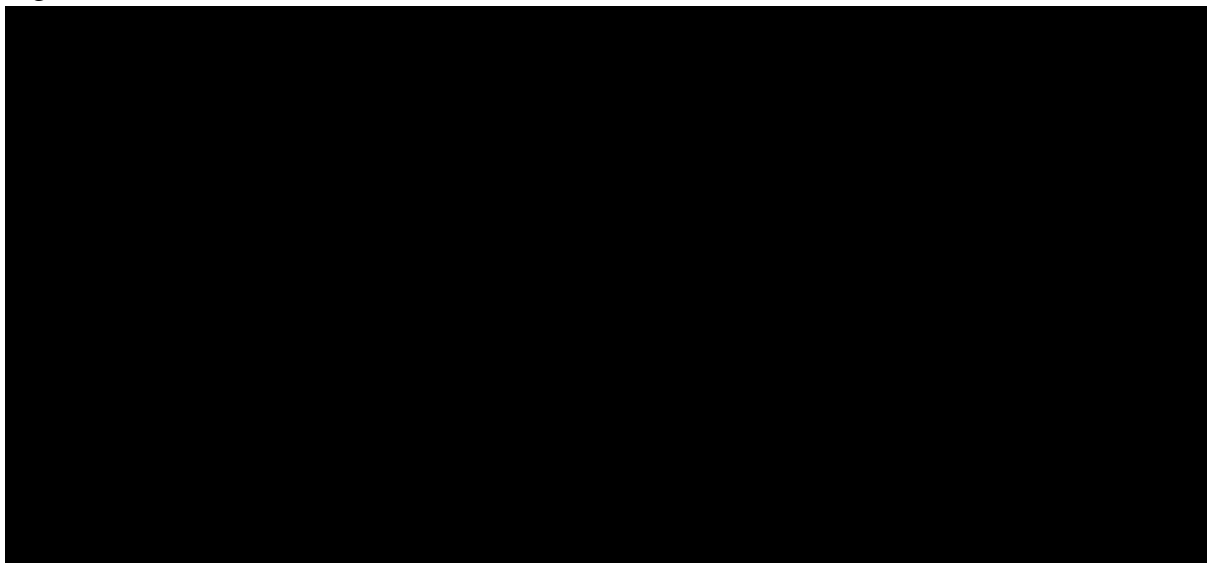
Fonte: Ferreira e colaboradores, 2007.

Figura 41 – Parâmetros da curva analítica do bisfenol-A.



Fonte: Ferreira e colaboradores, 2007.

Figura 42 – Parâmetros da curva analítica do diclofenaco.



Fonte: Ferreira e colaboradores, 2007.

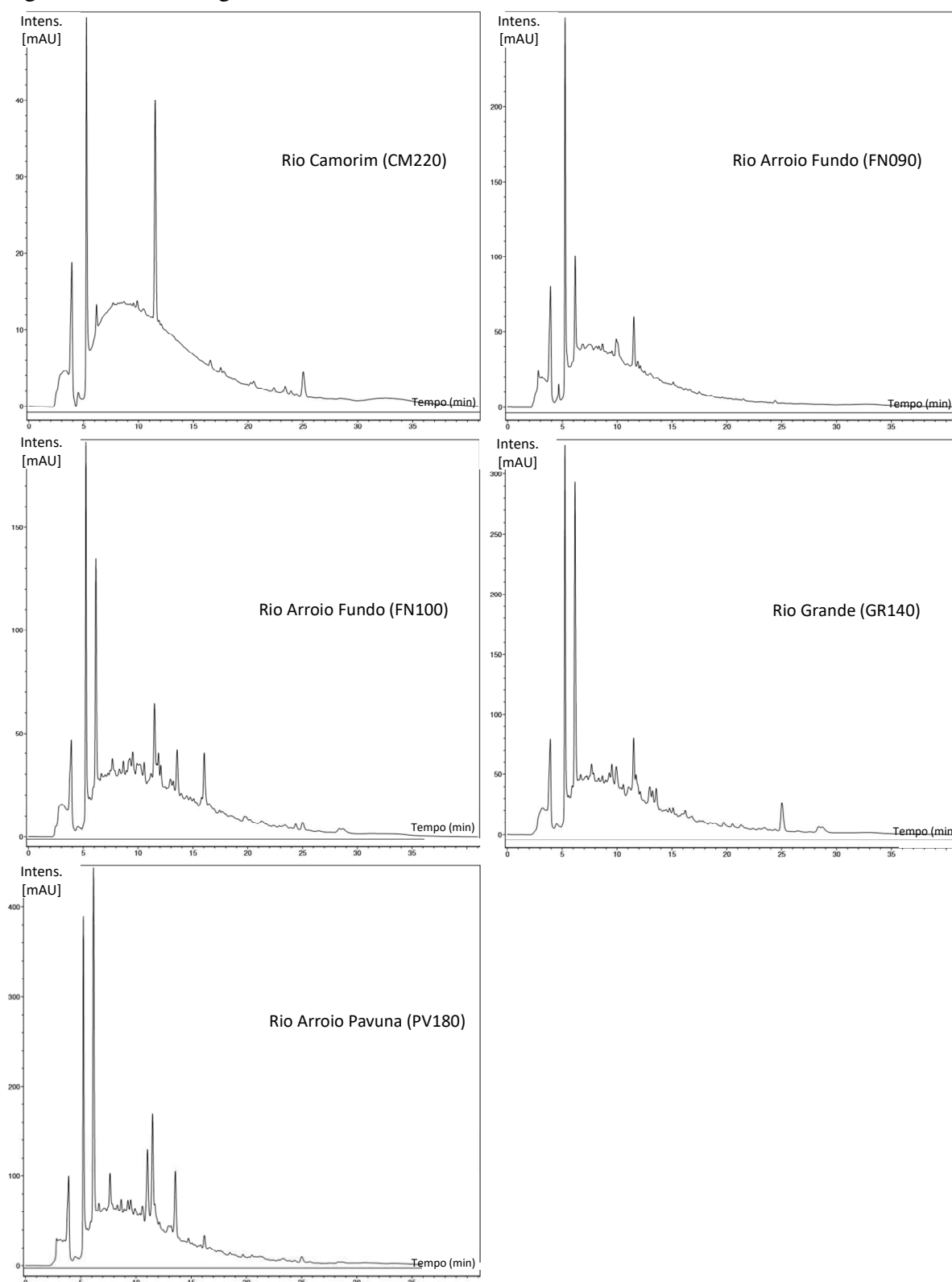
O coeficiente de correlação para o acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco obtido com a utilização da planilha de validação foi 0,9882, 0,9933, 0,9793 e 0,9956, respectivamente. Todos os valores são inferiores aos valores encontrados utilizando o software do HPLC-TOF MS, que foi 0,9912, 0,9960, 0,9825 and 0,9969, respectivamente. O acetaminofeno e o bisfenol-A, com os valores obtidos com a utilização da planilha, apresentam curvas de calibração não lineares.

Os valores dos limites de detecção e quantificação obtidos com a utilização da planilha de validação são superiores aos encontrados utilizando-se parâmetros qualitativos e podem inclusive inviabilizar a quantificação realizada com a utilização do programa *Compass QuantAnalysis* do HPLC-TOF MS. Ferreira e colaboradores (2007) afirmam que o cálculo dos limites de detecção e quantificação apresentam maior confiabilidade estatística por considerar o intervalo de confiança da regressão.

A Figura 43 apresenta os cromatogramas dos extratos das amostras dos rios avaliados, que foram obtidos com detecção ultravioleta (HPLC-UV) em paralelo à metodologia HPLC-TOF MS, que foi adotada para a quantificação dos analitos presentes nas amostras reais. No eixo y está representada a intensidade do sinal em mAu e no eixo x o tempo em minutos. Os analitos acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco não podem ser quantificados individualmente com a utilização da técnica HPLC-UV para amostras reais devido à presença de poluentes que são interferentes com características químicas similares e a dificuldade da quantificação individual. Dessa forma, serão apresentados os cromatogramas

obtidos em HPLC-UV na Figura 43, mas as concentrações de cada analito foram obtidas utilizando-se HPLC-TOF MS e serão apresentadas posteriormente na Tabela 15.

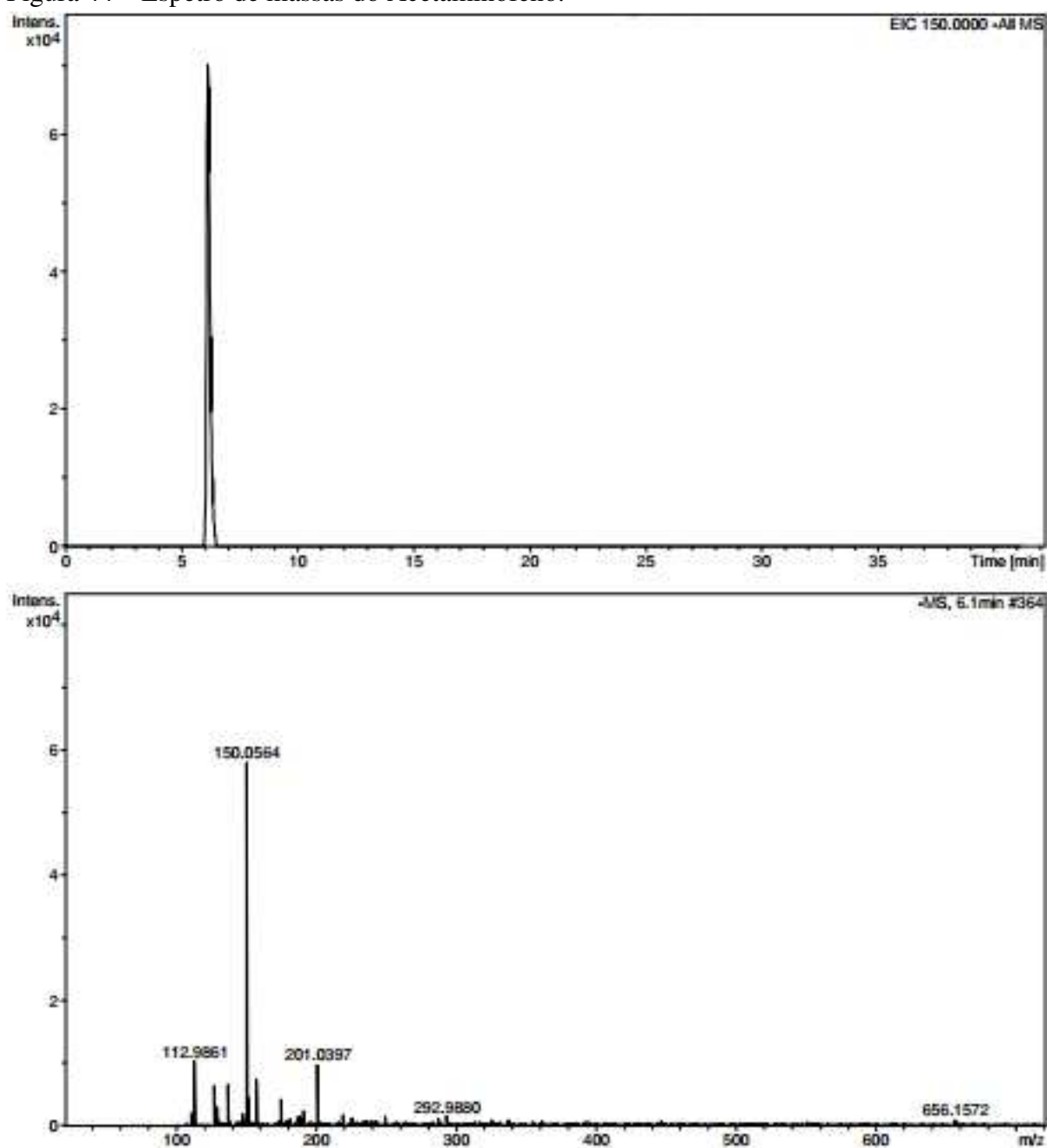
Figura 43 – Cromatogramas dos extratos das amostras reais.



Fonte: programa Hystar [Version 3.2] instalado no Sistema Supervisório do HPLC.

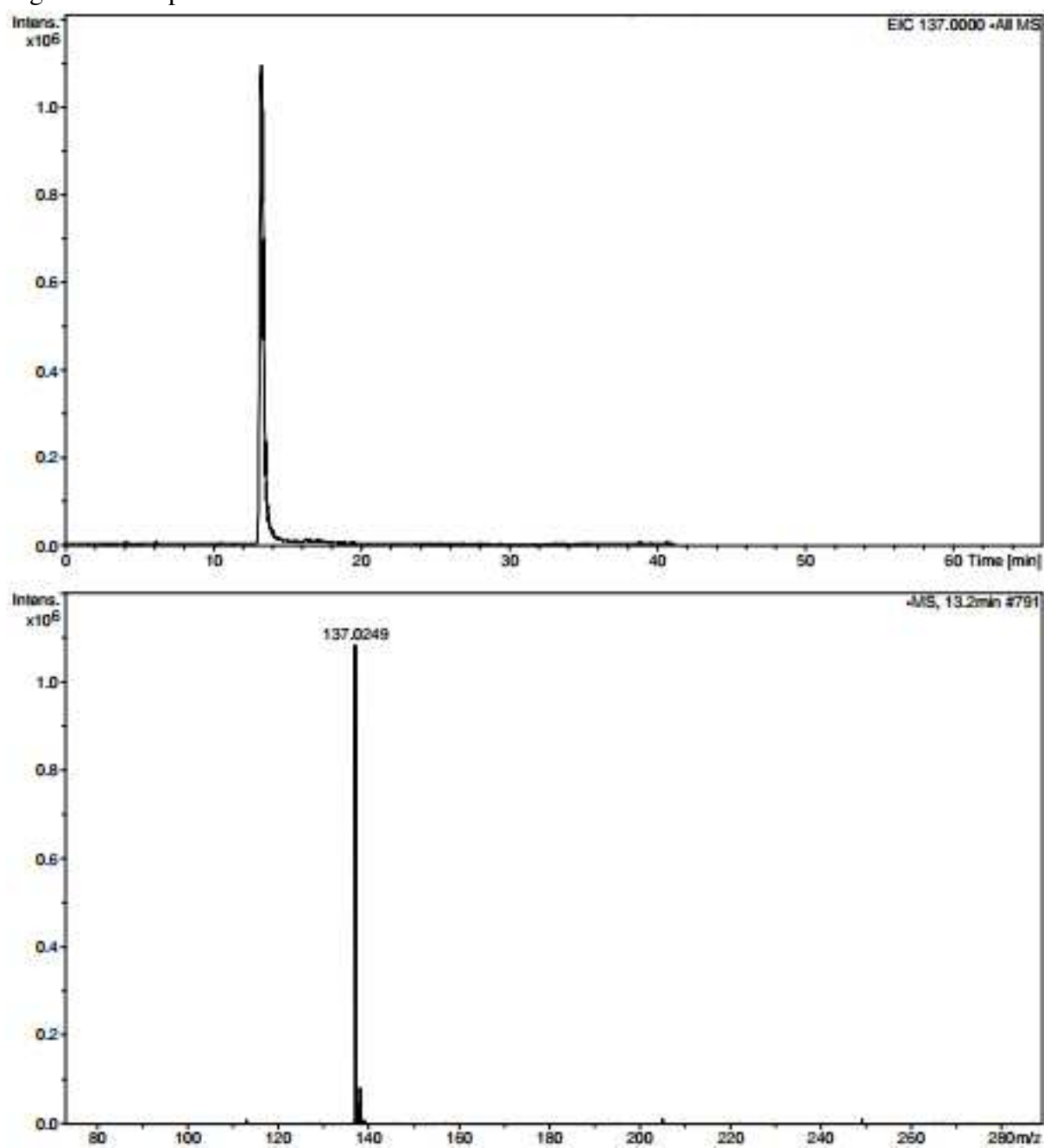
As Figuras 44, 45, 46 e 47 apresentam os espectros de massa do acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco presente nos extratos das amostras dos rios avaliados conforme extraído do HPLC-TOF MS. No eixo y está representada a intensidade do sinal e no eixo x a relação massa carga m/z . O aspecto dos espectros de massas depende do tipo de ionização empregada. No caso da GC-MS, onde os componentes que eluem da coluna encontram-se na forma gasosa, a ionização é realizada normalmente para substâncias termicamente estáveis para deixá-las em um estado de energia altamente excitado, ocorre a ruptura das ligações, produzindo inúmeros fragmentos de íons que possuem razões massa/carga menores que do íon molecular, fornecendo informações úteis sobre grupos funcionais e, dessa forma, informações estruturais sobre o analito. No caso da técnica HPLC-TOF MS, que foi a técnica empregada, os compostos eluem em temperatura ambiente e os espectros de massas geralmente consistem em um pico do íon molecular e em outros poucos picos, caso existam, fornecendo informações exatas sobre a massa molecular das moléculas. A presença de outros poluentes com características físico-químicas similares aos compostos investigados faz com que sejam registrados picos interferentes, conforme pode ser observado.

Figura 44 – Espetro de massas do Acetaminofeno.



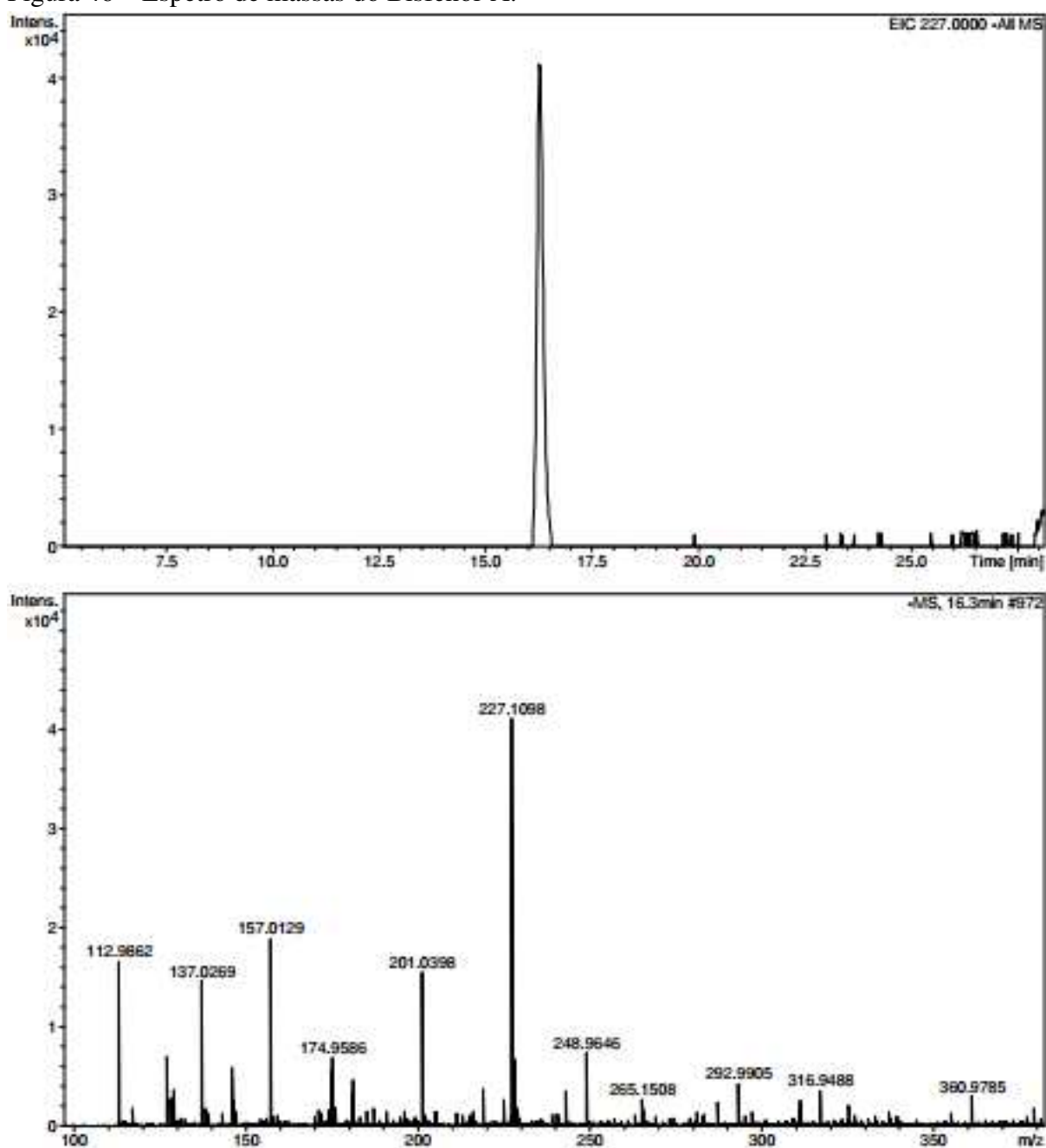
Fonte: programa *Compass QuantAnalysis* instalado no Sistema Supervisório do HPLC-TOF MS.

Figura 45 – Espetro de massas do Ácido Salicílico.



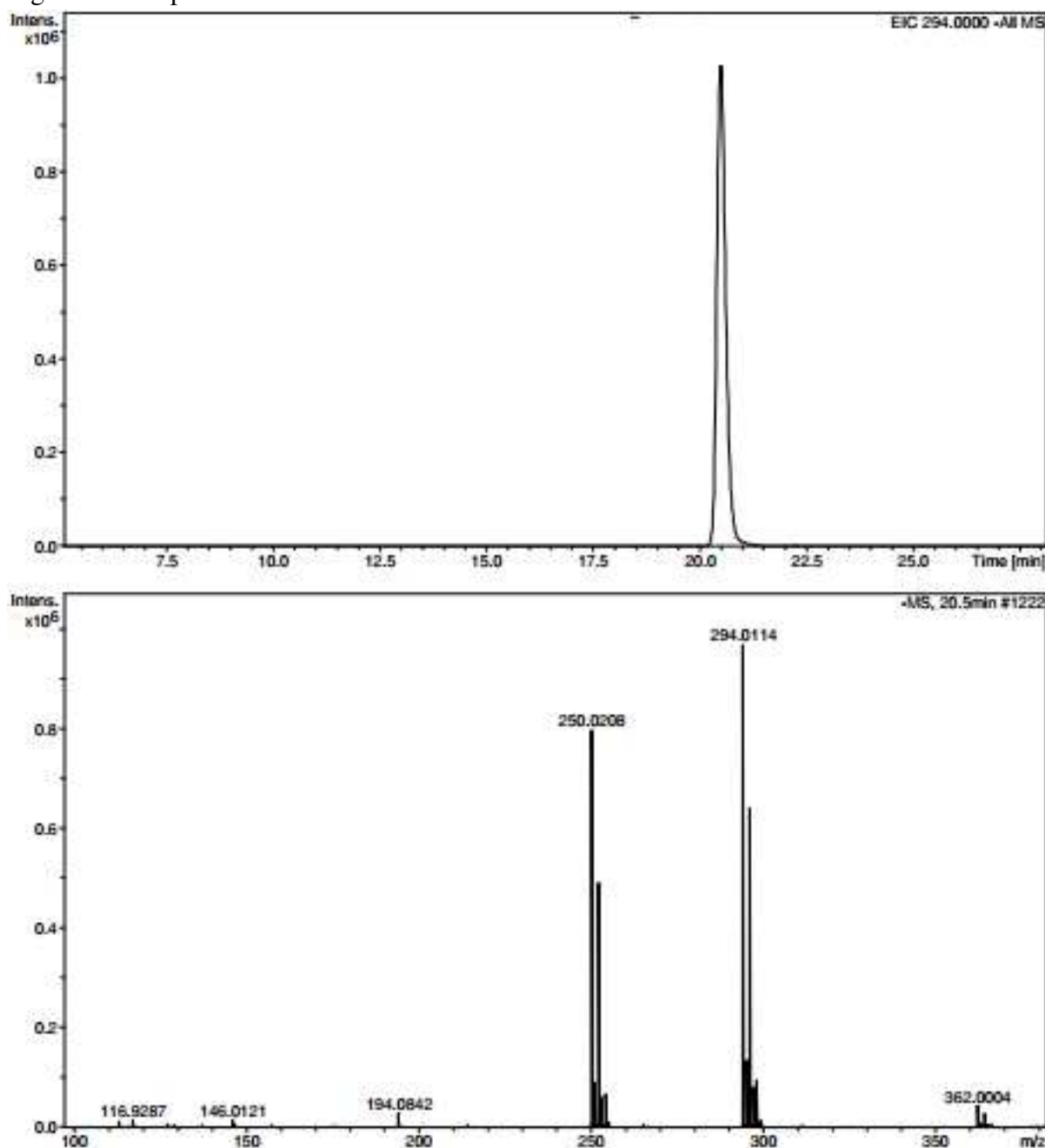
Fonte: programa *Compass QuantAnalysis* instalado no Sistema Supervisório do HPLC-TOF MS.

Figura 46 – Espetro de massas do Bisfenol-A.



Fonte: programa *Compass QuantAnalysis* instalado no Sistema Supervisório do HPLC-TOF MS.

Figura 47 – Espetro de massas do Diclofenaco.



Fonte: programa *Compass QuantAnalysis* instalado no Sistema Supervisório do HPLC-TOF MS.

A Tabela 15 apresenta a concentração real dos analitos em cada ponto de amostragem utilizando-se HPLC-TOF MS. O acetaminofeno e o ácido salicílico foram quantificados para quatro pontos de amostragem. O bisfenol-A está presente em todos os rios avaliados com os maiores valores de concentração relativa. O diclofenaco foi quantificado em apenas um rio. Os desvios-padrões relativos foram menores que 5,00% para todos os pontos de amostragem investigados.

Tabela 15 – Concentração dos compostos ($\mu\text{g L}^{-1}$) por ponto de amostragem dos rios

Compostos	CM220	PV180	GR140	FN100	FN090
Acetaminofeno	ND	0,11	0,13	0,09	0,14
Ácido Salicílico	ND	4,81	3,46	1,65	4,20
Bisfenol-A	1,37	39,86	22,22	1,88	14,12
Diclofenaco	ND	0,22	ND	ND	ND

LEGENDA:

CM220: Rio Camorim; PV180: Rio Arroio Pavuna; GR140: Rio Grande; FN100: Rio Arroio Fundo; FN090: Rio Arroio Fundo; ND: não detectável.

Fonte: O autor, 2015.

O rio Camorim (CM220) é o que apresentou menor concentração dos compostos analisados, que é o que apresenta menor impacto associado ao lançamento de esgotos domésticos e industriais ou o maior índice de qualidade das águas, conforme pode ser observado na tabela 7. O rio Arroio Pavuna (PV180) é o mais impactado dentre os avaliados com presença de todos os analitos. O bisfenol-A apresentou a maior concentração para o rio Arroio Pavuna (PV180), seguido do rio Grande (GR140) e do Arroio Fundo (FN090). A presença de uma Unidade de Tratamento de Rios (UTR) entre os pontos FN090 e FN100, não interfere na ocorrência dos compostos analisados, tendo em vista que o sistema de tratamento adotado não foi dimensionado para o tratamento destes poluentes. Além disso, logo após da UTR foram localizados pontos de lançamento de esgoto sem tratamento prévio.

O acetaminofeno foi quantificado em quatro dos cinco pontos de amostragem considerados com concentrações de $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ até $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$. Radjenovic e colaboradores (2007) encontraram acetaminofeno em amostra do Rio Taff no Reino Unido com concentração de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Também foi encontrado acetaminofeno com concentração de $13440 \mu\text{g L}^{-1}$ e $280 \mu\text{g L}^{-1}$ no Rio Atibaia, em Campinas, São Paulo, Brasil (Raimundo, 2007).

O ácido salicílico foi quantificado em quatro dos cinco pontos de amostragem considerados com concentrações de $1,65 \mu\text{g L}^{-1}$ até $4,81 \mu\text{g L}^{-1}$. Radjenovic e colaboradores (2007) encontraram ácido salicílico em amostra do Rio Taff no Reino Unido com concentração de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$.

O bisfenol-A foi quantificado em todos os pontos de amostragem considerados com concentrações de $1,37 \mu\text{g L}^{-1}$ até $39,86 \mu\text{g L}^{-1}$. Raimundo e colaboradores (2007) encontraram bisfenol-A em amostra do Rio Atibaia em São Paulo, no Brasil, com concentração de 13016 ng L^{-1} . Também foi encontrado bisfenol-A com concentração de $0,031 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,203 \mu\text{g L}^{-1}$

em águas naturais na Espanha e $0,0005 \mu\text{g L}^{-1}$ até $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais na Alemanha (Bila & Dezotti, 2003).

O diclofenaco foi quantificado em apenas um ponto de amostragem com concentração de $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$. Radjenovic e colaboradores (2007) encontraram diclofenaco em amostra do Rio Taff no Reino Unido com concentração de $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$. Raimundo e colaboradores (2007) encontraram diclofenaco em amostra do Rio Atibaia em São Paulo, no Brasil, com concentração de 96 ng L^{-1} até 115 ng L^{-1} . Foi encontrado diclofenaco em águas superficiais com concentração de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ até $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ no Brasil, $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ na Alemanha, valores inferiores à faixa de 1 ng L^{-1} até 12 ng L^{-1} na Suécia e $6,2 \text{ ng L}^{-1}$ em Mar do Norte (Bila & Dezotti, 2003).

A metodologia analítica foi estabelecida para a quantificação de compostos na faixa de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ a $50,00 \mu\text{g L}^{-1}$. Dessa forma, não foi possível avaliar concentrações em ng L^{-1} , o que é muito comum para anti-inflamatórios não-esteroidais e interferentes endócrinos. A concentração dos poluentes é proporcional à quantidade de esgotos domésticos lançados nos corpos receptores. Os compostos que não foram detectados (tabela 15) podem estar presentes em concentrações inferiores em ng L^{-1} .

CONCLUSÕES

Um método foi desenvolvido para a análise de poluentes emergentes a partir de extração SPE-HPLC-UV de amostras fortificadas e SPE-HPLC-TOF MS de amostras de rios. As metodologias de análise consideram quatro analitos (acetaminofeno, ácido salicílico, bisfenol-A e diclofenaco) e foram aplicadas para avaliação de amostras de rios da bacia hidrográfica de Jacarepaguá. A linearidade e repetibilidade dos resultados confirmam a eficiência e eficácia do sistema SPE desenvolvido.

O sistema SPE automatizado apresenta vantagens significativas, tais como menor risco de contaminação da amostra, menor tempo para o processamento de amostras de grandes volumes e maior resistência à corrosão. O uso do sistema SPE com o cartucho Strata-X permitiu taxas de recuperação razoáveis. Com exceção do acetaminofeno que a recuperação foi em torno de 10%, todos os valores são similares aos observados na literatura.

Os resultados obtidos poderão ser utilizados em outros estudos com foco no monitoramento da qualidade das águas da bacia hidrográfica de Jacarepaguá, que sofre grande impacto devido ao lançamento de esgotos domésticos e industriais sem o tratamento adequado e não há estudos publicados para os compostos na região. No entanto, estudos adicionais são necessários considerando o monitoramento planejado para diferentes dias e estações do ano.

REFERÊNCIAS

AMÉRICO, J.H.P., MINILLO, A., CARVALHO, S. L. *Detecção do analgésico paracetamol no córrego da onça, três lagoas - MS*, Periódico Eletrônico Forum Ambiental da Alta Paulista, v. 8, nº 12, 2012. ISSN 1980-0827

ARAYNE, M.S., SULTANAB, N., SIDDIQUIA, F.A. *Simultaneous Determination of Paracetamol and Orphenadrine Citrate in Dosage Formulations and in Human Serum by RP-HPLC*, Journal of the Chinese Chemical Society, v. 56, p. 169-174, 2009.

BAIRD, C., CANN, M. *Química Ambiental*. 4ª ed., Porto Alegre, Bookman, 2011.

BILA, D.M., DEZOTTI, M. *Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências*, Química Nova, v. 30, nº 3, p. 651-666, 2007.

BILA, D.M., DEZOTTI, M. *Fármacos no meio ambiente*, Química Nova, v. 26, nº 4, p. 523-530, 2003.

BISCEGLIA, K. J., YU, J. T., COELHAN, M., BOUWER, E. J., ROBERTS, A. J. *Trace determination of pharmaceuticals and other wastewater-derived micropollutants by solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, v. 1217, p. 558-564, 2010.

BISKARGUENAGA, E., IPARRAGUIRRE, O. R. A., NAVARRO, P., VALLEJO, A., USOBIAGA, A., ZULOAGA, O. *Solid-phase extraction combined with large volume injection-programmable temperature vaporization-gas chromatography- mass spectrometry for the multiresidue determination of priority and emerging organic pollutants in wastewater*. Journal of Chromatography A, v.1247, p. 104-117, 2012.

BONES, John-Joseph. *Extraction and Analysis of Pharmaceutical Residues in Environmental Samples using SPE with LC-MS/MS*, 2007. 232 f. Tese de Doutorado (Doctor of Philosophy) – School of Chemical Sciences, Dublin City University, Irlanda.

BONO-BLAY, F., GUART, A., FUENTE D., PENDEMONTTE, M., PASTOR, M. C., BORREL, A., LACORTE, S. *Survey of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and herbicides in Spanish source waters intended for bottling*. Environmental Science Pollution Research, v. 19, p. 3339-3349, 2012.

BORGES S. S., NASCIMENTO J. J. S., XAVIER, L. P. S., AQUINO, S. F. *Degradação fotocatalítica do diclofenaco em soluções aquosas, utilizando reatores de alimentação contínua com leito fixo e fluidizado*. XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG, Poços de Caldas – MG, 2014.

BRASIL. ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Norma NBR ISO/IEC Nº 17025, de 31 de setembro de 2005. *Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração*. ICS 03.120.20.

BRASIL. ANVISA. Agência de Vigilância Sanitária. Resolução RDC Nº 41, de 16 de setembro de 2011. *Dispõe sobre a proibição do uso de bisfenol A em mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes e dá outras providências*. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/25d16c804d8b6cc6aa5aebc116238c3b/ALIME NTOS+Resolu%C3%A7%C3%A3o+RDC+n.41_2011+-+Proibi%C3%A7%C3%A3o+de+mamadeiras+com+BPA.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/25d16c804d8b6cc6aa5aebc116238c3b/ALIME%20NTOS+Resolu%C3%A7%C3%A3o+RDC+n.41_2011+-+Proibi%C3%A7%C3%A3o+de+mamadeiras+com+BPA.pdf?MOD=AJPERES)> Acesso em: 05/2013.

BROOKS, P. M., DAY, R. O. *Nonsteroidal antiinflammatory drugs--differences and similarities*. N Engl J Med., v. 24, p. 1716-1725, 1991.

BUSER, H. R.; POISER, T.; MÜLLER, M. D. *Occurrence and fate of pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a Lake*. Environmental Science and Technology, v. 32, p. 3449-3456, 1998.

CAMPANHA, M. B., AWAN, A. T., SOUSA, D. N. R. de, GROSSELI, G. M., MOZETO, A. A., FADINI, P. S. *A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil*. Environmental Science Pollution Research, v. 22, nº 10, p. 7936-7947, 2014.

CALDAS, S. S., GONÇALVES, F. F., PRIMEL, E. G., PRESTES, O. D., MARTINS, M. L., ZANELLA, R. *Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas*. Química Nova, v. 34, n. 9, 2011.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. *Comparison of predicted and measured concentrations of selected pharmaceuticals, fragrances and hormones in Spanish sewage*. Chemosphere, v. 72, p. 1118-1123, 2008.

COSTA, Luiz Antonio. *Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de bisfenol-a em amostras de águas naturais por CG-EM*, 2008. 65 f. Tese de Mestrado (Mestre em Tecnologias Ambientais) – Departamento de hidráulica e transportes, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande.

CRUCERU, I., IANCU, V., PETRE, J., BADEA, I.A., VLADESCU, L. *HPLC-FLD determination of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol in surface water samples*, Environ Monit Assess, v. 184, p. 2783-2795, 2011.

DAUGHTON, C.; TERNES, T. *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?* Environmental Health Perspectives, v. 107, n. 6, p. 907-938, 1999.

DÓREA, H. S., GAUJAC, A., NAVICKIENE, S. *Microextração em fase sólida: aspectos termodinâmicos e cinéticos*. Scienia Plena. v. 4, n. 7. 2008.

DREWES, J. E.; HEBERER, R.; RAUCH, T.; REDDERSEN, K. *Fate of pharmaceuticals during ground water recharge*. Ground Water Monitoring and Remediation, v. 23, n. 3, p. 64-72, 2003.

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

FERREIRA, M.M.C., RIBEIRO, F.A.L., SCHNEIDER, R.P., SILVA, L.R., MORANO, S.C. *Planilha de Validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados*, Química Nova, v. 31, p. 164-171, 2008.

FROMMEA, H., UCHLERB, T.K., OTTOC, T., PILZC, K., ULLERB, J.F., WENZELB, A. *Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment*, Water Research, v. 36, p. 1429-1438, 2001.

GARCÍA-LHATAS, G., LAGARDA, M. J., ROMERO, F., ABELLÁN, P., FARRÉ, R. *A headspace solid-phase microextraction method of use in monitoring hexanal and pentane during storage: Application to liquid infant foods and powdered infant formulas*. Food Chemistry, v. 101, p. 1078-1086, 2007.

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

GIBSON, R.; BECERRIL-BRAVO, E.; SILVA-CASTRO, V.; JIMENEZ, B. *Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine, disrupting compounds in waste waters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, v. 1169, n. 1-2, p. 31-39, 2007.

GOMES, A.M.A., SAMPAIO, P.L., FERRÃO-FILHO, A.S., MAGALHÃES, V.F., MARINHO, M.M., OLIVEIRA, A.C.P., SANTOS, V.B., DOMINGOS, P., AZEVEDO, M.F.O. *Florações de cianobactérias tóxicas em uma lagoa costeira hipereutrófica do Rio de Janeiro/RJ (Brasil) e suas conseqüências para saúde humana*, O Ecologia Brasiliensis, v. 13, nº 2, 2009.

GOMEZ, L.F., SARRIA, V.M. *Fotodegradación heterogênea de bisfenol-a em água com dióxido de titânio*, Química Nova, v. 32, nº 5, p. 1164-1169, 2009.

GONÇALVES, Eline Simões. *Ocorrência e distribuição de fármacos, cafeína e bisfenol-a em alguns corpos hídricos no estado do Rio de Janeiro*, 2012. 203 f. Tese de Doutorado (Doutor em Geoquímica Ambiental) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niteroi, RJ.

GOODMAN & GILMAN. *As bases farmacológicas da terapêutica*. 10ª ed., Rio de Janeiro, McGraw-Hill, 2003.

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

HUERTA-FONTELA, M., GALCERAN, M. T., VENTURA, F. *Fast liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap mass spectrometry for the analysis of pharmaceuticals and hormones in water resources*. Journal of Chromatography A, v. 1217, p. 4212-4222, 2010.

INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. Documento de caráter orientativo. Referência: DOQ-CGCRE-008 - Revisão 03. 20 f., 2010. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf, acesso em 01/07/2013.

JAHNKE, A.; GANDRASS, J.; RUCK, W. *Simultaneous determination of alkylphenol ethoxylates and their biotransformation products by liquid chromatography/ electrospray ionisation tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, n. 1035, p. 115-122, 2004.

KAYALI N.; TAMAYO, F. G.; POLO-DIEZ, L. M. *Determination of diethylhexyl phthalate in water by solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography*. Talanta, v. 69, n. 5, p. 1095-1099, 2006.

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

LEITE, G. DE S.; AFONSO, R. J. DE C. F.; AQUINO, S. F. DE. *Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução*, Química Nova, v. 33, p. 734-738, 2010.

LINDQVIST, N., TUHKANEN, T., KRONBERG, L. *Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters*, Water Research, v. 39, p. 2219-2228, 2005.

LOCATELLI, M. A. F., SODRÉ, F. F., JARDIM, W. F. *Determination of antibiotics in brazilian surface waters using liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry*. Arch Environ Contam Toxicol, v.60, p. 385-393, 2011.

LÓPEZ-SERNA, R., POSTIGO, C., BLANCO, J., PÉREZ, S., GINEBRED, A., ALDA, M. L. de, PETROVIC, M., MUNNÉ, A., BARCELÓ, D. *Assessing the effects of tertiary treated wastewater reuse on the presence emerging contaminants in a Mediterranean river (Llobregat, NE Spain)*. Environmental Science Pollution Research, v.19, p. 1000-1012, 2012.

MALDANER, L., JARDIM, I. C. S. F. *Determination of some organic contaminants in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. Talanta, v. 100, p. 38-44, 2012.

MERGENER, Laqueline Michele. *Avanços em cromatografia a gás e líquida na análise de disruptores endócrinos em matrizes aquosas*, 2012. 39 f. Trabalho de conclusão de curso de graduação (Bacharel em Farmácia) – Universidade Faval, Novo Hamburgo.

METCALFE, C. D.; MIAO, X. S.; KOENIG, B. G.; STRUGER, J. *Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada*. Environmental Toxicology and Chemistry, v.22, n.12, p.2881-2889, 2003.

MEYER, J., BARST, U. *Determination of Paracetamol (Acetaminophen) by HPLC with Post-Column Enzymatic Derivatization and Fluorescence Detection*, Chromatographia, v. 54, p. 163-167, 2001.

NAKADA, N.; KIRI, K.; SHINOHARA, H.; HARADA, A.; KURODA, K.; TAKIZAWA, S.; TAKADA, H. *Evaluation of pharmaceuticals and personal care products as water soluble markers of sewage*. Environmental Science & Technology, n. 42, p. 6347-6353, 2008.

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

PETROVIC, M., FARRÉ, M., ALDA, M. L. DE, PEREZ, S., POSTIGO, C., KÖCK, M., RADJENOVIC, J., GROS, M., BARCELO, D. *Recent trends in the liquid chromatography-mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples*. Journal of Chromatography A, v. 1217, p. 4004-4017, 2010.

PETROVIC, M., ELJARRAT, E., ALDA, M.J.L.E., BARCELO, D. *Analysis and environmental levels of endocrine-disrupting compounds in freshwater sediments*, Trends in analytical chemistry, v. 20, Nº 11, 2001.

PETROVIC, M.; HERNANDO, M. D.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. *Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review*. Journal of Chromatography A, v. 1067, p. 1-14, 2005.

PERRET, D., MARCHESE, S. GENTILI, A. CURINI, R. TERRACIANNO, A. BAFILE, E., ROMOLO, F. *LC-MS-MS Determination of Stabilizers and Explosives Residues in Hand-Swabs*. Chromatographia, v. 68, p. 517-524, 2008.

PRADO, J.N. do, PISSATO, S., MORAIS, E. C. de, FOPPA, T., MURAKAMI, F. S., SILVA, M. A. S. *Validação de Metodologia Analítica por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para Doseamento de Cápsulas de Fluoxetina*, Acta Farm. Bonaerense, v. 25, p. 436-440, 2006.

RADJENOVIC, J., PETROVIC, M., BARCELÓ, D. *Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor*. Analytical and Bioanalytical Chemistry. V. 387, P. 1365-1377. 2007.

RANG & DALE. *Farmacologia*. 6ª ed., Rio de Janeiro, Elsevier, 2007.

RAIMUNDO, C. C. M., *Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia*. Campinas, SP, 2007. 108f. (Dissertação de Mestrado em Química Analítica). Universidade Estadual de Campinas.

RISTICEVIC, S., HEATHER, L., TADEUSZ, G., CATHERINE, A., PAWLISZYN, J., *Protocol for solid-phase microextraction method development*. Nature protocols, v. 5, p. 122-139, 2010.

ROBLES-MOLINA, J., LARA-ORTEGA, F. J., GILBERT-LÓPEZ, B., GARCÍA-REYES, J. F., MOLINA-DÍAZ, A. *Multi-residue method for the determination of over 400 priority and emerging pollutants in water and wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, v. 1350, p. 30-43, 2014.

RUBIN, B. S. Bisphenol A: *An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects*. Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology, v. 127, p. 27-34, 2011.

SEIFRTOVÁ, M., NOVÁKOVÁ, L., LINO, C., PENA, A., SOLICH, P. *An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters*. Analytica Quimica Acta, v. 649, p. 158-179, 2009.

SILVA, C. G. A. da, COLLINS, C. H. *Applications of high performance liquid chromatography for the study of emerging organic pollutants*, Química Nova, v. 34, p. 665-676, 2011.

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

SODRÉ, F. F., LOCATELLI, M. A. F., JARDIM, W. F. *An in-line clean system for the solid-phase extraction of emerging contaminants in natural waters*. Química Nova, v. 33, p. 216-219, 2010.

SOLANKI, A. B., PARIKH, J. R., PARIKH, R. H. *Preparation, Optimization and Characterization of Ketoprofen Proniosomes for Transdermal Delivery*, International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology, v. 2, nº 1, 2009.

SOUZA, Neyliane Costa de. *Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais*, 2011. 166 f. Tese de Doutorado (Doutor em Engenharia Civil) – Curso de pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Brasil.

STAFIEJ, A., PYRZYNSKA, K., REGAN, F. *Determination of anti-inflammatory drugs and estrogens in water by HPLC with UV detection*, Journal of Separation Science, v. 30, p. 985-991, 2007.

STAPLES, C. A.; DORN, P. B.; KLECKA, G. M.; O'BLOCK, S. T.; HARRIS, L. R. *A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol a*. Chemosphere, v. 36, n. 10, p. 2149-2173, 1998.

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

TENGA, X.W., WANGB, S.W.J., DAVIESA, N. M. *Stereospecific high-performance liquid chromatographic analysis of ibuprofen in rat serum*, *Jornal of chromatography B*, v. 796, p. 225-231, 2003.

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

UNCETA, N., SAMPEDRO, M. C., BAKAR, N. K. A., GOMEZ-CABALLERO, A., GOICOLEA, M. A., BARRIO, R. J. *Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in wastewater by dual solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography electrospray ionization ion trap mass spectrometry*. *Jornal of chromatography A*, v. 1217, p. 3392-3399, 2010.

VIENO, N. M., TUHKANEN, T., KRONBERG, L. *Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water*, *Environmental Science & Technology*, v. 21, p. 8220-8226, 2005.

VULLIET, E., TOURNIER, M., VAUCHEZ, A., WUEST, L., BAUDOT, R., LAFAY, F., KISS, A., CREN-OLIVÉ, C. *Survey regarding the occurrence of selected organic micropollutants in the groundwaters of overseas departments*. *Environmental Science Pollution Research*, v. 21, p. 7512-7521, 2014.

YING, G. G. *Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment*. *Environment International*, v. 32, n. 3, p. 417-431, 2006.

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

WATSON, J. T., SPARKMAN, O. D. *Introduction to mass spectrometry: instrumentation, applications, strategies and for data interpretation*. 4^a ed., England, Wiley, 2009.

WU, J.; QIAN, X.; YANG, Z.; ZHANG, L. *Study on the matrix effect in the determination of selected pharmaceutical residues in seawater by solid-phase extraction and ultra-high-performance liquid chromatography-electrospray ionization low-energy collision-induced dissociation tandem mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, p. 1471-1475, 2010.

ZHANG, Z. L., ZHOU, J. L. *Simultaneous determination of various pharmaceutical compounds in water by solid-phase-extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*, v. 1154, p. 205-213, 2007.

ZHAO, J., YING, G., WANG, L., YANG, J., YANG, X., YANG, L., LI, X. *Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry*, *Science of the Total Environment*, v. 407, p. 962-974, 2009.