UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

JULIANA GONÇALVES FERNANDES

Ocorrência de poluentes emergentes nos rios Piraí, Paraíba do Sul, Guandu e na água de
abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro

Lorena

2018

JULIANA GONÇALVES FERNANDES

Ocorrência de poluentes emergentes nos rios Piraí, Paraíba do Sul, Guandu e na água de abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro

Tese apresentada a Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, como pré-requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na área de Conversão de Biomassa.

Orientadora: Dra. Teresa Cristina Brazil de Paiva

Versão Corrigida

Lorena

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Fernandes, Juliana Gonçalves

Ocorrência de poluentes emergentes nos rios Pirai,
Paraíba do Sul, Guandu e na água de abastecimento da
Região Metropolitana do Rio de Janeiro / Juliana
Gonçalves Fernandes; orientadora Teresa Cristina
Brazil de Paiva - Versão Corrigida. - Lorena, 2018.
104 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de
Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo. 2018

1. Poluentes emergentes. 2. Cafeína. 3. Bisfenol
a. 4. Rio paraíba do sul. 5. Análise de risco. I.
Título. II. Paiva, Teresa Cristina Brazil de, orient.

AGRADECIMENTOS

À sociedade brasileira, da qual tenho orgulho de pertencer, por custear as Universidades que tive a oportunidade de estudar.

À Professora Dra. Teresa Cristina Brazil de Paiva, pela oportunidade e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

À AGEVAP por autorizar o desenvolvimento deste estudo em paralelo aos trabalhos diários.

À Professora Dra. Cassiana Carolina Montagner Raimundo por disponibilizar os equipamentos do Laboratório de Química Ambiental da UNICAMP para análises cromatográficas.

Ao Comitê Guandu, em especial ao Júlio César Oliveira Antunes, pelo repasse de conhecimento e por despertar o interesse em estudar cada vez mais essas bacias.

Aos professores, técnicos, funcionários, alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado da EEL, pela troca de experiências nesses 4 anos. À Lucinha por todo o apoio e preocupação.

Ao Gabriel Souza Vieira pelo auxílio no laboratório.

Ao Luiz Eduardo Thans e ao Lucas Gonçalves Queiroz, amigos que fiz neste período, agradeço o apoio, orientações, troca de conhecimento e risadas.

À equipe da AGEVAP, em especial às minhas amigas, Nathália, Tatiana, Paula e Roberta, pela amizade, companheirismo e por segurar as pontas na minha ausência. À Raissa Guedes pela ajuda na elaboração do resumo, ao Lucas Pereira e Hildebrando Moreira pelo apoio na elaboração dos mapas.

Aos amigos de vida, Priscila, Cris, Japa, Pará, Keka e Marina, por me lembrarem como eu sou uma pessoa de sorte.

Aos amigos que fiz em Resende, em especial à Érika, Matheus e Miguel, pela acolhida.

Aos meus pais, Mara e Edilson, por esta oportunidade de vida e por me ensinarem que o estudo é essencial para alcançarmos nossos objetivos.

À minha irmã Gabriela, amiga de todas as horas, por sempre apoiar minhas escolhas.

Aos meus avôs Walton e Alda pelo acalento e pela nossa família.

Ao meu marido Valmir, pelo amor, carinho, confiança e paciência. Por me apoiar na busca deste sonho e ter coletado todas as amostras deste trabalho.

Ao meu filho Henrique, meu companheiro desde a graduação, por preencher a minha vida com amor e pela oportunidade de trilhar o caminho da vida ao seu lado.

***“A educação, se bem entendida,
é a chave do progresso moral.”***

Allan Kardec

RESUMO

FERNANDES, J. G. **Ocorrência de poluentes emergentes nos rios Pirai, Paraíba do Sul, Guandu e na água de abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. 2018. 104 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

O objetivo deste trabalho foi verificar a qualidade, através de um perfil anual, dos mananciais de abastecimento de água da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, rios Guandu, Paraíba do Sul e Pirai, com foco nos poluentes emergentes estrona, 17 β -estradiol, estriol, progesterona, testosterona, 17 α -etinilestradiol, bisfenol A e cafeína, empregando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas (LC-MS/MS). Além de determinar, utilizando os dados de vazão nos dias das coletas, a carga fluvial e carga per capita dos poluentes quantificados. Com os dados obtidos foi realizada avaliação de risco dos poluentes emergentes tendo como referência dados de literatura de Concentração Previsível Sem Efeitos (PNEC). Os resultados demonstraram a presença de 6 dos 8 poluentes estudados em pelo menos uma das amostras. Não foram detectadas concentrações de progesterona e testosterona. A cafeína foi detectada em 100% das amostras de água tratada e em 98% das amostras de água superficial. As concentrações dos poluentes emergentes em água superficial variaram para cafeína de 181,48 a 5.204,74 ng L⁻¹, para 17 α -etinilestradiol de 148,48 a 210,59 ng L⁻¹, para bisfenol A de 104 a 3.443,69 ng L⁻¹, 17 β -estradiol e a estrona foram quantificados em uma única amostra com concentração de 164,5 ng L⁻¹ e 145,26 ng L⁻¹, respectivamente. Na água tratada as concentrações variam para cafeína de 191,30 a 1.190,94 ng L⁻¹, bisfenol A de 122,28 a 1.354,86 ng L⁻¹, 17 α -etinilestradiol e 17 β -estradiol foram quantificados em uma única amostra com concentrações de 221,43 e 125,99 ng L⁻¹, respectivamente. A redução da concentração dos poluentes emergentes entre o manancial de abastecimento e a água tratada variou de 1,4% a 85,5%. A carga fluvial de cafeína variou de 0,182 a 56,67 kg d⁻¹, de bisfenol A entre 0,162 a 10,38 kg d⁻¹ e de 17 α -etinilestradiol de 0,046 a 1,66 kg d⁻¹. Já a carga per capita teve as seguintes variações: cafeína de 9,65 a 89,07 mg/hab d, bisfenol A de 10,68 a 93,56 mg/hab d e 17 α -etinilestradiol de 2,80 a 14,97 mg/hab d. Os testes estatísticos demonstraram predominância de contaminação pontual no Rio Pirai, comportamento não observado nos demais rios. Demonstraram, ainda, que há redução das concentrações de cafeína entre o Rio Paraíba do Sul e o Rio Guandu, e que não há redução significativa entre o ponto de adução para a ETA e a água tratada. A priorização de poluentes com maior risco em ordem crescente foi: 17 α -etinilestradiol, bisfenol A, 17 β -estradiol, estrona e cafeína.

Palavras-chave: Poluentes emergentes. Desreguladores endócrinos. Cafeína. Bisfenol A. Hormônios. Rio Guandu. Rio Paraíba do Sul. Água tratada. Análise de risco.

ABSTRACT

FERNANDES, J. G. **Occurrence of emergent pollutants in the rivers Pirai, Paraíba do Sul and Guandu and in the supply water of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro.** 2018. 104 p. Theses (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

The purpose of this work was to verify the quality of the water supply sources of the Rio de Janeiro Metropolitan Region, namely the rivers Guandu, Paraíba do Sul and Pirai, through an annual profile, focusing on the emerging pollutants estrone, 17 β -estradiol, estriol, progesterone, testosterone, 17 α -ethinylestradiol, bisphenol A and caffeine, using continuous phase extraction and chromatography on molecules coupled to the mass spectrometer (LC-MS / MS), and also to quantify the fluvial load and the per capita load of the quantified pollutants using flow data regarding the collection days, in order to carry out the risk assessment of the emerging pollutants using data references from Predicted No Effect Concentrations (PNEC). The results demonstrated the presence of 6 out of the 8 pollutants studied in at least one of the samples. No progesterone and testosterone concentrations were detected. Caffeine was detected in 100% of treated water samples and in 98% of surface water samples. Concentrations of the emerging pollutants in surface water ranged to caffeine from 181.48 to 5,204.74 ng L⁻¹, to 17 α -ethinylestradiol from 148.48 to 210.59 ng L⁻¹, to bisphenol A from 104 to 3,443.69 ng L⁻¹. 17 β -estradiol and estrone were quantified in a single sample with concentrations of 164.5 ng L⁻¹ and 145.26 ng L⁻¹, respectively. The concentrations in drink water ranged to caffeine from 191.30 to 1,190.94 ng L⁻¹, bisphenol A from 122.28 to 1,354.86 ng L⁻¹, 17 α -ethinylestradiol e 17 β -estradiol were quantified in a single sample with concentrations of 221.43 e 125.99 ng L⁻¹, respectively. The decrease on the concentration of the emerging pollutants between the supply source and the drink water ranged from 1.4% to 85.5%. The fluvial load of caffeine ranged from 0.182 to 56.67 kg d⁻¹ of bisphenol A from 0.162 to 10.38 kg d⁻¹ and of 17 α -ethinylestradiol from 0.046 to 1.66 kg d⁻¹. The per capita load of caffeine ranged from 9.65 to 89.07 mg/d person, of bisphenol A from 10.68 to 93.56 mg/d person and of 17 α -ethinylestradiol from 2.80 to 14.97 mg/d person. The statistic analysis showed a predominance of punctual contamination in the Pirai River, behavior not observed in the other rivers. It was further demonstrated that there is a reduction of caffeine concentrations between the Paraíba do Sul and Guandu rivers, and also that there was no significant reduction between raw water and treated water. The prioritization of pollutants with the highest risk according to the risk analysis in an increasing order was: 17 α -ethinylestradiol, bisphenol A, 17 β -estradiol, estrone and caffeine.

Keywords: Emerging pollutants. Endocrine disrupters. Caffeine. Bisphenol A. Hormones. Guandu River. Paraíba do Sul River. Treated water. Risk analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Origem e destino de estrogênios no ambiente	21
Figura 2 - Mapa destacando as bacias hidrográficas do Rio Paraíba do Sul, do Rio Guandu e o Rio Pirai	30
Figura 3 - Diagrama esquemático dos elementos do sistema de transposição de águas da bacia do Rio Paraíba do Sul para o Rio Guandu.....	32
Figura 4 - Hidrograma unifilar da rede hidrográfica do Rio Guandu.....	34
Figura 5 - Índice de tratamento dos esgotos no Brasil, por região e meta definida pelo Plano Nacional de Saneamento Básico.....	35
Figura 6 - Mapa localizando os pontos de coleta e as estações fluviométricas.....	39
Figura 7 - Imagens dos pontos de coleta.....	42
Figura 8 - Principais etapas da extração em fase sólida (SPE).....	44
Figura 9 - Sistema de extração em fase sólida.....	45
Figura 10 – Equipamentos utilizados na etapa de eluição e de secagem.....	46
Figura 11 - Resultados de pH das amostras coletas mensalmente nos pontos P1 a P4 durante período de 12 meses.....	50
Figura 12 - Resultados de sólidos dissolvidos totais das amostras coletadas mensalmente nos pontos P1 a P4 durante período de 12 meses.....	51
Figura 13 - Resultados de turbidez das amostras coletadas mensalmente nos pontos P1 a P4 durante período de 12 meses.....	51
Figura 14 - Resultados de IQ_{NSF} no Rio Paraíba do Sul, em Barra do Pirai - Estação de amostragem PS0423, próximo ao Ponto de Coleta 1 (P1).....	53
Figura 15 - Resultados de IQ_{NSF} no Rio Guandu, em Nova Iguaçu - Estação de amostragem GN200, próximo ao Ponto de Coleta 3 (P3).....	53
Figura 16 - Resultados de IQ_{NSF} no Rio Guandu, em Seropédica - Estação de amostragem GN201, próximo ao Ponto de Coleta 4 (P4).....	54
Figura 17 - Quantitativo de amostras positivas por poluentes em cada ponto de coleta	58
Figura 18 - Quantitativo de amostras positivas por poluentes nos pontos de coleta no Rio Guandu e de água tratada.....	62
Figura 19 - Somatório das concentrações dos poluentes emergentes detectados no Rio Pirai e vazão do rio em cada campanha	66
Figura 20 - Sub-bacia do Rio Pirai e municípios abrangidos e distritos do município de Rio Claro a montante do ponto de coleta P1	68
Figura 21 - Somatório das concentrações dos poluentes emergentes detectados no Rio Paraíba do Sul e a vazão do rio em cada campanha	70
Figura 22 - Rio Paraíba do Sul e os municípios por ele cortado do reservatório do Funil até o Reservatório de Santa Cecília.....	73
Figura 23 - Hidrograma unifilar do Rio Guandu, da UHE Pereira Passos até o ponto de coleta P4	76

Figura 24 - Somatório das concentrações dos poluentes emergentes detectados no Rio Guandu no ponto de coleta P3 e a vazão do rio em cada campanha.....	79
Figura 25 - Somatório das concentrações dos poluentes emergentes detectados no Rio Guandu no ponto de coleta P4 e a vazão do rio em cada campanha.....	79
Figura 26 - Unidades de Planejamento (UP) do Rio Guandu, em destaque as UPs cujas populações foram utilizadas para cálculo de carga per capita	81
Figura 27 - Carga fluvial média detectada por poluente nos rios estudados.....	83
Figura 28 - Diagramas de dispersão.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais classes de poluentes emergentes e alguns exemplos	18
Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas dos compostos estudados	22
Tabela 3 - Visão geral dos requisitos e ações necessárias para as seis categorias propostas pelo projeto SOLUTIONS	28
Tabela 4 - Concentração Previsível Sem Efeito (PNEC) dos compostos estudados encontrados na literatura	29
Tabela 5 - Informações sobre os pontos de coleta e as estações fluviométricas selecionadas	39
Tabela 6 - Datas das coletas das amostras de água superficial e água tratada.....	43
Tabela 7 - Frequência de não conformidade dos parâmetros físicos e químicos de água superficial.....	52
Tabela 8 - Média e desvio padrão dos parâmetros físicos e-químicos das amostras de água tratada.....	55
Tabela 9 - Linearidade, Limite de Detecção e Limite de Quantificação para os analitos estudados.....	56
Tabela 10 - Frequência de detecção e concentrações dos poluentes emergentes analisados em água superficial	57
Tabela 11 - Resultados de estudos publicados em revistas internacionais sobre ocorrência de cafeína em águas de rio no Brasil	58
Tabela 12 - Resultados de estudos publicados sobre ocorrência de bisfenol A em águas de rio no Brasil	59
Tabela 13 - Frequência de detecção e concentrações dos poluentes emergentes analisados em água tratada	61
Tabela 14 - Redução da concentração comparando as médias dos poluentes quantificados nos pontos do Rio Guandu e da água tratada.....	62
Tabela 15 - Frequência de detecção e concentrações dos poluentes emergentes analisados em água superficial nas amostras coletadas no Rio Piraí	64
Tabela 16 - Vazão em m ³ /s na Estação Fluviométrica Fazenda Nova Esperança (Código: 58350001) nos dias das coletas das amostras	65
Tabela 17 - Carga dos poluentes quantificados em cada coleta no Rio Piraí em cada coleta, e os valores máximos, mínimos e médios.....	67
Tabela 18 - Frequência de detecção e concentrações dos poluentes emergentes analisados em água superficial nas amostras coletadas no Rio Paraíba do Sul.....	69
Tabela 19 - Vazões em m ³ /s de afluência do reservatório de Santa Cecília nos dias de coleta das amostras	70
Tabela 20 - Carga fluvial dos poluentes detectados em cada coleta no Rio Paraíba do Sul	72
Tabela 21 – Dados de esgotamento sanitário dos municípios entre os reservatórios de Funil e Santa Cecília	73

Tabela 22 - Frequência de detecção e concentrações dos poluentes emergentes analisados em água superficial nas amostras coletadas no Rio Guandu	75
Tabela 23 - Vazões em m ³ /s estimados para o Ponto de Coleta P3 no Rio Guandu nos dias de coleta das amostras e os dados utilizados para o cálculo	78
Tabela 24 - Carga fluvial dos poluentes detectados nos dois pontos de coleta do Rio Guandu em cada coleta.....	80
Tabela 25 - Carga per capita dos poluentes detectados nos dois pontos de coleta do Rio Guandu	82
Tabela 26 - Informações de concentração média, carga fluvial e cargas per capita obtidas neste estudo em cada ponto de análise dos rios Piraí, Paraíba do Sul e Guandu.....	83
Tabela 27 - Resultados do teste de Fisher para a relação das variáveis vazão versus carga e vazão versus concentração ⁻¹	86
Tabela 28 - Resultado do teste t-student para análise das médias das concentrações de cafeína em amostras de água superficial	87
Tabela 29 - Percentual de redução da concentração de cafeína entre os o Rio Paraíba do Sul, ponto de coleta P2 e Rio Guandu, ponto de coleta P3	89
Tabela 30 - Análise de risco dos poluentes emergentes quantificados para a proteção da vida aquática e água tratada	90
Tabela 31 - Lista de priorização dos poluentes emergentes analisados neste trabalho na área de estudo com base no coeficiente de risco	91
Tabela 32 - Média e desvio padrão dos parâmetros físico-químico das amostras de água superficial.....	102
Tabela 33 - Concentração (ng L ⁻¹) dos poluentes emergentes analisados em cada amostra analisada.....	103

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Poluentes emergentes	17
2.2	Desreguladores endócrinos.....	19
2.3	Rotas de contaminação	21
2.4	Analitos estudados.....	22
2.5	Legislação aplicada e análise de risco dos poluentes emergentes	26
2.6	Bacias hidrográficas contempladas no estudo	30
2.6.1	A bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul.....	30
2.6.2	A bacia hidrográfica do Rio Guandu.....	33
2.6.3	Situação do esgotamento sanitário na área de estudo	35
3	OBJETIVOS	37
4	METODOLOGIA.....	38
4.1	Amostragem.....	38
4.2	Método Analítico	43
4.2.1	Extração em fase sólida	43
4.2.2	Quantificação dos analitos	46
4.3	Determinação de vazões.....	47
4.4	Análises Estatísticas	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Determinação dos parâmetros físicos e químicos.....	49
5.1.1	Amostras coletas em rios.....	49
5.1.2	Amostras de água tratada	54
5.2	Ocorrência de poluentes emergentes.....	55
5.2.1	Limites de Detecção e Quantificação do Método Analítico.....	55
5.2.2	Água Superficial.....	56
5.2.3	Água Tratada	60
5.3	Relação entre poluentes emergentes e vazões dos rios.....	64
5.3.1	Rio Piraí.....	64
5.3.2	Rio Paraíba do Sul	68
5.3.3	Rio Guandu	75

5.3.4	Compilado dos resultados de concentração, carga fluvial e carga per capita nos rios estudados.....	82
5.4	Análises estatísticas	84
5.4.1	Verificação da relação entre poluentes emergentes, vazão dos rios e cargas fluviais quanto a predominância das fontes de poluição.....	84
5.4.2	Verificação da variação entre as médias das concentrações	87
5.5	Análise de Risco	90
6	CONCLUSÃO	92
	REFERÊNCIAS	94
	APÊNDICE A.....	102
	APÊNDICE B.....	103

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a saúde ambiental é um tema cuja relevância cresce a cada dia. Ao longo do desenvolvimento da humanidade, muitas substâncias foram e ainda são utilizadas sem que se saiba o efeito que podem causar tanto ao homem quanto aos demais seres vivos. Muitos anos podem se passar até que efeitos indesejáveis sejam identificados e ações preventivas e/ou remediativas sejam tomadas para atenuá-los.

A qualidade da água é uma crescente preocupação da comunidade científica, dos legisladores e da sociedade. É evidente que houve uma evolução no número de substâncias objeto de legislação ao longo do tempo no Brasil e no mundo, como os parâmetros de potabilidade de água, entretanto, apesar da evolução, é impraticável contemplar em legislações todas as substâncias que possam trazer algum risco à saúde, uma vez que a síntese, produção e lançamento de novos produtos têm uma dinâmica muito maior do que a elucidação de efeitos deletérios por meio de avaliações toxicológicas (INCTAA, 2014).

As substâncias, de origem natural ou sintética, quando não inseridas em programas de monitoramento oficial, mas suspeitas de potencialmente produzirem efeitos adversos, são denominadas poluentes emergentes ou poluentes de preocupação emergente, estes poluentes são encontrados em concentrações traço na ordem de ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$ (SILVA; COLLINS, 2011). São exemplos de poluentes emergentes agrotóxicos, fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, plastificantes, entre outros.

Os efeitos adversos podem ocorrer tanto em seres humanos quanto em micro-organismos e animais selvagens expostos a esses poluentes. A exposição pode se dar por dois meios distintos: eventos isolados, em altas doses, que provocam efeitos imediatos, denominado efeito agudo; ou eventos contínuos, de baixa dose, que provocam efeitos notáveis apenas após longos períodos de exposição denominados eventos crônicos (NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

Estudos indicam que os recursos hídricos podem ser contaminados tanto por águas residuárias descartadas diretamente sem o devido tratamento de origem doméstica, hospitalar ou industrial, quanto por efluentes de estações com baixa ou moderada eficiência de remoção (LIMA et al., 2014). De um forma geral, as plantas convencionais de tratamento de efluentes domésticos, compostas por tratamento secundário, são incapazes de remover os poluentes emergentes (RIBEIRO et al., 2015).

No entanto, no Brasil a situação é alarmante, apenas 44,9% de todo o esgoto doméstico gerado é tratado (BRASIL, 2018), ou seja, todo o restante é lançado *in natura* nos rios que são os principais mananciais de abastecimento da população, contribuindo assim para o aporte em maiores concentrações destes poluentes.

Starling, Leão e Amorim (2018), compilaram informações da ocorrência de poluentes emergentes em águas do território brasileiro que demonstram a presença principalmente de cafeína, fármacos, hormônios e bisfenol A na água superficial.

A legislação brasileira não prevê o monitoramento destes poluentes. No entanto, há uma primeira demonstração de preocupação do Conselho Nacional de Recursos Hídricos com os poluentes emergentes, a partir da publicação da Moção nº 61, de 10 de julho de 2012. Neste documento é recomendada a promoção de ações de ciência e tecnologia para melhoria de técnicas de monitoramento e de tratamento de água de abastecimento e de efluentes, visando à remoção de micropoluentes emergentes e eliminação de microrganismos patogênicos emergentes.

O manancial de água para o abastecimento de 80% da população da Região Metropolitana do Rio de Janeiro é o Rio Guandu (COPPETEC, 2014). Este rio, que naturalmente possuía baixas vazões, recebe a transposição das águas do Rio Pirai e do Rio Paraíba do Sul para suprir a demanda.

A bacia do Rio Guandu possui 1% de esgoto tratado (PROFILL ENGENHARIA, 2017), a bacia do Rio Pirai, 0%, e a bacia do Rio Paraíba do Sul, 39% (COHIDRO ENGENHARIA, 2014). Ou seja, o monitoramento e identificação de poluentes emergentes são de extrema importância para a saúde ambiental desta região, além de ações para melhoria da infraestrutura sanitária.

Este estudo avaliou a ocorrência nas águas do Rio Guandu, dos rios diretamente relacionados à transposição, ou seja, Rio Pirai e Rio Paraíba do Sul, e na água de abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro dos seguintes poluentes emergentes: hormônios, estrona, 17 β -estradiol, estriol, progesterona, testosterona e 17 α -etinilestradiol; bisfenol A e cafeína.

Com base nesses dados foi realizada a avaliação do comportamento sazonal dos poluentes, identificados os rios que mais contribuem para o aporte, e definida a carga fluvial dos poluentes. Realizou ainda, análise de risco comparando as concentrações detectadas às que causam efeitos adversos aos humanos e a vida aquática, priorizando os poluentes de maior risco.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluentes emergentes

Os poluentes ou contaminantes emergentes são definidos como qualquer substância química sintética ou de ocorrência natural que não é comumente monitorada no ambiente, embora tenha o potencial de se inserir no solo e nos ecossistemas aquáticos e causar efeitos adversos em humanos, animais e ao meio ambiente (CAREGHINI et al., 2015).

Suthersan et al. (2016) complementa a definição afirmando que a terminologia está sendo aplicada aos compostos os quais os riscos para a saúde humana e para o meio ambiente não é totalmente compreendido, e é, portanto, emergente.

Em geral, os poluentes emergentes podem ser: compostos novos, que não há conhecimento prévio, e são encontrados no ambiente; compostos já conhecidos, mas cuja ocorrência no ambiente não é completamente conhecida; e contaminantes "velhos", para o qual há novas informações sobre os riscos ao meio ambiente e a saúde dos humanos (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014).

Esses contaminantes são encontrados em concentrações diminutas, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} (AQUINO; BRANDT, 2013), em uma variedade de produtos comerciais como medicamentos, produtos de uso veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos, entre outros (SILVA; COLLINS, 2011).

Na Tabela 1 são apresentadas as principais classes de poluentes emergentes e alguns exemplos.

Os poluentes emergentes passaram a ser estudados pela comunidade científica, devido aos seus efeitos deletérios, tais como: toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina em animais selvagens e seleção de bactérias patogênicas resistentes (DIAS et al., 2015; KUMMERER, 2010). As pesquisas mostram que estes poluentes podem causar distúrbios nos seres vivos em concentrações extremamente baixas, na ordem de ng L^{-1} , e estão presentes em águas superficiais, sedimentos, esgoto bruto e tratado, solo e até mesmo em água potável (YAN et al., 2010).

Tabela 1 - Principais classes de poluentes emergentes e alguns exemplos

Classe	Exemplos
Produtos farmacêuticos	
Antibióticos (uso humano ou veterinário)	clorotetraciclina, eritromicina, sulfametoxazol, lincomicina, trimetoprim
Analgésico e anti-inflamatório	ácido acetilsalicílico, diclofenaco, paracetamol, cetoprofeno, acetoaminofeno, ibuprofeno
Drogas de uso psiquiátrico	diazepam, fluoxetina, carbamazepina, paroxetina
Reguladores lipídicos e seus metabólitos	benzafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
β - Bloqueadores	atenolol, propanolol, metoprolol, betaxolol
Meio de contrastes de raio - X	iopamidol, diatrizoato, iopromida, iomeprol
Contraceptivos	17 α -etinilestradiol, desogestrel, mestranol
Produtos de higiene pessoal	
Fragrâncias	almíscares nitrados, plicíclicos e macrocíclicos
Protetores solares	benzofenonas, parabenos
Repelentes de insetos	N, N-dietiltoluamida
Antissépticos	triclosano, clorofeno
Desreguladores endócrinos	
Retardantes de chama	difenil éteres polibromados (PBDE)
Aditivos industriais	Ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA), ácido nitriloacético (NTA), bisfenol A
Surfactantes (não iônico)	alquilfenóis lineares, carboxilados (SPC) e etoxilados (APEO)
Aditivos de gasolina	metil-t-butil éter (MTBE)
Inibidores de corrosão	nbenzotriazóis, benzotriazóis
Hormônios naturais	17 β -estradiol, progesterona, testosterona, estrona, estriol
Agrotóxicos	atrazina, clordano, dieldrin, hexaclorobenzeno
Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH)	benzo[a]pireno, fluoranteno, antraceno, naftaleno
Bifenilas policloradas (PCB)	3,3', 4,4' - tetraclorobifenil (PCB 77), 3,4,4', 5 - tetraclorobifenil (PCB 81)
Ftalatos	dietilftalato, dibutilftalato
Drogas de abuso	2,3,7,8-tetracloro-p-dioxina (2,3,7,8-TCDD)

Fonte: Silva e Collins (2011).

Esses contaminantes podem chegar ao ambiente através de fontes difusas ou pontuais. As difusas ocorrem por contaminação de áreas amplas e muitas vezes de difícil identificação, a agricultura em áreas irrigadas é a principal fonte desse tipo de contaminação, por meio de agrotóxicos aplicados nas plantações. Já a contaminação por fontes pontuais, ocorre por descargas facilmente identificadas, tais como descargas de efluentes municipais e de efluentes industriais, aterros sanitários e derramamentos acidentais (STUART et al., 2012; JURADO et al., 2012).

Em países onde o tratamento de esgoto é incipiente, como no Brasil, o lançamento de efluentes domésticos diretamente nos mananciais de abastecimento da população pode ampliar o contato da população e da biota aquática com esses contaminantes. Outra questão que merece atenção, é a de que as plantas de tratamentos de esgoto existentes no Brasil, não foram projetadas com a percepção e preocupação da eliminação desses contaminantes (RAIMUNDO, 2011).

As estações de tratamento de esgoto (ETE) normalmente empregam processos biológicos como principal tecnologia e, em poucos casos, utilizam técnicas complementares de tratamento (AQUINO; BRANDT, 2013). As ETE são projetadas para reduzir a carga de poluentes orgânicos e, eventualmente, nutrientes e microrganismos patogênicos, e não visam especificamente à remoção de contaminantes emergentes presentes no esgoto sanitário. Qualquer remoção desses compostos que possa ocorrer é fortuita e inerente ao processo de tratamento (USEPA, 2009).

2.2 Desreguladores endócrinos

Dentre os poluentes emergentes, existe um grupo específico capaz de alterar o sistema endócrino, inclusive do homem. Os sistemas endócrinos compreendem as glândulas endócrinas e os receptores de hormônios que regulam atividades fisiológicas do organismo, tais como os processos reprodutivos, incluindo o desenvolvimento embrionário, diferenciação e desenvolvimento sexual.

As glândulas endócrinas secretam hormônios que circulam dentro do corpo através da corrente sanguínea. No entanto, verificou-se que um certo grupo de compostos interferem no funcionamento correto das glândulas. Estes compostos têm sido chamados compostos de desreguladores endócrinos, disruptores endócrinos ou interferentes endócrinos.

Substâncias naturais e sintéticas podem alterar o funcionamento do sistema endócrino. As naturais incluem os hormônios: estrogênio, progesterona e testosterona, presentes no

corpo humano e nos animais; e os fitoestrogênios, substâncias contidas em algumas plantas e que apresentam uma atividade semelhante aos esteroides hormonais quando ingeridas por um determinado organismo (GHISELLI; JARDIM, 2007).

As substâncias sintéticas incluem os hormônios sintéticos e os xenoestrogênios. Os hormônios sintéticos são hormônios idênticos aos naturais, fabricados pelo homem e utilizados como contraceptivos orais e/ou aditivos na alimentação animal, como o 17 α -etinilestradiol. Os xenoestrogênios são substâncias produzidas para utilização nas indústrias, na agricultura e para os bens de consumo. Estão incluídos nesta categoria os agrotóxicos e aditivos plásticos, as bifenilas policloradas, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos de organoestanho, alquilfenóis e ainda, subprodutos de processos industriais, como as dioxinas e furanos (GHISELLI; JARDIM, 2007; STUART et al., 2012; NAIDU et al., 2016).

A multiplicidade de desreguladores endócrinos presentes no meio aquático tornou-se uma fonte importante de impactos negativos sobre os organismos vivos, desde feminização aumentada em espécies masculinas e a masculinização em espécies femininas, resistência bacteriana a antibióticos, defeitos congênitos, efeitos toxicológicos de longo prazo, câncer de próstata, tireoide e outros cânceres (TIJANI et al., 2016).

Os desreguladores endócrinos podem agir por dois processos distintos: o mimetizador ou o bloqueador. No primeiro, a substância química imita a ação de determinado hormônio, esse processo é chamado de efeito agonista. Já no segundo, quando a substância se liga ao receptor, estará impedindo a interação entre um hormônio natural e seu respectivo receptor, assim nenhuma resposta será produzida, esse efeito é chamado de antagonista (BIRKETT; LESTER, 2003).

Muitos desreguladores endócrinos competem com o 17 β -estradiol (hormônio sexual feminino produzido naturalmente pelo organismo) pelos receptores de estrogênio. Outros competem com a diidrotestosterona (hormônio sexual masculino produzido naturalmente pelo organismo) pelos receptores de androgênio.

Portanto, estas substâncias exercem efeitos de feminização ou masculinização sobre o sistema endócrino. Substâncias que produzem efeitos de feminização são conhecidas como estrogênicas, enquanto que as que produzem efeitos de masculinização são conhecidas como androgênicas (GHISELLI; JARDIM, 2007).

2.3 Rotas de contaminação

Conforme mencionado anteriormente, o aporte dos poluentes emergentes no ambiente pode ser atribuído ao descarte de esgoto bruto e de efluentes de estações de tratamento de esgoto, efluentes de indústrias químicas e farmacêuticas, mineração e atividades agrícolas (TIJANI et al., 2016). Entretanto, o descarte de esgoto *in natura* e de efluentes de estações de tratamento de esgotos vem sendo consideradas as principais vias de aporte dos contaminantes emergentes para sistemas aquáticos (RAIMUNDO, 2011). Na Figura 1 estão apresentadas as vias de transporte dos poluentes no ambiente tendo os estrogênios como exemplo.

Figura 1 - Origem e destino de estrogênios no ambiente

Fonte: Raimundo (2011).

A rota 1 representa o aporte de estrogênios no esgoto *in natura* a partir da excreção humana e ainda, do descarte nos sistemas de coleta de esgotos de fármacos e de compostos industriais presentes em produtos de consumo diário. A infraestrutura de saneamento é representada pelas rotas 2 e 3, a primeira corresponde a coleta e tratamento dos esgotos pelas estações de tratamento de esgoto e a segunda, ao afastamento do esgoto doméstico e lançamento nos corpos hídrico sem nenhum tratamento.

Nas ETE as características físicas e químicas dos compostos que determinam a partição deles entre as fases líquida e sólida. O efluente líquido, após o tratamento é

descartado nas águas superficiais (rota 4) e o material sólido, o lodo do esgoto, pode ser utilizado para fertilização de solos (rota 5). Estrogênios presentes no lodo de esgoto aplicado ao solo podem surgir em águas naturais por meio do escoamento superficial (rota 6) ou da lixiviação (rota 7). A lixiviação de solos agrícolas também é a principal fonte de contaminação de águas superficiais por agrotóxicos. Por fim, os poluentes podem chegar a população humana, através da água para consumo humano, distribuída após passar pela estação de tratamento de água (rota 10) ou diretamente através de poços para captação da água subterrânea (rota 9).

2.4 Analitos estudados

Os oito analitos estudados neste trabalho são: estrona, 17β -estradiol, estriol, progesterona, testosterona, 17α -etinilestradiol, bisfenol A e cafeína. A Tabela 2 apresenta os contaminantes e algumas de suas propriedades físicas e químicas.

Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas dos compostos estudados

Compostos	Fórmula	M (g mol ⁻¹)	pK _a	Log K _{ow}	Φ_{sat} à 25°C (mg L ⁻¹)	Uso
Hormônios naturais						
Estrona (E1)	C ₁₈ H ₂₂ O ₂₂	270,4	10,3	3,13	13	Hormônio esteroide feminino
17β -estradiol (E2)	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272,4	10,4 – 10,7	3,1-4,01	13	Hormônio esteroide feminino
Estriol (E3)	C ₁₈ H ₂₄ O ₃	288,4	10,4	2,45-2,6	13-32	Hormônio esteroide feminino
Progesterona (PROG)	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	314,5	-	3,87	5,6-8,8	Hormônio esteroide feminino
Testosterona (TTN)	C ₁₉ H ₂₈ O ₂	288,4	17,4	3,32	-	Hormônio esteroide masculino
Hormônios sintéticos						
17α -etinilestradiol (EE2)	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296,4	10,5	2,9-3,67	4,8	Estrogênio sintético

continua

						conclusão
Compostos	Fórmula	M (g mol ⁻¹)	pK _a	Log K _{ow}	Φ _{sat} à 25°C (mg L ⁻¹)	Uso
Xenoestrogênios						
Bisfenol A (BPA)	C ₅ H ₁₆ O ₂	228,3	9,6-11,3	3,32	120-300	Plastificante
Metilxantina						
Cafeína (CAF)	C ₈ H ₁₀ O ₂	194,2	10,1	0,01	21.700	Estimulante/ fármaco

Fonte: Adaptado de Raimundo (2011).

Nota : M: massa molar

pK_a: constante de dissociação de ácido

Log K_{ow}: coeficiente de partição octanol-água

Φ_{sat} : coeficiente de solubilidade.

Os estrogênios naturais 17 β -estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e o sintético 17 α -etinilestradiol (EE2), desenvolvido para uso médico em terapias de reposição hormonal e métodos contraceptivos, causam forte impacto ambiental, tanto pela potência como pela quantidade continua introduzida nos corpos d'água. Estes hormônios possuem a melhor conformação reconhecida pelos receptores e, portanto, resultam em respostas máximas, sendo considerados como responsáveis pela maioria dos efeitos desreguladores nos organismos. Podem causar alterações em organismos aquáticos mesmo em concentrações extremamente baixas, na ordem de ng L⁻¹ (GORGA; PETROVIC; BARCELÓ, 2013).

Vários organismos excretam diferentes quantidades de hormônios, dependendo da idade, do estado de saúde, da dieta ou gravidez. A quantidade de estrogênio excretada por uma mulher grávida pode ser até mil vezes maior que a de uma mulher em atividade normal (da ordem de 2 a 20 μg estrona.d⁻¹, 3 a 65 μg estriol d⁻¹, e 0,3 a 5 μg estradiol.d⁻¹), dependendo do estágio da gravidez (COMBALBERT; HERNANDEZ-RAQUET, 2010).

Os resultados do estudo na Holanda realizado por Wise, O Brien e Woodruff (2011) mostraram que mulheres grávidas excretam quantidades maiores de estrogênios (44%), seguido pelas mulheres não grávidas (36%) e os homens (12%). Crianças, jovens e idosos contribuem muito pouco com a excreção de hormônios.

Outros dois hormônios inseridos neste trabalho são a progesterona (PROG) e a testosterona (TTN). Estes hormônios são menos abordados pela comunidade científica, mas importantes do ponto de vista ambiental.

A progesterona é um esteroide feminino produzido pelo corpo lúteo a partir da puberdade e pela placenta durante a gravidez; é fundamental nos processos de menstruação,

fecundação, transporte e implantação do óvulo fertilizado, manutenção da gravidez e lactação. A concentração em que é produzida pelo organismo varia com a idade e o período menstrual da mulher (CARVALHO et al., 2016).

A testosterona é o hormônio esteroide masculino produzido pelos testículos e em pequena quantidade pelas glândulas supra-renais, tanto nos homens quanto nas mulheres que também a produzem em baixas concentrações nos ovários. No entanto, o organismo de um adulto do sexo masculino produz cerca de vinte a trinta vezes mais a quantidade de testosterona que o organismo de um adulto do sexo feminino. É responsável pelo desenvolvimento e manutenção das características masculinas e funções sexuais normais do homem (SAINI et al., 2016).

A *National Surface Water Reconnaissance* detectou, nos Estados Unidos, testosterona em duas de 70 amostras com concentração média de $0,116 \text{ mg L}^{-1}$ e máxima de $0,214 \text{ mg L}^{-1}$. Em outro estudo na Califórnia - EUA foram detectados testosterona: em duas de 11 amostras de água de rios com concentração máxima de $0,0006 \text{ mg L}^{-1}$, quatro de 15 amostras de canais de irrigação com concentração máxima de $0,0019 \text{ mg L}^{-1}$ e duas de seis amostras de canal de drenagem com concentração máxima $<0,0003 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (USEPA, 2009).

O xenoestrogênio amplamente encontrados em matrizes ambientais é o bisfenol A (BPA). O BPA pode ser de 10.000 a 100.000 vezes menos potente do que o 17β -estradiol, sendo que a exposição humana a este composto ocorre principalmente pela ingestão direta de alimentos e bebidas contaminados. A dose estimada de exposição por ingestão direta está na faixa de <1 a $5 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ (VANDENBERG et al., 2009).

A produção de BPA supera cinco milhões de toneladas por ano. É usado essencialmente como um monômero para a produção de plásticos, incluindo embalagens de alimentos, garrafas de água e mamadeiras (DHAINI; NASSIF, 2014).

Também é usado na produção de resinas epóxi e de poliéster de estireno insaturado, retardadores de chama, fungicidas, antioxidantes e produtos químicos derivados da borracha. Além disso, é empregado em resina para obturações dentárias, revestimentos de latas, tintas em pó e como aditivo em papel térmico. É liberado para o ambiente aquático através das descargas industriais, chorume e cursos d'água contendo detritos plásticos (ROCHESTER, 2013).

A atividade estrogênica do BPA está relacionada com a interrupção da ação do hormônio da tireoide, alteração do desenvolvimento das glândulas mamárias, células germinativas e pode causar anomalias cromossômicas. A USEPA estabeleceu a dose

aceitável de ingestão diária para o BPA de $50 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corporal.dia⁻¹ (BROWNE et al., 2013).

Em países industrializados, a presença de BPA foi confirmada em mais de 95% das amostras de urina analisadas. Este composto tem a característica de conseguir contaminar o ambiente em grande escala, pois possui a facilidade de se separar das estruturas em que se encontra quando há alterações de temperatura ou após a lavagem com substâncias ácidas ou alcalinas (CORREIA; FONTOURA, 2015).

Classificada como contaminante emergente e popularmente associada ao café cotidiano e à sensação de alerta, a cafeína é um composto da classe das metilxantinas, substâncias que apresentam a propriedade de estimular o sistema nervoso central, e é provavelmente a substância psicoativa mais consumida no mundo (DIOGO et al., 2013).

No Brasil, uma estimativa baseada em dados da Pesquisa de Orçamentos Familiares de 2008-2009 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) revelou um consumo diário de cafeína de pouco mais de 115 mg por pessoa (SARTORI; SILVA, 2013).

A cafeína também pode ser encontrada em medicamentos para resfriados, alergias e em analgésicos, em concentrações na faixa de 15 a 64 mg por unidade, moderadores de apetite apresentam de 50 a 200 mg por unidade e estimulantes contêm de 100 a 200 mg por unidade (INCTAA, 2014).

O consumo moderado de cafeína por seres humanos não apresenta riscos à saúde. Entretanto, sua presença na biota e em corpos d'água pode trazer informações valiosas sobre a saúde ambiental. Estudos realizados demonstraram que o consumo de cafeína em quantidades específicas pode contribuir para a saúde tanto de seres humanos quanto de animais, como melhora no humor, no estado de alerta, desempenho físico, velocidade de processamento de informações, entre outros (HECKMAN; WEIL; DE MEJIA, 2010).

Em águas superficiais continentais, os níveis de cafeína variam em função de aspectos como sazonalidade, proximidade das fontes de aporte, condições hidrológicas e padrão de consumo. Concentrações mais elevadas de cafeína têm sido encontradas em águas superficiais brasileiras em comparação com estudos realizados em outros países. Um trabalho realizado em 2010, na cidade de Campinas, SP, evidenciou o papel do esgoto bruto como principal fonte de cafeína para águas superficiais utilizadas como mananciais para produção de água para consumo humano (SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010).

Peeler, Opsahl e Chanton (2006) correlacionaram a ocorrência de cafeína em uma lagoa costeira urbana à abundância de coliformes fecais. Quando consumida, a cafeína é

metabolizada, mas uma pequena quantidade (0,5-10%) de cafeína ingerida permanece intacta quando é excretada.

Muitos estudos vêm construindo evidências para o uso dessa substância como indicadora de atividades antrópicas ou como marcadora de contaminação fecal, ou seja, proveniente do esgoto sanitário (RAIMUNDO, 2011; SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010).

2.5 Legislação aplicada e análise de risco dos poluentes emergentes

A determinação dos critérios de qualidade de água não é trivial. Estes são estabelecidos para cada substância de acordo com a probabilidade de ocorrência em determinada região ou país e a possibilidade de provocar efeitos aos seres vivos expostos a elas. Diferentes critérios são empregados por diversas agências reguladoras, as concentrações limites são determinadas a partir de dados de toxicidade, exposição e riscos que são estabelecidos para cada classe de contaminante em particular (RAIMUNDO, 2011).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA (em inglês, *United States Environmental Protection Agency*) disponibilizou em 2015 uma lista de novos contaminantes candidatos a futura regulamentação a CCL-4: *Contaminant Candidate List and Regulatory Determination-4*, que é uma atualização da CCL-3.

A CCL-4 é formada por 100 compostos químicos e 12 contaminantes microbiológicos não regulamentados nos termos da lei americana para águas tratadas (*Safe Drinking Water Act - SDWA*), para os quais são conhecidas a ocorrência ou a possibilidade de ocorrência em sistemas de água tratada e possíveis efeitos à saúde pública e, que poderão ser considerados em futuras regulamentações.

Na CCL-4 estão incluídos dentre outros hormônios, a estrona, 17 β -estradiol, estriol, 17 α -etinilestradiol, além de produtos farmacêuticos e industriais, agrotóxicos e produtos de degradação (USEPA, 2015).

A União Europeia possui uma lista com 48 substâncias consideradas prioritárias pela Comissão sobre normas de qualidade ambiental. Esta lista está contida em uma proposta de complementação da *Directive on Priority Substances - Directive 2008/105/EC*, a proposta é denominada COM (2011) 875. Nesta, os hormônios 17 α -etinilestradiol e 17 β -estradiol foram identificadas como substâncias perigosas (CE, 2012).

A Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde estabelece os parâmetros nacionais de potabilidade e a Resolução CONAMA nº 357/2005

que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento no Brasil.

Quando estava sendo discutida a revisão da Portaria de potabilidade do Ministério da Saúde, foi levantada a preocupação com a presença de fármacos, drogas ilícitas e compostos desreguladores endócrinos na água distribuída à população. Esta preocupação desencadeou uma série de debates e discussões incluindo diversos pesquisadores, concessionárias de água, associações e órgãos do governo, como a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB, por exemplo, o que resultou em uma Proposta apresentada pela Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) para a inclusão de novos contaminantes não legislados na Portaria (RAIMUNDO, 2011).

Esta proposta sugeriu a intensificação de ações no sentido de prevenção da contaminação por esses compostos, e ainda, que análises de cafeína e bisfenol A sejam incluídas como exigência no Plano de Segurança da Água, especialmente em regiões mais populosas. No entanto, apesar das discussões os hormônios, o bisfenol A e a cafeína, objetos de estudo nesta tese, não foram incluídos na Portaria brasileira por carecer de maior quantitativo de informações sobre esses compostos no território nacional (ABES, 2010).

Estudos que comprovem a presença destes contaminantes nas águas dos rios e nas águas tratadas podem embasar ainda mais os legisladores a inserir estes poluentes nas portarias e leis brasileiras.

Neste contexto, o Conselho Nacional de Recursos Hídricos publicou a Moção nº 61, de 10 de julho de 2012. No documento é recomendada a promoção de ações de ciência e tecnologia para melhoria de técnicas de monitoramento e de tratamento de água de abastecimento e de efluentes, visando à remoção de micropoluentes emergentes e eliminação de microrganismos patogênicos emergentes.

Dado ao grande número de substâncias químicas lançadas no meio ambiente e as limitações existentes de tempo e orçamento, há a necessidade priorização dos produtos químicos para avaliação e monitoramento de riscos (VON DER OHE et al., 2011).

Com a finalidade de reduzir os custos de monitoramento, alguns pesquisadores afirmam que deve ser realizada seleção de compostos a serem utilizados como indicadores para todas as classes de poluentes emergentes. No entanto, a lista de compostos a serem periodicamente monitorado tem de ser meticulosamente planejada (STARLING; LEÃO; AMORIM, 2018).

A priorização de substâncias é um processo complexo realizado por órgãos de saúde e ambientais para determinar os compostos mais relevantes a serem monitorados. Geralmente,

é baseado em um processo de avaliação que classifica as substâncias de acordo com seu quociente de risco.

Considerando a importância do tema, a União Europeia criou um projeto denominado SOLUTIONS que visa desenvolver ferramentas para a identificação, priorização e avaliação de contaminantes emergentes que podem representar risco para os ecossistemas e para a saúde humana. O projeto não apenas prioriza poluentes para a redução e monitoramento de suas emissões, mas também para a coleta de dados científicos e técnicos adicionais para uma melhor avaliação de seus riscos (BRACK et al., 2015).

Von der Ohe et al. (2011) utilizando como base de dados as Máximas Concentrações Ambientais (MCA – do inglês, *Maximum Environmental Concentrations* - MEC) de 500 compostos já detectados em pesquisas realizadas na área em estudo, assim como a Concentração Previsível Sem Efeito (do inglês, *Predicted No Effect Concentrations* – PNEC). Os componentes são priorizados a partir da relação MEC/PNEC, os que possuem resultado superior a 1 merecem especial atenção.

Os resultados foram apresentados dividindo os compostos em seis categorias conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Visão geral dos requisitos e ações necessárias para as seis categorias propostas pelo projeto SOLUTIONS

Categoria	Requerimento	Ação necessária
1	Os dados de toxicidade são suficientes e o nível de exposição observado indica um risco potencial	Incluir no programa de monitoramento
2	Avaliação abrangente de riscos e poucas observações no ambiente	Ampliar a triagem para informar sobre o risco
3	A avaliação de perigo baseia-se na toxicidade prevista e em mais de 20 locais com medições analíticas acima do Limite de Quantificação	Realizar uma avaliação rigorosa do efeito onde for necessário
4	Menor PNEC com base em dados experimentais ou previsões e principalmente medida abaixo do Limite de Quantificação	Melhorar o método analítico para compostos de risco potencial
5	O perigo baseia-se na toxicidade prevista e em poucas observações no ambiente	Realizar uma avaliação rigorosa de riscos e um teste de triagem
6	Dados de toxicidade são suficientes e a exposição observada não representa nenhum dano para o ecossistema e para a saúde humana	Reduzir os esforços de monitoramento para esses compostos.

Fonte: Adaptado de Von der Ohe et al. (2011).

No caso dos compostos estudados neste trabalho, a cafeína e o bisfenol A foram enquadrados na Categoria 3, ou seja, a toxicidade prevista é alta e é detectado com

frequência. Portanto, requer estudos mais detalhados da toxicidade e seus efeitos para avaliar se devem ser incluídos em compostos de alta prioridade.

Os hormônios 17α -etinilestradiol, 17β -estradiol, estriol e estrona foram enquadrados na categoria 5, para esses compostos, um estudo de triagem e uma avaliação rigorosa do efeito seriam necessários antes das conclusões finais.

Para a análise de risco deste estudo foram realizadas consultas em pesquisas recentes que definiram PNEC dos compostos considerados, os valores estão apresentados na Tabela 4. Há variações nos valores detectados, no entanto, foram considerados os menores obtidos.

Tabela 4 - Concentração Previsível Sem Efeito (PNEC) dos compostos estudados encontrados na literatura

Classe	Composto	Proteção da vida aquática	Água tratada
		PNEC (ng L ⁻¹)	
Farmacêutico	Cafeína	5.200 ⁽¹⁾	-
	17α -etinilestradiol	0,03 ⁽²⁾ 0,1 ^{(4) (5)}	-
	17β -estradiol	0,4 ⁽⁴⁾ 1,0 ⁽³⁾ 2,0 ⁽⁵⁾	3,8 ⁽⁶⁾
Hormônios	Estrona	3,6 ⁽⁴⁾ 3 - 5 ⁽³⁾ 6,0 ⁽⁵⁾	-
	Estriol	60 ⁽⁵⁾	-
	Progesterona	-	333 ⁽⁶⁾
	Testosterona	20 ⁽⁷⁾	11 ⁽⁶⁾
Compostos Industriais	Bisfenol A	0,8 ⁽⁷⁾	-

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : (1) Komori et al. (2013)

(2) Vestel et al. (2016)

(3) Young et al. (2004)

(4) Ecotox Centre (2015)

(5) Caldwell et al. (2012)

(6) Brand et al. (2013)

(7) Moltmann et al. (2007)

2.6 Bacias hidrográficas contempladas no estudo

O estudo contemplou a coleta de amostras de água em duas bacias hidrográficas, a do Rio Paraíba do Sul e a do Rio Guandu. Estas bacias são hidraulicamente conectadas através de duas transposições, a do Rio Pirai para a represa de Lajes e a do Rio Paraíba do Sul para o Rio Guandu. Na Figura 2 estão destacadas as bacias do Rio Paraíba do Sul, do Rio Guandu e o Rio Pirai, afluente natural do Rio Paraíba do Sul.

Figura 2 - Mapa destacando as bacias hidrográficas do Rio Paraíba do Sul, do Rio Guandu e o Rio Pirai

Fonte: Arquivo pessoal.

2.6.1 A bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul

A bacia do Rio Paraíba do Sul possui área de drenagem de 56.584 km², estendendo-se pelos estados de São Paulo (22,73%, 13.934 km²), Rio de Janeiro (43,51%, 26.674 km²) e Minas Gerais (33,76%, 20.699 km²), abrangendo um total de 184 municípios. A área da bacia corresponde a cerca de 0,7% da área do país e, aproximadamente, a 6% da região

Sudeste do Brasil. No Rio de Janeiro, a bacia abrange 63% da área total do estado; em São Paulo, 5% e em Minas Gerais, 4% (COHIDRO ENGENHARIA, 2014).

A população total, ou seja, urbana e rural na bacia, é de 6.293.895 habitantes, sendo que 32% estão no estado de São Paulo, 23% em Minas Gerais e 45% no estado do Rio de Janeiro (COHIDRO ENGENHARIA, 2014).

O Rio Paraíba do Sul é formado pela união dos rios Paraibuna e Paraitinga, e o seu comprimento, calculado a partir da nascente do Paraitinga, é de mais de 1.100 km.

Os principais formadores da margem esquerda são (COPPETEC, 2007):

a) Paraibuna: desenvolve seu curso, numa extensão de 180 km, em território mineiro; entre seus afluentes merecem destaque os rios do Peixe e Preto. O Paraibuna banha a cidade de Juiz de Fora;

b) Pomba: rio com 300 km de curso; sua foz está próxima a Itaocara no estado do Rio de Janeiro, limite entre os trechos médio e baixo Paraíba;

c) Muriaé: rio com 250 km de extensão; o curso inferior, em território fluminense, apresenta características de rio de planície.

Os principais afluentes da margem direita são:

a) Piraí: é um rio cujas características hidráulicas e sedimentológicas encontram-se bastante modificadas, uma vez que possui dois barramentos, Tocos e Santana, em seu curso e um barramento no Vigário, afluente pela margem direita. Este rio que naturalmente escoava suas águas para o Rio Paraíba do Sul, atualmente tem suas águas vertidas para o Rio Guandu através de um complexo sistema de transposição abaixo detalhado como sistema Paraíba do Sul/Guandu;

b) Piabanha: com 80 km de extensão, banha os municípios de Petrópolis, Areal e Três Rios. Seu principal afluente é o Rio Paquequer, de 75 km de curso, que banha Teresópolis e São José do Vale do Rio Preto;

c) Dois Rios: formado pela confluência dos rios Negro e Grande.

No período entre as décadas de 1930 a 1960 foram construídas as principais barragens ao longo do rio, quais sejam: Paraibuna/Paraitinga, Santa Branca, Funil, Santa Cecília e Ilha dos Pombos.

Para este estudo é importante destacar o sistema Paraíba do Sul/Guandu, que é composto por dois subsistemas:

a) Paraíba: compreende a transposição das águas do Rio Paraíba do Sul em Santa Cecília. Esse subsistema é composto pela estação elevatória de Santa Cecília, barragem de

Santana, estação elevatória de Vigário, usinas hidrelétricas Nilo Peçanha e Fontes Nova, reservatório de Ponte Coberta e usina hidrelétrica Pereira Passos;

b) Lajes: consiste das barragens de Tocos e Lajes, calha da CEDAE e das Usinas Fontes Nova e Fontes Velha.

Ambos os subsistemas foram projetados para suprir de energia elétrica e água a cidade do Rio de Janeiro, retirando água da bacia do Rio Paraíba do Sul e enviando para o Rio Guandu. Essas barragens modificaram o comportamento hidráulico sedimentológico do rio. A transposição através do bombeamento em Santa Cecília reduziu as vazões líquidas em todo o trecho a jusante, a partir do município de Barra do Piraí. Na Figura 3 é apresentada um diagrama esquemático do sistema de transposição das águas.

Figura 3 - Diagrama esquemático dos elementos do sistema de transposição de águas da bacia do Rio Paraíba do Sul para o Rio Guandu

Fonte: Light Energia (2018).

Nota : 1.Reservatório de Santa Branca

2.Usina hidrelétrica de Santa Branca

3.Reservatório de Tócos

4.Reservatório de Lajes

5.Reservatório de Vigário

6.Usina Elevatória de Vigário

7.Reservatório de Santana

8.Reservatório de Santa Cecília

9.Usina Elevatória de Santa Cecília

10.Usina Hidrelétrica Nilo Peçanha

11.Usina Hidrelétrica Fontes Nova

12.Reservatório Ponte Coberta

13.Usina Hidrelétrica de Fontes Velha

14.Usina Hidrelétrica Pereira Passos

15.Pequena Central Hidrelétrica de Paracambi

16.Reservatório Ilha dos Pombos

17.Usina Hidrelétrica de Ilha dos Pombos

De forma resumida, as águas captadas no Rio Paraíba do Sul em Barra do Pirai na captação e elevatória de Santa Cecília, são transpostas e armazenadas no Reservatório de Santana, considerando-se a massa d'água entre os municípios de Barra do Pirai e Pirai, e o barramento de Santana, onde se misturam com as águas do Rio Pirai e seguem para o Reservatório de Vigário via elevatória de mesmo nome, recebendo, ainda, a contribuição de pequenos afluentes do Rio Pirai (COPPETEC, 2007).

As águas do Reservatório de Vigário, juntamente com parte daquelas originárias do Sistema Tócos/Lajes, seguem para os reservatórios de Ponte Coberta (UHE Pereira Passos) e da PCH Paracambi, ambos no Ribeirão das Lajes, e daí atingem o Rio Guandu, quando da junção do Ribeirão das Lajes com Rio Santana.

Por meio deste sistema, o Rio Guandu atinge uma vazão média de cerca de 181 m³/s, considerando-se contribuições de sua vazão média original de cerca de 25 m³/s, a transposição do Rio Paraíba do Sul e de Tócos (AGEVAP, 2017). A importância atual desse sistema está no fato de o abastecimento de água da Região Metropolitana do Rio de Janeiro ser totalmente dependente da manutenção dessas transposições.

2.6.2 A bacia hidrográfica do Rio Guandu

O Rio Guandu, resultante da junção do Ribeirão das Lajes com o Rio Santana, é o principal curso d'água da Baía de Sepetiba, drenando uma área de cerca de 1.385 km², e é responsável pelo abastecimento de água de 80% da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, uma vez que nele é efetuada a captação para a Estação de Tratamento de Água Guandu (ETA-Guandu), operada pela CEDAE (COPPETEC, 2014).

A Região Hidrográfica do Rio Guandu compreende 15 municípios, a saber: Engenheiro Paulo de Frontin, Itaguaí, Japeri, Paracambi, Queimados e Seropédica em suas totalidades e parcialmente os municípios de Barra do Pirai, Mangaratiba, Mendes, Miguel Pereira, Nova Iguaçu, Pirai, Rio Claro, Rio de Janeiro e Vassouras (AGEVAP, 2017).

O hidrograma unifilar da rede hidrográfica do Rio Guandu é apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Hidrograma unifilar da rede hidrográfica do Rio Guandu

Fonte: Adaptado de ANA (2006).

Os principais afluentes são os rios Macacos, São Pedro, Poços, Queimados e Ipiranga. O seu curso final retificado leva o nome de canal de São Francisco. Todo o seu percurso até a foz, Ribeirão das Lajes-Guandu - canal de São Francisco, totaliza 48 km (ANA, 2006).

Em seu percurso de 24 km desde a Usina Hidrelétrica de Pereira Passos até as barragens da CEDAE, margeia as áreas urbanas de Japeri e Engenheiro Pedreira, situadas em sua margem esquerda, e mais abaixo, áreas do município de Seropédica.

Pouco abaixo do distrito de Japeri, recebe pela margem esquerda o rio São Pedro, afluente em bom estado de conservação, mas cuja foz vem sendo degradada pela exploração de areia. Na altura de Engenheiro Pedreira há um depósito de lixo em sua margem esquerda (ANA, 2006).

A jusante da via Dutra, o curso do Rio Guandu segue rumo sul margeando áreas de pastagem até a localidade urbana de Campo Lindo em Seropédica, situada em correspondência com as barragens da CEDAE.

A montante da ponte da antiga estrada Rio - São Paulo situa-se a ilha da CEDAE, onde o Guandu se divide em dois braços, a ponte da CEDAE. Em ambos os braços do rio há barragens pertencentes a CEDAE, e são parte da estrutura de captação do sistema Guandu. Unida ao braço leste encontra-se a lagoa do Guandu, corpo d'água formado por uma das barragens da CEDAE. Nesta lagoa desembocam os rios dos Poços, Queimados e Ipiranga, poluídos por esgotos domésticos, efluentes industriais, e lixo. A lagoa encontra-se por vezes tomada de macrófitas, e exala mau cheiro (AGEVAP, 2015).

A captação da CEDAE é feita na comporta leste através de um túnel onde são aduzidos cerca de 45 m³/s. A ETA Guandu é responsável pelo abastecimento de 85% do município do Rio de Janeiro e cerca de 70 % dos municípios da Baixada Fluminense, abastecendo 9 milhões de habitantes (COPPETEC, 2014).

A jusante da ilha da CEDAE, o Guandu atravessa um pequeno trecho com leito pedregoso, formando uma corredeira. Depois toma rumo sudoeste, e percorre cerca de 9 km até adentrar no canal de São Francisco.

O canal de São Francisco segue por 15 km até desaguar na baía de Sepetiba. A zona da foz é ocupada por manguezais e nela encontra-se um delta em formação. Todo o Rio Guandu e o canal de São Francisco sofreram os efeitos da atividade de extração de areia, que era livremente praticada no estirão fluvial promovendo a desfiguração da calha, desmontando a barranca e abrindo buracos e enseadas laterais (ANA, 2006).

2.6.3 Situação do esgotamento sanitário na área de estudo

A coleta e o tratamento de esgotos domésticos são essenciais e diretamente relacionados a qualidade de vida da população. No entanto, no Brasil há um déficit neste quesito, no ano de 2016, de todo o esgoto gerado no país apenas 44,9% recebe tratamento antes de ser lançado nos corpos receptores (BRASIL, 2018), o restante é lançado sem nenhum tratamento. Na Figura 5 são apresentados os índices de tratamento de esgoto por região brasileira.

Figura 5 - Índice de tratamento dos esgotos no Brasil em 2016, por região e meta definida pelo Plano Nacional de Saneamento Básico

Fonte: Adaptado de Brasil (2018).

Observa-se uma discrepância, a região Norte tem o pior índice com 18,3 % e a região Centro-Oeste com o maior valor, 52,6% (BRASIL, 2018). Ressalta-se ainda, que muitas ações devem ser desenvolvidas para atingir a meta do Plano Nacional de Saneamento Básico. Este estabeleceu que até 2033 o indicador tem que atingir 92% (BRASIL, 2013).

As bacias hidrográficas do Rio Guandu e do Rio Paraíba do Sul, mesmo estando inseridas na região Sudeste do país, possuem índices inferiores à média.

O esgotamento sanitário na Região Hidrográfica Guandu é precário, o índice médio de coleta de esgotos é de 56,7% e o de tratamento é de 38,9%. No entanto, desconsiderando o município do Rio de Janeiro, esses índices caem para 34% e 1%, respectivamente (PROFILL ENGENHARIA, 2017). Como a captação da ETA Guandu fica a montante do município do Rio de Janeiro, para efeito desse estudo será considerado o índice de 1%.

Na bacia do Rio Paraíba do Sul 82% da população é servida com redes coletoras de esgotos, número bastante significativo comparado com a realidade nacional. No entanto, apenas 39%, tem seus esgotos tratados, o restante é lançado nos cursos d'água sem tratamento (COHIDRO ENGENHARIA, 2014).

A sub-bacia do Rio Pirai que compreende os municípios de Rio Claro e Pirai, ambos do estado do Rio de Janeiro, não possui tratamento de esgoto doméstico, ou seja, o índice para essa sub-bacia é de 0%.

O lançamento de esgotos domésticos sem tratamento é uma das principais vias de inserção de poluentes emergentes no ambiente. Um fator agravante nas bacias estudadas é que os rios que recebem os esgotos sem tratamento, também são os principais mananciais de abastecimento da população (COHIDRO ENGENHARIA, 2014; PROFILL ENGENHARIA, 2017).

3 OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho é verificar a ocorrência de poluentes emergentes nos rios Piraí, Paraíba do Sul e Guandu e na água de abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

Para tal, alguns objetivos específicos são:

- a) Determinar os parâmetros físico e químicos, pH, sólidos dissolvidos totais e turbidez, das amostras de água superficial e tratada, além de comparar os resultados com os valores máximos permitidos na legislação brasileira;
- b) Verificar a ocorrência e, quando possível, quantificar a concentração de estrona, 17 β -estradiol, estriol, progesterona, testosterona e 17 α -etinilestradiol; de bisfenol A e de cafeína em amostras de água coletadas nos rios Piraí, Paraíba do Sul, Guandu e na água de abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro;
- c) Relacionar as concentrações dos poluentes emergentes quantificados e as vazões dos rios através de perfil anual de contaminação;
- d) Determinar a carga fluvial e a carga per capita dos poluentes emergentes quantificados;
- e) Identificar, se possível, a origem predominante da contaminação por poluentes emergentes, pontual ou difusa, utilizando a cafeína como indicador;
- f) Verificar se há variação da concentração da cafeína entre os mananciais e a água tratada e distribuída a população da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, através de análise estatística;
- g) Realizar avaliação de risco das concentrações dos poluentes detectados nas amostras de água coletadas nos rios e na água de abastecimento com os dados de literatura de Concentração Previsível Sem Efeitos (*Predicted No Effect Concentration* – PNEC).

4 METODOLOGIA

4.1 Amostragem

Os poluentes de interesse deste trabalho são encontrados em concentrações traço nas matrizes ambientais, tais como água superficial e de abastecimento humano. Portanto, a limpeza e preparo de recipientes é de extrema importância para impedir a introdução de contaminantes nas amostras que interfiram nos resultados.

Assim, para a limpeza e preparo de recipientes foram utilizados os procedimentos definidos no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011). Os materiais e vidrarias foram lavados em água corrente, posteriormente foram colocados de molho em solução do detergente alcalino Extran[®] 0,1% por 24 horas. Em seguida, foram enxaguados com água destilada e, finalmente, colocadas em estufa a 100°C durante duas horas. Ao final os materiais e vidrarias foram cobertos por papel alumínio para evitar contaminação.

Para amostragem de água foram realizadas coletas em cinco pontos. Sendo que, em quatro foram coletadas água superficial e em um ponto água tratada para abastecimento humano.

Os pontos de coleta da água superficial foram escolhidos após levantamento de estações fluviométricas nas bacias do Rio Guandu, Rio Pirai e Rio Paraíba do Sul. Portanto, foram selecionados locais representativos para a identificação da qualidade da água utilizada para abastecimento público da Região Metropolitana do Rio de Janeiro e próximos a estações que fornecem informações, direta ou indiretamente, de vazão.

Na Tabela 5 são apresentados dos pontos P1 a P5: as coordenadas geográficas dos pontos de coleta, rio coletado, município, nome da estação fluviométrica próxima, as coordenadas geográficas e código da estação e a informação de quem a opera. Estes dados especializados estão demonstrados no mapa da Figura 6.

Tabela 5 - Informações sobre os pontos de coleta e as estações fluviométricas selecionadas

Dados		Pontos de Coleta				
		P1	P2	P3	P4	P5
Coordenadas geográficas do ponto de coleta	Latitude	22°39'45"S	22°28'42,2"S	22°43'39,8"S	22°48'41,9"S	22°50'55"S
	Longitude	43°57'24,12"W	43°51'13,5"W	43°38'26,2"W	43°37'42,6"W	43°36' 14"W
Rio		Piraí	Paraíba do Sul	Guandu	Guandu	Água Tratada
Município		Rio Claro	Barra do Piraí	Queimados	Seropédica	Nova Iguaçu
Nome da estação		Fazenda Nova Esperança	Vargem Alegre	Guandu Dutra	Guandu Seropédica	
Código da estação		58350001	58315100	59316500	59316200	
Coordenadas geográficas da estação	Latitude	22°39' 45"S	22°29'52"S	22°43'54,50"S	22°48'51,41"S	
	Longitude	43°57'24,12"W	43°55'48"W	43°38'27,50"W	43°37'35,31"W	

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 6 - Mapa localizando os pontos de coleta e as estações fluviométricas

Fonte: Arquivo pessoal.

O ponto de coleta 1 (P1) está localizado no Rio Pirai no município de Rio Claro, a montante da estação elevatória de Vigário, que transpõe as águas do Rio Pirai e Paraíba do Sul para o reservatório de Vigário, tendo como destino o Rio Guandu. Este ponto recebe a contribuição de esgoto do município de Rio Claro, que não possui tratamento coletivo de esgotamento sanitário. O índice de tratamento de esgoto neste município é de zero por cento (BRASIL, 2018). Neste ponto há uma estação fluviométrica denominada Fazenda Nova Esperança, código número 58350001, operada pela Light S.A..

O ponto de coleta 2 (P2) está localizado no Rio Paraíba do Sul, 1,5 km a montante da transposição de águas, no município de Barra do Pirai. Este ponto recebe a contribuição de esgoto e demais poluições pontuais e difusas dos municípios da porção paulista e da região do Médio Paraíba do Sul. O percentual de esgoto tratado nestas regiões são 62% e 20%, respectivamente (COHIDRO ENGENHARIA, 2014). Próximo a este ponto de coleta há a estação fluviométrica Vargem Alegre, código 58315100, operada pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) e sob a responsabilidade da Agência Nacional de Águas (ANA).

O ponto 3 (P3) está localizado no Rio Guandu, no município de Queimados. Neste ponto há a interseção do Rio Guandu com a Rodovia Presidente Dutra – BR116, a coleta é realizada sobre a ponte da rodovia. As principais contribuições de afluentes até este ponto é a do rio Macacos e do Rio Santana, ambos pela margem esquerda.

O Rio Macacos depois de percorrer 4 km desde a nascente ingressa na área urbana de Paulo de Frontin e em seguida, entra e percorre a área urbana de Paracambi, e retoma o seu leito normal até a confluência com o Ribeirão das Lajes. No Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento não há informações referente à vertente de esgotamento sanitário para o município de Paulo de Frontin, mas sabe-se que a maior parte do esgoto do município é lançado in natura nos rios. Em Paracambi, o índice de tratamento de esgoto é de zero por cento (BRASIL, 2018).

O Rio Santana é o maior contribuinte do Rio Guandu, a nascente é em Miguel Pereira, mas a maior contribuição de efluentes ocorre no trecho que corta o município de Japeri, cujo índice de coleta de esgoto é zero por cento (Brasil, 2018).

Próximo ao ponto 3 há a estação fluviométrica denominada Guandu Dutra, código 59316500, operada pelo INEA.

Assim como o ponto 3, o ponto 4 (P4) também está localizado no Rio Guandu, no município de Seropédica. A coleta é feita em uma ponte, no cruzamento do Rio Guandu com a antiga estrada Rio-São Paulo. A captação de água para a ETA Guandu acontece

imediatamente a montante deste ponto de coleta. Entre o ponto 3 e o ponto 4, o Rio Guandu recebe a contribuição dos seguintes afluentes: rios Queimados e dos Poços e rios Ipiranga e Cabuçu.

Pelo fato desses afluentes receberem efluentes domésticos e industriais, além de disposição inadequada de resíduos sólidos, das localidades de Engenheiro Pedreira (Japeri), Cabuçu (Nova Iguaçu) e Queimados, constitui-se em fonte de poluição expressiva. Importante ressaltar que a contribuição industrial provém principalmente do Distrito Industrial de Queimados.

O índice de tratamento de esgoto dos três municípios é zero por cento (BRASIL, 2018). e as cargas poluidoras são jogadas muito próximo às captações da ETA-Guandu, a menos de 2 km (AGEVAP, 2015).

Próximo ao ponto 4 há a estação fluviométrica denominada Guandu Seropédica, código 59316200, operada pelo INEA.

O ponto de amostragem de água de abastecimento público, tratada pela ETA Guandu, é o ponto 5 (P5). Para a escolha do local foi considerada a proximidade com a ETA e a facilidade para acesso a coleta da amostra. Este ponto é um posto de combustível, localizado na Estrada Rio - São Paulo, BR 465, no município de Nova Iguaçu.

A amostra é coletada em uma torneira instalada na área de troca de óleo do posto de combustível ligada diretamente à rede da rua, ou seja, a água nesta torneira não passa pela caixa d'água.

As amostras de água de rio foram obtidas utilizando um coletor preso a uma corda, estes eram lançados ao rio para captar a água. Nos pontos de coleta P2, P3 e P4, as amostras foram coletas em pontes, o coletor foi lançado no ponto central ao rio. No ponto de coleta P1, não há ponte, as coletas foram realizadas com o lançamento do coletor pela margem do rio atingindo aproximadamente o ponto central.

Em todas as amostragens foram colhidos dois litros de água por ponto de coleta. A água foi armazenada em vidro âmbar preto, colocados em um isopor com gelo durante o percurso de aproximadamente 6 horas. Ao final da campanha de coleta as amostras eram armazenadas refrigeradas por no máximo 24 horas.

Na Figura 7 são apresentadas fotos dos pontos de coleta P1 a P4.

Figura 7 - Imagens dos pontos de coleta

(a)

(b)

(c)

(d)

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : (a): Rio Pirai - P1

(b) Rio Paraíba do Sul - P2

(c) Rio Guandu - P3

(d) Rio Guandu - P4

As coletas foram realizadas pelo período de 12 meses, uma vez ao mês, com início em agosto de 2016 e término em julho de 2017, as datas estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Datas das coletas das amostras de água superficial e água tratada

Coleta	Data
Coleta 1 - C1	05/08/2016
Coleta 2 - C2	04/09/2016
Coleta 3 - C3	15/10/2016
Coleta 4 - C4	30/11/2016
Coleta 5 - C5	18/12/2016
Coleta 6 - C6	15/01/2017
Coleta 7 - C7	16/02/2017
Coleta 8 - C8	18/03/2017
Coleta 9 - C9	14/04/2017
Coleta 10 - C10	15/05/2017
Coleta 11 - C11	22/06/2017
Coleta 12 - C12	10/07/2017

Fonte: Arquivo pessoal.

4.2 Método Analítico

Após a coleta, em no máximo 24 horas, 500 mL de cada amostra passou pelo processo de extração em fase sólida (SPE). Após a eluição dos analitos da fase extratora, o solvente foi seco em nitrogênio gasoso e o resíduo ressuspense em uma solução de H₂O: MeOH 70:30 (v/v). O extrato foi analisado por LC-MS/MS (cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas com triplo-quadrupolo).

Em laboratório, antes da extração em fase sólida, com o uso de uma sonda multiparâmetro, modelo HANNA HI 9811-5, foram medidos pH e sólidos dissolvidos totais. A turbidez foi medida utilizando um turbidímetro modelo TB 1000.

4.2.1 Extração em fase sólida

O tratamento da amostra mais utilizado para análise da água na determinação de poluentes emergentes em concentrações traço, da ordem de picograma (10⁻¹²g) a miligrama (10⁻³g), é a extração em fase sólida conhecido pelo sigla SPE (do inglês, *solid phase extraction*) (INCTAA, 2014). Este consiste em utilizar um material sorvente que tem a

capacidade de extrair os contaminantes, transferindo da amostra para esse material, onde as substâncias ficam retidas.

Posteriormente à extração, é realizada a lavagem do material com solvente apropriado para retirar as impurezas e manter os analitos de interesse. Finalmente é realizada a eluição, etapa em que se recuperam os analitos retidos na fase sólida pela percolação de um solvente, resultando em uma amostra pré-concentrada. A Figura 8 ilustra as etapas do procedimento de extração em fase sólida.

Figura 8 - Principais etapas da extração em fase sólida (SPE)

Fonte: INCTAA (2014).

Todos os compostos foram extraídos através da técnica de extração em fase-sólida. Previamente à extração, 500 mL das amostras, tanto água superficial quanto água de abastecimento, foram filtradas com auxílio de bomba a vácuo em membrana de microfibras de vidro de 1,2 µm de porosidade da marca Membrane Solutions®.

A extração foi realizada utilizando cartuchos Oasis® HLB (*Hydrophilic-lipophilic-balance*) com 500 mg de fase sólida. O condicionamento do cartucho foi realizado com 5 mL de acetonitrila, 5 mL de metanol e 5 mL de água ultrapura.

O cartucho utilizado foi escolhido com base em técnicas já empregadas que obtiveram resultados eficientes para os analitos de interesse (RAIMUNDO, 2011; INCTAA, 2014).

A extração foi realizada utilizando a técnica desenvolvida por Sodré, Locatelli e Jardim (2010). Esta técnica permite a extração de grandes volumes em tempos menores por ser contínua e ininterrupta, além de possuir menor risco de contaminação. Por se tratar de uma técnica limpa, o sistema foi construído apenas com tarugos de Teflon® (PTFE - polytetrafluoroethylene) e conexões de latão e aço inox.

O sistema proposto baseia-se na passagem da amostra por um cartucho em sistema fechado e sob vácuo. O vácuo é criado com o auxílio de uma bomba peristáltica da marca Ismatec® tipo MC-MS/CA4/6 a uma vazão de sucção de 7 mL por minuto. A Figura 9 mostra o sistema montado no laboratório para realização da extração.

Figura 9 - Sistema de extração em fase sólida

Fonte: Arquivo pessoal.

A eluição, etapa posterior à extração, foi realizada em um manifold (Supelco®) de 12 portas a vácuo, por meio da adição de 4 mL de metanol e 4 mL de acetonitrila em cada cartucho. O eluato de cada amostra foi colocado em um tubo de ensaio e passaram pelo processo de secagem através de fluxo brando de N₂ (Air Liquid®) até a evaporação de todo o líquido restando apenas uma borra no tubo de ensaio, conforme Figura 10.

O material que restou no tubo de ensaio foi ressuspenso com 500 µL da solução H₂O: MeOH 70:30 (v/v), promovendo concentração de 1.000 vezes dos analitos no extrato. O eluato foi filtrado em filtro de seringa com poro de 0,22 µm da marca Analítica® e

posteriormente acondicionado em vial. Os vials contendo as amostras foram identificados e acondicionados em geladeira com temperatura inferior a 4°C.

Para a realização da análise cromatográfica os vials foram encaminhados, em recipientes contendo gelo, para o Laboratório de Química Ambiental da UNICAMP.

Figura 10 – Equipamentos utilizados na etapa de eluição e de secagem

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : (a) Manifold utilizado na etapa de eluição

(b) Sistema de secagem com nitrogênio

4.2.2 Quantificação dos analitos

Para a determinação dos contaminantes emergentes através de cromatografia foi utilizada a metodologia desenvolvida por RAIMUNDO (2011). Esta metodologia prevê a leitura em triplicata de cada vial com as amostras concentradas.

A técnica empregada foi a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem com analisador de massas triplo quadrupolo (QqQ) empregando-se ionização por eletronebulização (ESI, do inglês *electrospray ionization*) – LC-ESI-MS/MS. O cromatógrafo utilizado é da marca Agilent modelo 1220, equipado com bomba binária, injetor automático e compartimento de coluna termostaticado. A separação cromatográfica foi realizada com uma coluna Zorbax SB-C18 (30 x 2,1 mm e tamanho de partícula de 3,5 µm) a 25°C.

A identificação e quantificação dos compostos foram realizadas por espectrometria de massas em um equipamento Agilent, modelo 6410B, com triplo quadripolo equipado com bomba de vácuo auxiliar operando na célula de colisão (Hot Box).

Para avaliar a sensibilidade do método foram determinados: a linearidade, os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para cada composto estudado.

4.3 Determinação de vazões

A determinação das vazões no momento da coleta em cada um dos pontos é necessária para correlacionar as concentrações dos poluentes emergentes estudados e suas ocorrências. Essas informações contribuem para o melhor entendimento do comportamento dos poluentes nos rios, pois é possível verificar quais eventos estão de fato acontecendo, cheias ou estiagem. Não se limitando apenas a períodos históricos destes eventos, já que estão cada vez mais díspares na região estudada.

Os dados de precipitação não foram utilizados para entendimento do comportamento dos poluentes emergentes, pois estas bacias são intensamente regularizadas por reservatórios e estes dados nestas situações podem não representar significativamente a alteração no fluxo dos rios. Portanto, para uma correlação mais precisa foram utilizados os dados de vazão no momento da coleta.

Com os dados de vazão outra variável que poderá ser inferida é a carga fluvial dos poluentes, e ainda, a partir desses dados, verificar se o aporte de poluentes emergentes é predominantemente pontual ou difuso.

Conforme mencionado anteriormente, quatro dos cinco pontos de coleta são pontos em rios que possuem estações fluviométricas próximas. O quinto ponto de coleta é de água tratada não sendo possível e necessária a determinação de vazão.

Os dados de vazão das estações operadas pela ANA e pela Light S.A. foram obtidos no Sistema de Informações Hidrológicas – HIDROWEB ou no Sistema de Acompanhamento de Reservatórios, ambos operados pela Agência Nacional de Águas.

No caso das estações operadas pelo INEA os dados de vazão foram obtidos junto a órgão. No entanto, a estação Guandu – Dutra, código 59316500, teve falhas na operação durante o período do estudo. Para determinar a vazão no ponto de coleta P3, próximo a esta estação, foi necessário fazer inferências da vazão a partir de dados de outras estações e da defluência de reservatórios do sistema de geração de energia no Rio Guandu.

4.4 Análises Estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas em três momentos. Inicialmente foi aplicado teste de análise de variância (ANOVA), com intervalo de confiança de 95%, com o intuito de verificar se há diferença significativa entre as cargas dos poluentes em cada ponto de coleta de água superficial. E, havendo diferença significativa, foi aplicado o teste de Tukey com intervalo de 95% de confiança para identificar quais diferiram.

Posteriormente, com o objetivo de verificar a hipótese de que o aporte predominante de cafeína nos rios estudados é proveniente de fontes pontuais, tais como o despejo de esgoto doméstico e/ou efluentes industriais, foram montados diagramas de dispersão. O primeiro com os dados de carga fluvial e vazão, e o segundo com os dados de concentração e vazão, dois gráficos para cada ponto de coleta. A partir daí realizou-se a regressão linear, a determinação das equações das retas e aplicado o teste de Fisher com intervalo de confiança de 95% nos coeficientes angulares das equações.

Por último, a análise realizada visou verificar se houve degradação da poluente cafeína entre em trechos subsequentes de rios, por meio de um teste de hipótese para as médias das concentrações. O teste t-student para as médias avaliou a hipótese nula de que dois conjuntos de dados têm a mesma média, a 5% de significância.

Para estas análises foram utilizados o programa estatístico PAST® e a Análise de dados do programa Excel®.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este tópico do trabalho foi estruturado em itens de acordo com os objetivos específicos. O primeiro item refere-se à determinação dos parâmetros físicos e químicos nas amostras coletas, inicialmente nas amostras de água superficial e posteriormente nas amostras de água tratada. É realizado comparativo entre os valores detectados e os valores máximos permitidos da legislação brasileira vigente.

O segundo trata da ocorrência e frequência de detecção e quantificação dos poluentes emergentes. O tópico é iniciado com a apresentação dos limites de detecção e quantificação do método utilizado, seguido das informações sobre as 48 amostras de água superficial, coletadas nos 3 rios estudados e, finalizado com os resultados das amostras de água tratada.

No terceiro item é demonstrada a relação dos poluentes emergentes e as vazões dos rios. Para tal, este foi dividido em subitens, cada qual referente a um rio estudado, Pirai, Paraíba do Sul e Guandu, que são apresentados e discutidos da seguinte forma: a frequência de ocorrência dos poluentes por rio, a vazão nos dias das coletas, o perfil anual de contaminação, a carga fluvial e a carga per capita dos poluentes quantificados.

O quarto item aborda as análises estatísticas do trabalho utilizando como indicador a cafeína. A primeira análise testa a hipótese de que o aporte predominante de poluentes emergentes nos rios estudados é proveniente de fontes pontuais, e a segunda, verifica se há redução ou aumento da concentração de cafeína entre dois trechos subsequentes.

Por último, no quinto item, é apresentada a análise de risco dos poluentes, comparado as concentrações máximas quantificadas e dados encontrados na literatura de Concentração Previsível sem Efeito (PNEC).

5.1 Determinação dos parâmetros físicos e químicos

5.1.1 Amostras coletas em rios

Foram aferidos os seguintes parâmetros nas amostras: pH, sólidos dissolvidos totais e turbidez. Para cada amostra e parâmetro a análise foi realizada em triplicata, os resultados detalhados estão apresentados no Apêndice A.

Para avaliação dos resultados obtidos nos pontos P1 a P4, que constituem água de rio, foi realizada comparação com os valores dos parâmetros previstos na Resolução CONAMA nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água.

Como os rios Piraí (P2) e Guandu (P3 e P4) não possuem enquadramento de corpos de água. Para estes casos, a Resolução prevê que, enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces são consideradas classe 2.

O Rio Paraíba do Sul (P1) possui enquadramento anterior a Lei nº 9.433/97, que define a Política Nacional de Recursos Hídricos. O enquadramento foi realizado pelo Ministério do Interior e promulgado pela Portaria nº 86 de 04/06/81. Nesta Portaria o trecho estudado é definido como classe 2, tendo os seguintes valores: turbidez até 100 UNT; pH entre 6 e 9, e sólidos dissolvidos totais até 500 mg L⁻¹.

Na Figura 11 são apresentados os valores obtidos para o parâmetro pH e um comparativo com os valores máximos permitidos.

Figura 11 - Resultados de pH das amostras coletas mensalmente nos pontos P1 a P4 durante período de 12 meses

Fonte: Arquivo pessoal.

Ao comparar os valores obtidos com a legislação, observa-se que 6 das 48 amostras não atenderam ao exigido na legislação, o percentual de não atendimento foi de 13%. Todas as amostras da coleta 5, correspondentes ao mês de dezembro de 2016 tiveram seus valores de pH abaixo de 6, e duas amostras da coleta 9, correspondente a abril de 2017, em pontos do Rio Guandu (P3 e P4), também não atenderam ao definido na legislação para o parâmetro pH.

Na Figura 12 são apresentados os resultados para os sólidos dissolvidos totais, observa-se que apenas na coleta 2, correspondente ao mês de setembro de 2016, no Ponto de Coleta 3 – P3, houve um descumprimento do limite exigido para o parâmetro. O valor

máximo permitido é de 500 mg L⁻¹ e o valor detectado foi de 550 mg L⁻¹. Portanto, para o parâmetro sólidos dissolvidos totais o percentual de não atendimento foi de 2%.

Figura 12 - Resultados de sólidos dissolvidos totais das amostras coletadas mensalmente nos pontos P1 a P4 durante período de 12 meses

Fonte: Arquivo pessoal.

No caso dos valores de turbidez, não houve descumprimento em nenhuma das análises realizadas. O valor máximo permitido pela Resolução CONAMA n° 357/2005 é de 100 UNT, e em nenhuma das amostras o valor detectado foi superior a 10 UNT. Portanto, o atendimento a Resolução, para este parâmetro, ocorreu em 100% das amostras, conforme pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 - Resultados de turbidez das amostras coletadas mensalmente nos pontos P1 a P4 durante período de 12 meses

Fonte: Arquivo pessoal.

De forma sintetizada é apresentado na Tabela 7 o percentual de não atendimento para cada um dos parâmetros analisados.

Tabela 7 - Frequência de não conformidade dos parâmetros físicos e químicos de água superficial

Análise de Frequência							
Parâmetro	Unidade	Água superficial					
		ANC	N	F	Min	Max	Média
pH	-	6	48	13%	5,10	7,43	6,43
Sólidos Dissolvidos Totais	mg L ⁻¹	1	48	2%	10,00	550,00	57,01
Turbidez	UNT	0	48	0%	0,59	10,00	5,02

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : ANC - amostras não conforme

N - número de amostras analisadas

F - frequência de não conformidade em %

Min - mínimo

Max - máximo

O pH foi o parâmetro com maior índice de não conformidade. Estas alterações, demonstrando maior acidez da água, podem estar associadas as maiores concentrações de carga orgânica nos rios ou despejo de efluentes industriais. No mês de dezembro de 2016, todas as amostras coletadas de rio apresentaram maior acidez e este foi o mês que apresentou as maiores vazões em todos os trechos coletados. Pode-se inferir com esses resultados, que maiores volumes de precipitação ocorreram intensificando a poluição difusa gerada pelo escoamento superficial. Os materiais carreados pelo escoamento superficial impactaram na acidez das águas, gerando a diminuição do pH.

O Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro (INEA-RJ) realiza monitoramento sistematizado em locais próximos aos Pontos de Coleta 1 a 4, colhendo dados e os apresentando por meio da aplicação do Índice de Qualidade de Água (IQA_{NSF}). Este índice consolida em um único valor os resultados dos parâmetros: Oxigênio Dissolvido (OD), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Nitrato (NO₃), Potencial Hidrogeniônico (pH), Turbidez (T), Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), Temperatura da Água e do Ar e Coliformes Termotolerantes.

Para o período em análise, os resultados para os parâmetros pH, turbidez e sólidos dissolvidos totais, das amostras coletadas pelo INEA, permaneceram dentro do limite máximo estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/2015. No entanto, quando calculado o IQA para essas localidades, o resultado demonstrou que a qualidade da água era “Ruim” ou “Média”, conforme escala do índice (INEA, 2018). Isso se deve ao fato de que os demais parâmetros analisados pelo Instituto tiveram comportamento de não atendimento a

Resolução, com destaque para Demanda Bioquímica de Oxigênio e Coliformes Termotolerantes.

Nas Figuras 14 a 16 são apresentados os resultados de IQA_{NSF} , segundo INEA (2018) para os rios Paraíba do Sul - Estação de amostragem PS0423, Guandu na cidade de Nova Iguaçu - Estação de amostragem GN200 e Guandu na cidade de Seropédica - Estação de amostragem GN201, respectivamente.

Figura 14 - Resultados de IQA_{NSF} no Rio Paraíba do Sul, em Barra do Pirai - Estação de amostragem PS0423, próximo ao Ponto de Coleta 1 (P1)

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 15 - Resultados de IQA_{NSF} no Rio Guandu, em Nova Iguaçu - Estação de amostragem GN200, próximo ao Ponto de Coleta 3 (P3)

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 16 - Resultados de IQA_{NSF} no Rio Guandu, em Seropédica - Estação de amostragem GN201, próximo ao Ponto de Coleta 4 (P4)

Fonte: Arquivo pessoal.

No Rio Pirai, próximo ao Ponto de Coleta 2 (P2) foram realizadas duas análises pelo Instituto no período estudado, obtendo para ambas as amostragens qualidade da água “Ruim”, sendo o valor de 37,1 para o mês de setembro de 2016 e 43,7 para o mês de março de 2017 (INEA, 2018).

5.1.2 Amostras de água tratada

No Ponto de Coleta 5 – P5 foi coletada água tratada e distribuída pela Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro – CEDAE, tratada na ETA Guandu. Para avaliação da qualidade das amostras deste ponto, foi realizada comparação com os valores definidos pela Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Foram aferidos os seguintes parâmetros nas amostras: pH, sólidos dissolvidos totais e turbidez. Para cada amostra e parâmetro a análise foi realizada em triplicata, na Tabela 8 são apresentadas as médias dos valores.

Nesta Portaria os valores máximos permitidos (VMP) de sólidos dissolvidos totais é de 1.000 mg L^{-1} , o pH pode variar entre 6 a 9,5 e a turbidez deve ser inferior a 5 UNT.

A partir dos dados demonstrados observa-se um atendimento em 100% das amostras analisadas, portanto, não houve descumprimento à Portaria de Potabilidade.

Tabela 8 - Média e desvio padrão dos parâmetros físicos e-químicos das amostras de água tratada

Coleta	pH	Sólidos Dissolvidos Totais (mg L ⁻¹)	Turbidez (UNT)
C1	6,50±0,20	70,00±2,70	0,80±0,02
C2	6,20±0,10	70,00±3,00	0,91±0,10
C3	6,20±0,21	70,00±2,50	2,50±0,20
C4	6,30±0,26	50,00±2,80	8,00±1,80
C5	4,80±0,26	30,00±0,50	0,47±0,10
C6	6,40±0,21	83,00±5,77	1,26±0,02
C7	5,60±0,21	50,00±3,70	0,81±0,01
C8	6,40±0,26	63,00±5,77	0,64±0,20
C9	5,40±0,12	47,00±5,77	0,58±0,10
C10	6,20±0,06	50,00±0,50	0,53±0,04
C11	6,90±0,15	57,00±5,77	0,63±0,01
C12	6,70±0,06	20,00±1,80	2,30±0,10

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2 Ocorrência de poluentes emergentes

5.2.1 Limites de Detecção e Quantificação do Método Analítico

Com o objetivo de avaliar a sensibilidade do método, foram calculados os Limites de Detecção e Limites de Quantificação para cada poluente a uma relação sinal-ruído de 3 e 10, respectivamente, na Tabela 9 são apresentados os resultados.

Para alguns analitos foram realizadas análises cromatográficas em momentos distintos, nesses casos, são apresentados os limites e linearidade para cada rodada.

Tabela 9 - Linearidade, Limite de Detecção e Limite de Quantificação para os analitos estudados

Classe	Composto	Coletas	Linearidade	Limite de Detecção (ng L ⁻¹)	Limite de Quantificação (ng L ⁻¹)
Farmacêutico	Cafeína	C1 a C12	0,998	36,47	121,56
		C1 e C2	0,992	66,87	222,90
Hormônios	17 α -etinilestradiol	C3 a C8	0,993	70,70	235,68
		C9 a C12	0,995	30,05	100,15
		C1 e C2	0,999	20,26	67,52
		C3 a C8	0,990	73,90	246,33
	17 β -estradiol	C9 a C12	0,994	35,13	117,10
		C1 e C2	0,997	33,68	112,29
		C3 a C8	0,993	84,76	282,56
	Estrona	C9 a C12	0,993	34,46	114,89
		C1 e C2	0,998	18,50	61,68
		C3 a C8	0,993	64,47	214,91
	Progesterona	C9 a C12	0,994	31,90	106,34
		C1 a C12	0,999	25,69	85,63
	Testosterona	C1 a C12	0,999	25,51	85,05
		C1 e C2	0,999	18,92	63,07
Compostos Industriais	Bisfenol A	C3 a C8	0,984	80,25	267,52
		C9 a C12	0,995	29,84	99,46
		C1 e C2	0,999	18,92	63,07

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.2 Água Superficial

Foram analisadas 48 (quarenta e oito) amostras de água superficial durante o período de 12 meses, em 4 pontos de coleta, sendo, um ponto de coleta localizado no Rio Pirai, outro no Rio Paraíba do Sul e dois no Rio Guandu.

Dos 8 poluentes emergentes analisados, 6 foram detectados, os mais frequentes foram a cafeína, presente em 98% das amostras e o bisfenol A em 60%. Os hormônios femininos tiveram frequência de detecção menor, 17 α -etinilestradiol e 17 β -estradiol com 15%, estrona – 8% e estriol correspondente a 2%, presente em apenas uma amostra. Os hormônios progesterona e testosterona não foram detectados. Na Tabela 10, são apresentadas as frequências de detecção, concentrações máximas e mínimas dos poluentes.

Tabela 10 - Frequência de detecção e concentrações dos poluentes emergentes analisados em água superficial

Classe	Composto	AP	AQ	N	F	Concentração (ng L ⁻¹)		
						Min	Max	Média
Farmacêutico	Cafeína	47	46	48	98%	181,48	5.204,74	1.428,62
Hormônios	17 α -etinilestradiol	7	5	48	15%	148,48	210,59	175,04
	17 β -estradiol	7	1	48	15%	164,50	164,50	164,50
	Estriol	1	0	48	2%	-	-	-
	Estrona	4	1	48	8%	145,26	145,26	145,26
	Progesterona	0	0	48	0%	-	-	-
	Testosterona	0	0	48	0%	-	-	-
Compostos Industriais	Bisfenol A	29	24	48	60%	104,00	3.443,69	839,76

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : AP - amostras positivas

AQ - amostras quantificadas

N - número de amostras analisadas

F - frequência de detecção em %

Min - mínimo

Max - máximo

(-) não detectado e/ou quantificado

As maiores concentrações quantificadas foram de cafeína, com valor máximo de 5.204,74 ng L⁻¹ e médio de 1.428,62 ng L⁻¹, seguido das concentrações de bisfenol A, valor máximo de 3.443,69 ng L⁻¹ e médio de 839,76 ng L⁻¹. As concentrações dos poluentes emergentes analisados em água superficial são apresentadas de forma detalhada no Apêndice B.

Em todos os pontos de coleta foram detectados 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, bisfenol A e cafeína. Estrona esteve presente em amostras do Rio Pirai e nos dois pontos de coleta do Rio Guandu. Já o estriol foi detectado uma única vez e no Rio Paraíba do Sul. Na Figura 17 são apresentados os números de amostras positivas para cada poluente emergente nos pontos de coleta.

Em estudo realizado por Von Der Ohe et al. (2011) com dados de quatro bacias europeias: Elbe, Scheldt, Danubio e Llobregat a cafeína foi o composto com maior frequência de detecção, em 97% das amostras. Neste mesmo estudo, bisfenol A foi detectado em 94% das mais de mil amostras analisadas.

Gonçalves (2012) analisou a ocorrência de poluentes emergentes em rios do estado do Rio de Janeiro, com pontos de coleta no Rio Guandu e no Rio Paraíba do Sul entre outros rios do estado, e detectou cafeína em 100% das amostras e bisfenol A em 95,7%.

Figura 17 - Quantitativo de amostras positivas por poluentes em cada ponto de coleta

Fonte: Arquivo pessoal.

INCTAA (2014) compilou dados de estudos realizados no Brasil sobre a ocorrência de cafeína. Na Tabela 11 são apresentados os dados de quatro estudos que utilizaram água de rio como matriz e as concentrações detectadas para cafeína.

Tabela 11 - Resultados de estudos publicados em revistas internacionais sobre ocorrência de cafeína em águas de rio no Brasil

Localização	Cafeína (ng L ⁻¹)
Campinas - SP	174 - 127.092 ⁽¹⁾
Curitiba - PR	1.410 - 753.500 ⁽²⁾
Rio de Janeiro	6,3 - 13.990,4 ⁽³⁾

Fonte: Adaptado de INCTAA (2014).

Nota : (1) Montagner e Jardim (2011)

(2) Froehner et al. (2010)

(3) Gonçalves (2012).

As concentrações mínimas e máximas quantificadas no presente estudo para cafeína, 181,48 a 5.204,74 ng L⁻¹, são inferiores aos encontrados na literatura para águas no território brasileiro, porém estão na mesma ordem de grandeza.

Starling, Leão e Amorim (2018) compilaram em seu trabalho dados de poluentes emergentes publicados em periódicos cuja detecção ocorreu em rios no Brasil. Na Tabela 12 são apresentados os resultados obtidos de bisfenol A em Atibaia – São Paulo e outro no Rio Doce em Minas Gerais.

Tabela 12 - Resultados de estudos publicados sobre ocorrência de bisfenol A em águas de rio no Brasil

Localização	Bisfenol A (ng L ⁻¹)
Rio Atibaia – SP	204 – 13.016 ⁽¹⁾
Rio de Janeiro	9,7 - 31.707,6 ⁽²⁾

Fonte: Adaptado de Starling, Leão e Amorim (2018).

Nota : (1) Montagner e Jardim (2011)

(2) Gonçalves (2012).

As concentrações mínimas e máximas quantificadas no presente estudo para bisfenol A, 104 a 3.443,69 ng L⁻¹, assim como no caso da cafeína, estão na mesma ordem de grandeza das concentrações quantificadas para este poluente em ocorrências no Brasil.

As concentrações de cafeína e bisfenol A são variáveis, mas apresentam valores elevados ao comparar aos dados de ocorrência em efluentes domésticos. Froehner et al. (2011) detectaram concentrações de cafeína, 8.200 ng L⁻¹, e bisfenol A, 84.110 ng L⁻¹ em esgoto doméstico na cidade de Curitiba estado do Paraná, estas concentrações estão na mesma ordem de grandeza das detectadas em água de rio.

Essa situação evidencia a falta de tratamento de efluentes domésticos que são lançados *in natura* nos rios impactando negativamente o ambiente e causando riscos para a vida aquática e humana, considerando que o principal manancial de abastecimento das bacias estudadas é a água superficial.

Dentre os poluentes estudados, a cafeína é que apresenta maior padrão de consumo, 115 mg/pessoa (SARTORI; SILVA, 2013), e por consequência maior frequência de detecção. Por possuir elevada solubilidade em água e ser recalcitrante aos processos normalmente usados nas ETA, torna esse composto um indicador de contaminação antrópica em diversos estudos realizados em todo o mundo (INCTAA, 2014).

Nos rios estudados os hormônios 17 α -etinilestradiol e 17 β -estradiol foram detectados com a mesma frequência, 15%, a estrona em 8% e o estriol em 2%. Esse comportamento pode ser explicado considerando que o 17 β -estradiol é o hormônio mais produzido pelo corpo humano sendo que os outros dois hormônios naturais, estrona e estriol, são produzidos em menor escala, chegando em menores quantidades aos rios.

Com relação ao 17 α -etinilestradiol, este é um hormônio sintético utilizado em grande escala no país. Segundo Brito, Nobre e Vieira (2011) os contraceptivos hormonais são o método reversível mais utilizado pela população feminina brasileira, aproximadamente 25%, para planejamento familiar e consiste da associação entre um estrogênio (em geral,

etinilestradiol) e um progestagênio, o que justifica ter a maior ocorrência de detecção junto ao 17β -estradiol.

O hormônio sintético 17α -etinilestradiol é derivado do 17β -estradiol e no corpo humano pode ser convertido em 17β -estradiol, no entanto, 80% do composto é excretado na sua forma conjugada. Diversos estudos apontam que o 17α -etiniestradiol é persistente no ambiente e os hormônios endógenos são rapidamente biotransformados. Além disso, O 17α -etinilestradiol apresenta maior estrogenicidade, quando comparados aos hormônios naturais 17β -estradiol, estriol e estrona, o que indica a alta capacidade que esses compostos possuem de agir no sistema endócrino humano (LAI; SCRIMSHAW; LESTER, 2002).

Ensaio para detecção desses analitos foram realizados nos mananciais que abastecem a cidade de Campinas, e constataram a presença de 17β -estradiol em 20% das amostras, estrona em 74%, estriol em 54%, testosterona em 20%, progesterona e 17α -etinilestradiol foram detectados em 5% das amostras (RAIMUNDO, 2011).

Kuster et al. (2009) detectou nos rios do estado do Rio de Janeiro, o estriol presente em 70% das amostras e a progesterona em 50%, os demais poluentes abordados neste trabalho não foram detectados, exceto a testosterona pois esta não foi analisada no estudo do autor.

Esses dados confirmam a necessidade de criação de ações para monitoramento de outros parâmetros além dos convencionais nos rios e ações para tratamento dos efluentes nestas localidades, já que a presença desses contaminantes mesmo em pequenas concentrações podem causar efeitos prejudiciais a vida aquática e aos seres humanos.

5.2.3 Água Tratada

Foram analisadas 12 (doze) amostras de água tratada pela ETA Guandu e distribuída a população da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. As coletas ocorreram mensalmente de agosto de 2016 a julho de 2017.

Dos 8 poluentes emergentes analisados, 5 foram detectados, os mais frequentes foram a cafeína, presente em 100% das amostras e bisfenol A em 58%. Os hormônios femininos tiveram frequência de detecção menor, 17α -etinilestradiol e 17β -estradiol com 17% e estrona – 8%. Os hormônios estriol, progesterona e testosterona não foram detectados. Na Tabela 13, são apresentadas as frequências de detecção, concentrações máximas e mínimas dos poluentes.

Tabela 13 - Frequência de detecção e concentrações dos poluentes emergentes analisados em água tratada

Classe	Composto	AP	AQ	N	F	Concentração (ng L ⁻¹)		
						Min	Max	Média
Farmacêutico	Cafeína	12	12	12	100%	191,30	1.190,94	491,09
	17 α -etinilestradiol	2	1	12	17%	221,43	221,43	221,43
	17 β -estradiol	2	1	12	17%	125,99	125,99	125,99
	Estriol	0	0	12	0%	-	-	-
	Estrona	1	0	12	8%	-	-	-
	Progesterona	0	0	12	0%	-	-	-
	Testosterona	0	0	12	0%	-	-	-
Compostos Industriais	Bisfenol A	7	3	12	58%	122,28	1.354,86	551,72

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : AP - amostras positivas

AQ - amostras quantificadas

N - número de amostras analisadas

F - frequência de detecção em %

Min - mínimo

Max - máximo

(-) não detectado e/ou quantificado

As maiores concentrações quantificadas foram de bisfenol A, com valor máximo de 1.354,86 ng L⁻¹ e médio de 551,72 ng L⁻¹, seguido das concentrações de cafeína, valor máximo de 1.190,94 ng L⁻¹ e médio de 491,09 ng L⁻¹. As concentrações dos poluentes emergentes analisados em água tratada são apresentadas de forma detalhada no Apêndice B.

Em estudos realizados no Brasil, foram detectados em água tratada a concentração de bisfenol A variando entre <1,20 a 2.549,1 ng L⁻¹, sendo o valor médio de 3,30 $\pm$ 754,4 ng L⁻¹. No caso de 17 α -etinilestradiol os valores mínimos e máximos foram <4,6 e 623,0 ng L⁻¹, respectivamente. O 17 β -estradiol apresentou concentração variando entre <4,40 a 43,5 ng L⁻¹ e valores médios de 10,8 $\pm$ 16,9 ng L⁻¹ (LIMA et al., 2017).

A frequência de ocorrência da cafeína foi de 100% na água tratada, que está diretamente relacionado ao manancial de água bruta, ou seja, o Rio Guandu. Em um estudo sobre a cafeína nas águas de abastecimento do Brasil, realizado em 22 capitais dos estados, foram analisadas 100 amostras de água tratada, nas quais 93 tiveram cafeína detectada. Os resultados da águas no Brasil são superiores a estudos similares realizados na China e na Espanha cujas ocorrências não ultrapassaram 88% (INCTAA, 2014).

O manancial utilizado para captação da água tratada na ETA Guandu é o Rio Guandu, neste estudo representado pelos pontos de coleta P3 e P4. A frequência de ocorrência dos poluentes emergentes na água tratada foi idêntica a do ponto de coleta mais próximo a

captação de água bruta P4 – Guandu Seropédica. Houve também grande semelhança ao ponto de coleta P3-Guandu Dutra a montante da captação, com uma única variação quanto a detecção de bisfenol A, pois o ponto P3 apresentou uma ocorrência a mais. O número de amostras positivas para cada um dos analitos nos pontos de coleta no Rio Guandu e de água tratada são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Quantitativo de amostras positivas por poluentes nos pontos de coleta no Rio Guandu e de água tratada

Fonte: Arquivo pessoal.

Outra análise realizada refere-se à redução da concentração dos poluentes comparando as concentrações médias no Rio Guandu e na água tratada pela Estação de Tratamento de Água. A ETA Guandu possui o processo convencional de tratamento de água: coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção (CEDAE, 2017). Foi possível realizar o cálculo para cafeína, 17α-etinilestradiol e bisfenol A, que tiveram as concentrações quantificadas, o resultado é apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Redução da concentração comparando as médias dos poluentes quantificados nos pontos do Rio Guandu e da água tratada

Composto	Concentração (ng L ⁻¹)		Redução da Concentração
	Rio Guandu	Água tratada	
Cafeína	497,99	491,09	1,4%
17α-etinilestradiol	172,05	24,96	85,5%
Bisfenol A	837,68	551,72	34,1%

Fonte: Arquivo pessoal.

No que tange à remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas contaminadas, a revisão dos estudos feitos no Brasil por Lima et al. (2017) mostra que as operações unitárias de separação sólido-líquido comumente adotadas nas estações de tratamento de água são, via de regra, ineficientes (<50%) para a remoção da maioria dos poluentes emergentes.

A maior redução ocorrida foi do hormônio 17α -etinilestradiol, 85,5%, estudos como o realizado por Bianchetti (2008), demonstram ampla faixa de eficiência de remoção de 17α -etinilestradiol (40 a 99,2%) por meio de oxidação com o cloro. A última etapa da ETA Guandu é a desinfecção que ocorre com a aplicação do cloro, o que pode explicar a redução da concentração do hormônio.

O emprego de cloro na etapa de desinfecção apresenta eficiência variável na remoção de fármacos e desreguladores endócrinos, que parece depender da dose de cloro e da estrutura do contaminante alvo. Além disso, vários estudos já demonstraram que a cloração de águas contendo fármacos e desreguladores endócrinos leva à formação de subprodutos cuja toxicidade, principalmente crônica, é pouco conhecida (LIMA et al., 2017). O que indica a necessidade da aplicação e esforços no conhecimento dos subprodutos gerados na ETA e as toxicidades relativas.

O composto industrial bisfenol A teve redução de 34,1% semelhante ao encontrado por Lima et al. (2014) que obteve eficiência de remoção alcançada de 30% em estudo de remoção por clarificação em escala de bancada.

Pescara (2014) avaliou a eficiência de remoção de estações de tratamento de água convencionais no estado de São Paulo, obteve eficiência para remoção de cafeína que variou de 35 a 60%. Os valores detectados no presente estudo, 2%, são significativamente inferiores aos obtidos nas ETA no estado de São Paulo.

Assim como nas ETE, os processos convencionais de tratamento de água nas ETA não são eficientes para remoção da cafeína (INCTAA, 2014). Conforme já explicitado, a cafeína possui elevada solubilidade em água é recalcitrante aos processos normalmente usados nas ETA, sendo necessários processos adicionais aos convencionais tais como: processos oxidativos avançados, remoção por membrana, entre outros, para melhoria da eficiência de remoção.

5.3 Relação entre poluentes emergentes e vazões dos rios

Nesta seção as informações serão tratadas para cada rio estudado, tecendo considerações sobre os poluentes emergentes detectados, suas concentrações e frequências de ocorrência, as vazões dos rios nos dias das coletas e a relação entre estas variáveis. A determinação da carga fluvial de cada poluente quantificado e a estimativa da carga fluvial per capita também é apresentada.

5.3.1 Rio Pirai

As águas do Rio Pirai são vertidas para a bacia do Rio Guandu, uma porção através do túnel de Tócos em Lídice, distrito de Rio Claro – Rio de Janeiro, e o restante é agregada as águas transpostas do Rio Paraíba do Sul e elevadas para o Rio Guandu através da Elevatória de Vigário no município de Pirai – Rio de Janeiro. Portanto, a qualidade da água neste rio interfere diretamente na qualidade da água distribuída à população da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

Em todas as coletas realizadas no Rio Pirai houve detecção de pelo menos um dos oito poluentes emergentes estudados neste trabalho. A Tabela 15 apresenta resumo dos resultados das análises para os poluentes emergentes neste ponto de coleta, P1.

Tabela 15 - Frequência de detecção e concentrações dos poluentes emergentes analisados em água superficial nas amostras coletadas no Rio Pirai

Classe	Composto	AP	AQ	N	F	Concentração (ng L ⁻¹)		
						Min	Max	Média
Farmacêutico	Cafeína	11	11	12	92%	340,83	2.319,38	1.245,62
	17 α -etinilestradiol	2	2	12	17%	148,48	210,59	179,54
Hormônios	17 β -estradiol	2	1	12	17%	164,50	164,50	164,50
	Estriol	0	0	12	0%	-	-	-
	Estrona	2	1	12	17%	145,26	145,26	145,26
	Progesterona	0	0	12	0%	-	-	-
	Testosterona	0	0	12	0%	-	-	-
Compostos Industriais	Bisfenol A	7	6	12	58%	124,47	2.532,45	889,61

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : AP - amostras positivas

AQ - amostras quantificadas

N - número de amostras analisadas

F - frequência de detecção em %

Min - mínimo

Max - máximo

(-) não detectado e/ou quantificado

Os analitos 17β -estradiol e estrona foram detectados em duas amostras e quantificados em uma. O hormônio 17α -etinilestradiol foi detectado e quantificado em duas coletas, a cafeína estava presente em 11 das 12 amostras e o bisfenol A presente em 7 amostras e quantificado em seis. Nas amostras coletas no Rio Pirai não foram detectados os analitos estriol, progesterona e testosterona.

As coletas foram realizadas próximo à Estação Fluviométrica Fazenda Nova Esperança (código: 58350001) operada pela Light S.A. Os dados captados por esta estação, incluindo a vazão, estão disponíveis no Sistema de Informações Hidrológica – HIDROWEB, operado pela Agência Nacional de Águas - ANA. Na Tabela 16 são apresentadas as referidas vazões, que variaram entre 0,95 a 4,95 m³/s.

Tabela 16 - Vazão em m³/s na Estação Fluviométrica Fazenda Nova Esperança (Código: 58350001) nos dias das coletas das amostras

Data	Vazão (m ³ /s)
05/08/2016	0,95
04/09/2016	0,95
15/10/2016	1,03
30/11/2016	1,6
18/12/2016	2,69
15/01/2017	2,36
16/02/2017	1,18
18/03/2017	3,02
14/04/2017	4,95
15/05/2017	1,6
22/06/2017	2,36
10/07/2017	1,41

Fonte: ANA (2017).

Na Figura 19 é possível verificar as concentrações dos poluentes emergentes e a vazão do Rio Pirai. Pode-se observar a tendência de menores concentrações em meses de maiores vazões, o inverso também ocorre. A coleta C1, que foi realizada em agosto de 2016, possui a menor vazão do histórico e a maior concentração de poluentes emergentes, ultrapassando 2.500 ng L⁻¹ (somatório de bisfenol A e cafeína).

Figura 19 - Somatório das concentrações dos poluentes emergentes detectados no Rio Pirai e vazão do rio em cada campanha

Fonte: Arquivo pessoal.

Nos meses dezembro de 2016, janeiro, março e abril de 2017, coletas C5, C6, C8 e C9 respectivamente, aconteceram as maiores vazões deste posto no período estudado, com a redução de concentrações dos poluentes.

O mês de maio de 2017, com baixas vazões, apresentou o maior número de poluentes emergentes quantificados, apresentando 5 dos 8 analitos deste estudo.

Na coleta de junho de 2017 há um evento diferenciado quando comparado aos outros meses de coleta, com a presença de bisfenol A em concentração de $2.532,45 \text{ ng L}^{-1}$, expressivamente superior as demais coletas.

A carga fluvial de cada poluente foi calculada para cada uma das coletas e dessa forma foi possível computar o aporte do analito sem a interferência da vazão. Na Tabela 17 são apresentadas as cargas dos poluentes quantificados no Rio Pirai.

A carga fluvial média de estradiol e estrona tiveram valores próximos, com $0,023$ e $0,020 \text{ kg d}^{-1}$, respectivamente, o 17α -etinilestradiol possuiu carga média de $0,046 \text{ kg d}^{-1}$. O bisfenol A e a cafeína tiveram as maiores cargas fluviais médias, sendo $0,162 \text{ kg d}^{-1}$ de bisfenol A e $0,182 \text{ kg d}^{-1}$ de cafeína. Além das cargas médias, o bisfenol A e cafeína se destacam pelas cargas máximas que giram em torno de $0,5 \text{ kg d}^{-1}$ e $0,3 \text{ kg d}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 17 - Carga dos poluentes quantificados em cada coleta no Rio Piraí em cada coleta, e os valores máximos, mínimos e médios

Coleta	Carga fluvial (kg d ⁻¹)				
	17 β - estradiol	Estrona	17 α -etinilestradiol	Bisfenol A	Cafeína
ago/16	-	-	-	0,111	0,120
set/16	-	-	-	0,024	0,081
out/16	-	-	-	-	0,086
nov/16	-	-	-	-	0,211
dez/16	-	-	-	-	0,237
jan/17	-	-	-	-	0,181
fev/17	-	-	-	-	0,184
mar/17	-	-	-	-	0,313
abr/17	-	-	0,064	0,243	0,146
mai/17	0,023	0,020	0,029	0,065	0,164
jun/17	-	-	-	0,516	-
jul/17	-	-	-	0,015	0,283
Média	0,023	0,020	0,046	0,162	0,182
Máximo	0,023	0,020	0,064	0,516	0,313
Mínimo	0,023	0,020	0,029	0,015	0,081

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : (-) não detectado e/ou quantificado

Com o intuito de verificar se há diferença significativa entre as cargas dos poluentes foi aplicado teste de análise de variância (ANOVA) e para reconhecer quais diferem entre si foi aplicado o teste de Tukey, com intervalo de 95% de confiança.

Não foi possível inserir na análise estatística o grupo de concentrações de estradiol e de estrona por terem sido quantificados em apenas uma amostra. Os resultados dos testes mostraram que não há diferença significativa entre as cargas dos três poluentes analisados: 17 α -etinilestradiol, bisfenol A e cafeína.

Os poluentes estudados têm como principal fonte de poluição o esgoto doméstico lançado sem tratamento nos rios, e essa é uma realidade para a bacia hidrográfica em questão. O Rio Piraí até o ponto de coleta, percorre o município de Rio Claro e seus distritos de Lídice, Rio Claro (sede) e Passa Três, apresentado na Figura 20. Segundo BRASIL (2018) o município de Rio Claro coleta 49% dos esgotos gerados, no entanto, não há tratamento para este esgoto. Ou seja, todo o esgoto gerado pela população é lançado *in natura* nos rios.

Figura 20 - Sub-bacia do Rio Pirai e municípios abrangidos e distritos do município de Rio Claro a montante do ponto de coleta P1

Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com o Censo Demográfico Brasileiro (IBGE, 2013) no distrito de Lídice, Rio Claro e Passa Três residem 4.618, 5.904 e 2.395 habitantes, respectivamente. Portanto, o Rio Pirai, até o ponto de coleta, recebe contribuição de esgoto *in natura* de aproximadamente 12.917 habitantes. Com os dados de população e a carga fluvial média, pode-se inferir que o aporte médio de cafeína por pessoa é de 14,1 mg/hab d, o de bisfenol A é de 12,6 mg/hab d e o de 17 α -etinilestradiol é de 3,56 mg/hab d. Buerge et al.(2003) detectou na Suíça carga per capita de cafeína de 15,8 $\pm$ 3,8 mg/hab d, valor similar ao encontrado no Rio Pirai.

5.3.2 Rio Paraíba do Sul

O Rio Paraíba do Sul é um dos mananciais de abastecimento mais importantes para a região Sudeste do Brasil, em especial para o estado do Rio de Janeiro por abastecer vários municípios no seu curso e ainda a Região Metropolitana do Rio de Janeiro com a transposição de águas para o Rio Guandu.

Neste trabalho foram coletas amostras para análise no Rio Paraíba do Sul antes da transposição de água para o Rio Guandu com o enfoque de entender a qualidade da água que é utilizada como fonte de abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

Em todas as amostras coletadas houve a detecção de pelo menos um poluente emergente estudado neste trabalho. A cafeína esteve presente e foi quantificada em 100% das amostras, o bisfenol A foi detectado em 58% das amostras, ou seja, 7 vezes. No entanto, em uma das vezes não foi possível quantificá-lo, conforme apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 - Frequência de detecção e concentrações dos poluentes emergentes analisados em água superficial nas amostras coletadas no Rio Paraíba do Sul

Classe	Composto	AP	AQ	N	F	Concentração (ng L ⁻¹)		
						Min	Max	Média
Farmacêutico	Cafeína	12	12	12	100%	821,75	5.204,74	2.483,83
	17 α -etinilestradiol	1	0	12	8%	-	-	-
Hormônios	17 β -estradiol	1	0	12	8%	-	-	-
	Estriol	1	0	12	8%	-	-	-
	Estrona	0	0	12	0%	-	-	-
	Progesterona	0	0	12	0%	-	-	-
	Testosterona	0	0	12	0%	-	-	-
Compostos Industriais	Bisfenol A	7	6	12	58%	123,86	1.581,90	794,06

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : AP - amostras positivas

AQ - amostras quantificadas

N - número de amostras analisadas

F - frequência de detecção em %

Min - mínimo

Max - máximo

(-) não detectado e/ou quantificado

Os hormônios 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e estriol foram detectados uma vez cada um, mas não foi possível quantificá-los. Já a estrona, progesterona e testosterona não foram detectados nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul.

As coletas foram realizadas 1,5 km a montante da barragem de Santa Cecília que transpõem as águas do Rio Paraíba do Sul. Os dados apresentados na Tabela 19 referem-se as vazões de afluência do reservatório de Santa Cecília obtidas no Sistema de Acompanhamento de Reservatórios (ANA, 2018).

Tabela 19 - Vazões em m³/s de afluência do reservatório de Santa Cecília nos dias de coleta das amostras

Data	Vazão (m ³ /s)
05/08/2016	113,75
04/09/2016	114,55
15/10/2016	148,84
30/11/2016	229,19
18/12/2016	310,07
15/01/2017	291,43
16/02/2017	184,36
18/03/2017	220,61
14/04/2017	172,08
15/05/2017	191,83
22/06/2017	189,43
10/07/2017	188,72

Fonte: ANA (2018).

A Figura 21 apresenta a relação entre vazão e o somatório das concentrações quantificadas no ponto de coleta P2 no Rio Paraíba do Sul.

Figura 21 - Somatório das concentrações dos poluentes emergentes detectados no Rio Paraíba do Sul e a vazão do rio em cada campanha

Fonte: Arquivo pessoal.

Não é possível identificar uma correlação clara entre as concentrações dos poluentes emergentes e a vazão, não há uma tendência entre essas variáveis. Cabe destacar que o Rio

Paraíba do Sul é um rio com vazões regularizadas devido aos barramentos existentes a montante do ponto de coleta. Esse fato pode interferir na clareza da correlação entre a concentração dos poluentes e a vazão do rio.

No Rio Paraíba do Sul foram identificadas as maiores concentrações de poluentes emergentes neste estudo, chegando a 5.579 ng L^{-1} , que é o somatório de bisfenol A e cafeína no mês de abril de 2017. Isso é um fenômeno esperado considerando que a população localizada a margem do Rio Paraíba do Sul é superior à que margeia o Rio Pirai e o Rio Guandu.

Gonçalves (2012) em seu estudo coletou amostras em rios do estado do Rio de Janeiro, detectou no Rio Paraíba do Sul em Barra do Pirai concentrações de bisfenol A de $27,3 \text{ ng L}^{-1}$ e de cafeína de $239,2 \text{ ng L}^{-1}$, inferiores ao detectado neste estudo. Identificou ainda, que o somatório das concentrações totais de fármacos, cafeína e bisfenol A no Rio Paraíba do Sul e afluentes variaram de 136 ng L^{-1} a 2.321 ng L^{-1} .

No Rio Paraíba do Sul na altura do município de Aparecida - SP, Chaves (2016) identificou as seguintes variações de concentrações: bisfenol A, 32 a 88 ng L^{-1} ; 17β - estradiol, 9 a 80 ng L^{-1} ; 17α -etinilestradiol, 70 e 600 ng L^{-1} , e estrona, 107 a 910 ng L^{-1} . A concentração máxima detectada para bisfenol A no estudo de 2016 é aproximadamente 18 vezes inferior a concentração máxima deste estudo.

Para as amostras coletadas no Rio Paraíba do Sul foi possível calcular a carga fluvial de bisfenol A e cafeína, pois apenas esses dois poluentes foram quantificados. O resultado é apresentado na Tabela 20.

A carga fluvial máxima de bisfenol foi de $16,16 \text{ kg d}^{-1}$, a mínima de $2,02 \text{ kg d}^{-1}$ e a média de $10,12 \text{ kg d}^{-1}$. Os valores para cafeína variaram entre $121,85$ e $16,27 \text{ kg d}^{-1}$, com carga fluvial média de $56,67 \text{ kg d}^{-1}$.

Gonçalves (2012) calculou a carga afluenta do somatório dos poluentes detectados em estudo realizado com amostras do Rio Paraíba do Sul, a autora utilizou para cálculo da carga a vazão média, para o período de seca, de $190 \text{ m}^3/\text{s}$, sem considerar as diferenças de vazão entre cada trecho do rio, a sazonalidade e a vazão real no momento da coleta. Os resultados obtidos variaram entre $0,5 \text{ kg d}^{-1}$ e $1,3 \text{ kg d}^{-1}$, sendo o maior valor encontrado foi obtido em amostras coletas em Barra do Pirai.

Tabela 20 - Carga fluvial dos poluentes detectados em cada coleta no Rio Paraíba do Sul

Coleta	Carga (kg d ⁻¹)	
	Bisfenol A	Cafeína
ago/16	15,55	36,60
set/16	9,93	38,34
out/16	-	50,54
nov/16	-	16,27
dez/16	-	121,85
jan/17	-	99,85
fev/17	-	27,24
mar/17	-	41,88
abr/17	5,58	77,38
mai/17	11,48	57,85
jun/17	16,16	55,78
jul/17	2,02	56,47
Média	10,12	56,67
Máximo	16,16	121,85
Mínimo	2,02	16,27

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : (-) não detectado e/ou quantificado

As cargas calculadas no presente estudo consideraram as vazões nos dias das coletas, podendo desta forma obter valores mais próximos a realidade em campo. Nota-se que as cargas obtidas são consideravelmente superiores aos valores calculados por Gonçalves (2012).

Os testes estatísticos ANOVA e Tukey, com 95% de confiança, foram aplicados na cargas fluviais, os resultados mostraram que há diferença significativa entre cafeína e bisfenol A, ou seja, eles não possuem o mesmo comportamento no perfil anual.

Para determinação da carga per capita dos poluentes foram consideradas as populações, segundo IBGE (2013), dos municípios que margeiam o Rio Paraíba do Sul a partir do reservatório do Funil até o ponto de captação em Barra do Piraí, conforme Figura 22. Estes municípios, de montante para jusante são: Itatiaia, Resende, Porto Real, Quatis, Barra Mansa, Volta Redonda e Pinheiral, todos do estado do Rio de Janeiro. A população de Barra do Piraí não foi considerada pois o ponto de captação (P2) está a montante do núcleo urbano.

Figura 22 - Rio Paraíba do Sul e os municípios por ele cortado do reservatório do Funil até o Reservatório de Santa Cecília

Fonte: Arquivo pessoal.

Na Tabela 21, além da população, são apresentados os percentuais de esgoto tratado informado pelos municípios ou suas concessionárias ao Ministério das Cidades, através do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (BRASIL, 2018), notado pelo indicador IN16 – Índice de tratamento de esgoto. Observa-se que os municípios estão aquém da meta nacional para tratamento de efluentes domésticos.

Tabela 21 – Dados de esgotamento sanitário dos municípios entre os reservatórios de Funil e Santa Cecília

Município	Índice de tratamento de esgoto (%)	População total (hab)
Itatiaia	0	28.783
Resende	62	119.769
Porto Real	68	16.592
Barra Mansa	3	177.813
Quatis	60	12.793
Volta Redonda	22	257.803
Pinheiral	62	22.719
Total	-	636.272

Fonte: Arquivo pessoal.

Constata-se que mais de 600 mil habitantes não possuem tratamento de esgoto doméstico nesta região. Um fato alarmante quando considerado que esta é uma das regiões mais desenvolvidas do Brasil, e que o mesmo manancial que recebe os efluentes *in natura* é o principal corpo hídrico de captação para abastecimento humano do estado do Rio de Janeiro.

Uma inferência a ser realizada é o aporte médio de cafeína por habitante, utilizando a população da Tabela 21 e as cargas fluviais médias de cafeína ($56,67 \text{ kg d}^{-1}$) e de bisfenol A ($10,12 \text{ kg d}^{-1}$), chega-se ao valor de 89,07 mg/hab d. para cafeína e para bisfenol A 15,9 mg/hab d. Os valores para cafeína são superiores aos encontrados no Rio Pirai, uma possível justificativa é o elevado número de empresas na região do Médio Paraíba que lançam seus efluentes de origem sanitária e ainda a carga acumulada dos municípios a montante do reservatório de Funil no estado de São Paulo.

Peeler (2004) em seus experimentos de degradação verificou que a meia vida da cafeína em amostras ambientais quando expostas a luz do sol é de aproximadamente 30 dias, em amostras no escuro o valor aumenta para 71 dias e, quando resfriadas a 4°C e ainda no escuro, a meia-vida é de 178 dias. Portanto, com essa longa persistência no ambiente, os poluentes lançados em regiões mais distantes podem ter sido computados nas coletas realizadas em Barra do Pirai.

A região do Vale do Paraíba, no século XIX, teve muitas plantações de café sendo conhecida como Vale do Café. A ocorrência de cafeína na água poderia ser incrementada por resquícios de cafeína no solo.

No entanto, Peeler, Opsahl e Chanton (2006) realizaram um estudo em que foi avaliada a distinção entre fontes antrópicas e naturais para cafeína. Foi visto que em regiões com baixa densidade demográfica e isenta de fontes de contaminação, as concentrações de cafeína em águas superficiais permaneceram abaixo do limite de detecção do método utilizado, que era de $5,0 \text{ ng L}^{-1}$.

Neste mesmo estudo, em regiões com maiores densidades demográficas, foi encontrada uma correlação entre a ocorrência de cafeína e de indicadores de qualidade de água, o nitrato e o coliforme fecal. Concluindo que, a cafeína pode ocorrer naturalmente nas águas superficiais, porém, as fontes que mais contribuem para a sua ocorrência nas águas naturais são antropogênicas, isto é, lançamentos de esgoto bruto ou tratado nos corpos de água.

5.3.3 Rio Guandu

O Rio Guandu é o aquele que recebe as águas transpostas do Rio Paraíba do Sul e do Rio Pirai e é nele que ocorre a captação da água para tratamento na ETA Guandu, operada pela CEDAE, e tem como fim abastecer a população da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

No Rio Guandu foram realizadas 24 coletas de amostras, sendo 12 em cada ponto de coleta, P3 e P4. O P3 é o ponto de coleta no município de Nova Iguaçu em um trecho que corta a Rodovia Presidente Dutra - BR 116 e o ponto P4, aproximadamente 10,5 km a jusante de P3, após a captação da ETA Guandu, no município de Seropédica.

Nas 24 amostras coletadas houve a detecção de pelo menos um poluente emergente analisado neste trabalho. A cafeína esteve presente em 100% das amostras, não sendo possível quantificá-la uma única vez. Bisfenol A em 68%, ou seja, 15 vezes, em apenas 3 não foi possível quantificá-lo. O 17 α -etinilestradiol e o 17 β -estradiol foram detectados 4 vezes, o primeiro teve suas concentrações quantificadas em 4 amostras e o segundo não foi quantificado. O hormônio feminino estrona foi detectado em 2 amostras, já o estriol, a progesterona e a testosterona não foram detectadas. O compilado dessas informações está apresentado na Tabela 22.

Tabela 22 - Frequência de detecção e concentrações dos poluentes emergentes analisados em água superficial nas amostras coletadas no Rio Guandu

Classe	Composto	AP	AQ	N	F	Concentração (ng L ⁻¹)		
						Min	Max	Média
Farmacêutico	Cafeína	24	23	24	100%	181,48	768,76	497,99
	17 α -etinilestradiol	4	3	24	17%	159,03	197,40	172,05
Hormônios	17 β -estradiol	4	0	24	17%	-	-	-
	Estriol	0	0	24	0%	-	-	-
	Estrona	2	0	24	8%	-	-	-
	Progesterona	0	0	24	0%	-	-	-
	Testosterona	0	0	24	0%	-	-	-
Compostos Industriais	Bisfenol A	15	12	24	63%	104,00	3.443,69	837,68

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : AP - amostras positivas

AQ - amostras quantificadas

N - número de amostras analisadas

F - frequência de detecção em %

Min - mínimo

Max - máximo

(-) não detectado e/ou quantificado

Gonçalves (2012) em seus estudos detectou cafeína no Rio Guandu com concentrações entre 20 e 60 ng L⁻¹, neste trabalho a menor concentração detectada foi de 181,48 ng L⁻¹

Os pontos de coleta foram escolhidos próximos a estações fluviométricas. O ponto de coleta P3 está localizado junto a estação fluviométrica Guandu-Dutra, código 59316500, e o ponto P4 a estação fluviométrica Guandu Seropédica, código 59316200, ambas operadas pelo INEA.

No entanto, a estação Guandu-Dutra ficou fora de operação durante 5 dos 12 meses em quem ocorreram as amostragens para este estudo e, segundo o INEA, ainda não foi possível obter a curva-chave deste ponto para o cálculo da vazão através das cotas medidas. Portanto, a estimativa das vazões do ponto P3 foi realizada considerando vazões medidas em outros pontos e área de drenagem para o cálculo da vazão incremental.

Na Figura 23 é apresentado o hidrograma unifilar do Rio Guandu contendo a Usina Hidrelétrica Pereira Passos (UHE Pereira Passos), a Pequena Central Hidrelétrica de Paracambi (PCH Paracambi), Lagoa da CEDAE – local que ocorre a captação para a ETA Guandu, e os pontos de coleta P3 e P4. No hidrograma são apresentadas também a área de drenagem a montante dos pontos identificados e a distância entre eles. Tendo em vista, que o ponto de coleta P4 e a Lagoa da CEDAE são muito próximos, foi considerada a mesma distância destes até o ponto de coleta P3 e a mesma área de drenagem a montante.

Figura 23 - Hidrograma unifilar do Rio Guandu, da UHE Pereira Passos até o ponto de coleta P4

Fonte: Arquivo pessoal.

Para a estimativa das vazões em P3 foi considerado:

- a) A vazão na Lagoa da CEDAE é o somatório da vazão em P3 com a vazão captada para tratamento na ETA Guandu, que é de $45\text{m}^3/\text{s}$ de acordo com o Plano Estadual de Recursos Hídricos do Rio de Janeiro (COPPETEC, 2014);
- b) O incremento de vazão entre a PCH Paracambi e a Lagoa da CEDAE se dá principalmente pela área de drenagem, sendo insignificante o incremento pelos rios afluentes ao Guandu neste trecho;
- c) Quando a diferença entre as vazões calculadas na Lagoa da CEDAE e a defluência da PCH Paracambi foi negativa, a vazão incremental foi considerada zero;
- d) Nos meses de abril e maio de 2017 houve falha na medição da vazão de defluência da PCH Paracambi, nestes dois casos, para cálculo da vazão em P3 foi considerada a vazão de defluência na UHE Pereira Passos.

Portanto, tendo conhecimento da vazão na Lagoa da CEDAE e da defluência da PCH Paracambi foi possível calcular a vazão incremental deste trecho. Para obter a vazão em P3 foi reduzida da vazão na Lagoa da CEDAE a vazão incremental entre o P3 e o P4, considerando a diferença entre as duas áreas de drenagem.

As vazões de defluência da UHE Pereira Passos e da defluência da PCH Paracambi foram obtidas no Sistema de Acompanhamento de Reservatórios (ANA, 2018). Para o ponto P4 as vazões foram fornecidas pelo INEA, referente a Estação Fluviométrica Guandu Seropédica (Código: 59316200).

Na Tabela 23 são apresentados os dados utilizados para cálculo da vazão em P3 e os resultados.

Tabela 23 - Vazões em m³/s estimados para o Ponto de Coleta P3 no Rio Guandu nos dias de coleta das amostras e os dados utilizados para o cálculo

Data	Vazão (m ³ /s)						P3
	Defluência UHE Pereira Passos	Defluência PCH Paracambi	P4	Captação ETA Guandu	Lagoa CEDAE	Incremental Paracambi até Lagoa	
05/08/2016	98,00	81,75	40,00	45	85,00	3,25	84,15
04/09/2016	88,00	81,75	40,00	45	85,00	3,25	84,15
15/10/2016	86,00	86,72	38,05	45	83,05	0,00	83,05
30/11/2016	114,00	95,84	55,27	45	100,27	4,43	99,12
18/12/2016	161,00	172,11	163,85	45	208,85	36,74	199,30
15/01/2017	172,00	166,43	166,05	45	211,05	44,62	199,45
16/02/2017	121,00	114,28	98,06	45	143,06	28,78	135,58
18/03/2017	140,00	-	75,21	45	120,21	19,79	115,07
14/04/2017	120,00	-	81,05	45	126,05	6,05	124,48
15/05/2017	122,00	109,85	78,67	45	123,67	13,82	120,08
22/06/2017	124,00	125,03	76,35	45	121,35	0,00	121,35
10/07/2017	122,00	117,81	74,09	45	119,09	1,28	118,76

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : (-) sem informação de vazão.

No caso do ponto de coleta P3, as menores concentrações dos poluentes ocorreram nos meses de dezembro/16, janeiro e fevereiro de 2017, meses com as maiores vazões no período estudado, compatível com os dados históricos de cheias e estiagem da região. A partir de outubro de 2016 há o aumento das vazões e a diminuição das concentrações, e a partir de março de 2017, as vazões começam a diminuir e as concentrações aumentam, conforme pode ser observado na Figura 24.

Este é um comportamento típico de poluição por fontes pontuais e constantes, pois não há carreamento de poluentes em quantidades considerável na época das precipitações. Como a fonte de lançamento é mantida, ocorre diluição dos contaminantes com o aumento da vazão do Rio Guandu.

Figura 24 - Somatório das concentrações dos poluentes emergentes detectados no Rio Guandu no ponto de coleta P3 e a vazão do rio em cada campanha

Fonte: Arquivo pessoal.

No trecho mais a jusante do Rio Guandu – P4, observa-se na Figura 25, a mesma tendência do ponto P3 com relação as vazões e as concentrações dos poluentes. No entanto, os meses de junho e julho de 2017 demonstram comportamento diferenciado, com uma tendência de concentrações menores.

Figura 25 - Somatório das concentrações dos poluentes emergentes detectados no Rio Guandu no ponto de coleta P4 e a vazão do rio em cada campanha

Fonte: Arquivo pessoal.

As cargas fluviais dos poluentes quantificados nas amostras dos dois pontos de coleta do Rio Guandu estão apresentadas na Tabela 24.

Tabela 24 - Carga fluvial dos poluentes detectados nos dois pontos de coleta do Rio Guandu em cada coleta

Coleta	Carga (kg d ⁻¹)					
	Ponto de Coleta 3			Ponto de Coleta 4		
	17 α -etinilestradiol	Bisfenol A	Cafeína	17 α -etinilestradiol	Bisfenol A	Cafeína
ago/16	-	3,74	2,40	-	1,79	1,66
set/16	-	1,50	2,45	-	1,23	1,46
out/16	-	-	4,51	-	-	1,52
nov/16	-	-	4,47	-	-	2,33
dez/16	-	-	4,39	-	-	10,76
jan/17	-	-	6,19	-	3,94	7,23
fev/17	-	-	2,13	-	-	2,31
mar/17	-	-	4,33	-	-	3,64
abr/17	-	4,39	4,93	1,11	22,73	5,93
mai/17	1,66	35,80	5,37	1,34	1,00	7,94
jun/17	-	6,46	8,04	-	0,69	3,56
jul/17	-	-	-	-	1,38	2,43
Média	1,66	10,38	4,47	1,23	4,68	4,23
Máximo	1,66	35,80	8,04	1,34	22,73	10,76
Mínimo	1,66	1,50	2,13	1,11	0,69	1,46

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : (-) não detectado e/ou quantificado

As maiores cargas fluvial apresentadas foram de bisfenol A nos dois pontos de coleta sendo 35,8 kg d⁻¹ no ponto P3 e de 22,73 kg d⁻¹ no ponto P4. O poluente com cargas também expressivas é a cafeína, com valor máximo no Rio Guandu de 10,76 kg d⁻¹ no ponto P4 e 8,04 kg d⁻¹ no ponto P3. O 17 α -etinilestradiol apresentou cargas que variaram entre 1,11 kg d⁻¹ a 1,66 kg d⁻¹.

Os testes ANOVA e Tukey com intervalo de confiança de 95% foram aplicados às amostras e não foi observada diferença significativa entre as amostras. Além disso, pôde ser observado uma similaridade entre as cargas de bisfenol A e cafeína nos pontos 3 e 4.

O esgotamento sanitário na Região Hidrográfica Guandu é precário, o índice médio de coleta de esgotos na RH II é de 56,7% e o de tratamento é de 38,9%. No entanto, desconsiderando o município do Rio de Janeiro, esses índices caem para 34% e 1%, respectivamente (PROFILL ENGENHARIA, 2017).

Profill Engenharia (2017) estimou a população residente nas Unidades Hidrológicas de Planejamento (UHP) da região hidrográfica Guandu utilizando como base os dados de população de 2010 do IBGE, através dessa estimativa foi possível quantificar o número de pessoas que contribuem para a carga de cafeína nas amostras coletadas.

A partir do reservatório de Pereira Passos até o ponto P3, há as Unidades de Planejamento Ribeirão das Lajes – jusante reservatório, Rio Santana e São Pedro e Rio Guandu, conforme pode ser observado na Figura 26.

Figura 26 - Unidades de Planejamento (UP) do Rio Guandu, em destaque as UPs cujas populações foram utilizadas para cálculo de carga per capita

Fonte: Arquivo pessoal.

Nestas UHPs a população estimada residente é de 54.839, 25.040 e 31.036 habitantes, respectivamente. Portanto, são aproximadamente 110.915 habitantes que despejam seus efluentes na região.

No ponto de coleta 4 deve ser acrescentada a população referente a Unidade de Planejamento Queimados e Ipiranga, estimada em 327.334 habitantes, tendo em vista que a vazão destes rios se une a do Rio Guandu entre os pontos de coleta P3 e P4.

Para obter a carga per capita em P4 é necessário somar a população contribuinte até P3 (110.915 habitantes) com a da UP Queimados e Ipiranga (327.334 habitantes) em um total de 438.249 habitantes.

Os aportes médios dos poluentes emergentes por habitante nos pontos de coleta no Rio Guandu foram calculados e estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Carga per capita dos poluentes detectados nos dois pontos de coleta do Rio Guandu

Classe	Poluente	Carga per capita (mg/hab d)	
		P3	P4
Farmacêutico	Cafeína	36,97	9,65
Hormônios	17 α -Ethinilestradiol	14,97	2,80
Compostos Industriais	Bisfenol A	93,56	10,68

Fonte: Arquivo pessoal.

A expectativa inicial seria de um incremento na concentração dos poluentes no ponto P4 em relação ao ponto de coleta P3, pois entre um ponto e outro há aporte de esgoto doméstico e industrial sem tratamento no Rio Guandu. No entanto, este fato não foi constatado, ocorreu a diminuição do aporte per capita.

O que justifica este comportamento é que o principal aporte de poluentes emergentes é oriundo da transposição das águas do Rio Paraíba do Sul, em especial a cafeína que se mantém na água de 30 a 178 dias (PEELER, 2004). Giori (2011) constatou em seus estudos utilizando traçadores fluorescentes que o tempo de percurso das águas a partir do reservatório de Santa Cecília no Rio Paraíba do Sul até a ETA Guandu é de 172 a 213 horas, ou seja de aproximadamente 7 a 9 dias.

Por este motivo ao realizar o cálculo do valor da carga per capita para o ponto P4 os valores ficam muito abaixo dos valores encontrados para ponto P3, pois é acrescida a conta uma população aproximadamente 4 vezes maior a considerada no ponto P3 e a carga per capita é reduzida na mesma proporção.

5.3.4 Compilado dos resultados de concentração, carga fluvial e carga per capita nos rios estudados

Para facilitar a visualização dos dados de concentração média, carga fluvial média e carga per capita, os dados foram compilados na Tabela 26.

Tabela 26 - Informações de concentração média, carga fluvial e cargas per capita obtidas neste estudo em cada ponto de análise dos rios Pirai, Paraíba do Sul e Guandu

Dado	Poluente	Ponto de coleta			
		P1 - Rio Pirai	P2 - Rio Paraíba do Sul	P3 - Rio Guandu	P4 - Rio Guandu
Concentração média (ng L ⁻¹)	17 α -etinilestradiol	179,54	-	159,71	178,21
	Bisfenol A	889,61	794,06	1.038,07	694,54
	Cafeína	1.245,62	2.483,83	435,88	573,56
Carga fluvial média (kg d ⁻¹)	17 α -etinilestradiol	0,046	-	1,66	1,23
	Bisfenol A	0,162	10,12	10,38	4,68
	Cafeína	0,182	56,67	4,10	4,23
Carga per capita (mg/hab d)	17 α -etinilestradiol	3,56	-	14,97	2,80
	Bisfenol A	12,6	15,90	93,56	10,68
	Cafeína	14,1	89,07	36,97	9,65

Fonte: Arquivo pessoal.

No gráfico apresentado na Figura 27 foram plotados os dados de carga fluvial média nos rios objeto deste estudo, referente aos pontos em que houve coleta de amostras. Observa-se que no Rio Paraíba do Sul há um destaque para a carga fluvial de cafeína, quando comparado aos demais rios analisados, havendo um decréscimo da carga no Rio Guandu.

Figura 27 - Carga fluvial média detectada por poluente nos rios estudados

Fonte: Arquivo pessoal.

5.4 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas com dois objetivos, o primeiro verificar se de fato a fonte predominante de lançamento dos poluentes emergentes é pontual e se houve degradação de poluente entre as amostras dos pontos de coleta. Para estas análises foram utilizadas as cargas e as concentrações de cafeína, tendo em vista que esse poluente foi o mais quantificado neste estudo e houve ocorrência em todos os pontos de coleta.

5.4.1 Verificação da relação entre poluentes emergentes, vazão dos rios e cargas fluviais quanto a predominância das fontes de poluição

Com o objetivo de verificar a hipótese de que o aporte predominante de poluentes emergentes nos rios estudados é proveniente de fontes pontuais, tais como o despejo de esgoto doméstico e efluentes industriais, foram realizados a regressão linear, a determinação da equação das retas e aplicado o teste de Fisher com intervalo de confiança de 95% nos coeficientes angulares das equações.

Para isso, inicialmente foi realizada a montagem de diagramas de dispersão, o primeiro com os dados de carga fluvial e vazão, e o segundo com os dados de concentração e vazão, dois gráficos para cada rio estudado.

Com base na hipótese inicial, a carga de poluentes deve ser constante ao longo do ano, ou seja, a carga é uma variável que independe da vazão, no diagrama de dispersão essa situação deve ser observada com linha de tendência na horizontal, com coeficiente angular próximo a zero.

Já as concentrações devem variar com a vazão do rio, havendo dependência entre as duas variáveis, maiores vazões diminuem a concentração devido a diluição do poluente, e o contrário também aconteceria. No entanto, como a relação entre concentração e vazão é inversamente proporcional, os gráficos foram plotados da seguinte forma: concentração⁻¹ versus vazão para que fosse possível a aplicação da regressão linear. Sendo assim, nos gráficos de dispersão a linha de tendência nesse caso deve ser crescente.

Os diagramas de dispersão para cada rio são apresentados na Figura 28, assim como as equações obtidas para cada reta e o coeficiente de correlação. Observa-se em todos os casos que os pontos não definem clara dispersão, havendo uma baixa correlação entre as variáveis comprovada pelos baixos valores dos coeficientes de correlação, que variou entre 0,0833 a 0,4267 quando analisadas as variáveis vazão e carga, e 0,0217 a 0,6775 para vazão e concentração.

Figura 28 - Diagramas de dispersão

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : (a) variáveis carga e vazão – Rio Pirai

(b) variáveis concentração¹ e vazão – Rio Pirai

(c) variáveis carga e vazão – Rio Paraíba do Sul

(d) variáveis concentração¹ e vazão – Rio Paraíba do Sul

(e) variáveis carga e vazão – Rio Guandu

(f) variáveis concentração¹ e vazão – Rio Guandu

O teste de Fisher foi aplicado considerando a hipótese nula de que o coeficiente angular era igual a zero, ou seja, que não há dependência entre as variáveis. No caso dos diagramas de dispersão entre vazão e carga, espera-se que a hipótese nula seja não rejeitada e para os diagramas de dispersão entre vazão e concentração, espera-se o contrário, que a hipótese seja rejeitada. Na Tabela 27 são apresentados os resultados dos testes.

Tabela 27 - Resultados do teste de Fisher para a relação das variáveis vazão versus carga e vazão versus concentração⁻¹

Rios	Vazão x Carga		Vazão x Concentração ⁻¹	
	ρ value	Resultado	ρ value	Resultado
Piraí	0,3893	Não rejeita a hipótese nula	0,0019	Rejeita a hipótese nula
Paraíba do Sul	0,0214	Rejeita a hipótese nula	0,6986	Não rejeita a hipótese nula
Guandu	0,0105	Rejeita a hipótese nula	0,1678	Não rejeita a hipótese nula

Fonte: Arquivo pessoal.

Se o ρ value for inferior a 0,05 (intervalo de confiança), a hipótese nula é rejeitada e se ρ value for superior ao intervalo de confiança, a hipótese nula não pode ser rejeitada.

O resultado esperado foi evidenciado apenas no Rio Piraí. No diagrama de dispersão é possível observar através da linha de tendência essa relação, neste rio a carga não possui correlação com a vazão, as variáveis são independentes, podendo inferir que a poluição é pontual. Já a concentração possui correlação com a vazão, havendo diluição da carga, que tende a ser constante, quando há aumento da vazão. O Rio Piraí no ponto de coleta, entre os estudados, é o que mantém as características hidrológicas mais próximas ao natural e o que possui menores impactos relacionados a ação antrópica.

O Rio Paraíba do Sul e o Rio Guandu tiveram resultados opostos ao esperado. O teste mostrou que nos rios Guandu e Paraíba do Sul há baixa correlação entre vazão e concentração, ou seja, estas variáveis são independentes, e que há correlação entre as variáveis vazão e carga, onde através da linha de tendência observa-se que maiores valores de carga tendem a ocorrer quando há maiores vazões.

Justificativas para este fato podem ser relacionadas a regularização do Rio Paraíba do Sul através de barragens. Estudos comprovam a presença de cafeína no sedimento (BLAIR et al., 2013; STARLING; LEÃO; AMORIM, 2018), assim quando maiores vazões são liberadas há uma tendência de reviramento do sedimento no fundo dos reservatórios. Tendo em vista que a cafeína possui alta solubilidade aquosa, o reviramento do fundo facilita a mistura da cafeína na massa de água, aumentando assim a concentração, fato esse que inibi que as concentrações da cafeína tenham o comportamento testado nessa análise.

Considerando que aproximadamente 85% das águas do Rio Guandu são provenientes da transposição do Rio Paraíba do Sul (ANA, 2006) é coerente que exista o mesmo comportamento das concentrações e cargas de cafeína nos dois rios.

5.4.2 Verificação da variação entre as médias das concentrações

A análise realizada propôs-se verificar se houve redução ou aumento da concentração de cafeína entre dois trechos subsequentes, por meio de um teste de hipótese para as médias das concentrações. O teste t-student para as médias avalia a hipótese nula de que dois conjuntos de dados têm a mesma média, a 5% de significância. Assim, caso seja rejeitado, pode-se concluir que as médias são significativamente diferentes, e caso não seja rejeitado, considera-se, por simplificação, que são aproximadamente iguais.

Neste contexto foi aplicado o teste correlacionando as concentrações das amostras: do Rio Paraíba do Sul com as amostras do Rio Guandu no ponto de coleta P3; do Rio Paraíba do Sul com as amostras do Rio Guandu no ponto de coleta P4; do Rio Guandu no ponto de coleta P3 e ponto de coleta P4; e do Rio Guandu no ponto de coleta P4 com a água tratada. Os resultados estão apresentados na Tabela 28, quando p value é inferior a 0,05 (intervalo de confiança) a hipótese nula é rejeitada e se p value for superior ao intervalo de confiança, a hipótese nula não pode ser rejeitada.

Tabela 28 - Resultado do teste t-student para análise das médias das concentrações de cafeína em amostras de água superficial

Amostras	p value	Resultado
Rio Paraíba do Sul e Rio Guandu - P3	0.00000011	Rejeita a hipótese nula
Rio Paraíba do Sul e Rio Guandu - P4	0.00000010	Rejeita a hipótese nula
Rio Guandu - P3 e Rio Guandu - P4	0.13295343	Não Rejeita a hipótese nula
Rio Guandu- P4 e Água tratada	0.48699404	Não Rejeita a hipótese nula

Fonte: Arquivo pessoal.

A hipótese nula foi rejeitada nas duas comparações entre o Rio Paraíba do Sul e o Rio Guandu, tanto no ponto P3 quanto no P4. As concentrações no Rio Paraíba do Sul são superiores as encontradas no Rio Guandu, por se tratar da mesma água, devido à transposição das águas em Santa Cecília, a diminuição das concentrações ocorre entre os trechos destes rios provavelmente por algum processo de eliminação da cafeína.

Entre o ponto de captação no Rio Paraíba do Sul e os pontos de captação no Rio Guandu há uma sequência de reservatórios construídos para a transposição das águas e geração de energia elétrica, são eles: Santa Cecília, Santana, Vigário, Ponte Coberta e por último o reservatório da PCH Paracambi. Essa sequência de reservatório pode ser a responsável pela diminuição da concentração de cafeína.

Buerge et al. (2003) estudou o comportamento da cafeína em lagos, avaliando os potenciais processos de eliminação da cafeína: sedimentação, volatilização e degradação biológica, química e fotoquímica. Concluiu que a sedimentação e a volatilização não são processo significativos na eliminação da cafeína, tendo em vista o baixo coeficiente de partição octanol-água e a baixa constante da lei de Henry ($1,9 \times 10^{-19}$ atm m³ mol⁻¹; solubilidade em água, 21,7 g/L a 20°C).

Verificou também que a degradação fotoquímica e a degradação biológica tendem a ser os principais processos de eliminação em lagos. E concluiu que a degradação biológica em ambientes naturais depende de vários fatores, como a atividade biológica, a temperatura, as condições tróficas e a profundidade da água. Desta forma, é de difícil mensuração a contribuição que não só a atividade biológica, mas também as demais atividades, exercem sobre a cafeína (BUERGE et al.; 2003).

Bradley, McMahon e Chapelle, (2007) estudaram a biotransformação da cafeína na coluna de água, concluíram que este não pode ser considerado um importante mecanismo de atenuação da cafeína em água superficial. Mas constataram que a biotransformação da cafeína é acentuada em ambientes com presença de oxigênio.

Gonçalves (2012) estudou a concentração de fármacos antes e depois do reservatório do Funil no Rio Paraíba do Sul, a autora observou que as concentrações dos fármacos sofreram uma redução de 831 para 535 ng L⁻¹, principalmente para os compostos cafeína (com redução de 239,2 ng L⁻¹ para 34 ng L⁻¹) e ketoprofeno (25,6 ng L⁻¹ para menor que o limite de detecção).

De fato, ocorre a redução da cafeína entre os pontos de coleta no Rio Paraíba do Sul e no Rio Guandu, com percentual de redução médio de 84%, conforme apresentado na Tabela 29. No entanto, estudos detalhados devem ser realizados, com enfoque nos reservatórios existentes no percurso, para entender o processo de redução da concentração da cafeína.

Tabela 29 - Percentual de redução da concentração de cafeína entre os o Rio Paraíba do Sul, ponto de coleta P2 e Rio Guandu, ponto de coleta P3

Data	Cafeína (ng L ⁻¹)		Redução (%)
	Paraíba do Sul	Guandu	
05/08/2016	3.724,5	329,9	91,1
04/09/2016	3.873,4	337,3	91,3
15/10/2016	3.929,7	629,0	84,0
30/11/2016	821,7	522,0	36,5
18/12/2016	4.548,4	255,0	94,4
15/01/2017	3.965,6	359,6	90,9
16/02/2017	1.710,2	181,5	89,4
18/03/2017	2.197,2	436,1	80,2
14/04/2017	5.204,7	458,6	91,2
15/05/2017	3.490,5	517,0	85,2
22/06/2017	3.408,2	768,8	77,4
10/07/2017	3.463,0	121,56*	96,5
Média			84,0

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : * Nesta amostra a concentração foi menor que o limite de quantificação, para efeito de cálculo

Ao comparar as médias das concentrações de cafeína nos pontos de coleta no Rio Guandu (P3 e P4) a hipótese não foi rejeitada, considera-se que são aproximadamente iguais. No Rio Guandu entre os trechos do ponto de coleta P3 e P4, há um aumento numérico entre as médias das concentrações de cafeína, no entanto, estas não possuem diferença significativa. A distância entre os pontos é de aproximadamente 10,5 km, o incremento da concentração se dá pelo aporte de carga de cafeína entre os trechos, pois há a confluência dos rios Queimados e Ipiranga ao Rio Guandu, rios estes que recebem efluentes domésticos sem tratamento.

Confrontando a média das amostras da água tratada e do ponto de coleta P4, no Rio Guandu próximo ao ponto de coleta da ETA Guandu, não é observada diferença significativa entre as médias, pois a hipótese nula não pôde ser rejeitada. De fato, a redução média dos valores das concentrações é de 1,4%, indicando que o processo de tratamento de água tem pouco efeito na remoção deste poluente.

5.5 Análise de Risco

Neste trabalho para cálculo do risco, as concentrações máximas quantificadas foram comparadas com os critérios mais restritivos de qualidade da água encontrados na literatura listados na Tabela 4 da seção Revisão Bibliográfica. Os resultados estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Análise de risco dos poluentes emergentes quantificados para a proteção da vida aquática e água tratada

Classe	Composto	Proteção da vida aquática			Água tratada		
		MCA (ng L ⁻¹)	PNEC (ng L ⁻¹)	Coefficiente de risco	MCA (ng L ⁻¹)	PNEC (ng L ⁻¹)	Coefficiente de risco
Farmacêutico	Cafeína	5.204,74	5.200 ⁽¹⁾	1		-	-
Hormônios	17 α - etinilestradiol	221,43	0,03 ⁽²⁾	7.381,1			
	17 β -estradiol	164,5	0,4 ⁽³⁾	411,3	125,99	3,8 ⁽⁵⁾	33,2
	Estrona	145,26	3,6 ⁽³⁾	40,3		-	-
Compostos Industriais	Bisfenol A	3.443,69	0,8 ⁽⁴⁾	4.304,6		-	-

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : MCA – Máxima Concentração Ambiental

(1) Komori et al. (2013)

(2) Vestel et al. (2016)

(3) Ecotox Centre (2015)

(4) Moltmann et al. (2007)

(5) Brand et al. (2013)

Para o cálculo referente ao risco para proteção da vida aquática foi considerada a concentração máxima detectada nas 48 amostras de água superficial para cada um dos poluentes emergentes. Já para a água tratada a mesma metodologia foi utilizada considerando apenas as 12 amostras coletadas no ponto 5, ou seja, água distribuída a população.

Na literatura foram encontrados limites máximos que não causam efeitos adversos em maior quantidade para a proteção da vida aquática, tendo referências para cafeína, 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol, estrona e bisfenol A. Para água tratada que será consumida pela população foi encontrado o limite máximo apenas para 17 β -estradiol.

Para a proteção da vida aquática, o hormônio 17 α -etinilestradiol possui maior coeficiente de risco, 7.381,1, seguido do composto industrial bisfenol A que é 4.304,6 vezes

superior ao limite apresentado na literatura. Na sequência é apresentado o 17 β -estradiol, estrona e por último a cafeína.

Na água tratada para consumo da população o hormônio 17 β -estradiol foi encontrado em concentração aproximadamente 33 vezes maior ao limite apresentado na literatura.

Na Tabela 31 há uma indicação dos poluentes que podem trazer maiores impactos a saúde da população e a vida aquática, através de uma priorização, podendo ser utilizado como referência para definição de novos parâmetros a serem monitorados pelos órgãos responsáveis nesta região.

Tabela 31 - Lista de priorização dos poluentes emergentes analisados neste trabalho na área de estudo com base no coeficiente de risco

Proteção da vida aquática		
Classificação	Composto	Coeficiente de Risco
1	17 α -etinilestradiol	7.381,1
2	Bisfenol A	4.304,6
3	17 β -estradiol	411,3
4	Estrona	40,3
5	Cafeína	1,0
Água tratada		
Classificação	Composto	Coeficiente de Risco
1	17 β -estradiol	33,2

Fonte: Arquivo pessoal.

Cabe ressaltar que esta é uma análise pontual e limitada aos poluentes emergentes estudados neste trabalho, cabendo uma análise ampliada de outros contaminantes, suas concentrações, ocorrências e toxicidade. No entanto, estes dados em conjunto com outras pesquisas podem subsidiar a tomada de decisão na definição de Políticas Públicas de monitoramento da qualidade da água.

6 CONCLUSÃO

Os resultados das análises de pH, sólidos dissolvidos totais e turbidez das amostras coletadas em águas superficiais, quando comparados aos valores máximos permitidos na Resolução CONAMA nº 357/2005 para rios Classe 2, tiveram os seguintes percentuais de não conformidade: 13% para pH e 2% para sólidos dissolvidos totais. A turbidez atendeu a legislação em todas as amostras.

Das amostras de água tratada, os resultados das análises de pH, sólidos dissolvidos totais e turbidez atenderam em 100% os valores máximos permitidos da Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde.

Dos poluentes emergentes estudados foi detectado na água superficial a ocorrência de cafeína, bisfenol A, 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol, estrona e estriol. Destes, a cafeína e bisfenol A detectados com a ocorrência em 98% e 60% das amostras e concentrações máximas de 5.204,74 e 3.443,69 ng L⁻¹, respectivamente. Não foram detectados progesterona e testosterona.

Nas amostras de água tratada foram detectados cafeína, bisfenol A, 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e estrona. Por outro lado, não foram detectados estriol, progesterona e testosterona. O destaque também é dado para cafeína e bisfenol A com frequência de detecção de 100% e 58%, e concentrações máximas de 1.190,94 e 1.354,86 ng L⁻¹, respectivamente.

A redução de concentração dos poluentes emergentes, correspondente a água tratada foi de 1,4% para cafeína, 85,5% para 17 α -etinilestradiol e 34,1% para bisfenol A, ao comparar à média das amostras do ponto de coleta P4, no Rio Guandu próximo a captação de água da ETA Guandu, e das amostras do ponto de coleta P5.

Estatisticamente foi comprovado que a média das concentrações de cafeína do referido ponto de coleta P4, comparado a média das concentrações de cafeína da água tratada, não possuem diferença significativa. Confirmando a necessidade de processos adicionais nas ETA para remoção eficiente desses poluentes.

Nos rios Pirai e Guandu as maiores concentrações de poluentes emergentes ocorreram em meses de menores vazões, comportamento típico de poluição por fontes pontuais. Já no Rio Paraíba do Sul, não foi possível visualizar esta tendência através do gráfico que compara vazões e concentrações.

Ao avaliar estatisticamente a relação entre carga e vazão e, concentração e vazão, utilizando a cafeína como indicador, constatou-se que o comportamento encontrado no Rio Pirai demonstra a predominância de contaminação por fontes pontuais.

Já nos rios Guandu e Paraíba do Sul não foi possível realizar estatisticamente tal constatação, provavelmente pelo fato desses rios serem intensamente regulados por reservatórios que interferem no fluxo dos rios.

Utilizando cafeína como indicador, foi possível verificar que a média da concentração no Rio Paraíba do Sul é estatisticamente superior a do Rio Guandu. A redução de um rio para o outro é em média de 84%. Por se tratar de mesma água, tendo em vista a transposição do Rio Paraíba do Sul para o Rio Guandu, a diminuição das concentrações de cafeína entre esses trechos, ocorre por algum processo de eliminação da cafeína. Provavelmente através de degradação fotoquímica e biológica que é intensificada nos reservatórios.

A carga fluvial média calculada nos pontos de coleta variou entre 0,046 e 1,66 kg d⁻¹ para o hormônio 17 α -etinilestradiol; 0,162 e 10,38 kg d⁻¹ para bisfenol A e 0,182 e 56,67 kg d⁻¹ para cafeína. As menores cargas foram detectadas no Rio Pirai. As cargas de bisfenol A tiveram valores próxima nos rios Paraíba do Sul e Guandu. Já a cafeína teve o valor mais expressivo no Rio Paraíba do Sul.

A carga per capita de 17 α -etinilestradiol variou entre 2,80 e 14,97 mg/hab d; de bisfenol A esteve entre 10,68 e 93,56 mg/hab d. Já para cafeína a menor carga per capita foi de 9,65 e a maior de 89,07 mg/hab d.

Através da análise de risco foi realizada a hierarquização dos poluentes com maior risco a proteção da vida aquática, de acordo com o coeficiente de risco. A priorização foi: 1. 17 α -etinilestradiol com coeficiente de risco 7.381,1; 2. Bisfenol A (4.304,6); 3. 17 β -estradiol (411,3); 4. Estrona (40,3); 5. Cafeína (1,0).

Considerando a falta de dados de Concentração Previsível Sem Efeitos na literatura para consumo da população, foi possível calcular apenas o coeficiente de risco para 17 β -estradiol, que foi detectado em concentrações 33,2 vezes acima do PNEC.

Por meio dos dados obtidos nesse estudo evidencia-se a necessidade de ampliação dos parâmetros monitorados nos rios e na água tratada analisados, incluindo poluentes emergentes que causam risco a vida aquática e a população humana.

Além disso, devido a precariedade do esgotamento sanitário nas bacias do Rio Paraíba do Sul, Guandu e sub-bacia do Rio Pirai, o uso de tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes, em especial o esgoto doméstico, é essencial para melhoria da qualidade dos mananciais de abastecimento de milhões de pessoas.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA. (ABES). Subsídios para a legislação nacional de água. **Revista da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 1, p. 1–80, 2010.
- ASSOCIAÇÃO PRÓ-GESTÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL. (AGEVAP). **Plano de Contingência para abastecimento de água da Região Hidrográfica Guandu**: Resumo executivo. Resende: AGEVAP, 146 f, 2015. Disponível em: <http://54.94.199.16:8080/publicacoesArquivos/arq_pubMidia_Produto06_RF.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2018.
- ASSOCIAÇÃO PRÓ-GESTÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL. (AGEVAP). **Relatório de Situação da Região Hidrográfica do Guandu**. Resende: AGEVAP, 78 f, 2017. Disponível em: <<http://www.comiteguandu.org.br/rel-situacao.php>>. Acesso em: 12 jan. 2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS.(ANA). **Plano Estratégico de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica dos rios Guandu, da Guarda e Guandu Mirim (PERH Guandu)**: Resumo Executivo. Brasília, DF: ANA, 2006, 147 f. Disponível em: <<http://www.comiteguandu.org.br/plano-de-bacia.php>>. Acesso em: 12 jan. 2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. (ANA). **Sistema de Acompanhamento de Reservatório**. Disponível em: <<http://sar.ana.gov.br/Home>>. Acesso em: 01 maio 2018.
- AQUINO, S.; BRANDT, E. C. C. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupters in sewage treatment plants : literature review Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto : revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, p. 187–204, 2013.
- BIANCHETTI, F. J. **Remoção do agente hormonalmente ativo etinilestradiol por pré-oxidação e coagulação**: Estudo em escala de bancada. 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. **Endocrine Disruptors in Wastewater and Sludge Treatment Processes**. Flórida: Lewis Publishers, 2003. 295 pp. ISBN: 1-56670-601-7.
- BLAIR, B. D.; CRAGO, J. P.; HEDMAN, C. J.; KLAPER, R. D. Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 2116–2123, 2013.
- BRACK, W.; ALTENBURGER, R.; SCHÜÜRMAN, G.; KRAUSS, M.; LÓPEZ HERRÁEZ, D.; VAN GILS, J.; ... UMBUZEIRO, G. A. The SOLUTIONS project: Challenges and responses for present and future emerging pollutants in land and water resources management. **Science of the Total Environment**, p. 503–504, 22–31, 2015.
- BRADLEY, P. M.; MCMAHON, P. B.; CHAPELLE, F. H. Biotransformation of caffeine , cotinine , and nicotine in stream sediments : Implication for use as wastewater indicators. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 26, n. 06, p. 1116–1121, 2007.

BRAND, W.; DE JONGH, C. M.; VAN DER LINDEN, S. C.; MENNES, W.; PUIJKER, L. M.; VAN LEEUWEN, C. J.; VAN WEZEL, A. P.; SCHRIKS, M.; HERINGA, M. B. Trigger values for investigation of hormonal activity in drinking water and its sources using CALUX bioassays. **Environment International**, v. 55, p. 109–118, 2013.

BRASIL. Ministério do Interior. **Portaria nº 86, de 04 de junho de 1981**. Enquadra os cursos d'água da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Disponível em: <<http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/Bacia%20Para%C3%ADba%20do%20Sul.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2018.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 9 jan. 1997. Seção 1, p. 470.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58.

BRASIL. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Moção nº 61, de 10 de julho de 2012. Recomenda promoção de ações de ciência e tecnologia para melhoria de técnicas de monitoramento e de tratamento de água de abastecimento e de efluentes, visando a remoção de micropoluentes emergentes e eliminação de micro-organismos patogênicos emergentes. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 ago. 2012.

BRASIL. Ministério das Cidades. **Plano Nacional de Saneamento Básico**. 172 f. Brasília, DF, 2013. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/.../Plansab_Versao_Consehos_Nacionais_020520131.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2018.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 set. 2017. Seção 1, p. 516.

BRASIL. Ministério das Cidades. **Diagnostico dos Serviços de Água e Esgoto - 2016**. 220 f. Brasília, DF, 2018. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos>>. Acesso em: 12 jun. 2018.

BRITO, M. B.; NOBRE, F.; VIEIRA, C. S. Contracepção hormonal e sistema cardiovascular. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, v. 96, n. 4, p. e81–e89, 2011.

BROWNE, D. J. ; ZHOU, L.; LUONG, J. H. T.; GLENNON, J. D. CE with a boron-doped diamond electrode for trace detection of endocrine disruptors in water samples. **Electrophoresis**, v. 34, n. 14, p. 2025–2032, 2013.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D.; BUSER, H. R. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 691–700, 2003.

CALDWELL, D. J.; MASTROCCO, F.; ANDERSON, P. D.; LÄNGE, R.; SUMPTER, J. P. Predicted-no-effect concentrations for the steroid estrogens estrone, 17 β -estradiol, estriol, and 17 α -ethinylestradiol. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 1396–1406, 2012.

CAREGHINI, A.; MASTORGIO, A. F.; SAPONARO, S.; SEZENNA, E. Bisphenol A , nonylphenols , benzophenones , and benzotriazoles in soils , groundwater , surface water , sediments , and food : a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 5711–5741, 2015.

CARVALHO, A. R.; CARDOSO, V.; RODRIGUES, A.; BENOLIEL, M. J.; DUARTE, E. Fate and Analysis of Endocrine-Disrupting Compounds in a Wastewater Treatment Plant in Portugal. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 6, p. 202, 2016.

CHAVES, K. S. **Determinação dos desreguladores endócrinos bisfenol-A , β - estradiol, 17 α - etinilestradiol e estrona no Rio Paraíba do Sul**. 2016. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

COHIDRO ENGENHARIA. **Relatório de Diagnóstico do Plano integrado de recursos hídricos da bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul**. Rio de Janeiro: COHIDRO ENGENHARIA, 2014, 241f. Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br/plano-de-bacia.php>>. Acesso em: 04 ago. 2017.

COMBALBERT, S.; HERNANDEZ-RAQUET, G. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 86, n. 6, p. 1671–1692, 2010.

COMISSÃO EUROPEIA. (CE). **Proposal for a Directive amending the WFD and EQSD (COM(2011)876) and Report (COM(2011)875)**. União Europeia, 2012. Disponível em: < http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pri_substances.htm>. Acesso em: 24 jul. 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (CETESB) **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras - Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos**. São Paulo: CETESB, 2011, 326 f.

COMPANHIA ESTADUAL DE ÁGUA E ESGOTO. (CEDAE). **Folheto Institucional-ETA Guandu**. Rio de Janeiro, [201?]. Disponível em: <http://www.cedae.com.br> Acesso em: 14 nov. 2017.

CORREIA, C. C.; FONTOURA, M. A influência da exposição ambiental a disruptores endócrinos no crescimento e desenvolvimento de crianças e adolescentes. **Revista Portuguesa de Endocrinologia, Diabetes e Metabolismo**, v. 10, n. 2, p. 1–7, 2015.

DHAINI, H. R.; NASSIF, R. M. Exposure assessment of endocrine disruptors in bottled drinking water of Lebanon. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 9, p. 5655–5662, 2014.

- DIAS, A. C. V.; GOMES, F. W.; BILA, D. M.; SANT'ANNA, G. L.; DEZOTTI, M. Analysis of estrogenic activity in environmental waters in Rio de Janeiro state (Brazil) using the yeast estrogen screen. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 120, p. 41–47, 2015.
- DIOGO, J. S. G; SILVA, L. S. O.; PENA, A.; LINO, C. M. Risk assessment of additives through soft drinks and nectars consumption on Portuguese population: A 2010 survey. **Food and Chemical Toxicology**, v. 62, p. 548–553, 2013.
- FROEHNER, S.; SOUZA, D. B.; MACHADO, K. S.; DA ROSA, E. C. Tracking anthropogenic inputs in Barigui River, Brazil using biomarkers. **Water, Air, and Soil Pollution**, 2010.
- FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K.S.; AISSE, M.M. Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 216, p. 463–471, 2011.
- FUNDAÇÃO COORDENAÇÃO DE PROJETOS, PESQUISAS E ESTUDOS TECNOLÓGICOS. (COPPETEC). **Plano de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul**. Rio de Janeiro: COPPETEC, 2007, 147 f.
- FUNDAÇÃO COORDENAÇÃO DE PROJETOS, PESQUISAS E ESTUDOS TECNOLÓGICOS. (COPPETEC). **Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Rio de Janeiro**: Relatório Gerencial. Rio de Janeiro: COPPETEC, 2014, 70 f.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007.
- GIORI, J. Z. **Análise dos efeitos de despejos acidentais de poluentes em corpos hídricos usando traçadores fluorescentes - Estudo de caso: bacia do Rio Guandu-RJ**. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- GONÇALVES, E. S. **Ocorrência e distribuição de fármacos, cafeína e bisfenol-A em alguns corpos hídricos no estado do Rio de Janeiro**. 2012. 198 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.
- GORGA, M.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1295, p. 57–66, 2013.
- HECKMAN, M. A.; WEIL, J.; DE MEJIA, E. G. Caffeine (1, 3, 7-trimethylxanthine) in foods: A comprehensive review on consumption, functionality, safety, and regulatory matters. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 3, p. 77–87, 2010.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. (IBGE). **Atlas do Censo Demográfico 2010**. Rio de Janeiro: IBGE, 2013, 156 f.
- INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. (INEA). **Boletim de qualidade das águas da Região Hidrográfica II - Guandu**. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br>. Acesso em: 12 jan. 2018.

INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS ANALÍTICAS AVANÇADAS. (INCTAA). **Caféina em águas de abastecimento público no Brasil**. São Carlos: Cubo, 2014, 96 f..

JURADO, A.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, J.; LÓPEZ DE ALDA, M.; PUJADES, E.; BARCELÓ, D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of The Total Environment**, v. 440, p. 82–94, 2012.

KOMORI, K.; SUZUKI, Y.; MINAMIYAMA, M.; HARADA, A. Occurrence of selected pharmaceuticals in river water in Japan and assessment of their environmental risk. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 6, p. 4529–4536, 2013.

KUMMERER, K. Introduction: Pharmaceuticals in the Environment. **Pharmaceuticals in the Environment; Sources, Fate, Effects, and Risks**, p. 1–8, 2010.

KUSTER, M.; AZEVEDO, D.A.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; AQUINO NETO, F. R.; BARCELÓ, D. Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil). **Environment International**, v. 35, n. 7, p. 997–1003, 2009.

LAI, K. M.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Biotransformation and Bioconcentration of Steroid Estrogens by *Chlorella vulgaris*. **Appli**, v. 68, n. 2, p. 859–864, 2002.

LIGHT ENERGIA. **Empresas do grupo**. Disponível em: <http://www.light.com.br/grupo-light/Empresas-do-Grupo/light-energia.aspx>. Acesso em: 21 mar. 2018.

LIMA, D. R. S.; AFONSO, R.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 783–788, 2014.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 2017.

MOLTMANN, J. F.; LIEBIG, M.; KNACKER, T.; KELLER, M. SCHEURER, M. **Relevance of endocrine disrupting substances and pharmaceuticals in surface waters**. Alemanha: ECT Oekotoxikologie GmbH, 2007, 129 f.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, Sao Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452–1462, 2011.

NAIDU, R.; ARIAS, ESPANA, V. A. A.; LIU, Y.; JIT, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350–357, 2016.

NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 242–251, 2016.

PEELER, K. A N. N. Caffeine as an Anthropogenic Source Indicator in Freshwater and Marine Systems. **Office**, p. 1–122, 2004.

PEELER, K. A.; OPSAHL, S. P.; CHANTON, J. P. Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine systems. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 24, p. 7616–7622, 2006.

PESCARA, I. C. **Ocorrência e remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais de água e esgoto**. 2014. 167 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

PROFILL ENGENHARIA. **Diagnóstico do plano estratégico de recursos hídricos da região hidrográfica Guandu**. Porto Alegre: PROFILL ENGENHARIA, 2017, 567 f. Disponível em: < <http://54.94.199.16:8080/siga-guandu/publicacoes> >. Acesso em: 04 ago. 2017.

RAIMUNDO, C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 203 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R. SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.

ROCHESTER, J. R. Bisphenol A and human health: A review of the literature. **Reproductive Toxicology**, v. 42, p. 132–155, 2013.

SAINI, G.; PANT, S.; ALAM, T.; KAZMI, A. A. Occurrence and fate of endocrine disrupting chemicals in ASP based sewage treatment plant in Hardwar. **Water Science and Technology**, v. 74, n. 5, p. 1039–1050, 2016.

SARTORI, A. G. O; SILVA, M.V. Consumo de caféina no Brasil. **Nutrire**, v. 38, Supl, p. 71-71, 2013.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central journal**, v. 8, n. 1, p. 15, 2014.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: A sewage-to-tap issue. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 206, n. 1–4, p. 57–67, 2010.

STARLING, M. C. V. M.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, 2018. No prelo. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043> >. Acesso em: 12 jun. 2018.

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

SUTHERSAN, S.; QUINNAN, J.; HORST, J.; ROSS, I.; KALVE, E.; BELL, C.; PANCRAS, T. Advances in remediation solutions making strides in the management of “emerging contaminants”. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 36, n. 1, p. 15–25, 2016.

SWISS CENTRE FOR APPLIED ECOTOXICOLOGY (ECOTOX CENTRE). **Proposals for Acute and Chronic Quality Standards**. 2015. Disponível em: <<http://www.ecotoxcentre.ch/expert-service/quality-standards/proposals-for-acute-and-chronic-quality-standards>>. Acesso em: 10 jun. 2017.

TIJANI, J. O.; FATOBA, O. O.; BABAJIDE, O. O.; PETRIK, L. F. Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, n. 1, p. 27–49, 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (USEPA). **Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater From Nine Publicly Owned Treatment Works: EPA-821-R-09-009**. Washington, DC: USEPA, 2009, 85 f.,.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (USEPA). **Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination Draft Microbial Contaminants - CCL 4**. 2015. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ccl/chemical-contaminants-ccl-4>>. Acesso em: 12 jan. 2018.

VANDENBERG, L. N.; MAFFINI, M. V.; SONNENSCHN, C.; RUBIN, B. S.; SOTO, A. M. Bisphenol-a and the great divide: A review of controversies in the field of endocrine disruption. **Endocrine Reviews**, v. 30, n. 1, p. 75–95, 2009.

VESTEL, J.; CALDWELL, D. J.; CONSTANTINE, L.; D'ACO, V. J.; DAVIDSON, T.; DOLAN, D. G.; MILLARD, S. P.; MURRAY-SMITH, R.; PARKE, N. J.; RYAN, J. J.; STRAUB, J. O.; WILSON, P. Use of acute and chronic ecotoxicity data in environmental risk assessment of pharmaceuticals. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 5, p. 1201–1212, 2016.

VON DER OHE, P. C.; DULIO, V.; SLOBODNIK, J.; DE DECKERE, E.; KÜHNE, R.; EBERT, R. U.; GINEBRED, A.; DE COOMAN, W.; SCHÜRMANN, G.; BRACK, W. A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 11, p. 2064–2077, 2011.

WISE, A.; O BRIEN, K.; WOODRUFF, T. Are oral contraceptives a significant contributor to the estrogenicity of drinking water? **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 51–60, 2011.

YAN, S.; SUBRAMANIAN, S. B.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLI, R. Y.; ZHANG, T. C. Emerging Contaminants of Environmental Concern: Source, Transport, Fate, and Treatment. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v. 14, n. 1, p. 2–20, 2010.

YOUNG, W.F., WHITEHOUSE, P., JOHNSON, I.; SOROKIN, N. **Proposed Predicted-No-Effect-Concentrations (PNECs) for Natural and Synthetic Steroid Oestrogens in Surface Waters**. R&D Technical Report P2-T04/1. .Environment Agency R&D Dissemination Centre, 2004.

APÊNDICE A

Tabela 32 - Média e desvio padrão dos parâmetros físico-químico das amostras de água superficial

Parâmetro	Coleta	Ponto de Coleta			
		P1	P2	P3	P4
pH	C1	7,40±0,10	6,90±0,20	6,70±0,52	6,70±0,10
	C2	6,40±0,20	6,20±0,10	6,50±0,10	6,40±0,10
	C3	6,20±0,10	6,40±0,0	6,70±0,10	6,10±0,20
	C4	6,10±0,20	6,30±0,10	6,70±0,15	6,50±0,10
	C5	5,70±0,42	5,40±0,36	5,10±0,53	5,10±0,53
	C6	6,60±0,06	6,40±0,12	6,70±0,20	6,50±0,15
	C7	6,40±0,10	6,40±0,06	6,00±0,10	6,00±0,10
	C8	6,57±0,21	6,30±0,12	6,40±0,06	6,40±0,06
	C9	6,07±0,06	6,00±0,12	5,90±0,06	5,80±0,06
	C10	6,80±0,10	6,70±0,06	6,60±0,20	6,60±0,10
	C11	6,80±0,06	7,40±0,15	7,10±0,06	7,00±0,06
	C12	6,40±0,10	6,90±0,06	6,90±0,10	6,80±0,10
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L-1)	C1	40±5,0	50±1,0	50±0,5	60±5,5
	C2	40±3,0	50±3,0	550±15,0	60±3,5
	C3	240±2,0	60±2,5	100±17,0	50±2,4
	C4	30±2,5	40±1,0	40±5,0	40±3,7
	C5	10±3,0	30±1,0	10±1,6	20±2,8
	C6	20±3,0	20±0,5	43±5,7	50±3,9
	C7	40±4,0	73 ±5,1	40±3,8	40±3,0
	C8	43±5,7	100±20,0	76±5,7	40±5,2
	C9	20±4,1	40±5,0	30±0,8	30±1,8
	C10	30±3,0	50±6,4	60±0,4	40±2,1
	C11	20±2,5	30±1,5	30±0,7	30±1,5
	C12	73±5,8	30±1,8	30±5,7	36±0,8
Turbidez (UNT)	C1	2,03±0,1	2,10±0,1	0,88±0,0	0,59±0,03
	C2	1,96±0,1	2,50±0,2	0,80±0,1	0,61±0,02
	C3	5,60±0,2	5,90±0,3	1,96±0,2	2,00±0,01
	C4	9,20±0,4	9,40±0,4	3,30±0,1	3,40±0,1
	C5	4,90±0,2	6,27±0,1	9,10±0,1	9,10±01
	C6	9,10±0,2	10,0±0,1	9,20±0,2	9,20±0,2
	C7	5,10±0,1	8,80±0,2	8,40±0,4	8,53±0,06
	C8	9,60±0,3	9,80±0,3	9,60±0,3	9,60±0,1
	C9	9,40±0,2	4,33±0,1	4,70±0,1	4,10±0,0
	C10	3,13±0,1	1,60±0,1	1,72±0,04	1,66±0,01
	C11	4,73±0,1	3,07±0,2	3,50±0,1	3,93±0,20
	C12	1,3±0,1	2,77±0,1	1,03±0,03	1,36±0,06

APÊNDICE B

Tabela 33 - Concentração (ng L⁻¹) dos poluentes emergentes analisados em cada amostra analisada

Ponto de Coleta	Coleta	E1	E2	E3	EE2	PROG	TTN	BPA	CAF
Rio Pirai (P1)	C1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.354,68	1.460,71
	C2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	289,56	992,7
	C3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	965,38
	C4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.527,41
	C5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	1.019,13
	C6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	887,49
	C7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.802,88
	C8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.198,80
	C9	<LQ	<LQ	<LD	148,48	<LD	<LD	567,03	340,83
	C10	145,26	164,5	<LD	210,59	<LD	<LD	469,5	1.187,09
	C11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2.532,45	<LD
	C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	124,47	2.319,38
Rio Paraíba do Sul (P2)	C1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.581,90	3.724,55
	C2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.003,51	3.873,40
	C3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3.929,73
	C4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	821,75
	C5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	4.548,44
	C6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3.965,56
	C7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.710,20
	C8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2.197,17
	C9	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	375,13	5.204,74
	C10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	692,85	3.490,52
	C11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	987,11	3.408,15
	C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	123,86	3.462,96
Rio Guandu - Dutra (P3)	C1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	513,97	329,88
	C2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	206,98	337,34
	C3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	628,96
	C4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	522,05
	C5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	255
	C6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	359,55
	C7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	181,48
	C8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	436,1
	C9	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	408,27	458,58
	C10	<LQ	<LQ	<LD	159,72	<LD	<LD	3.443,69	517
	C11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	617,45	768,76
	C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ

continua

[illegible]