



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO
E MEIO AMBIENTE



RAISSA TAVARES ESTEVAM RAMALHO

**Análise da qualidade da água e identificação de contaminantes
emergentes no estuário do Rio Paraíba-PB**

JOÃO PESSOA – PB

2025

**ANÁLISE DA QUALIDADE DA ÁGUA E IDENTIFICAÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES NO ESTUÁRIO DO RIO PARAÍBA-PB**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Desenvolvimento e Meio Ambiente da Universidade Federal da Paraíba, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Ulrich Vasconcelos da Rocha Gomes

Coorientadora: Edilene Dantas Teles Moreira

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

R165a Ramalho, Raissa Tavares Estevam.

Análise da qualidade da água e identificação de contaminantes emergentes no estuário do Rio Paraíba-PB / Raissa Tavares Estevam Ramalho. - João Pessoa, 2025. 106 f. : il.

Orientação: Ulrich Vasconcelos da Rocha Gomes.
Coorientação: Edilene Dantas Teles Moreira.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Ecossistema aquático - Rio Paraíba. 2. Contaminantes emergentes. 3. Poluição ambiental. 4. Qualidade da água - Monitoramento. 5. Gestão sustentável - Políticas. I. Gomes, Ulrich Vasconcelos da Rocha. II. Moreira, Edilene Dantas Teles. III. Título.

UFPB/BC

CDU 502.51(282)(043)

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Programa Regional de Pós-Graduação
Em Desenvolvimento e Meio Ambiente
MESTRADO

Ata da 609ª Sessão Pública de Defesa de Dissertação de RAISSA TAVARES ESTEVAM RAMALHO do Curso de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Mestrado, na área de Desenvolvimento e Meio Ambiente. Aos treze do mês de fevereiro do ano de dois mil e vinte e cinco, às 15h00min, reuniram-se por videoconferência (<https://meet.google.com/pof-wkva-pvz>), nos termos do art. 82 do Regulamento Geral dos Cursos e Programas de Pós-Graduação “stricto sensu” da UFPB, anexo à Resolução CONSEPE no 79/2013, a Banca Examinadora, composta pelos professores doutores: ULRICH VASCONCELOS DA ROCHA GOMES, orientador, MARIA CRISTINA BASILIO CRISPIM DA SILVA, examinadora interna ao Programa, e AMALIA GEIZA GAMA PESSOA examinadora externa. Deu-se início a abertura dos trabalhos, por parte do presidente da banca, ULRICH VASCONCELOS DA ROCHA GOMES, que, após apresentar os membros da banca examinadora e esclarecer a tramitação da defesa, solicitou a candidata que iniciasse a apresentação da dissertação, intitulada “Análise da qualidade da água e identificação de contaminantes emergentes no estuário do Rio Paraíba-PB”. Concluída a exposição, o professor Dr ULRICH VASCONCELOS DA ROCHA GOMES, presidente, passou a palavra à professora Drª AMALIA GEIZA GAMA PESSOA, para arguir a candidata, em seguida, à professora Drª MARIA CRISTINA BASILIO CRISPIM DA SILVA para fazer o mesmo. Após alguns comentários sobre a defesa, o presidente da banca examinadora solicitou a retirada da plateia para que a banca pudesse proceder com a avaliação da discente em sessão secreta. Na sequência, a banca examinadora atribuiu o conceito APROVADA, conforme o art. 83 do anexo à Resolução CONSEPE-UFPB N° 79/2013.

 Documento assinado digitalmente
ULRICH VASCONCELOS DA ROCHA GOMES
Data: 13/02/2025 17:51:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof Dr ULRICH VASCONCELOS DA ROCHA GOMES
(DBTC/CBIOTEC/UFPB)
Presidente/Orientador(a)

 Documento assinado digitalmente
MARIA CRISTINA BASILIO CRISPIM DA SILVA
Data: 13/02/2025 18:33:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª Drª MARIA CRISTINA BASILIO
CRISPIM DA SILVA
(DSIE/CCEN/UFPB)
Avaliadora interna

 Documento assinado digitalmente
AMALIA GEIZA GAMA PESSOA
Data: 13/02/2025 20:27:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª Drª AMÁLIA GEIZA GAMA
PESSOA
(DBCM/CBIOTEC/UFPB)
Avaliadora externa

AGRADECIMENTOS

Ao concluir esta etapa tão importante da minha vida, não poderia deixar de expressar minha profunda gratidão àqueles que me apoiaram ao longo desses dois anos no Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente da UFPB. Em muitos momentos de dificuldade, essas pessoas foram meu alicerce, incentivando-me a seguir em frente e a nunca desistir perante os obstáculos previstos e imprevistos da pesquisa científica. Em primeiro lugar agradeço esse título a Deus, pois sem ele nada teria feito, ele me capacitou e me deu forças para enfrentar os desafios e a não desistir frente às dificuldades, cada lágrima que chorei por cada etapa que fui conquistando sou grata a Deus. Em segundo lugar quero agradecer ao meu esposo David Douglas de Sousa Fernandes que sempre me incentivou na busca de conhecimento e me acolheu quando pensei que não iria conseguir, sendo presente nos momentos mais difíceis desta jornada, você foi meu porto seguro e seus ombros foram meu amparo, sou grata por seu companheirismo nessa caminhada. Gostaria de agradecer a minha mãe Elisângela Tavares Ramalho e a minha sogra Mércia Oliveira de Sousa que sempre acreditaram que seria possível a obtenção do título de mestre, além de expressarem que eu sou um orgulho para elas e para a família, quero deixar minha gratidão aos meus irmãos Rayanne, Rafael e Ramon que me incentivaram nessa conquista e sempre entenderam minha ausência nas reuniões familiares para poder me dedicar às disciplinas e à pesquisa. À minha avó Olindina Tavares que me acolheu e me encheu de esperança, à minha tia Eliane por sempre me apoiar na busca da minha qualificação. Gostaria de agradecer ao meu orientador Ulrich Vasconcelos da Rocha Gomes que sempre me compreendeu, me acolheu e me encorajou a buscar o melhor que há em mim, e à minha coorientadora Edilene Dantas Teles Moreira, que me ensinou a ser independente e a buscar meios próprios para alcançar meus objetivos, isso me tornou uma pessoa empoderada. Agradeço ao meu grande amigo Wellington da Silva Lyra pela disponibilidade aos atendimentos aos meus pedidos de ajuda e por enxugar minhas lágrimas quando o desespero e a incerteza vieram sobre minha pesquisa, e a meu grande amigo e professor Railson de Oliveira Ramos que quando tudo parecia incerto me deu apoio e me encheu de segurança, à minha querida amiga Rayssa Batista da Silva que levantou meu astral quando eu pensei que o mundo iria cair e nada estava dando certo. Gostaria de agradecer aos colegas de trabalho Francisco Pereira Urtiga, atual Secretário de meio ambiente de Cabedelo, por ter abraçado meu projeto de pesquisa do mestrado e que com seu apoio eu pude executá-lo junto à Secretaria de Meio Ambiente- SEMAM. Gostaria de agradecer a meu amigo Luís Gustavo Monteiro Peixoto por todo o apoio e encorajamento, aos colegas do setor de licenciamento ambiental (Fabiana, Jeyson, Jonas, João e Matheus) por sempre segurarem a barra para que eu pudesse dar conta das obrigações do mestrado

e do trabalho, ao pessoal do setor de educação ambiental e de fiscalização ambiental. Em especial gostaria de agradecer a Juarez piloto da embarcação da SEMAM que sempre me acompanhou nas coletas das amostras ambientais, e me alegrou em meus dias mais tristes. Quero prestar meus sinceros agradecimentos às minhas queridas amigas Cássia Alzira e Mayanne Barbalho que sempre me incentivaram desde o início da minha caminhada no mestrado. Gostaria de agradecer a todos que fazem parte da SEMAM pelo apoio ao longo de toda a jornada. Gostaria de prestar meus mais sinceros agradecimentos à Companhia de Água e Esgotos da Paraíba e à química do laboratório da instituição Michele Mendonça Fonseca pela parceria e as informações de grande importância para o desenvolvimento da dissertação de mestrado, gostaria de agradecer à equipe da coleta da CAGEPA que sempre me acompanhou no período do monitoramento ambiental. Quero prestar meus agradecimentos ao professor George Emmanuel Cavalcanti de Miranda por ter me apresentado ao programa de mestrado e ter me incentivado a me inscrever na seleção além de vários conselhos ao longo do percurso.

“Os rios são espelhos, das nossas ações,
Carregam nas águas as marcas e lições.
O Rio Paraíba testemunha o impacto,
Da mão que preserva e do gesto insensato.
Clama por vida, por preservação,
Por escolhas sábias, por transformação.
Que nossas mãos façam florescer,
Um rio que ao futuro possamos oferecer.
(Próprio do autor, 2025).

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE QUADROS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	14
RESUMO	17
ABSTRACT	19
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	23
2.1. <i>Objetivo Geral</i>	23
2.1.1. <i>Objetivos Específicos</i>	23
3. REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1. Fontes de poluição nas águas do baixo curso do Rio Paraíba	26
3.1.1 <i>Estação de Tratamento de Esgoto</i>	26
3.1.2 <i>Antigo Lixão do Roger</i>	29
3.1.3 <i>Contaminantes Emergentes</i>	30
3.2. Métodos para monitoramento de contaminantes ambientais em água	36
3.2.1. <i>Métodos analíticos físicos e químicos para identificação e quantificação de contaminantes em águas superficiais</i>	38
3.2.2. <i>Métodos analíticos microbiológicos para identificação e quantificação de contaminantes em águas superficiais</i>	39
3.2.3. <i>Métodos analíticos empregando análise cromatográficas para identificação e quantificação de contaminantes em águas superficiais</i>	41
3.2.4. <i>Métodos analíticos empregando infusão direta em espectrômetros de Massa para identificação e quantificação de contaminantes em águas superficiais</i>	42
4. METODOLOGIA	43
4.1 Área de Estudo	43
4.2 Coleta e amostragem	45
4.3 Análises físicas, químicas e microbiológicas	47
4.4 Análises cromatográficas e espectrometria de massa	49
4.4.1 <i>Validação e quantificação de cafeína por UFLC-UV-vis</i>	51
4.4.2 <i>Metodologia adotada para obtenção dos espectros de massa</i>	53
4.5 Análises por modelagem computacional	53

4.6 Estudo de lipofilicidade dos contaminantes emergentes	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Resultados iniciais das análises físicas e químicas utilizados na seleção das áreas de coleta	55
5.2. Resultados iniciais das análises microbiológicas utilizadas na seleção das áreas de coleta	56
5.3. Resultados das análises físicas, químicas e microbiológica dos pontos montante e jusante nos anos de 2023 e 2024	57
5.3.1. Resultados das análises físicas e químicas dos pontos montante e jusante	57
5.3.2. Resultados das análises microbiológicas dos pontos montante e jusante	64
5.4. Análises por infusão direta por espectroscopia de massa (DIMS) combinado com modelagem computacional	67
5.4.1. Cafeína	68
5.4.2. Bisfenol-A	69
5.4.3. Lidocaína	71
5.4.4 Ractopamina	72
5.4.5. Tolueno	73
5.4.6. Diazinona	74
5.4.7. Piocianina	75
5.4.8. Venlafaxina	75
5.4.9. Histamina	76
5.4.10. Ibuprofeno	77
5.4.11. Paracetamol	78
5.5 Quantificação do teor de cafeína nas águas do estuário do Rio Paraíba	79
5.6 Lipofilicidade dos contaminantes emergentes	83
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
REFERÊNCIAS	93

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Ilustra as principais atividades desenvolvidas ao longo da bacia hidrográfica do Rio Paraíba	24
Figura 2 - (a) Imagem área ETE, (b) Estação de tratamento com a localização do tanque do S e a lagoa anaeróbia da pedreira n°7.	27
Figura 3 - (a) A localização do lançamento do efluente e (b) seu rio receptor Gambôa de Tambiá Grande.....	27
Figura 4 - (a) Imagem de satélite mostrando o local onde ocorrem atividades de mariscagem e pesca, realizadas nas proximidades do afluente receptor da ETE; (b) Atividade de mariscagem realizada no estuário do Rio Paraíba, no município de Cabedelo.....	29
Figura 5 - Rotas possíveis de contaminação da cafeína no meio ambiente.....	32
Figura 6 - Localização do pesticida diuron nas margens do Rio Paraíba, Cruz de Espírito Santo-PB.	33
Figura 7 - (a) localização dos pontos de identificação dos parasitas no baixo curso do Rio Paraíba e (b) Localização da atividade de criação de porcos.	36
Figura 8 - (a) Diagrama representativo do grupo coliformes (b) Esquema da contaminação em humanos por coliformes.....	40
Figura 9 - (a) Mapa da área de estudo com a identificação dos pontos de coleta no Rio Paraíba (b) Detalhe para o caminho entre o lançamento do efluente da ETE e o Rio Paraíba.....	44
Figura 10 - Localização dos pontos de coleta P1 (Rio Jaguaribe), P2 e P3 (Rio Mandacaru) , P4 (Rio Paraíba) e P5 e P6 (Rio Sanhauá)	45
Figura 11 - Pontos de coleta (a) Montante ao lançamento do efluente (b) Jusante ao lançamento, situados no baixo curso do Rio Paraíba.....	46
Figura 12 - (a) Coleta de água para análise cromatográfica, (b) Pré-filtagem, (c) Cartucho (d) Amostra pronta para injeção no cromatógrafo e espectrômetro de massa.	50
Figura 13 - Metodologia adotada no preparo da amostra para injeção no UFLC	51
Figura 14 - Influência hipotética do Log P na biodisponibilidade de um fármaco.....	54
Figura 15 - Dados pluviométricos da cidade de Cabedelo, referente a precipitação de chuvas no município durante o período das coletas	58
Figura 16 - Variação do parâmetro oxigênio dissolvido para o ano de 2023 e 2024, a montante e a jusante do lançamento da ETE	58
Figura 17 - Variação média do oxigênio dissolvido para os anos de 2023 e 2024, tanto a montante quanto a jusante do lançamento da ETE.....	59

Figura 18 - (a) Variação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) nos anos de 2023 e 2024, nos pontos a montante e a jusante do lançamento da ETE; (b) Análise estatística por meio do teste T de Student, com os valores de p calculado e p crítico para cada mês, indicando a significância em relação à concentração de DBO nos pontos de coleta.	61
Figura 19 - Variação média da demanda bioquímica de oxigênio, entre os anos de 2023 e 2024, a montante e a jusante do lançamento da ETE.....	62
Figura 20 - (a) Variação da concentração de coliformes termotolerantes nos anos de 2023 e 2024, nos pontos a montante e a jusante do lançamento da ETE; (b) Análise estatística por meio do teste T de Student, com os valores de p calculado e p crítico para cada mês, indicando a significância em relação à concentração de coliformes nos pontos de coleta.....	65
Figura 21 - Variação média da concentração de coliformes termotolerantes, entre os anos de 2023 e 2024, nos pontos a montante e a jusante do lançamento da ETE, em comparação com o limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005 (linha verde), que define o valor máximo de 4.000 UFC 100 mL ⁻¹	66
Figura 22 - Espectros de massa: (a) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (b) Cafeína retirada da biblioteca (Pubchem,2024c) e (c) Rotas de formação dos fragmentos (I) N,1-dimetil-1H-imidazol-4-amina e (II) 1-metil-1H-imidazol.	68
Figura 23 - Espectros de massa: (a) Fragmento correspondente ao 4-etilfenol e (b) Seu íon precursor m/z detectado na amostra do Rio Paraíba; (c) Padrão de (BPA) extraído da biblioteca (PubChem, 2024a); (d) Rota de degradação de formação do fragmento m/z 119 que corresponde ao 4-etilfenol.	69
Figura 24 - (a-b) Espectros de massa dos fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba (c) Os espectros de massa da lidocaína retirada da biblioteca (Pubchem,2024b) e (d) Rotas de degradação de formação dos fragmentos (I) N-(2,6-dimetilfenil) acetamida (II) dietilamina, (III) N-metiletanamina..	71
Figura 25 - (a) Espectros de massa dos fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (b) Os espectros de massa da ractopamina retirada da biblioteca (Pubchem, 2024d), e (c) As rotas de formação dos fragmentos (I) 4-etilfenol e (II) álcool alfa-(etilaminometil)-p-hidroxibenzílico.	72
Figura 26 - (a-b) Espectros de massa dos fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (c) Os espectros de massa do tolueno retirada da biblioteca (Pubchem, 2024e) e (d) Rota de formação do fragmento m/z 56 a partir da quebra do anel aromático e da saída dos carbonos	

da estrutura.....	73
Figura 27 - Espectros de massa: (a-b) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (c) Diazinona retirada da biblioteca (Pubchem, 2024f) e (d) Rotas de formação (I) dos fragmentos m/z 152/153 e (II) fragmento m/z 179.	74
Figura 28 - Espectros de massa: (a-b) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba, (c) Piocianina retirada da biblioteca (Pubchem, 2024g), (d) Rotas de formação dos fragmentos m/z 167/168 e 196.....	76
Figura 29 - Espectros de massa: (a-b) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (c) Venlafaxina retirada da biblioteca (Pubchem, 2024h) e (d) Rotas de formação dos fragmentos m/z 57 ,90 e 120.	76
Figura 30 - Espectros de massa: (a - b - c) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (d) Histamina retirada da biblioteca (Pubchem, 2024i) e (e) Rotas de formação dos fragmentos m/z 68, 82 e 94.....	77
Figura 31 - Espectros de massa: (a-b) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (c) Ibuprofeno retirada da biblioteca (Pubchem, 2024j) e (d) Rotas de formação dos fragmentos m/z 118/119,161 e 163.....	78
Figura 32 - Espectros de massa: (a) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (b) Paracetamol retirado da biblioteca (Pubchem, 2024l) e (c) Rotas de formação dos fragmentos m/z 108/109.	79
Figura 33 - (a) Cromatogramas dos padrões de cafeína (0,50 a 2,5 ppm) registrados a 272 nm (b) Cromatogramas dos padrões de cafeína com detalhe no tempo de retenção, demonstrando boa separação dos analitos. (c) Cromatogramas das amostras de água do Rio Paraíba (linhas cinza) e dos padrões de cafeína (linhas vermelhas), mostrando picos co-eluídos entre 2 e 4 minutos, atribuídos a compostos polares. (d) Picos em 8,3 minutos confirmam a presença de cafeína nas amostras ambientais	80
Figura 34 - (a) Curva analítica obtidas para cafeína em 272 nm e (b) resíduos deixados pelo modelo na faixa de concentração de 0,50 a 2,5 ppm.	81
Figura 35 - (a) Gráfico dos valores preditos versus referência para o conjunto de amostras ambientais do Rio Paraíba e (b) Elipse de confiança conjunta para amostras de predição.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coordenadas dos pontos coletados, que compreendem o Rio Paraíba e o Rio Jaguaribe	43
Tabela 2 - Valores de oxigênio dissolvido, temperatura, pH e DBO para os pontos de coleta.	55
Tabela 3 -Valores de coliformes termotolerantes utilizados no estudo.	56
Tabela 4 - Valores do nível da maré e a precipitação no período da coleta.....	60
Tabela 5 - Resultados da ANOVA para a curva analítica no intervalo de 0,50 – 2,50 ppm de cafeína, considerando um nível de confiança de 95%	82
Tabela 6 - Espectros de massa m/z obtidos do experimental detectados na amostra no Rio Paraíba e os espectros m/z retirados da biblioteca Pubchem, com adição das respectivas informações nomenclatura IUPAC, tipo de contaminante, nome comercial, fórmula química, estrutura química em 3D, classificação farmacológica e toxicidade das substâncias e os parâmetros LogP e tPSA.....	86

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Apresenta os resultados qualitativos do estudo de LogP e tPSA dos contaminantes emergentes, relacionando-os com o fator de bioconcentração de cada substância, conforme dados da biblioteca PubChem	85
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AINEs - Anti-Inflamatórios Não Esteroides.

ANA - Agência Nacional de Águas.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

APHA - Associação Americana de Saúde Pública, do inglês *American Public Health Association*.

ATSDR - Dados da Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças.

AWWA - Associação Americana de Obras Hidráulicas, do inglês *American Water Works Association*.

BPA - Bisfenol A

CAGEPA - Companhia de Água e Esgotos da Paraíba.

CDC - Centros de Controle e Prevenção de Doenças, do inglês *Centers for Disease Control and Prevention*.

CE - Contaminantes Emergentes

CG - Cromatografia Gasosa.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente.

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio.

DE - Desreguladores Endócrinos

DIMS - Infusão Direta em Espectrometria de Massa, do inglês *Direct Infusion Mass Spectrometry*.

ETE - Estação de Tratamento Esgoto.

EJCR - Região Elíptica de Confiança Conjunta do inglês *Elliptical joint confidence region*.

UFLC - Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência, do inglês *Ultra-fast liquid chromatography*.

HSDB - Banco de Dados de Substâncias Perigosas. BHE-Barreira hematoencefálica

ICMbio- Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

ICSCs - Dados dos Cartões Internacionais de Segurança Química da OIT-OMS.

IQA - Índice de Qualidade das Águas.

ISO - Organização Internacional para Padronização, do inglês *International Organization for Standardization*.

LOD- Limites de detecção, do inglês *Limit of Detection*.

LOQ- Limite de quantificação do inglês *Limit of Quantification*.

LogPow - logaritmo do coeficiente de partição óleo-água.

MF - Técnica de Membrana Filtrante.

MT - Método dos Tubos Múltiplos.

NMP - Número Mais Provável.

NIOSH - Dados do Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional. OD - Oxigênio Dissolvido.

ODS - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.

OLS- Método dos mínimos quadrados ordinários do inglês *Ordinary Least Squares*

PCR - Reação em Cadeia da Polimerase, do inglês *Polymerase Chain Reaction*.

PSH-PB- Projeto de Segurança Hídrica do Estado da Paraíba.

POEs - Poluentes Orgânicos Emergentes.

POPs - Poluentes Orgânicos Persistentes.

REP -Erro Relativo de Predição, do inglês *Relative Error of Prediction*

RMSEP - Raiz do Erro Quadrático Médio da Previsão, do inglês, *Root Mean Square Error of Prediction*.

SNC - Sistema Nervoso Central

SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento.

SPE - Extração em Fase Sólida, do inglês, *Solid Phase Extraction*

SUDEMA - Superintendência de Administração do Meio Ambiente da Paraíba.

T3DB - Banco de dados de toxinas e alvos de toxinas.

tPSA - Área de Superfície Polar Total, do inglês *Total Polar Surface Area*.

UFC/mL – Unidade Formadora de Colônia por mililitro.

VMP- Valor Máximo Permitido

WEF - Federação do Meio Ambiente Aquático, do inglês *Water Environment Federation*.

RAMALHO, Raissa Tavares Estevam. Análise da qualidade da água e identificação de contaminantes emergentes no estuário do Rio Paraíba - PB. Dissertação. Mestrado (Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente). João Pessoa, 2025.

RESUMO

A água é um recurso essencial, com grande valor econômico, social e ambiental. O aumento global no consumo de água doce, impulsionado pelo crescimento populacional e pelo desenvolvimento econômico, impacta negativamente sua qualidade. O lançamento de esgoto em rios é uma prática global que ameaça a saúde dos ecossistemas aquáticos e das comunidades que dependem dessas águas. No Brasil, apesar das leis e resoluções que regulamentam a qualidade da água e o tratamento de efluentes, apenas uma parte da população tem acesso ao tratamento de esgoto. No estado da Paraíba, a situação é preocupante devido à cobertura insuficiente na coleta e tratamento de esgoto, resultando em significativa poluição dos corpos de água. O Rio Paraíba, essencial para o abastecimento, agropecuária, pesca e recreação, enfrenta graves desafios causados pela poluição e pelas atividades antrópicas. O estudo avaliou a qualidade da água no baixo curso do Rio Paraíba, utilizando análises físicas, químicas e microbiológicas, além das técnicas de Infusão Direta em Espectrometria de Massa (DIMS) e Cromatografia Líquida de Ultra eficiência (UFLC). A metodologia desenvolvida avançou na detecção e caracterização de contaminantes, destacando a importância de técnicas analíticas para monitorar e proteger ecossistemas aquáticos. Os resultados mostraram que a baixa concentração de oxigênio dissolvido e os altos níveis de coliformes termotolerantes indicam condições críticas, com riscos à saúde pública e ao meio ambiente aquático. A análise dos pontos a montante e a jusante da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) revelou variações significativas nos parâmetros de qualidade da água, com baixa qualidade de oxigênio e alta carga de coliformes na área a jusante e montante. Para as amostras do Rio Paraíba, as metodologias DIMS e UFLC, combinadas com Extração em Fase Sólida (SPE), identificaram contaminantes emergentes como bisfenol-A, lidocaína, ractopamina, venlafaxina, paracetamol, ibuprofeno, diazinona, cafeína, histamina e piocianina. A análise das propriedades Logaritmo do Coeficiente de Partição Óleo-Água (LogP) e da Área de Superfície Polar Total (tPSA) revelou o potencial de bioacumulação dos compostos. Além disso, os resultados estatisticamente significativos, alcançados na quantificação do teor de cafeína nas águas do Rio Paraíba por meio do uso da cromatografia UFLC-UV-Vis, evidenciam a precisão da análise.

Conforme evidenciado pela Análise de Variância (ANOVA), o modelo obteve alta significância da regressão, com F-calculado ($7353,60 \times 10^3$) superior ao F-crítico (4,24), o que demonstra a adequação do modelo. Além disso, a ausência de falta de ajuste, confirmada pelo F-calculado (0,4444) inferior ao F-crítico (2,58), reforça a robustez do modelo construído, resultando na quantificação precisa de cafeína em amostras ambientais. Os resultados de previsão foram extremamente satisfatórios, alcançando valores da Raiz do Erro Quadrático Médio da Previsão (RMSEP) iguais a $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ e do Erro Relativo de Predição (REP) de 9,49%, respectivamente, comprovando a eficácia do método, mesmo na presença de interferentes nas amostras de água do Rio Paraíba. O estudo contribui diretamente para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente o ODS 14, que visa assegurar a vida na água, ao identificar contaminantes que são tóxicos ao ecossistema aquático e à população que utiliza os serviços ecossistêmicos fornecidos pelo Rio Paraíba.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; Poluição ambiental; Qualidade da água; Técnicas analíticas avançadas.

RAMALHO, Raissa Tavares Estevam. Analysis of Water Quality and Identification of Emerging Contaminants in the Estuary of the Paraíba River - PB. Dissertation. Master's Degree (Postgraduate Program in Development and Environment). João Pessoa, 2025.

ABSTRACT

Water is an essential resource with significant economic, social, and environmental value. The global increase in freshwater consumption, driven by population growth and economic development, negatively impacts its quality. The discharge of wastewater into rivers is a global practice that threatens the health of aquatic ecosystems and the communities that depend on these waters. In Brazil, despite laws and regulations that govern water quality and effluent treatment, only a portion of the population has access to wastewater treatment. In the state of Paraíba, the situation is concerning due to insufficient coverage in sewage collection and treatment, resulting in significant pollution of water bodies. The Paraíba River, essential for water supply, agriculture, and recreation, faces severe challenges caused by pollution and anthropogenic activities. This study evaluated water quality in the lower course of the Paraíba River using physical, chemical, and microbiological analyses, as well as techniques such as Direct Infusion Mass Spectrometry (DIMS) and Ultra-fast liquid chromatography (UFLC). The developed methodology advanced the detection and characterization of contaminants, emphasizing the importance of analytical techniques in monitoring and protecting aquatic ecosystems. The results revealed that low dissolved oxygen concentrations and high levels of thermotolerant coliforms indicate critical conditions, posing risks to public health and the aquatic environment. The analysis of upstream and downstream points of the Sewage Treatment Plant (STP) demonstrated significant variations in water quality parameters, with low oxygen levels and high coliform loads in the downstream area. For the samples collected from the Paraíba River, the DIMS and UFLC methodologies, combined with Solid-Phase Extraction (SPE), identified emerging contaminants such as bisphenol A, lidocaine, ractopamine, venlafaxine, paracetamol, ibuprofen, diazinon, caffeine, histamine, and pyocyanin. Analyzing the Logarithm of the Octanol-Water Partition Coefficient (LogP) and Total Polar Surface Area (tPSA) properties revealed the bioaccumulation potential of the compounds. Additionally, statistically significant results obtained in the quantification of caffeine in the waters of the Paraíba River, using UFLC-UV-Vis chromatography, highlighted the precision of the analysis. As evidenced by the Analysis of Variance (ANOVA), the model showed high regression significance, with a calculated F-value (7353.60×10^3) exceeding the critical F-value (4.24), demonstrating the adequacy of the model. Furthermore, the absence of lack-of-fit, confirmed

by a calculated F-value (0.4444) lower than the critical F-value (2.58), reinforces the robustness of the constructed model, resulting in the precise quantification of caffeine in environmental samples. The predictive results were highly satisfactory, achieving Root Mean Square Error of Prediction (RMSEP) values of 0.14 mg L^{-1} and Relative Error of Prediction (REP) of 9.49%, respectively, demonstrating the method's efficacy, even in the presence of interferences in the water samples from the Paraíba River. This study directly contributes to the Sustainable Development Goals (SDGs), particularly SDG 14, which aims to ensure life below water, by identifying contaminants that are toxic to aquatic ecosystems and the population that relies on the ecosystem services provided by the Paraíba River.

Keywords: Emerging contaminants; Environmental pollution; Water quality; Advanced analytical techniques.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a qualidade da água global tem diminuído devido à poluição por esgoto doméstico não tratado, que vem acontecendo em quase todos os principais rios do mundo. A elevada carga de nutrientes, muitas vezes associada a patógenos, está entre as principais fontes de poluição. Na América Latina e no Caribe, a proporção média de águas residuais tratadas com segurança é abaixo de 40%. Além disso, cerca de um quarto dos trechos de rios na região são afetados por contaminação grave de patógenos (UNESCO, 2021).

No Brasil, a Agência Nacional de Águas - ANA é a entidade responsável pelo cumprimento da Lei nº 9.433/1997, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos - PNRH, e pela atualização do novo marco legal do saneamento básico, a Lei nº 14.026/2020. Em adição, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, por meio da Resolução nº 357/05 e suas alterações, estabelece diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água, bem como as condições e padrões para o lançamento de efluentes (Brasil, 1997; Brasil, 2020).

De acordo com o Censo Demográfico de 2022, 62,5% dos domicílios no Brasil possuem acesso à rede coletora de esgoto. Entre as principais soluções adequadas de saneamento previstas pelo Plano Nacional de Saneamento Básico, destacam-se a rede geral ou pluvial de esgoto e as fossas sépticas ou fossas filtrantes conectadas à rede. A rede geral ou pluvial de esgoto atendia 58,3% da população, abrangendo residências cujas águas residuais e efluentes eram encaminhadas para um sistema coletor que os transportava até um emissário geral, mesmo quando o sistema não possuía estação de tratamento. Já a solução envolvendo fossas sépticas ou filtrantes conectadas à rede atendia 4,2% da população (IBGE, 2022).

No entanto, cerca de 24,3% da população brasileira, o que equivale a aproximadamente 49 milhões de pessoas, ainda depende de sistemas de esgoto precários. Deste total, 19,4% utilizam fossas rudimentares ou buracos, 2,0% despejam esgoto diretamente em rios, lagos, córregos ou no mar, e 1,5% empregam valas a céu aberto, com o restante utilizando outras formas inadequadas de disposição de esgoto (IBGE, 2022). As disparidades regionais são bastante evidentes quando se analisa a cobertura do esgoto no país. As regiões Sudeste, Sul e Centro-Oeste possuem taxas de conexão mais altas, com 86,68%, 63,73% e 54,27%, respectivamente, enquanto as regiões Norte e Nordeste enfrentam uma realidade muito diferente, com taxas de 24,41% e 43,06%, respectivamente (IBGE, 2022a).

A situação no estado da Paraíba, localizado na região Nordeste, é particularmente preocupante. Apenas 49,08% da população do estado tem acesso a sistemas de saneamento conectados à rede coletora de esgoto. Os municípios próximos ao estuário do Rio Paraíba, como

Bayeux, Santa Rita, João Pessoa, Cabedelo e Lucena, estão entre os principais contribuintes com o lançamento de esgoto sem tratamento. Estes municípios apresentam taxas de cobertura de 19,55%, 7,23%, 70,33%, 24,83% e 1,37%, respectivamente (Araújo; Bezerra, 2017; IBGE, 2022a; Cortez; Ribeiro; Moreira-Santo, 2023; Governo da Paraíba, 2024). A grave deficiência no tratamento e disposição adequados de esgoto na Paraíba reflete as disparidades regionais e agrava os impactos ambientais e sociais associados à falta de saneamento básico, especialmente nas áreas próximas ao Rio Paraíba, um dos principais recursos hídricos do estado.

A Portaria nº 888/2021 do Ministério da Saúde estabelece procedimentos para o controle e monitoramento da qualidade da água destinada ao consumo humano, definindo critérios rigorosos de potabilidade. A normativa exige a análise periódica de agentes patogênicos e substâncias químicas prejudiciais. Entre os agentes patogênicos, a *Escherichia coli* é destacada, sendo necessário realizar monitoramento mensal para essa bactéria (Brasil, 2021). A poluição dos rios, que resulta principalmente de atividades antrópicas e do tratamento inadequado de águas residuais industriais, causa danos ambientais significativos e riscos à saúde pública. Esta poluição provoca alterações físicas, químicas e biológicas nos ecossistemas de água doce, o que reforça a necessidade de monitoramento regular desses contaminantes (Picos-Corrales; Gündoğdu, 2024).

Os contaminantes emergentes englobam uma ampla gama de compostos detectados em diversos compartimentos ambientais, tais como solo, água e ar. Essas substâncias podem ter origens tanto antrópicas quanto naturais, e incluem fármacos, produtos farmacêuticos, cosméticos, produtos de limpeza e higiene pessoal, hormônios, drogas ilícitas e pesticidas (Montagner *et al.*, 2014). Além disso, microrganismos também são considerados contaminantes emergentes, podendo causar impactos negativos ao meio ambiente e à saúde humana devido à sua toxicidade ou à capacidade de persistir no ambiente (Huang *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2023).

Um dos principais desafios associados a esses compostos é a dificuldade de removê-los completamente por meio dos métodos tradicionais de tratamento de água e esgoto (Montagner *et al.*, 2014). Essa limitação técnica permite que tais substâncias permaneçam presentes nos recursos hídricos, perpetuando seus efeitos adversos. Outro aspecto preocupante é a falta de regulamentação específica para muitos desses contaminantes (Huang *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2023), o que dificulta o controle e a mitigação de seus impactos, tanto no ambiente quanto na saúde pública.

Entre as principais fontes dessas substâncias, destacam-se os efluentes domésticos e industriais. Estima-se, por exemplo, que aproximadamente 90% dos fármacos identificados em corpos hídricos tenham origem no esgoto, o qual está diretamente associado à excreção humana (Pomati *et al.*, 2006). Essa via de contaminação é particularmente relevante quando se considera

a qualidade das águas de importantes cursos hídricos, como o Rio Paraíba. A presença desses contaminantes em corpos d'água não apenas compromete a qualidade dos recursos hídricos, mas também representa um risco significativo para os ecossistemas aquáticos e para a saúde das populações que dependem dessas águas para consumo e outras atividades.

O Rio Paraíba, com aproximadamente 380 km de extensão, é um dos principais cursos de água do estado da Paraíba, desempenhando um papel vital no abastecimento de água, irrigação, pesca, lazer e turismo (AESAs, 2024a). Próximo à sua foz, o rio abriga um ecossistema estuarino rico em biodiversidade, reconhecido pela Portaria MMA nº 9, de 23 de janeiro de 2007, como área prioritária para conservação. O manguezal do estuário é crucial para a produtividade biológica e a estabilidade das formações costeiras, desempenhando um papel importante na manutenção dos recursos marinhos da região.

No entanto, o baixo curso do Rio Paraíba enfrenta desafios significativos relacionados com a poluição. Comunidades ribeirinhas em municípios como frequentemente vivem em condições irregulares e sem acesso a uma rede adequada de coleta de esgoto. Além disso, o rio recebe descargas de efluentes da estação de tratamento - ETE da Companhia de Água e Esgotos da Paraíba - CAGEPA, bem como poluição originada de atividades potencialmente poluidoras, como carcinicultura, agricultura e pecuária (Creuza; Ribeiro; Moreira-Santos, 2023; AESAs, 2024a).

Estas fontes de poluição, associadas a outras atividades econômicas e ao lixo do Roger, contribuem para a degradação da qualidade da água e comprometem a sobrevivência das espécies aquáticas, impactando negativamente a pesca artesanal, a mariscagem, a aquicultura e o turismo na região. A poluição dos rios está, portanto, fortemente ligada às atividades antrópicas e ao lançamento de efluentes, resultando em alterações físicas, químicas e biológicas nos ecossistemas aquáticos, e destaca a importância do monitoramento regular desses contaminantes (Picos-Corrales; Gündoğdu, 2024).

Diante desse cenário, o presente trabalho de pesquisa buscou enfrentar os desafios da poluição no Rio Paraíba através do desenvolvimento e aplicação de metodologias analíticas avançadas para o monitoramento ambiental das águas superficiais. Foram utilizadas técnicas como a extração em fase sólida - SPE, do inglês *Solid Phase Extraction* e a Infusão Direta em Espectrometria de Massa - DIMS, do inglês *Direct Infusion Mass Spectrometry*, além de análises de parâmetros físicas, químicas e microbiológicas.

A dissertação de mestrado foi apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente da Universidade Federal da Paraíba, com o título: Análise da qualidade da água e identificação de contaminantes emergentes no estuário do Rio Paraíba-PB, esse trabalho é relevante pois visa contribuir com a preservação dos recursos hídricos e do

ecossistema aquático, alinhando-se aos objetivos de desenvolvimento sustentável.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Identificar os contaminantes emergentes no estuário do Rio Paraíba-PB, buscando não apenas aprofundar a compreensão sobre as possíveis fontes de poluição, mas também fornecer subsídios para o desenvolvimento de políticas eficazes voltadas para a conservação e à gestão sustentável do ecossistema aquático.

2.1.1 Objetivos Específicos

- Identificar as principais fontes de poluição nas águas do estuário do Rio Paraíba e avaliar a relação entre o lançamento inadequado de efluentes provenientes de atividades industriais, agrícolas e pecuárias;
- Realizar o monitoramento dos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos no Rio Paraíba, com o objetivo de avaliar a qualidade da água.
- Avaliar por meio da literatura os impactos dos contaminantes identificados sobre o ecossistema aquático.
- Fornecer subsídios para o desenvolvimento de políticas eficazes voltadas para a conservação e à gestão sustentável do ecossistema aquático.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

A água, considerada um bem público e um recurso natural limitado, possui um valor econômico, social e ambiental significativo (Brasil, 1997). Ao longo do último século, o consumo de água doce aumentou seis vezes e continua a crescer a uma taxa anual de 1%, impulsionado pelo crescimento populacional, desenvolvimento econômico e mudanças nos padrões de consumo. Atualmente, a agricultura é responsável por 69% do uso global de água, direcionada principalmente para a irrigação de plantações, criação de gado e aquicultura. A indústria de transformação e a geração de energia consomem 19% desse recurso, enquanto os municípios respondem pelos 12% restantes (UNESCO, 2021).

Nas últimas décadas, a qualidade da água em todo o mundo tem se deteriorado devido à crescente poluição nos principais rios. Essa poluição, em grande parte, é resultante de atividades humanas e do tratamento inadequado de águas residuais industriais, causando sérios

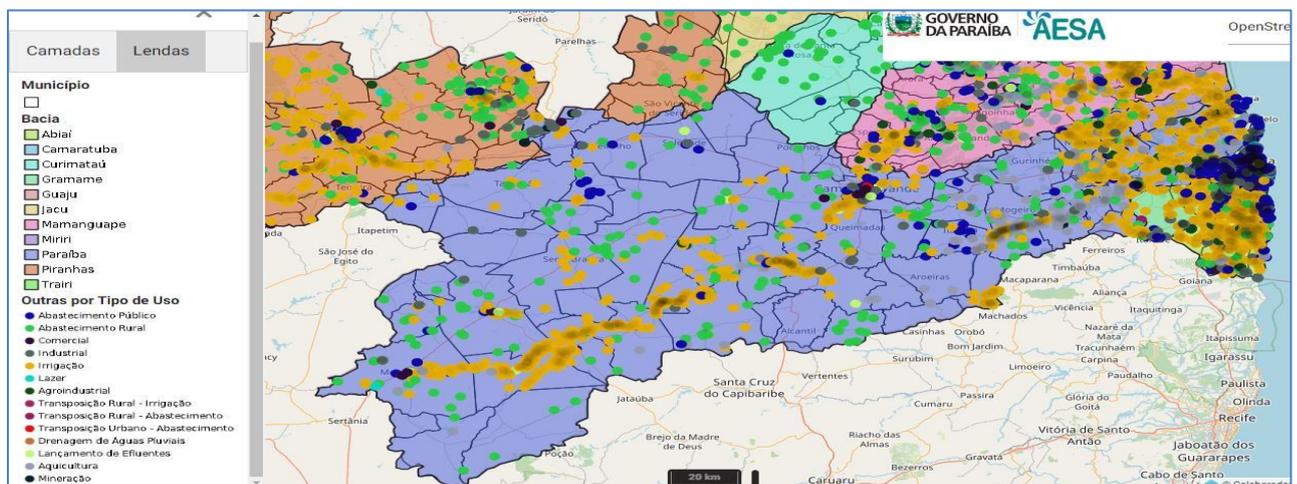
danos ambientais e representando riscos consideráveis à saúde pública. As mudanças físicas, químicas e biológicas provocadas nos ecossistemas de água doce destacam a importância do monitoramento constante desses contaminantes (Picos-Corrales; Gündoğdu, 2024).

A bacia hidrográfica do Rio Paraíba é composta pela sub-bacia do Rio Taperoá e pelas regiões do Alto Curso, Médio Curso e Baixo Curso do Rio Paraíba, abrangendo uma área total de 20.071,83 km². Dentro dessa bacia, o Rio Paraíba se destaca como um dos cursos de água mais importantes do estado, com uma extensão de aproximadamente 380 quilômetros. Ao longo de seu percurso, diversos açudes públicos foram construídos, o que enfatiza sua importância no abastecimento de água para usos públicos, industriais e comerciais, além de suportar a criação de rebanhos, irrigação, aquicultura, mineração, e atividades de lazer e turismo (AESA, 2024a).

Além de sua importância para essas atividades, o baixo curso do Rio Paraíba é vital para a produção agrícola no estado. Ele fornece água essencial para irrigar uma ampla gama de culturas, incluindo cana-de-açúcar, abacaxi, banana, mandioca, milho, mamão, tomate, maracujá e fava. Essa contribuição significativa é um reflexo da dependência agrícola da região em relação ao rio. Na pecuária, destacam-se a criação de galinhas, bois, vacas, caprinos, ovinos, suínos, codornas, equinos e, em menor escala, bubalinos.

A relevância dessas atividades para a economia local é exemplificada na **Figura 1**, que evidencia o papel do Rio Paraíba tanto para a sustentabilidade econômica quanto para a manutenção dos serviços ecossistêmicos por ele proporcionados. Além das atividades de aquicultura apresentadas no mapa, práticas como a pesca artesanal e a mariscagem também têm um papel fundamental para as comunidades ribeirinhas, contribuindo para sua subsistência e para a preservação de tradições locais.

Figura 1- Ilustra as principais atividades desenvolvidas ao longo da bacia hidrográfica do Rio Paraíba.



Fonte: AESA (2024b) <http://siegrh.aesa.pb.gov.br:8080/aesa-sig/>

O Rio Paraíba, ao alcançar seu estuário, abriga um ecossistema de rica biodiversidade, o que lhe conferiu a designação de área prioritária para conservação, conforme estabelecido pela Portaria MMA nº 9, de 23 de janeiro de 2007. Essa importância ecológica é atribuída à presença de diversos ecossistemas, como restinga, estuário, banhados e recifes, bem como à variedade de grupos zoológicos que incluem aves, mamíferos, peixes, elasmobrânquios e bentos (Araújo; Bezerra, 2017).

No estuário do Rio Paraíba, destaca-se o extenso manguezal, um sistema vital que proporciona zonas de alta produtividade biológica e contribui para a estabilização das formações costeiras. Este manguezal desempenha um papel crucial na manutenção dos recursos marinhos da região (Araújo; Bezerra, 2017).

O estuário é alimentado por sete afluentes, sendo três localizados na margem direita (Rios Sanhauá, Tambiá e Mandacaru) e quatro na margem esquerda (Rios Paroeira, Tiriri, Ribeira e Guia). Estes afluentes não apenas contribuem com a redução da salinidade da água de superfície, mas também transportam materiais resultantes de processos erosivos, atividades industriais e resíduos domésticos (Araújo; Bezerra, 2017; Cortez; Ribeiro; Moreira-Santo, 2023).

Entre esses afluentes, o Rio Tambiá se destaca como o principal receptor dos esgotos domésticos da cidade de João Pessoa, a qual trata apenas 40% dos efluentes coletados. Além disso, esgotos provenientes das cidades vizinhas, como Bayeux (através do Rio Sanhauá), Santa Rita (pelo rio Tiriri) e Cabedelo (diretamente no Rio Paraíba), são lançados sem tratamento (Cortez; Ribeiro; Moreira-Santo, 2023).

Embora o ecossistema do estuário do Rio Paraíba tenha sido amplamente estudado em aspectos biológicos, ecológicos, hidrológicos e socioeconômicos, ainda há uma lacuna significativa no conhecimento sobre as concentrações de contaminantes nos diferentes compartimentos ambientais (Cortez; Ribeiro; Moreira-Santo, 2023).

Entre as fontes de contaminação identificadas, destacam-se as atividades agrícolas, como o cultivo de coco, cana-de-açúcar e mandioca, além da carcinicultura, que ocorrem em ambas as margens do rio (Cortez; Ribeiro; Moreira-Santo, 2023). Outro ponto crítico de poluição é o antigo depósito de lixo da região metropolitana de João Pessoa, conhecido como Lixão do Roger, localizado próximo à margem direita do estuário (Athayde, *et al.*, 2009).

Além dessas fontes, diversas atividades econômicas, incluindo restaurantes, armazéns, moinhos, silos, fábricas e portos, contribuem para a poluição do estuário. A situação é ainda mais exacerbada pela presença de moradias irregulares que lançam esgoto bruto e lixo diretamente nas margens do rio (Cortez; Ribeiro; Moreira-Santo, 2023).

3.1. Fontes de poluição nas águas do baixo curso do Rio Paraíba

O Rio Paraíba tem sido alvo de diversas fontes de poluição, afetando significativamente a qualidade de suas águas, especialmente no baixo curso. Entre as principais origens dessa contaminação estão: a operação das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) com volumes acima do projetado; escoamento e infiltração de resíduos do lixão do Roger, agora desativado; o lançamento de lixo e esgoto bruto das comunidades ribeirinhas, introduzindo contaminantes emergentes; as atividades de agropecuária nas margens do rio, resultando na presença de pesticidas e fármacos veterinários; e as atividades industriais e portuárias. A seguir, serão detalhadas essas principais fontes de poluição que impactam a região.

3.1.1 Estação de Tratamento de Esgoto

Os estudos sobre saneamento básico na cidade de João Pessoa, realizados entre as décadas de 1900 e 1940, revelam que, em 1925, o sanitarista Saturnino de Brito desenvolveu o primeiro projeto de coleta de esgotos da capital paraibana. Esse projeto inicial visava atender uma população estimada de 272.000 habitantes (Nogueira, 2005; PSH-PB, 2024).

O sistema proposto consistia em dois tanques de coleta e dois tanques de acumulação, conhecidos desde então como “tanques do S” devido ao seu formato semelhante à letra S. O esgoto, sem qualquer etapa de tratamento, era simplesmente descarregado na maré alta, com o tratamento limitado à diluição proporcionada pela maré (Nogueira, 2005).

Com o crescimento populacional acelerado e a ausência de um sistema de tratamento adequado, a Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (CAGEPA) construiu, em 2001, a primeira lagoa anaeróbia utilizando a Pedreira nº 7, como pode ser visto na **Figura 2**. Esta lagoa foi parte de um programa maior para estabelecer um dos polos de tratamento de esgotos na cidade, denominado Polo de Tratamento do Rio Paraíba (PSH-PB, 2024).

De acordo com o Plano Municipal de Saneamento Básico, o tratamento de esgoto na região metropolitana de João Pessoa é dividido em duas bacias, devido às características topográficas do município. A Bacia do Rio Cuiá, situada na região sul, cobre cerca de 30% da cidade, com o tratamento realizado na Estação de Tratamento de Esgotos - ETE de Mangabeira. A Bacia do Baixo Paraíba, responsável pelo tratamento de esgotos de aproximadamente 70% da população, incluindo as cidades de Cabedelo e Bayeux, possui seu sistema de tratamento localizado no Baixo Roger. Este sistema conta atualmente com quatro tanques, sendo dois de acumulação e dois de descarga, além de uma lagoa anaeróbia. O efluente da lagoa anaeróbia é encaminhado para os tanques de acumulação e descarga (PSH-PB, 2024), conforme pode ser

visto na **Figura 2** apresentada abaixo.

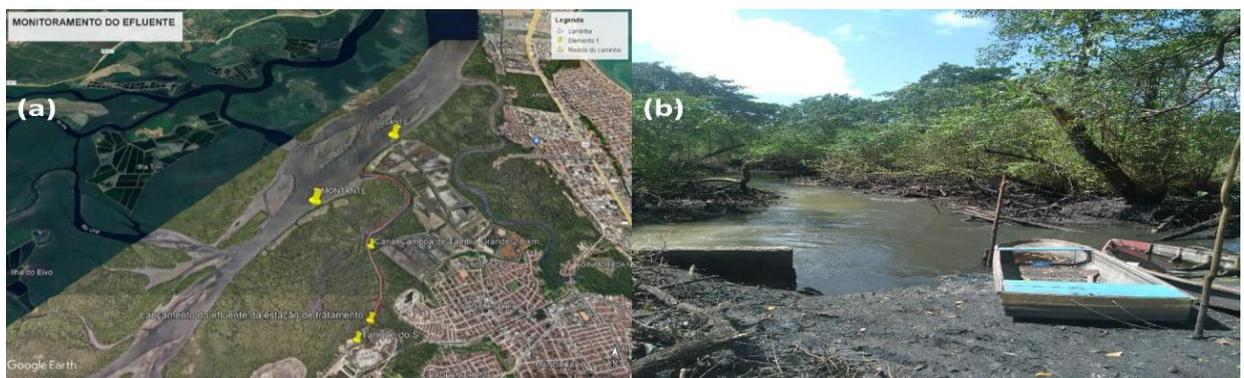
Figura 2- (a) Imagem área ETE, (b) Estação de tratamento com a localização do tanque do S e a lagoa anaeróbia da pedraira n°7.



Fonte: adaptado de Governo da Paraíba, projeto elaborado por Arco Projetos e Construção LTDA (2020) <https://paraiba.pb.gov.br/diretas/secretaria-de-infraestrutura-e-dos-recursos-hidricos/arquivos/edital-do-pshpb/sdo-02-2022-projetos-basicos-emissarios.pdf>

Em seguida, o efluente é direcionado para a Gambôa de Tambiá Grande, um afluente do Rio Paraíba na região estuarina, aproximadamente 2.866 metros à direita da margem do estuário do Rio Paraíba. O canal da Gambôa de Tambiá é caracterizado por sua vazão variável e pela inversão do fluxo durante os ciclos das marés (PSH-PB, 2024), conforme pode ser visto na **Figura 3**.

Figura 3- (a) A localização do lançamento do efluente e (b) Seu rio receptor Gambôa de Tambiá Grande.



Fonte: (a) Adaptado do Google *Earth* (2024); (b) Próprio Autor (2024)

Com o crescimento populacional em João Pessoa e nas regiões metropolitanas de Cabedelo e Bayeux, houve um aumento considerável no volume de esgoto gerado, o qual é direcionado para o Rio Paraíba. Inicialmente projetado para atender a uma população de

272.000 habitantes, o sistema foi reformulado em 2000 e a nova instalação entrou em operação em 2001, ampliando sua capacidade para 518.055 habitantes (Pereira, Felipe, 2018). No entanto, conforme dados do último censo do IBGE de 2022, a população de Cabedelo era de 66.519 pessoas, João Pessoa tinha 833.932 habitantes e Bayeux contava com 82.742 pessoas. Isso indica que o sistema atual não é capaz de tratar adequadamente o esgoto gerado, especialmente o de João Pessoa.

De acordo com o Projeto de Segurança Hídrica do Estado da Paraíba (PSH-PB), o sistema de tratamento de esgotos do Baixo Paraíba passará por reforma e ampliação. Conforme previsto no PSH-PB, estão em andamento as obras de uma nova Estação Elevatória de Esgotos (Usina II) e de um Emissário de Recalque, com previsão de conclusão para outubro de 2025.

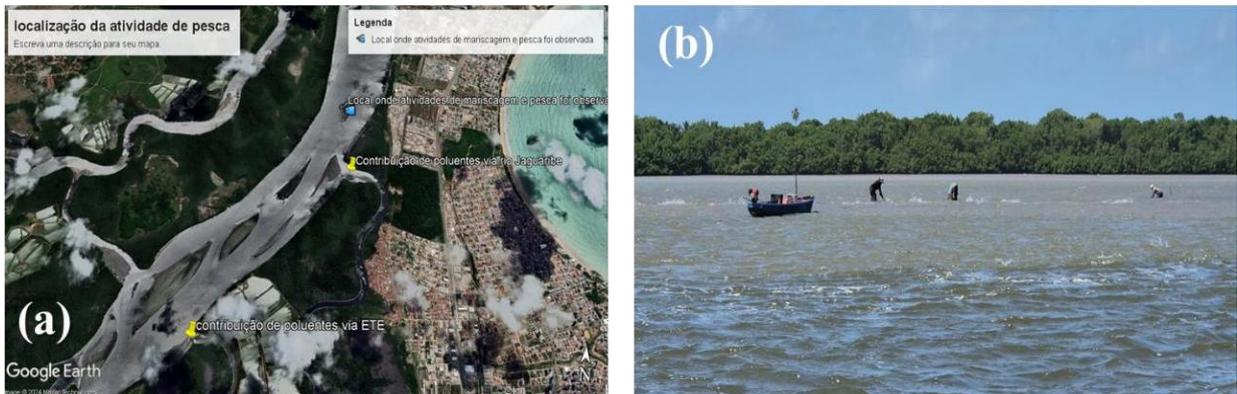
Essas estruturas serão responsáveis por transportar os efluentes coletados nos bairros de João Pessoa (Cabo Branco, Tambaú, Manaíra e Altiplano) até a Estação de Tratamento de Esgotos do Baixo Paraíba, onde serão adequadamente tratados, desde que a estação passe pela ampliação necessária. No entanto, a ampliação da estação de tratamento ainda não foi iniciada. Em abril de 2024, uma consulta pública foi realizada para avaliar os possíveis impactos socioambientais das obras, e as próximas etapas do projeto ainda estão em definição.

Além dos desafios relacionados à infraestrutura, os impactos negativos no ecossistema aquático e na saúde pública são preocupações significativas. O baixo curso do Rio Paraíba, que recebe os efluentes da estação de tratamento de esgoto, é diretamente afetado pela carga poluente. Um estudo realizado por Sarmiento et al. (2023) sobre a situação parasitológica nessa região identificou a presença de diversos parasitas responsáveis por várias doenças, evidenciando a gravidade da contaminação.

Esse cenário é agravado pelo fato de que o baixo curso do Rio Paraíba desempenha um papel essencial na vida de muitas famílias ribeirinhas, que dependem do rio para atividades como mariscagem, coleta de caranguejo e pesca. Essas atividades, no entanto, estão seriamente comprometidas pela contaminação, resultante tanto dos efluentes da estação de tratamento quanto do lançamento de esgotos domésticos in natura.

Um exemplo dessa realidade é a prática frequente de pesca pelos ribeirinhos nas proximidades da área de lançamento dos efluentes da estação de tratamento, como ilustrado na **Figura 4**. Essa situação não apenas ameaça a subsistência dessas comunidades, mas também expõe a população a riscos sanitários, reforçando a urgência de medidas eficazes para mitigar os impactos ambientais e sociais decorrentes da poluição hídrica.

Figura 4- (a) Imagem de satélite mostrando o local onde ocorrem atividades de mariscagem e pesca, realizadas nas proximidades do afluente receptor da ETE; (b) Atividade de mariscagem realizada no estuário do Rio Paraíba, no município de Cabedelo.



Fonte: (a) Adaptado do Google Earth (2024); (b) Próprio Autor (2024)

3.1.2. Antigo Lixão do Roger

O antigo Lixão do Roger, desativado em 2003 após 45 anos de funcionamento (Júnior *et al.*, 2009), causou diversos impactos negativos no baixo curso do Rio Paraíba, incluindo poluição do solo, do ar e contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Mesmo após seu fechamento, o local ainda é considerado uma importante fonte de poluição para a região.

Em 2008, estudos foram conduzidos para analisar os parâmetros físicos, químicos e microbiológicos da área impactada pelo antigo depósito de lixo, revelando a presença de elevadas concentrações de contaminantes. Foram identificados coliformes termotolerantes ($2,4 \times 10^3$ NMP 100 mL⁻¹), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de 22,8 mg L⁻¹ de O₂, óleos e graxas (2,5 mg L⁻¹), alumínio (2,5 mg L⁻¹) e chumbo (0,5 mg L⁻¹) (Costa, 2009). Esses resultados evidenciaram a contaminação do local, tanto pela presença de metais quanto pela interferência antrópica decorrente do lançamento de esgotos não tratados. Adicionalmente, as comunidades no entorno do lixão não possuem sistemas de esgotamento sanitário adequados, resultando no lançamento direto de dejetos no rio, o que agrava a poluição e afeta atividades como pesca, navegação e recreação (Costa, 2009).

A literatura também destaca que, mesmo desativado, o Lixão do Roger continua a causar danos ao solo e à água do Rio Sanhauá, com a introdução de metais como chumbo, alumínio e mercúrio. Outras fontes de contaminação, como ligações clandestinas de esgoto, lançamento de lixo doméstico, pequenas embarcações e estabelecimentos comerciais, também contribuem para a degradação contínua da qualidade do rio e, conseqüentemente, para a poluição das águas do Rio Paraíba (Athayde *et al.*, 2009).

Adicionalmente, estudos com pescadores na região do baixo curso do Rio Paraíba, próximos ao antigo lixão, revelaram que a poluição tem afetado severamente a captura de crustáceos e mariscos. Os pescadores relataram redução nos estoques, além de tamanhos menores e sabor desagradável dos recursos, impactando negativamente a comercialização e o sustento das comunidades ribeirinhas (Costa, 2009).

Em 2022, um estudo realizado pela Prefeitura Municipal de João Pessoa (PMJP) sobre a situação do Lixão do Roger identificou concentrações alarmantes de poluentes. Próximo ao Rio Paraíba, foi detectada uma concentração de 182,97 mg L⁻¹ de alumínio (Al), ultrapassando o Valor Máximo Permitido (VMP) de 0,2 mg L⁻¹ estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005, além de 21,95 mg L⁻¹ de chumbo (Pb) (VMP de 0,033 mg L⁻¹) e 0,24 mg L⁻¹ de mercúrio (Hg) (VMP de 0,01 mg L⁻¹). Esses metais continuam sendo liberados no meio ambiente, impactando o manguezal e a porção estuarina do Rio Sanhauá e adentrando no Rio Paraíba.

O estudo também revelou altas concentrações de amônia (78 mg L⁻¹), excedendo o Valor Máximo Permitido (VMP) de 13,3 mg L⁻¹ para água doce Classe 3, conforme a Resolução CONAMA 357/2005, indicando poluição recente por esgoto. Em contraste, os níveis de nitrato e nitrito estiveram abaixo dos limites permitidos. De acordo com Von Sperling (2007), caso a poluição seja recente, o nitrogênio pode aparecer na forma amônia e, caso a poluição seja antiga, o nitrogênio pode aparecer geralmente como nitrato, visto que as concentrações de nitrito são normalmente mais reduzidas. Além disso, foram detectados 84 mg L⁻¹ de óleos e graxas, compostos que deveriam estar virtualmente ausentes conforme a Resolução CONAMA 357/2005.

Os resultados indicam uma significativa degradação ambiental, causada pela liberação de lixiviados do antigo Lixão do Roger e pela falta de infraestrutura sanitária adequada, agravando a contaminação do ecossistema. Essa poluição afeta diretamente o ecossistema aquático, comprometendo a biodiversidade e as funções ecológicas, além de impactar as comunidades locais, que sofrem com a redução dos estoques pesqueiros e a piora da qualidade da água. Tais evidências reforçam a necessidade urgente de medidas de recuperação ambiental e políticas públicas eficientes para reduzir os impactos ambientais e socioeconômicos na região.

3.1.3. Contaminantes Emergentes

Os contaminantes emergentes - CE são substâncias que ainda não possuem regulamentação específica, mas que, devido aos seus potenciais impactos na saúde humana,

animal e no meio ambiente, podem vir a ser regulamentadas no futuro. A regulamentação dependerá dos resultados de estudos sobre sua toxicidade e efeitos, bem como dos dados de monitoramento relativos à sua presença no ambiente. Entre os principais contaminantes emergentes identificados em águas superficiais, destacam-se fármacos como a cafeína, nanopartículas, microplásticos, pesticidas e os resíduos de agrotóxicos (Huang *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2024).

A cafeína é um alcaloide amplamente conhecido, encontrado em mais de 60 espécies de plantas e consumido globalmente em bebidas como café, chá e refrigerantes, além de estar presente em chocolates e alguns medicamentos. Com a fórmula molecular $C_8H_{10}N_4O_2$, a cafeína atua principalmente como um estimulante do Sistema Nervoso Central - SNC. A cafeína é rapidamente absorvida e metabolizada pelo corpo, atingindo níveis máximos na corrente sanguínea entre 1 e 2 horas após o consumo, e é excretada principalmente pela urina em até 48 horas, com uma pequena porcentagem não metabolizada. O seu consumo moderado pode trazer benefícios, como aumento do desempenho físico e capacidades psicomotoras. Por outro lado, o consumo excessivo pode levar a problemas de saúde, como insônia, nervosismo e aumento da frequência cardíaca (Tavares; Sakata, 2012; Araujo *et al.*, 2020).

A cafeína tem sido frequentemente detectada em águas superficiais ao redor do mundo. Ela é considerada um excelente indicador de poluição por esgoto, pois sua presença pode sinalizar a contaminação por outros contaminantes emergentes e interferentes endócrinos. Além disso, os resíduos de café descartados inadequadamente podem representar riscos para organismos aquáticos, causando danos ao DNA e apresentando toxicidade (Ebrahimzadeh *et al.*, 2021; Carvalho *et al.*, 2022).

O descarte inadequado de alimentos e bebidas contendo cafeína, em pias e ralos, pode levar à sua presença significativa no esgoto sanitário bruto. Os métodos convencionais de tratamento em ETE muitas vezes não conseguem remover completamente a cafeína, que é uma das muitas substâncias não completamente tratadas devido ao seu elevado consumo. Além disso, residências sem saneamento adequado contribuem ainda mais para a poluição das águas, lançando esgoto bruto diretamente em corpos de água (Montagner *et al.*, 2014).

Diversos estudos têm revelado a presença significativa de cafeína em esgotos brutos em águas de abastecimento. A cafeína foi identificada em amostras de esgoto bruto com concentrações que chegam até $55 \mu\text{g L}^{-1}$ em estudos realizados em países como Alemanha, Canadá, Coreia do Sul, Espanha, Estados Unidos e Suécia (Weigel *et al.*, 2004). No Brasil, particularmente em Campinas, no estado de São Paulo, a cafeína foi detectada em níveis superiores a $290 \mu\text{g L}^{-1}$ (Montagner *et al.*, 2014). Bichinho *et al.* (2014) identificou a cafeína em

água de abastecimento nas cidades do Nordeste do Brasil, na qual, a cidade de Teresina no estado do Piauí obteve concentrações de 196 mg L^{-1} . Em bairros de João Pessoa, no estado da Paraíba, níveis de cafeína variaram entre $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ no Bairro Castelo Branco a 74 mg L^{-1} no Bairro Jardim Planalto.

Em adição, estudos de ecotoxicidade mostraram que concentrações a partir de 100 mg L^{-1} podem causar efeitos adversos em microrganismos, peixes e anfíbios. Por exemplo, a exposição de larvas de *Xenopus leavis* a 100 mg L^{-1} de cafeína afetou o desenvolvimento, enquanto embriões de *Danio rerio* apresentaram problemas de formação em concentrações superiores a 150 mg L^{-1} morte a 300 mg L^{-1} (Sakamoto *et al.*, 1993; Chen *et al.*, 2008). A falta de dados sobre a cafeína em água bruta superficial na região de estudo destaca uma lacuna significativa na pesquisa e demonstram a necessidade urgente de monitoramento e regulamentação adequados para proteger a qualidade da água e a saúde ecológica.

A **Figura 5** ilustra como a cafeína pode atuar como um contaminante tanto no meio ambiente aquático quanto no terrestre.

Figura 5- Rotas possíveis de contaminação da cafeína no meio ambiente.



Fonte: Bernegossi *et al.* (2021).

Além dos alcaloides, grupo ao qual a cafeína faz parte, os agrotóxicos também representam uma classe significativa de contaminantes emergentes. Estes produtos químicos sintéticos são amplamente utilizados para eliminar pragas como insetos, fungos e carrapatos, visando controlar doenças e regular o crescimento da vegetação em áreas rurais e urbanas. Desde 2008, o Brasil tem liderado o consumo desses produtos devido ao crescimento do agronegócio. O uso intensivo, somado a problemas de gerenciamento e controle por parte dos órgãos ambientais, gerou um cenário preocupante tanto para o meio ambiente quanto para a saúde pública (Basso; Siqueira; Richards, 2021).

Entre os diversos agrotóxicos, o diuron (3-(3,4-diclorofenil) -1,1-dimetilureia) destaca-se como um dos herbicidas mais problemáticos. Utilizado em áreas agrícolas e não agrícolas, o

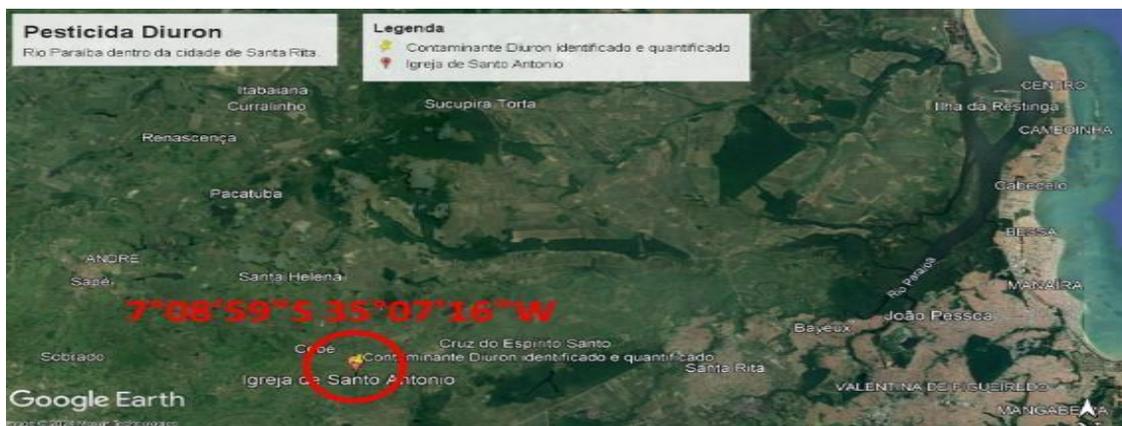
diuron é conhecido por sua estabilidade química e persistência no ambiente, apresentando características carcinogênicas e genotóxicas. A persistência do diuron, com uma meia-vida de 90 a 180 dias, torna-o especialmente perigoso, pois pode contaminar corpos hídricos e causar efeitos adversos significativos à saúde humana, como câncer e desregulação endócrina (Soares *et al.*, 2023).

O diuron tem se tornado gradualmente um contaminante emergente, responsável pela redução da qualidade da água, principalmente por meio do processo de lixiviação. As agências reguladoras estabeleceram limites para o diuron na água: a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) no Brasil define um valor máximo de $90 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos fixa o limite em $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (Soares *et al.*, 2023). Estudos toxicológicos mostram que a exposição ao diuron e seus metabólitos é altamente tóxica.

Pesquisas com *Astyanax* sp. (lambaris) *Oreochromis niloticuse* (tilápia-do-Nilo) e a *Daphnia magna* revelaram que a exposição ao diuron podem causar lesões no DNA dos peixes e apresentam atividade antiandrogênica, o que compromete a reprodução de peixes machos ao reduzir a testosterona (Sanches, 2014; Pereira *et al.*, 2015; Hasenbein; Simone *et al.*, 2017; Chen Jilin *et al.*, 2020).

Recentemente, o diuron foi identificado em um trecho do Rio Paraíba, localizado no município de Cruz de Espírito Santo, próximo a grandes cultivos de cana-de-açúcar. A concentração detectada foi de $10,3 \times 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$, dentro do limite estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA de até $20 \times 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$, (Soares *et al.*, 2023). Embora esse valor esteja dentro dos padrões regulamentares, a exposição contínua ao diuron pode resultar em sérios problemas de saúde, como câncer e distúrbios hormonais e neurológicos. A localização da identificação do pesticida pode ser visualizada na **Figura 6**.

Figura 6 - Localização do pesticida diuron nas margens do Rio Paraíba, Cruz de Espírito Santo-PB.



Fonte: Adaptado Google Earth (2024)

Os desreguladores endócrinos - DE são substâncias químicas consideradas contaminantes emergentes. Podem ser de origem natural ou sintética e têm a capacidade de interferir na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios. Essas substâncias podem causar efeitos adversos em organismos, suas proles ou populações e tendem a se acumular e persistir no meio ambiente, resultando em impactos a longo prazo (De Paula; Alves, 2023).

Embora os interferentes endócrinos estejam presentes no meio ambiente em concentrações extremamente baixas, variando de microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) a nanogramas por litro (ng L^{-1}) seus efeitos são significativos. Estudos com peixes, que são indicadores sensíveis de impactos fisiológicos, têm revelado anomalias no crescimento e no desenvolvimento reprodutivo em resposta à exposição a esses contaminantes (Bila; Dezotti, 2007, Celino-Brady *et al.*, 2021).

O aumento das atividades industriais e agrícolas tem contribuído para uma significativa descarga de desreguladores endócrinos no meio ambiente. Estudos demonstram que esses contaminantes podem causar distúrbios no sistema reprodutivo humano e animal, além de estarem associados a doenças como câncer de mama, câncer de próstata e obesidade (Celino-Brady *et al.*, 2021).

Pesquisas em tecidos de espécies aquáticas próximas a lançamentos de estações de tratamento de esgoto identificaram a presença de antidepressivos, anticoncepcionais e fármacos antiepilépticos. Essas substâncias têm sido associadas a anormalidades gonadais e problemas no sistema reprodutivo dos peixes, como a diminuição da fertilidade, devido ao lançamento de estrógenos sintéticos e naturais (Grabicová *et al.*, 2014; Tran *et al.*, 2018; Igere *et al.*, 2020; Fatima *et al.*, 2023).

Embora não tenham sido encontrados estudos específicos sobre desreguladores endócrinos no Rio Paraíba, há evidências da presença desses contaminantes em rios da cidade de João Pessoa. O estudo realizado por Moreira *et al.* (2015) sobre a contaminação de águas superficiais por hormônios naturais e sintéticos identificou e quantificou dez desreguladores endócrinos no Rio Cuiá, que recebe efluentes da ETE localizada no bairro de Mangabeira, gerenciada pela CAGEPA. Este rio apresenta uma situação preocupante devido à contaminação por atividades antrópicas. Os hormônios identificados incluem 17β -estradiol, estrona, 17α -etinilestradiol, estriol, daidizina, genistina, daidizeína, genisteína, formononetina e biochanin A. A presença desses dez tipos de desreguladores endócrinos é alarmante, pois pode comprometer a saúde humana e o ecossistema aquático.

O bisfenol A - BPA é um composto químico amplamente utilizado na fabricação de plásticos, como policarbonatos e resinas epóxi, encontrados em embalagens de alimentos,

garrafas plásticas, revestimentos de latas, bem como em utensílios e equipamentos como mamadeiras, chupetas, equipamentos médicos e selantes dentários. Este composto atua como desregulador endócrino com atividade estrogênica significativa, o que o torna um dos produtos químicos mais utilizados globalmente (Daronch *et al.*, 2020).

Os problemas relacionados à saúde humana e ao meio ambiente associados ao bisfenol A (BPA) estão amplamente documentados. Estudos indicam que a maioria da população mundial apresenta níveis detectáveis desse composto, com taxas de 92,6% nos Estados Unidos, 90,7% no Canadá e 100% em crianças na Alemanha. Uma pesquisa conduzida pelos Centros de Controle e Prevenção de Doenças (CDC, do inglês *Centers for Disease Control and Prevention*) dos Estados Unidos identificou a presença de BPA em 93% da população com idade superior a seis anos (Bila; Dezotti, 2007; Daronch *et al.*, 2020).

Em roedores expostos a altos níveis de bisfenol A (BPA), foram observadas redução no peso ao nascer, menor taxa de sobrevivência e crescimento reduzido da prole. Exposições a baixos níveis de BPA, similares às concentrações às quais os seres humanos estão frequentemente expostos, podem causar efeitos adversos no cérebro, no comportamento, no desenvolvimento da próstata e das glândulas mamárias, além de provocar disfunções endócrinas generalizadas e puberdade precoce (CETESB, 2020a).

Para a avaliação da qualidade da água em locais com entrada contínua de micropoluentes, como efluentes tratados, o padrão de qualidade crônico é crucial para proteger os organismos dos impactos a longo prazo da poluição. Em virtude da importância do BPA como desregulador endócrino, é essencial monitorar seus níveis de contaminação nas águas destinadas ao abastecimento público e em outras matrizes ambientais, além de avaliar os riscos associados à exposição a este contaminante (Matharage *et al.*, 2023). No Brasil, a ANVISA proíbe a fabricação e importação de mamadeiras contendo bisfenol A, destacando a preocupação com a segurança e a saúde pública (CETESB, 2020a).

A ingestão de água e/ou alimentos contaminados é responsável pela transmissão de diversas doenças, principalmente parasitárias, que podem ser causadas por bactérias e suas toxinas, vírus, parasitas intestinais oportunistas ou substâncias químicas. Essas doenças estão diretamente associadas à infraestrutura de saneamento básico, educação e pobreza (Sarmiento *et al.*, 2023; Silva, Esthefani *et al.*, 2022).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), das 9.463 mortes atribuídas a fontes de água inseguras, saneamento inadequado e falta de higiene, 79,2% das vítimas eram pessoas com mais de 60 anos, totalizando 7.492 óbitos. Em seguida, destacam-se as crianças de zero a quatro anos, que somaram 694 mortes, representando 7,3% do total. As principais doenças relacionadas à veiculação hídrica incluem diarreia aguda, cólera, shigelose,

febre tifoide e hepatite (IBGE, 2022; Silva, Esthefani *et al.*, 2022).

Um estudo conduzido por Sarmento *et al.* (2023) analisou a água potável utilizada no abastecimento do município de Cabedelo, bem como a água superficial dos rios Mandacaru e Paraíba, identificando a presença de protozoários e nematoides patogênicos em águas contaminadas por fezes. Os resultados indicaram que as amostras de água destinadas ao abastecimento público estavam livres de enteroparasitas. Entretanto, foram encontrados importantes marcadores patogênicos fecais, como *Endolimax nana*, cistos de *Giárdia*, *Ascaris lumbricoides*, amebas, *Entamoeba coli*, ovos de *Fasciola hepática*, *Closterium sp.*, *ancilostomídeos*, *Strongyloides stercoralis*, *Balantidium coli* e *Entamoeba dispar*, em amostras de água bruta coletadas próximas às residências. Entre os patógenos identificados, destacam-se o protozoário *Balantidium coli* e o helminto *Ascaris lumbricoides*, cuja transmissão ocorre pela via fecal-oral, principalmente por meio da ingestão de água ou alimentos contaminados. Esses resultados reforçam a evidência de contaminação por criação de animais e lançamento de esgoto doméstico.

Figura 7 - (a) Localização dos pontos de identificação dos parasitas no baixo curso do Rio Paraíba e (b) Localização da atividade de criação de porcos



Fonte: (a) Adaptado do Google Earth (2024); (b) Próprio Autor (2024)

3.2 Métodos para monitoramento de contaminantes ambientais em água

Atualmente, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e a Comissão Europeia sobre Meio Ambiente designaram mais de 100 compostos perigosos, dos quais 12 são classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes - POPs (Silva; Collins, 2011; Matei *et al.*, 2023). Estes POPs são notórios por sua alta toxicidade e pela sua capacidade de persistir no meio ambiente (Silva; Collins, 2011; Jones, 2021; Matei *et al.*, 2023). Em contraste, os Poluentes Orgânicos Emergentes - POEs englobam compostos químicos encontrados em produtos comerciais diversos, como medicamentos, produtos veterinários, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos e micro-organismos. Estes poluentes não são frequentemente

monitorados ou regulamentados, mas podem representar riscos significativos para a saúde humana e o meio ambiente (Silva; Collins, 2011; Mani *et al.*, 2023).

Os POEs podem ser oriundos de processos industriais, do descarte inadequado de produtos comerciais ou da excreção na forma não metabolizada ou metabolizada. Esses poluentes são frequentemente lançados diretamente em corpos de água, redes de esgoto, solo e sedimentos, resultando em contaminação dos mananciais superficiais por escoamento e dos aquíferos por infiltração (Silva; Collins, 2011; Mani *et al.*, 2023). Para a identificação e quantificação dos POPs, as técnicas de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa são amplamente empregadas (Silva; Collins, 2011; Chen *et al.*, 2023).

Um estudo de triagem voltado para a identificação e quantificação de cerca de 1.000 contaminantes emergentes, incluindo drogas lícitas, ilícitas e seus metabólitos, foi conduzido em águas residuais urbanas e águas superficiais na cidade de Bogotá, Colômbia. Para esse propósito, empregaram-se técnicas de extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massa (UFLC-MS). Essa abordagem possibilitou a identificação confiável dos compostos, mesmo na ausência de padrões de referência em alguns casos. Entre os compostos frequentemente detectados estavam analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos, adoçantes, cocaína, cafeína, sacarina e metabólitos de losartana. Além disso, o estudo desenvolvido por Hernández *et al.* (2015) identificou a presença de lidocaína em amostras de águas superficiais.

Adicionalmente, a qualidade das matrizes aquáticas foi caracterizada utilizando-se parâmetros físico, químicos e microbiológicos, como oxigênio dissolvido, coliformes termotolerantes, pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO_{5,20}), temperatura, nitrogênio total, fósforo total, turbidez, sólidos suspensos e sedimentáveis, além de resíduo total (ANA, 2024a).

No Brasil, a potabilidade da água é regulamentada principalmente por duas normativas: a Portaria nº 888/2021 e a Portaria nº 518/2004, ambas do Ministério da Saúde. Essas normativas estabelecem requisitos para garantir a qualidade da água, com ênfase em critérios microbiológicos, físicos e químicos que assegurem a ausência de micro-organismos patogênicos indicativos de contaminação fecal. Além disso, a Resolução CONAMA nº 274/2000 define os critérios para a avaliação da balneabilidade das águas das praias brasileiras. O Ministério da Saúde exige que as metodologias analíticas utilizadas para essas avaliações estejam em conformidade com as normas nacionais e internacionais como o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, elaborado pelas instituições: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF), além das normas da *International Organization for Standardization* (ISO) e das metodologias propostas pela OMS (Brasil, 2021).

Conforme pode observado, diversas metodologias analíticas, bem como normas e legislações nacionais e internacionais, estabelecem parâmetros essenciais para a avaliação da qualidade das águas superficiais. Estes parâmetros abrangem aspectos físicos, químicos e microbiológicos, fundamentais para garantir a integridade e segurança desses recursos hídricos. A seguir, serão detalhadas as principais metodologias e legislações pertinentes, que orientam a análise das características físicas e químicas da água, a detecção de contaminantes microbiológicos e a quantificação de poluentes através de técnicas cromatográficas. Esta abordagem proporciona uma compreensão abrangente das exigências regulatórias e metodológicas para assegurar a qualidade e a segurança das águas superficiais.

3.2.1 Métodos analíticos físico e químicos para identificação e quantificação de contaminantes em águas superficiais.

As metodologias físicas e químicas mais utilizadas para verificar a qualidade da água incluem: pH, condutividade elétrica, turbidez, Demanda Bioquímica de Oxigênio, Demanda Bioquímica de Oxigênio e Nutrientes (Nitrogênio e Fósforo), Oxigênio Dissolvido. Sendo esses parâmetros essenciais para a avaliação abrangente da qualidade da água de um ecossistema aquático, ajudando a identificar fontes de poluição e a tomar medidas para a proteção dos recursos hídricos (ANA, 2024a).

Entre os parâmetros analisados, o pH destaca-se como uma medida essencial para avaliar a acidez ou alcalinidade da água, sendo um indicador fundamental para compreender sua corrosividade e a solubilidade de contaminantes (APHA, 2017). Já a condutividade elétrica é utilizada para determinar a capacidade da água de conduzir eletricidade, a qual está diretamente relacionada à concentração de íons dissolvidos, fornecendo informações sobre a presença de sais e minerais (EPA, 1993; ANA, 2024a).

A turbidez, mede a claridade da água através da quantidade de luz dispersada por partículas suspensas. É um indicador de poluição e da presença de patógenos (WHO, 2017). A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), serve para determinar a quantidade de oxigênio consumido por microrganismos durante a decomposição de matéria orgânica na água. Altos níveis de DBO indicam poluição orgânica (APHA, 2017; ANA, 2024a).

O oxigênio dissolvido é essencial para a vida aquática, especialmente para organismos como peixes, que dependem dele para respirar. Em águas contaminadas por esgoto, a concentração de oxigênio dissolvido é baixa devido ao consumo durante a decomposição da matéria orgânica. Por outro lado, águas limpas geralmente têm concentrações de oxigênio dissolvido mais altas, tipicamente acima de 5 mg L^{-1} , a menos que haja condições naturais que

diminuem esse valor (ANA, 2024a).

3.2.2 Métodos analíticos microbiológicos para identificação e quantificação de contaminantes em águas superficiais.

As análises microbiológicas da água representam uma ferramenta essencial para a avaliação de sua qualidade em diferentes usos. Diversos métodos são aplicados para detectar a presença ou ausência de micro-organismos, além de possibilitar a identificação e quantificação de diferentes espécies. Entre os métodos disponíveis, destacam-se os convencionais e os métodos rápidos. Os métodos convencionais incluem o Método dos Tubos Múltiplos (MT) e a Técnica de Membrana Filtrante (MF). Quanto aos métodos rápidos, os mais utilizados são Colilert e Colitag (Fernanda; Gois, 2015).

O método MT, também conhecido como o método do Número Mais Provável (NMP), é um método estatístico que estima a densidade de coliformes pela inoculação de diferentes diluições da amostra de água em tubos contendo meio seletivo, observando o crescimento bacteriano (APHA, 2017). Contudo, o MT é conhecido por sua complexidade operacional, requerendo uma quantidade significativa de meios de cultura e equipamentos de vidraria, além do tempo de duração da análise elevado, que pode chegar até 96 horas.

Por outro lado, o método MF consiste em filtrar um volume específico de água através de uma membrana que retém as bactérias. A membrana é incubada em meio seletivo, permitindo o crescimento de coliformes, que são contados diretamente na superfície da membrana (EPA, 2002). Contudo, a MF utiliza equipamentos de custo elevado e não é adequada para águas com alta turbidez, o que dificulta o processo de filtração.

Além desses métodos convencionais, existe a técnica molecular de Reação em Cadeia da Polimerase - PCR, do inglês *Polymerase Chain Reaction* que amplifica segmentos específicos do Ácido Desoxirribonucleico - DNA, do inglês *Deoxyribonucleic Acid* bacteriano, permitindo a detecção e quantificação precisa de coliformes. É uma metodologia sensível e rápida, mas requer equipamentos sofisticados e pessoal treinado (Fricker; Fricker, 1994). Em adição, o método enzimático utiliza substratos cromogênicos e/ou fluorogênicos que são hidrolisados por enzimas específicas de coliformes e *Escherichia coli*. A presença de coliformes é indicada por mudanças de cor ou fluorescência no meio de cultura (Edberg *et al.*, 1988).

Dentre esses métodos rápidos destacam-se o Colilert e Colitag, disponíveis no mercado e com aprovação da USEPA, que foram desenvolvidos para reduzir o tempo, material e equipamentos necessários para obtenção de resultados, com um prazo de 24 horas para conclusão das análises. No Brasil, o principal órgão responsável pela fiscalização da qualidade da

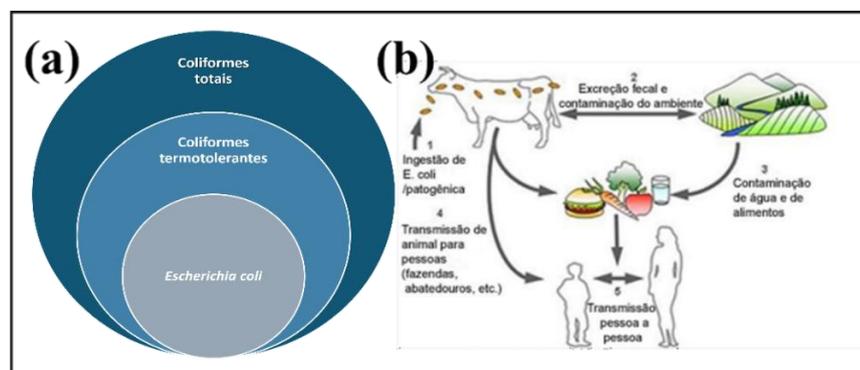
água é o Ministério da Saúde, por meio da Secretaria de Vigilância em Saúde - SVS e da ANVISA. Entre os métodos microbiológicos utilizados estão os métodos de membrana filtrante e o método de múltiplos tubos, que inclui a técnica do número mais provável.

Na Paraíba, a Superintendência de Administração do Meio Ambiente (SUDEMA) e a Companhia de Águas e Esgotos da Paraíba (CAGEPA), responsáveis pelo fornecimento de água potável e pelo tratamento de esgoto no estado, empregam a metodologia de membrana filtrante para avaliar a qualidade da água. Essa técnica pode ser aplicada tanto à água bruta quanto à água tratada, permitindo a contagem direta de micro-organismos e a análise de grandes volumes de amostras, o que aumenta a sensibilidade do método. Ademais, trata-se da metodologia recomendada pelos *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* e pelas farmacopeias para a detecção de coliformes.

Existem duas principais categorias de bactérias coliformes encontradas na água: coliformes totais e coliformes termotolerantes. Os coliformes totais são encontrados naturalmente em ambientes como solo e água, bem como em dejetos humanos e animais, e sua presença pode indicar a presença de bactérias potencialmente patogênicas, embora não implique necessariamente que a água esteja comprometida. Já os coliformes fecais, ou termotolerantes, são especificamente encontrados no intestino e nas fezes de animais de sangue quente, sendo bactéria *Escherichia coli* considerada o principal indicador de poluição fecal, consistindo em um parâmetro crucial para avaliar a contaminação fecal na água (Najiah *et al*, 2023; Zarić *et al.*,2023).

A **Figura 8a** apresenta um diagrama representativo do grupo coliformes dividindo-as em coliformes totais, coliformes termotolerantes e *Escherichia coli*. Na **Figura 8b** é apresentado o diagrama que ilustra o processo de contaminação humana por essas bactérias.

Figura 8 (a) Diagrama representativo do grupo coliformes (b) Esquema da contaminação em humanos por coliformes.



Fonte: Adaptado de (a) Yamane (2007) e (b) Homero (2024).

E. coli é uma bactéria normalmente encontrada no trato intestinal de animais de sangue

quente, desempenhando funções importantes como a metabolização de vitaminas e a inibição de bactérias prejudiciais à saúde. No entanto, *E. coli* inclui um vasto grupo de microrganismos com mais de 160 sorotipos diferentes, alguns dos quais, conhecidos como *E. coli* enteropatogênicas, podem causar infecções intestinais graves. Nos Estados Unidos, esses sorotipos são responsáveis por 7,4% dos surtos de doenças de origem alimentar e por 28,6% das mortes associadas a bactérias, de acordo com dados entre 1993 e 1997.

No Brasil, a Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, estabelece padrões rigorosos de potabilidade para a água, especificando limites máximos para coliformes totais e *E. coli*. De acordo com essa portaria, a presença de coliformes totais é proibida em poços e fontes isoladas, e a detecção de *E. coli* é inaceitável em qualquer amostra de água destinada ao consumo humano. Além disso, a Resolução CONAMA nº 357/2005 trata da classificação de corpos de água e define diretrizes ambientais para seu enquadramento. Esta resolução utiliza coliformes termotolerantes como padrão de qualidade microbiológica, mas permite sua substituição por *E. coli* conforme os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente (Brasil, 2005).

3.2.3 Métodos analíticos empregando análise cromatográficas para identificação e quantificação de contaminantes em águas superficiais.

A interpretação de estudos ambientais frequentemente se apoia em informações qualitativas e quantitativas obtidas por meio de técnicas instrumentais sofisticadas, como a Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência – UPLC, do inglês *Ultra-Performance Liquid Chromatography* e a GC- Cromatografia Gasosa, do inglês *Gas Chromatography* (Matei *et al.*, 2023). A cromatografia líquida de alta eficiência é amplamente reconhecida como uma técnica de referência para a análise de contaminantes emergentes em amostras ambientais. Entre os diversos tipos de HPLC, a cromatografia de fase reversa, quimicamente ligada ao octadecil (C₁₈), destaca-se pela sua capacidade de separar compostos apolares com elevado grau de hidrofobicidade. Esta coluna é amplamente utilizada devido à sua versatilidade nas análises de água, alimentos e matrizes biológicas (Collins e Braga, 2006; Lanças, 2009; Matei *et al.*, 2023).

Por outro lado, a GC opera com base na distribuição dos componentes de uma amostra entre uma fase estacionária sólida ou líquida e uma fase móvel gasosa, geralmente composta por um gás de arraste quimicamente inerte, como o hélio. Essa técnica é valorizada por sua alta sensibilidade, seletividade e capacidade de separação. Quando acoplada a um detector por espectrometria de massa (GC-MS), a cromatografia gasosa é eficaz na análise de produtos farmacêuticos em amostras ambientais (Collins *et al.*, 2006; Silva; Collins, 2011; Matei *et al.*,

2023).

Essas técnicas são fundamentais para o monitoramento de contaminantes emergentes, que representam riscos significativos para a saúde humana e para o meio ambiente. A detecção e quantificação desses poluentes são essenciais para avaliar a eficácia dos tratamentos de águas residuais e para desenvolver políticas ambientais adequadas.

3.2.4 Métodos analíticos empregando infusão direta em espectrômetros de massa para identificação e quantificação de contaminantes em águas superficiais.

A Infusão Direta em Espectrometria de Massa é uma técnica analítica emergente que tem ganhado destaque na identificação e quantificação de contaminantes em águas superficiais. Essa metodologia oferece uma abordagem eficaz para a detecção de contaminantes emergentes devido à sua alta sensibilidade e capacidade de fornecer resultados rápidos e precisos (Perkons, *et al.*, 2021; Albuquerque *et al.*, 2022; Simarro-Gimeno *et al.*, 2023).

A Infusão Direta é um processo no qual amostras líquidas são diretamente introduzidas no espectrômetro de massa sem a necessidade de etapas de cromatografia prévia. Além disso, pesquisas recentes têm demonstrado que a infusão direta em espectrômetros de massa apresenta alta eficiência na identificação de uma ampla gama de compostos, devido à sua capacidade de analisar amostras complexas com mínima necessidade de preparação. Esse método permite a análise direta dos compostos presentes nas amostras, o que se revela particularmente útil para a detecção de poluentes em concentrações extremamente baixas. A DIMS é frequentemente utilizada para analisar contaminantes em águas superficiais, como pesticidas, produtos farmacêuticos e produtos químicos industriais, que podem estar presentes em traços e são difíceis de detectar com métodos tradicionais (Perkons *et al.*, 2021; Albuquerque *et al.*, 2022; Simarro-Gimeno *et al.*, 2023).

Além disso, a DIMS permite a quantificação precisa dos contaminantes ao proporcionar uma relação direta entre a intensidade do sinal e a concentração do analito, facilitando a obtenção de dados quantitativos confiáveis. A combinação de alta sensibilidade com a capacidade de detectar múltiplos compostos simultaneamente torna a DIMS uma ferramenta valiosa para o monitoramento contínuo da qualidade das águas superficiais (Perkons *et al.*, 2021; Albuquerque *et al.*, 2022; Simarro-Gimeno *et al.*, 2023).

A importância da Infusão Direta em Espectrometria de Massa (DIMS) está relacionada à sua capacidade de detectar e quantificar contaminantes emergentes que representam riscos substanciais à saúde humana e ao meio ambiente. A precisão na identificação desses poluentes é crucial para a avaliação da eficácia dos tratamentos de águas residuais, além de ser

fundamental para o desenvolvimento de políticas ambientais mais eficazes. Diante da crescente preocupação com a presença de contaminantes de origem industrial e farmacêutica nas águas superficiais, a DIMS se estabelece como uma técnica essencial para garantir a segurança dos recursos hídricos e promover a proteção ambiental (Perkons *et al.*, 2021; Albuquerque *et al.*, 2022; Simarro-Gimeno *et al.*, 2023).

4. METODOLOGIA

4.1. Área de Estudo

A região de estudo, apresentado na **Figura 9**, compreende um trecho do Rio Paraíba situado entre os municípios de João Pessoa e Cabedelo e os afluentes do Rio Paraíba, Rio Jaguaribe e Mandacaru em (João Pessoa) e o Rio Sanhauá compreendido dentro do município de Bayeux. Na Bacia do Baixo Paraíba, são observadas feições tipicamente estuarinas desde a região de Bayeux até a foz do rio em Cabedelo, numa extensão aproximada de 20 km.

Esta porção estuarina é margeada por vegetação de mangue em quase toda a sua extensão e possui sete tributários, sendo quatro pela margem esquerda (Rios Paroeira, Tiriri, Ribeira e da Guia) e três pela margem direita (Rios Sanhauá, Tambiá e Mandacaru), que contribuem com o aporte de água superficial de baixa salinidade, transportando materiais erodidos, detritos domésticos e/ou industriais. O curso final do rio apresenta características meândricas até a formação de um estuário aberto, margeado por várias ilhas e ilhotas, destacando-se a Ilha da Restinga e a Ilha dos Stuart (Sassi; Watanabe, 1980; Cortez, Ribeiro e Moreira-Santo, 2023).

A **Tabela 1** mostra as coordenadas dos pontos de amostragem que compreendem o Rio Paraíba e o Rio Mandacaru.

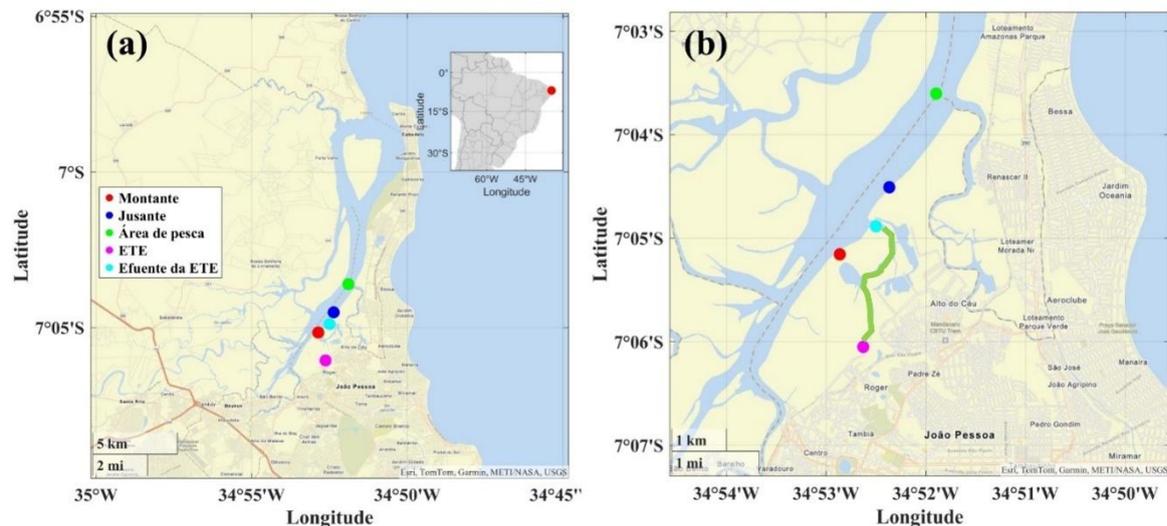
Tabela 1- Indicação das coordenadas de coletas nos Rios Paraíba e Mandacaru.

*Jusante -ETE	Lat: 7°04'30.5"S	Long: 34°52'22.0"W
*Montante-ETE	Lat: 7°05'09.4"S	Long: 34°52'55.8"W
*P1- Contaminantes	Lat: 7° 5'33.60"S	Long: 34°51'33.32"O
*P2-Contaminantes	Lat: 7° 3'39.28"S	Long: 34°51'47.56"O

Os pontos P1 e P2 referem-se aos locais de coleta dos contaminantes emergentes,

enquanto os pontos montante e jusante da ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) correspondem aos pontos monitorados. Os pontos de amostragem descritos na **Tabela 1**, assim como a identificação da área de estudo, podem ser visualizados com mais detalhes na **Figura 9**.

Figura 9 – (a) Mapa da área de estudo com a identificação dos pontos de coleta no Rio Paraíba (b) Detalhe para o caminho entre o lançamento do efluente da ETE e o Rio Paraíba.



Fonte: Próprio autor (2024)

O uso do solo na bacia do Rio Paraíba é intensivamente caracterizado pela prática da agricultura e pecuária, embora também exista uma grande porção ocupada por vegetação remanescente (AESAs, 2024a). Próximo à desembocadura do rio no mar, encontra-se o Porto de Cabedelo, localizado na margem direita do estuário do Rio Paraíba. O município de Cabedelo possui a particularidade de ser banhado tanto pelo rio quanto pelo mar, o que resulta na presença de um lençol freático superficial que aflora em diversos locais durante os períodos chuvosos, com profundidades que variam frequentemente devido às chuvas e aos regimes de marés, dificultando a construção dos sistemas tradicionais de esgotamento sanitário.

A desembocadura do Rio Paraíba no mar gera variações sazonais de salinidade, trazendo espécies tanto de água doce como de água salgada, além de uma comunidade própria. Espécies marinhas que utilizam obrigatoriamente este estuário incluem tainhas (*Mugil spp*), carapebas (*Diapterus spp*) e camurim (*Centropomus spp*). Em estudos sobre os bentos da região, foram registradas nove espécies de poríferos, seis de tunicados coloniais, 41 espécies de moluscos (poliplacóforos, gastrópodes e bivalves) e 31 espécies de crustáceos (caranguejos, anomuros e estomatópodos) (Porto de Cabedelo, 2017).

4.2. Coleta e Amostragem

Inicialmente, foi realizada uma amostragem exploratória em seis pontos, identificados como P1, P2, P3, P4, P5 e P6, localizados nas cidades de Bayeux, Cabedelo e João Pessoa. O objetivo foi avaliar a qualidade da água e compreender de que maneira esses afluentes influenciavam, em termos de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos, o curso principal do corpo hídrico. Tanto os pontos utilizados na análise exploratória quanto os selecionados posteriormente para a coleta de contaminantes emergentes e o monitoramento dos efluentes da estação de tratamento de esgoto podem ser visualizados na **(Figura 10)**.

Figura 10 -Localização dos pontos de coleta P1 (Rio Jaguaribe), P2 e P3 (Rio Mandacaru) , P4 (Rio Paraíba) e P5 e P6 (Rio Sanhauá).



Fonte: adaptado de Google Earth (2025)

Após a análise desses dados, um ponto a montante (**Figura 11a**) e outro a jusante (**Figura 11b**) da estação de tratamento foram selecionados e monitorados ao longo de 17 meses consecutivos, duas vezes por mês. Esses pontos foram caracterizados por parâmetros físico, químicos e microbiológicos.

Para a seleção dos pontos de coleta de contaminantes emergentes, foram realizadas diversas visitas à área de estudo, com auxílio de uma embarcação. O primeiro ponto foi escolhido por apresentar os maiores focos de contaminação visível, além de estar localizado em uma área crítica que abriga comunidades ribeirinhas e atividades de criação de animais às margens do rio Mandacaru, no município de João Pessoa. Essa região foi priorizada devido à sua vulnerabilidade ambiental e ao impacto potencial dessas atividades na qualidade da água.

O segundo ponto foi definido próximo a uma área onde são desenvolvidas atividades de mariscagem pelas comunidades ribeirinhas, com o objetivo de avaliar os possíveis impactos dos contaminantes emergentes sobre essa prática tradicional, que é essencial para a subsistência local. A escolha desses locais buscou contemplar tanto os aspectos ambientais quanto os socioeconômicos, garantindo uma análise abrangente dos efeitos da contaminação na região.

Figura 11- Pontos de coleta (a) Montante ao lançamento do efluente (b) Jusante ao lançamento, situados no baixo curso do Rio Paraíba.



Fonte: Próprio autor (2024)

As amostras de água foram coletadas com o auxílio de um recipiente plástico, de forma subsuperficial, e posteriormente transferidas para garrafas PET e frascos esterilizados, destinados às análises de oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio e coliformes, conforme a metodologia adotada pela CAGEPA.

Durante a coleta, foram medidos os valores de temperatura das amostras. Para a análise de oxigênio dissolvido, as amostras foram imediatamente tratadas com 1 mL de uma solução alcalina de azida sódica com concentração de 10 g L^{-1} e 1 mL de sulfato manganoso com concentração de 364 g L^{-1} , acondicionadas em recipiente térmico de isopor, e enviadas ao Laboratório de Análise e Monitoramento de Efluentes da CAGEPA, localizado no bairro de Mangabeira, na cidade de João Pessoa-PB.

Para a realização das análises cromatográficas por UFLC e infusão direta em espectrometria de massa, as amostras foram coletadas mediante pré-filtragem in loco, utilizando-se um funil munido de filtro acoplado e mangueira da marca Sparta (145 mm), para

reduzir a presença de matéria orgânica. Subsequentemente, as amostras de água foram acidificadas com ácido acético 1% (Vetec) e acondicionadas em garrafas de vidro âmbar, conforme demonstrado na **Figura 11**. As amostras foram mantidas em recipientes apropriados, sob baixa temperatura, e posteriormente transportadas para a Universidade Federal da Paraíba, onde se procederam às análises.

4.3. Análises físicas, químicas e microbiológicas

As análises físicas, químicas e microbiológicas dos pontos a montante e a jusante do lançamento dos efluentes do tanque do S foram requeridas à CAGEPA por meio de ofício, sendo a solicitação deferida para liberação dos dados com finalidade de pesquisa científica, conforme despacho n° CGP-2023/145898.

As análises físicas e químicas, incluindo temperatura, DBO, oxigênio dissolvido e pH, bem como as análises microbiológicas de coliformes termotolerantes, foram conduzidas para avaliar a qualidade da água no Rio Paraíba. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Análise e Monitoramento de Efluentes da CAGEPA, sob a responsabilidade da química responsável, seguindo as metodologias prescritas na 23ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. As metodologias específicas utilizadas para as análises físicas e químicas de temperatura, DBO, oxigênio dissolvido e pH foram, respectivamente, os métodos 5210 B, 4500-O C e 4500-H+. As análises microbiológicas foram conduzidas de acordo com a metodologia 9222 D.

A análise estatística foi utilizada para avaliar o percentual de todas as amostras coletadas a montante e a jusante que estavam acima do valor permitido pela resolução CONAMA 357/2005. A porcentagem de valores que excederam o limite estabelecido foi calculada utilizando a **Equação 1**, conforme apresentado a seguir:

$$\text{Porcentagem \%} = (\text{Número de valores acima}) / \text{Total de valores} \times 100 \text{ (Eq. 1)}$$

Para avaliar a significância estatística das diferenças entre os valores obtidos nos pontos montante e jusante, foi utilizado o teste t de Student para duas amostras independentes, com um nível de confiança de 95%. Esse teste é amplamente empregado para comparar as médias de dois grupos e determinar se as diferenças observadas são estatisticamente significativas. A expressão matemática do teste t para duas variáveis é apresentada na **Equação (2)**:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{S_P^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \text{ (Eq. 2)}$$

Na **Equação (2)** $\bar{X}_1 - \bar{X}_2$ representam as médias das amostras de montante e jusante,

respectivamente. A variância combinada, S_p^2 é definida pela **Equação (3)** e é calculada a partir das variâncias individuais das amostras, S_1^2 e S_2^2 . Os termos n_1 e n_2 correspondem ao tamanho das amostras de montante e jusante, respectivamente.

$$S_p^2 = \frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2-2} \text{ (Eq. 3)}$$

O valor calculado de t (t_{cal}) foi comparado ao valor crítico (t_{crit}) da distribuição t de Student, considerando um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$) e os graus de liberdade apropriados. Quando o valor de t_{cal} foi maior que t_{crit} , concluiu-se que havia uma diferença significativa entre as médias dos dois grupos (montante e jusante). Com mesmo intuito o valor de p -valor foi obtido com o auxílio de softwares estatísticos. O p -valor é uma medida estatística que auxilia na determinação das diferenças observadas entre dois grupos que são estatisticamente significativas. Ele é calculado com base no valor da estatística t , obtida no teste t de Student, e sua interpretação é fundamental para concluir se há evidências suficientes para rejeitar a hipótese nula (H_0).

Considerando um nível de significância $\alpha=0,05$ (5%), a interpretação do p -valor segue as seguintes regras: Se $p\text{-valor} \leq \alpha$: Rejeita-se a hipótese nula (H_0). Isso indica que há uma diferença estatisticamente significativa entre as médias dos dois grupos. Se $p\text{-valor} > \alpha$: Não se rejeita a hipótese nula (H_0). Nesse caso, não há evidências suficientes para afirmar que as médias dos grupos são diferentes.

Essa abordagem dos valores de t e p permite avaliar de forma robusta a significância estatística das diferenças observadas, contribuindo para conclusões científicas mais precisas e embasadas.

Os dados referentes aos parâmetros DBO, coliformes termotolerantes e Oxigênio Dissolvido foram analisados por meio do software MATLAB R2018a. Essa ferramenta foi utilizada para processar e interpretar os dados, permitindo a aplicação de técnicas de análise estatística e a geração de gráficos que auxiliaram na avaliação da qualidade da água.

Para a análise dos dados referentes ao monitoramento ambiental diversos fatores foram observados, dentre eles, o índice pluviométrico, o nível da maré e a condição da maré. Os dados do nível da maré foram avaliados com base nas fases de maré vazante (período em que o nível da água diminui, com um fluxo no sentido do rio para o mar) e maré enchente (período em que o nível da água aumenta, com um fluxo no sentido do mar para o rio). Essas informações foram obtidas por meio das Tábuas de Maré de 2023 e 2024 do Porto de Cabedelo, disponibilizadas pela Diretoria de Hidrografia e Navegação da Marinha do Brasil (BRASIL, 2023; BRASIL,

2024), complementadas por dados do aplicativo Marés perto de mim, versão 2.44, desenvolvido pela 7th Gear (7TH GEAR, 2023).

Já os dados pluviométricos referentes ao período de monitoramento foram coletados por meio da plataforma da Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba (AESAs, 2025). Por meio dessa plataforma, foi possível acessar informações sobre a precipitação máxima mensal no município em estudo. Esses dados foram utilizados para embasar e contextualizar os resultados obtidos, permitindo uma análise mais robusta da influência da pluviosidade nas concentrações de coliformes termotolerantes, no oxigênio dissolvido (OD) e de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) nos pontos de coleta.

4.4. Análises cromatográficas e espectrometria de massa

As análises cromatográficas foram realizadas nos laboratórios de Instrumentação em Química Analítica, no Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Campus I, da Universidade Federal da Paraíba. Paralelamente, as análises por espectrometria de massa atômica foram conduzidas na Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), com o intuito de identificar contaminantes emergentes.

Inicialmente, todas as vidrarias utilizadas no experimento foram lavadas com detergente e água. Em seguida, foram completamente imersas em uma solução de Triton X 100, preparada com 1 g de Triton em 100 mL de água Milli-Q, por um período de 24 horas. Após esse procedimento, as vidrarias foram enxaguadas com água deionizada e novamente submersas em uma solução de lavagem composta de água deionizada, metanol e acetonitrila 1:1:1, por 24h. Por fim, as vidrarias volumétricas foram deixadas para secar em um local limpo e coberto a temperatura ambiente e as vidrarias comuns foram encaminhadas para secar na estufa a uma temperatura de 60°C. O tempo de secagem foi aquele necessário para que as vidrarias estivessem completamente secas.

Posteriormente, a extração, pré-concentração e purificação dos analitos presentes nas amostras de água superficial foram realizadas por meio do método de extração em fase sólida (SPE), adaptado de Moreira et al. (2015). No presente estudo, o preparo das amostras incluiu a acidificação, no momento da coleta, com ácido acético glacial até o pH= 3,0. Essa acidificação visa aumentar a disponibilidade dos analitos na coluna de água e otimizar a afinidade entre a fase estacionária e os compostos de interesse.

A fase extratora utilizada consistiu em cartuchos de fase sólida SampliQ C18 (octadecilsilano), contendo 6 mL e 500 mg de adsorvente, adquiridos da Agilent Technologies.

O condicionamento dos cartuchos foi realizado utilizando 3 mL de metanol, seguidos de 3 mL de água deionizada. Após o condicionamento, as amostras foram passadas pelos cartuchos a uma taxa de fluxo de aproximadamente 2 mL min^{-1} , utilizando-se um sistema de vácuo nessa etapa. Durante a pré-concentração, o volume das amostras foi reduzido de 4 L para 4 mL.

A etapa de limpeza da fase sólida consistiu em lavar os cartuchos SPE com 4 mL de uma solução de acetonitrila/água (10:90 v/v), aplicados em alíquotas de 1 mL, seguida de secagem sob vácuo por 10 minutos.

Para a eluição dos analitos, foi utilizada uma solução de metanol/água (50:50 v/v), aplicada em três alíquotas de 3 mL. Os eluatos foram recolhidos em frascos de vidro e secos sob fluxo constante de nitrogênio (marca White Martins - Praxair, pureza 99%) até a secura completa. Em seguida, os resíduos foram re-solubilizados em 350 μL de metanol. Após a conclusão do procedimento SPE, obteve-se um fator de concentração de 2.857 vezes.

Figura 12- (a) Coleta de água para análise cromatográfica, (b) Pré-filtagem, (c) Cartucho (d) Amostra pronta para injeção no cromatógrafo e espectrômetro de massa.



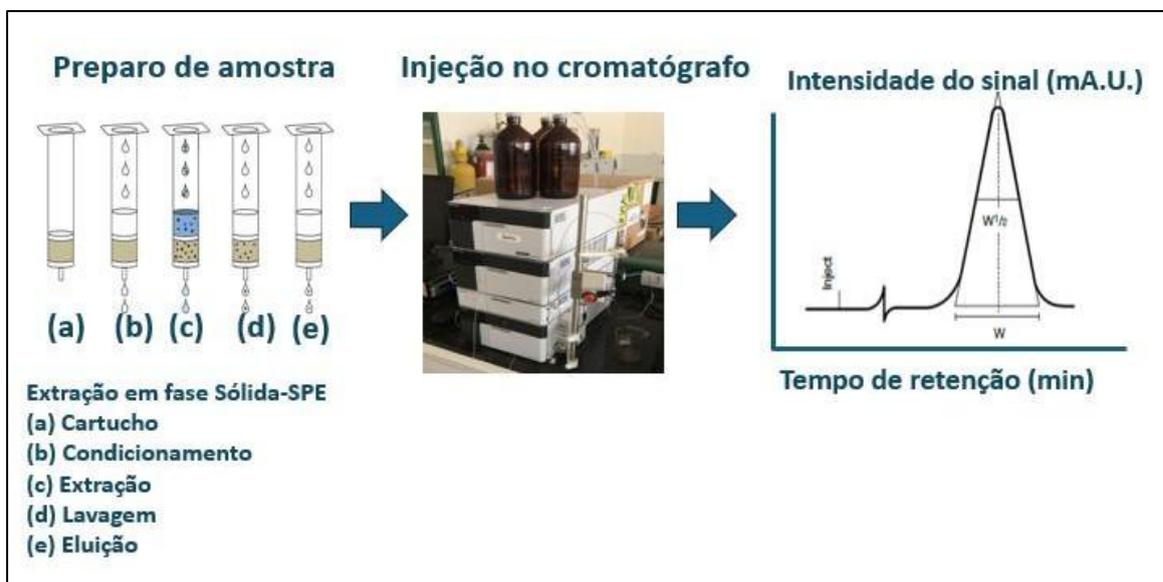
Fonte: Próprio Autor (2024)

Duas amostras de águas superficiais foram utilizadas, as quais passaram por um processo de pré-concentração por meio de extração em fase sólida (SPE) e, em seguida, foram diluídas em uma fase móvel composta por 24% de metanol e 76% de água. As amostras foram filtradas com filtros de seringa de porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ antes de serem injetadas no cromatógrafo líquido e no espectrômetro de massa, com o objetivo de evitar a obstrução da coluna cromatográfica e prevenir danos ao espectrômetro. Todas as amostras foram preparadas em triplicata, acondicionadas em frascos de vidro âmbar e mantidas sob refrigeração até o momento da análise.

A obtenção dos cromatogramas das amostras de água superficial foi realizada utilizando um sistema UFLC Shimadzu, modelo LC-20A Prominence, equipado com bomba quaternária, detector UV-Vis, injetor manual com volume de injeção fixo de $20 \mu\text{L}$ e uma coluna de fase reversa C18 da marca Phenomenex.

Os parâmetros cromatográficos foram estabelecidos de acordo com a norma ISO 20481 (ABNT, 2008). No método UFLC-UV, foi utilizada eluição no modo isocrático, com uma fase móvel composta por metanol e água na proporção de 24:76 (v/v), a uma vazão de 1,0 mL/min, sob temperatura ambiente de 25 ± 1 °C. A fase estacionária foi constituída por uma coluna C18 de fase reversa, com comprimento de 250 mm, diâmetro interno de 4,6 mm e tamanho de partícula de 5 μ m, amplamente empregada na separação de compostos orgânicos. A aquisição dos dados foi realizada por meio do software de controle do cromatógrafo, conforme ilustrado na **Figura 13**.

Figura 13 -Metodologia adotada no preparo da amostra para injeção no UFLC.



Fonte: Adaptado de Canela et al (2014)

4.4.1 Validação e quantificação de cafeína por UFLC-UV-vis

A validação do método analítico atendeu aos critérios preconizados pela ANVISA na resolução nº 899, de 29 de maio de 2003, sendo avaliado os seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas autênticas tornando possível validar as curvas analíticas por meio da ANOVA e, portanto, verificar a falta de ajuste do modelo e a significância da regressão.

A curva de calibração foi determinada utilizando soluções padrões de cafeína para a construção de uma curva de calibração nas seguintes concentrações: 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75; 2,0; 2,25 e 2,50 ppm. O estudo da linearidade foi obtido empregando padronização externa com 9 concentrações no intervalo de 0,50 a 2,50 ppm de cafeína. A curva de calibração foi obtida utilizando método dos mínimos quadrados ordinários - OLS (do inglês: *Ordinary Least*

Squares) relacionando a resposta analítica e a concentração do analito na amostra real. O critério de aceitação para o coeficiente de determinação (R^2) deve ser maior ou igual a 0,99.

O estudo da precisão foi realizado por meio de ensaios intra e inter-dia utilizando-se soluções de cafeína nas concentrações de 0,75 (baixa), 1,50 (média) e 2,50 ppm (alta). Todas as medidas foram realizadas em triplicata. Os resultados são avaliados em termos do Erro Relativo de Predição REP (do inglês: *Relative Error of Prediction*). O ensaio de exatidão, foi realizado preparando em triplicata soluções de cafeína nas seguintes concentrações: 0,50 (baixa), 1,50 (média) e 2,50 ppm (alta). Os resultados foram expressos em termos do REP (%), conforme apresentado na **Equação 4**. Em adição, para melhor demonstrar a exatidão na etapa de predição das amostras ambientais das águas do Rio Paraíba, foi calculada a Região Elíptica de Confiança Conjunta – EJCR (do inglês: *elliptical joint confidence region*), conforme apresentado na **Equação 5**.

$$\text{REP (\%)} = \sqrt{\frac{\sum(y_{\text{real}} - y_{\text{previsto}})^2}{\sum y_{\text{real}}}} \times 100 \quad (\text{Eq.4})$$

onde:

- y_{real} : são os valores reais medidos;
- y_{previsto} : são os valores previstos pelo modelo;

A soma é feita sobre todas as amostras no conjunto de validação ou predição.

$$EJCR = n_p(y - b)^2 + 2(x - a)(y - b) \sum_{n=1}^{n_p} c_{nx} + (x - a)^2 \sum_{n=1}^{n_p} c_{nx} = 2S_{\hat{y}/x}^2 F_{\alpha, n_p} - 2 \quad (\text{Eq.5})$$

Em que n_p representa o número de amostras que compõem o conjunto de predição, respectivamente, \hat{y}_i e \hat{y}_j são os valores preditos pelo modelo, enquanto \bar{y}_i e \bar{y}_j representam os valores de referência. S_d e $S_{d_{pred}}$ correspondem aos desvios-padrão das predições para as amostras nos conjuntos de validação cruzada e predição, respectivamente. "a" e "b" são os valores estimados para a inclinação e interceptação da regressão das concentrações preditas contra concentrações nominais do analito. c_{nx} é a concentração da n-ésima amostra usada como referência e colocada no eixo x da análise de regressão $S_{\hat{y}/x}^2$ é a variância residual, F é o valor crítico, α representa o nível de confiança e $n_p - 2$ corresponde aos graus de liberdade.

Por fim, os limites de detecção LOD (do inglês: *Limit of Detection*) e quantificação – LOQ (do inglês *Limit of Quantification*) foram estimados a partir do desvio-padrão de trinta leituras da solução H₂O/MEOH 76/24% (v/v) e da inclinação da reta. As **Equações 6 e 7** usadas no cálculo dos LOD e LOQ são apresentadas a seguir.

$$\text{LOD}=(3,3*\text{sb})/\beta \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\text{LOQ}=(10*\text{sb})/\beta \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde: sb corresponde ao desvio padrão do sinal do branco e β corresponde a inclinação da curva analítica sendo estimada por regressão linear utilizando o método dos mínimos quadrados.

4.4.2 Metodologia adotada para obtenção dos espectros de massa.

Os espectros de massa atômica das amostras de água superficial foram obtidos utilizando o espectrômetro de massa LCQ™ *Fleet Ion Trap da Thermo Scientific*. As amostras, previamente processadas por extração em fase sólida, foram analisadas por espectrometria de massa por infusão direta (DIMS), seguindo a metodologia proposta por Albuquerque et al. (2022) e Rodrigues et al. (2023). Essa abordagem integrativa combina os resultados obtidos na espectrometria de massa com a modelagem computacional e a comparação dos fragmentos gerados com uma biblioteca espectral de contaminantes. A partir dos fragmentos obtidos nas amostras do Rio Paraíba, foram simuladas rotas de degradação utilizando os *softwares* ChemDraw® e ChemSketch®. Os fragmentos simulados foram então comparados aos espectros de padrões de contaminantes presentes na biblioteca. Essa análise permitiu identificar os possíveis contaminantes presentes no Rio Paraíba.

Essa metodologia utilizada na espectrometria de massa envolve a ionização por *electrospray* em modo positivo (ESI+), com as seguintes condições: faixa de massa de 0 a 2000 m/z, volume de injeção de 5 $\mu\text{L}/\text{min}$, temperatura do capilar de 350°C, voltagem do capilar de 21 V, voltagem do tubo de lentes de 120 V e tensão de pulverização de *electrospray* de 5 kV, estabilizada por fluxo de nitrogênio. Os dados espectrais foram analisados utilizando o software Xcalibur (Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA) (Rodrigues *et al.*, 2023).

4.5. Análises por modelagem computacional

O procedimento para identificação de moléculas obtenção de propriedades foi baseado na metodologia proposto pelos autores (Rodrigues *et al.*, 2023), que consiste em modelagem molecular computacional combinado aos resultados de espectrometria de massa. Para tanto, foram utilizadas como ferramentas dois *softwares*, o ChemDraw® e o ChemSketch®.

O ChemDraw® foi utilizado como ferramenta para: (i) desenho de moléculas e identificação de precursores e fragmentos com base nas razões m/z obtidas por espectrometria de massa; (ii) cálculos das probabilidades de abundâncias de íons precursores e fragmentos;

(iii) obtenção da nomenclatura IUPAC; (iv) cálculo computacional do LogP e TPSA (Albuquerque *et al.*, 2022; Rodrigues *et al.*, 2023; Klimoszek *et al.*, 2024).

O ChemSketch® foi empregado como ferramenta para auxiliar identificação das substâncias com base nos dados de espectrometria de massa. Para tanto, foi empregada a biblioteca de dados de espectrometria de massa do repositório *PubChem* associado ao *software* ChemSketch®.

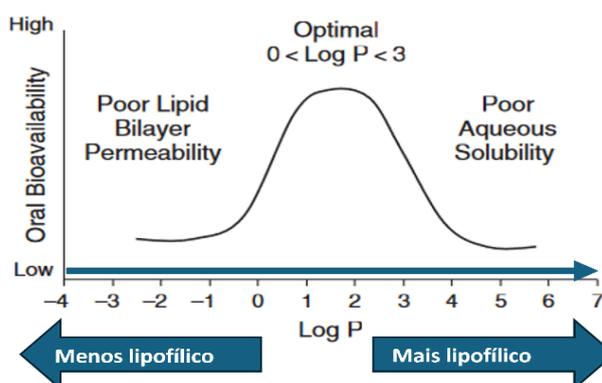
4.6. Estudo de lipofilicidade dos contaminantes emergentes

O LogP representa o logaritmo do coeficiente de partição entre octanol e água, sendo amplamente utilizado na química medicinal e farmacologia para descrever a lipofilicidade, ou hidrofobicidade, de uma molécula. A lipofilicidade é um parâmetro fundamental que influencia o comportamento farmacocinético de um fármaco, incluindo sua absorção, distribuição, metabolismo, eliminação e toxicidade. Substâncias lipofílicas tendem a penetrar mais facilmente nas membranas celulares e a se distribuir em tecidos ricos em lipídios, o que pode impactar significativamente sua distribuição no organismo (Chen *et al.*, 2021; Klimoszek *et al.*, 2024).

O termo "LogPow" (logaritmo do coeficiente de partição óleo-água) refere-se ao mesmo conceito. Este parâmetro é calculado tomando-se o logaritmo (geralmente na base 10) da razão entre a concentração de um composto em um solvente não polar, como o octanol, e sua concentração em uma solução aquosa em condições de equilíbrio.

O valor de LogP ou LogPow fornece informações cruciais sobre a solubilidade e permeabilidade de uma substância, sendo um indicador importante da capacidade de uma molécula atravessar membranas biológicas, incluindo a BHE-barreira hematoencefálica (Suenderhauf; Hammann; Huwyler, 2012), conforme pode ser observado na **Figura 14**.

Figura 14 Influência hipotética do Log P na biodisponibilidade de um fármaco



Fonte: Adaptado de Di e Kerns (2008).

A interpretação do coeficiente de partição em uma escala logarítmica resulta em compostos hidrofóbicos com um logP positivo e compostos hidrofílicos com um logP negativo. Este parâmetro é amplamente aplicado na pesquisa e desenvolvimento de fármacos para otimizar as propriedades farmacológicas das moléculas (Chen *et al.*, 2021; Klimoszek *et al.*, 2024).

A tPSA (Área de Superfície Polar Total) é igualmente importante, pois está relacionada à solubilidade e permeabilidade de uma molécula. Moléculas com tPSA maior tendem a ser mais solúveis em água devido à interação facilitada com o solvente. Além disso, a tPSA é uma ferramenta útil para prever a capacidade de uma molécula atravessar a barreira hematoencefálica, que separa o sistema circulatório do cérebro (Ibrahim *et al.*, 2021).

Compostos com peso molecular inferior a 400–600 Da, uma superfície polar menor que 70 Å² e um coeficiente de partição octanol-água próximo a 3,4 são considerados promissores para atravessar a BHE por difusão passiva (Suenderhauf; Hammann; Huwyler, 2012).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises físicas e químicas utilizadas na seleção das áreas de coleta.

A **Tabela 2** apresenta os resultados das análises de qualidade da água realizadas em seis pontos de coleta diferentes, descritos por suas coordenadas geográficas. As variáveis monitoradas incluem oxigênio dissolvido, temperatura, pH e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).

Tabela 2-Valores de oxigênio dissolvido, temperatura, pH e DBO para os pontos de coleta.

Pontos	Coordenadas latitude/longitude	Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹ de O ₂)	Temperatura (°C)	pH	DBO (mg L ⁻¹ de O ₂)
P1	(7°5'59.20") / (34°50'52.31")	0	25,2	7,0	49,1
P2	(7°5'54.77") / (34°50'59.57")	0	25,5	6,9	37,7
P3	(7°5'53.17") / (34°51'4.71")	0	26,6	6,9	24,2
P4	(7°4'30.66") / (34°52'21.74")	1,2	25,4	7,2	3,0
P5	(7°6'35.00") / (34°53'26.00")	1,0	25,4	7,1	3,2
P6	(7°7'7.00") / (34°53'38.00")	1,5	25,1	7,3	5,3

Fonte: Próprio Autor (2024).

A análise dos pontos P1, P2 e P3 (**Figura 10a**) revelou que a concentração de oxigênio dissolvido foi de 0 mg L⁻¹ em todos os pontos. Este valor é crítico para a sobrevivência da vida aquática, uma vez que muitos organismos dependem do oxigênio para suas funções vitais (ANA, 2024a). A baixa concentração de oxigênio dissolvido nas amostras é indicativa de poluição por esgoto, pois o oxigênio é consumido durante a decomposição da matéria orgânica

(ANA,2024a). Nenhum dos pontos analisados apresentou concentrações superiores a 5 mg L^{-1} de oxigênio dissolvido, o que normalmente indicaria boas condições para o desenvolvimento da vida aquática, conforme detalhado na **Tabela 2**.

A temperatura das amostras variou entre $25,1^{\circ}\text{C}$ (P6) e $26,6^{\circ}\text{C}$ (P3), conforme pode ser observado na **Tabela 2**. Esse intervalo está dentro dos limites típicos para ambientes aquáticos, o que não deveria ter impacto significativo na demanda de oxigênio. O pH das amostras variou de 6,9 a 7,3, valores que estão de acordo com os padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 357, que recomenda um pH entre 6 e 9 para a proteção da vida aquática.

Para a Demanda Bioquímica de Oxigênio ($\text{DBO}_{5,20}$) o ponto P1 foi o que obteve maior valor de $49,1 \text{ mg L}^{-1}$, seguido por P2 com $37,7 \text{ mg L}^{-1}$, e P3 com $24,2 \text{ mg L}^{-1}$, conforme pode ser visto na **Tabela 2**.

A DBO é um importante indicador da quantidade de matéria orgânica biodegradável na água. Valores elevados de DBO indicam uma alta carga de matéria orgânica, provavelmente devido ao lançamento de esgoto doméstico. Apesar das altas concentrações de coliformes termotolerantes em P1 e P2, não foi observada uma correlação direta e simples entre a quantidade de coliformes e a DBO, sugerindo que outros fatores, como a quantidade de matéria orgânica e a presença de diferentes microrganismos, também influenciam os valores de DBO.

5.2. Resultados iniciais das análises microbiológicas utilizadas na seleção das áreas de coleta.

A **Tabela 3** apresenta os resultados das análises para coliformes termotolerantes em águas subsuperficiais realizadas em seis pontos de coleta diferentes, descritos por suas coordenadas geográficas.

Tabela 3- Valores de coliformes termotolerantes utilizados no estudo.

Pontos	Coordenadas latitude/longitude	Rio	Coliformes termotolerantes UFC/100 mL
P1	($7^{\circ}5'59.20''$) / ($34^{\circ}50'52.31''$)	Jagaribe	$9,2 \times 10^6$
P2	($7^{\circ}5'54.77''$) / ($34^{\circ}50'59.57''$)	Mandacaru	$9,4 \times 10^6$
P3	($7^{\circ}5'53.17''$) / ($34^{\circ}51'4.71''$)	Mandacaru	$4,8 \times 10^6$
P4	($7^{\circ}4'30.66''$) / ($34^{\circ}52'21.74''$)	Paraíba	$9,7 \times 10^3$
P5	($7^{\circ}6'35.00''$) / ($34^{\circ}53'26.00''$)	Sanhauá	$7,9 \times 10^4$
P6	($7^{\circ}7'7.00''$) / ($34^{\circ}53'38.00''$)	Sanhauá	$7,7 \times 10^4$

Fonte: Próprio Autor (2024)

Os resultados referentes aos coliformes termotolerantes, apresentados na **Tabela 3**, revelam concentrações elevadas em todos os pontos analisados, excedendo significativamente o limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005, que define um valor máximo

aceitável de 4000 UFC 100 mL⁻¹. O ponto P1, localizado no Rio Mandacaru, registrou a maior concentração, atingindo 9,4x10⁶ UFC 100 mL⁻¹, um valor extremamente alto que indica uma provável contaminação por esgotos domésticos ou descargas de efluentes não tratados nessa região.

Nos pontos P5 e P6, localizados no Rio Sanhauá, as concentrações de coliformes termotolerantes foram menores quando comparadas às dos afluentes Jaguaribe e Mandacaru. No entanto, esses valores ultrapassaram o limite estabelecido pela CONAMA. Isso indica que, embora o Rio Sanhauá contribua com uma carga em concentração menor de coliformes termotolerantes em relação ao Rio Paraíba, ele ainda sofre impactos significativos de poluição, provavelmente decorrentes de atividades humanas e da falta de infraestrutura adequada de saneamento básico em suas proximidades.

Um aspecto relevante observado nos dados é o processo de autodepuração ao longo do curso dos rios. À medida que os afluentes (Jaguaribe e Mandacaru) avançam em direção ao curso principal do Rio Paraíba, a carga de coliformes termotolerantes é reduzida de 10⁶ UFC 100 mL⁻¹ para 10⁴ UFC 100 mL⁻¹. Essa redução pode ser atribuída a processos naturais, como a degradação de matéria orgânica e a diluição, que contribuem para a diminuição da concentração de coliformes ao longo do trajeto.

Os resultados evidenciam a necessidade urgente de adoção de medidas mais rigorosas de controle e monitoramento, especialmente nas áreas próximas aos pontos P1, P2, P3, P4 e P5, onde as altas concentrações de coliformes termotolerantes indicam uma forte influência de fontes poluidoras relacionadas à contaminação fecal. A presença desses coliformes em níveis elevados sugere a possível existência de microrganismos patogênicos, como bactérias e vírus, que podem causar doenças de veiculação hídrica, tais como disenteria bacilar, febre tifóide e cólera (ANA, 2024a). Conforme observado na **Tabela 3**, os valores encontrados representam um risco potencial à saúde pública e ao ecossistema aquático, destacando a importância de ações imediatas.

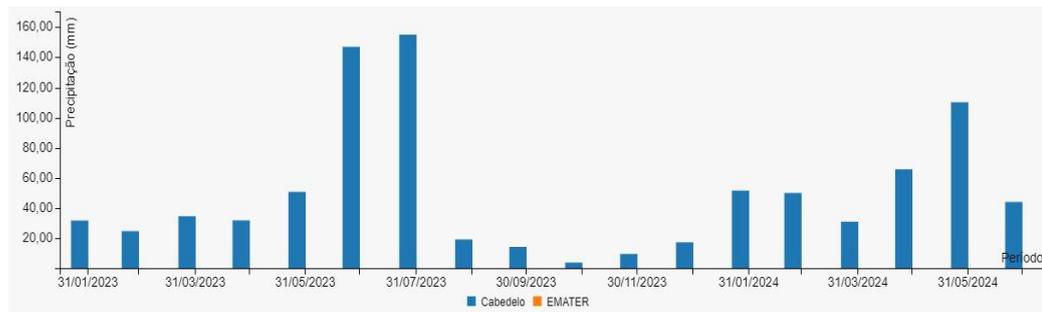
5.3. Resultados das análises físicas, químicas e microbiológica dos pontos montante e jusante nos anos de 2023 e 2024.

5.3.1. Resultados das análises físicas e químicas dos pontos montante e jusante.

Os pontos localizados a montante e a jusante do lançamento da ETE foram monitorados durante um período de 17 meses, totalizando 30 coletas. Dessas, 10 foram realizadas durante a maré enchente, enquanto 20 ocorreram na condição de maré vazante, caracterizada pelo fluxo

da água do rio em direção ao mar. Ao longo desse período, foram analisados dados pluviométricos para a área referentes aos meses de monitoramento obtidos por meio do site da Agência Executiva de Gestão das Águas da Paraíba (AESA), conforme ilustrado na **Figura 15**. Esses dados foram essenciais para correlacionar as variações hidrológicas com as alterações observadas na qualidade da água.

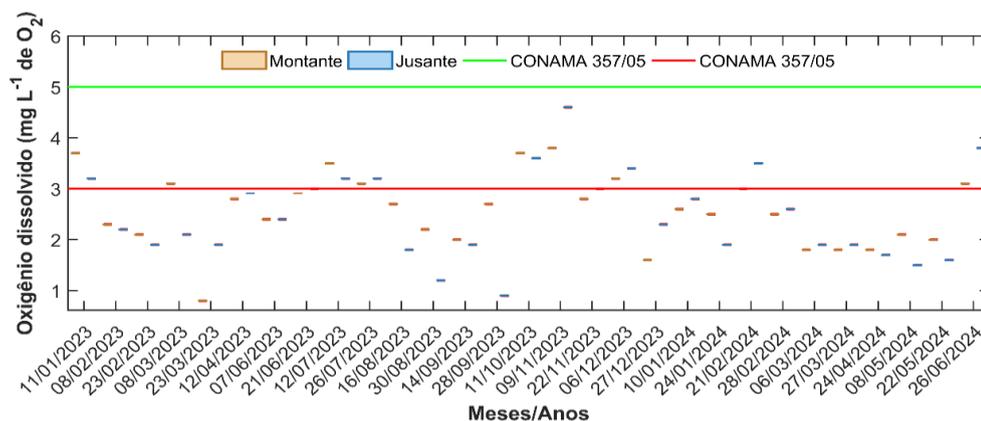
Figura 15 – Dados pluviométricos da cidade de Cabedelo, durante o período das coletas.



Fonte: AESA (2024).

Entre os parâmetros físicos e químicos analisados, destacam-se o oxigênio dissolvido, a temperatura, o pH e DBO, na qual a variação do parâmetro oxigênio dissolvido ao longo dos meses compreendidos nos anos de 2023 a 2024, pode ser observado na **Figura 16**.

Figura 16- Variação do parâmetro oxigênio dissolvido para os anos de 2023 e 2024, a montante e a jusante do lançamento da ETE.



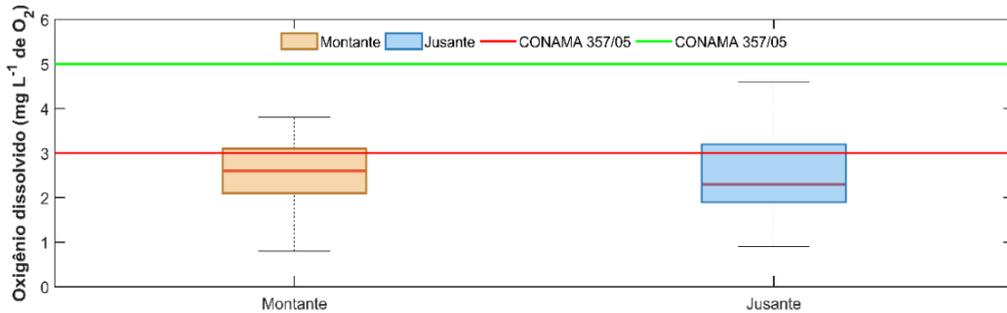
Fonte: Próprio Autor (2024)

*Para o mês de maio de 2023 não houve registro do parâmetro oxigênio dissolvido pois não houve a coleta devido a problemas na embarcação

O parâmetro de oxigênio dissolvido foi monitorado entre janeiro de 2023 e junho de 2024, com um total de 58 análises realizadas nos pontos a montante e a jusante do lançamento da estação de tratamento Tanque do S. A **Figura 16** ilustra a variação do oxigênio dissolvido para os 17 meses de monitoramento, tanto a montante (barra em laranja) quanto a jusante (barras em azuis) do lançamento da ETE.

A variação temporal das concentrações médias de oxigênio dissolvido para os anos de 2023 e 2024 dos pontos a montante e a jusante do lançamento do efluente da ETE são apresentados na **Figura 17**.

Figura 17- Variação média do oxigênio dissolvido para os anos de 2023 e 2024, tanto a montante quanto a jusante do lançamento da ETE.



Fonte: Próprio Autor (2024)

Conforme evidenciado nas **Figuras 16 e 17**, o parâmetro de oxigênio dissolvido (OD) apresentou flutuações temporais ao longo do período estudado. No entanto, a análise estatística não revelou diferenças significativas entre os pontos de coleta, uma vez que o valor de p calculado (0,244) foi superior ao p crítico de 0,05.

No ponto montante, as concentrações de oxigênio dissolvido oscilaram entre 0,8 mg L⁻¹ e 3,8 mg L⁻¹, com um primeiro quartil (Q₁) de 2,1 mg L⁻¹ e um terceiro quartil (Q₃) de 3,1 mg L⁻¹, sendo a mediana (Q₂) registrada em 2,6 mg L⁻¹. Por sua vez, no ponto jusante, os valores de OD variaram de 0,9 mg L⁻¹ a 4,6 mg L⁻¹, com (Q₁) de 1,9 mg L⁻¹ e (Q₃) de 3,2 mg L⁻¹, apresentando uma mediana (Q₂) de 2,3 mg L⁻¹.

A análise dos dados apresentados na **Tabela 4** permite inferir que a concentração de Oxigênio Dissolvido (OD) está diretamente relacionada a fatores como a pluviosidade mensal e as condições de maré, seja em enchente ou vazante. Observa-se uma relação positiva entre o OD e os períodos de maior pluviosidade, bem como com a condição de enchente. Por outro lado, há uma relação inversa entre o OD e a condição de vazante.

Nos meses de junho e julho de 2023, períodos de elevada pluviosidade (146,6 mm e 154,6 mm, respectivamente), os valores de oxigênio dissolvido (OD) apresentaram-se mais altos, atingindo 2,9 mg L⁻¹ e 3,5 mg L⁻¹ no ponto montante, e 3,0 mg L⁻¹ e 3,2 mg L⁻¹ no ponto jusante. Esse padrão sugere que o aumento do volume de chuvas favorece a oxigenação da água, provavelmente devido ao maior aporte de água doce e à renovação do corpo hídrico.

A condição de enchente também exerceu influência positiva sobre os níveis de OD. Em novembro de 2023, por exemplo, com uma maré de 0,7 m em enchente, o OD alcançou 4,6 mg L⁻¹ no ponto jusante. Esse fenômeno pode ser explicado pela renovação da água e pela entrada

de água mais oxigenada no sistema. Por outro lado, durante os períodos de vazante, como em setembro de 2023 (0,6 m) e maio de 2024 (0,5 m), os valores de OD foram inferiores, registrando $1,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ no ponto jusante, respectivamente. Essa redução pode estar associada à menor renovação da água e ao possível acúmulo de matéria orgânica, que consome oxigênio durante a decomposição.

Os dados da **Tabela 4** evidenciam que a combinação entre alta pluviosidade e condição de enchente resulta em valores mais elevados de OD, enquanto a vazante e a baixa pluviosidade estão relacionadas a menores concentrações de oxigênio dissolvido. Esses padrões ressaltam a influência integrada das dinâmicas hidrológicas e climáticas na variação da concentração de OD, reforçando a importância desses fatores para a manutenção da qualidade da água.

Tabela 4 - Valores do nível da maré e a precipitação no período da coleta.

Dia da coleta	Nível da maré (m)	Precipitação do mês (mm)	OD montante mg L^{-1}	OD jusante mg L^{-1}
21/06/2023	1,7 (vazante)	146,60	2,9	3,0
12/07/2023	1,6 (enchente)	154,60	3,5	3,2
22/05/2024	0,5 (vazante)	109,90	2,0	1,6
14/09/2023	0,6 (vazante)	14,10	2,0	1,9
11/10/2023	0,6 (enchente)	3,7	3,7	3,6
09/11/2023	0,7 (enchente)	9,40	3,8	4,6
24/01/2024	0,8 (vazante)	51,40	2,5	1,9

Fonte: Próprio Autor (2024)

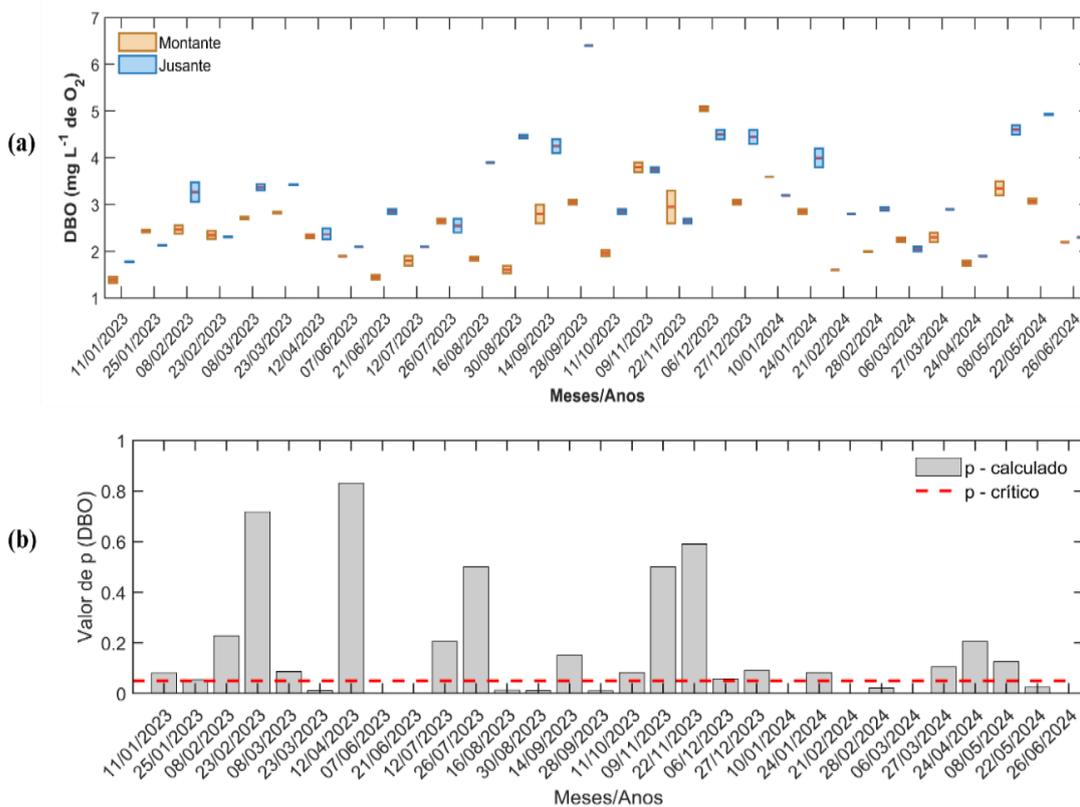
De acordo com a Resolução CONAMA 357/05, o valor mínimo de oxigênio dissolvido recomendado para a preservação da vida aquática é de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, embora a tolerância varie entre as espécies. Valores inferiores a 2 mg L^{-1} caracterizam uma condição crítica conhecida como hipóxia, que pode levar à mortalidade de peixes (CETESB, 2024). Dos 58 ensaios realizados, todos os meses registraram concentrações de oxigênio dissolvido (OD) inferiores a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, evidenciando que as condições ambientais observadas são inadequadas para a manutenção da vida aquática.

O estuário do Rio Paraíba, classificado como classe 3 (águas salobras) pela mesma resolução, tem um limite mínimo de OD estabelecido em 3 mg L^{-1} . No entanto, as medianas observadas nos pontos a jusante ($2,3 \text{ mg L}^{-1}$) e a montante ($2,6 \text{ mg L}^{-1}$) ficaram abaixo desse padrão, sugerindo uma possível degradação da qualidade da água, possivelmente relacionada a fatores ambientais ou atividades antrópicas. A análise estatística revelou que, das 58 amostras coletadas, apenas 9 (31,0%) no ponto montante e 10 (34,5%) no ponto jusante atingiram ou superaram o limite de OD. Esses resultados evidenciam que a maioria das amostras, em ambos

os pontos, não atendeu aos níveis adequados de oxigenação, destacando a necessidade de investigações mais aprofundadas para identificar as causas dessa redução e implementar medidas mitigadoras.

Quanto ao parâmetro de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), foram realizadas 60 análises durante o período de monitoramento, visando avaliar os impactos dos efluentes lançados pela estação de tratamento no corpo hídrico. A **Figura 18** ilustra a variação da DBO nos anos de 2023 e 2024, tanto a montante quanto a jusante do lançamento da ETE, fornecendo insights sobre a influência desses efluentes na qualidade da água.

Figura 18- (a) Variação da DBO nos anos de 2023 e 2024, nos pontos a montante e a jusante do lançamento da ETE; (b) Análise estatística por meio do teste T de Student, com os valores de p calculado e p crítico para cada mês, indicando a significância em relação à concentração de DBO nos pontos de coleta.



Fonte: Próprio Autor (2024)

*Para o mês de maio de 2023 não houve registro do parâmetro monitorado demanda bioquímica de oxigênio pois não houve a coleta devido a problemas na embarcação.

Conforme apresentado na **Figura 18 (a)**, observou-se que, a montante, a DBO variou de 1,0 a 5,0 mg L⁻¹ de O₂, enquanto a jusante, a variação foi de 2,0 a 6,0 mg L⁻¹ de O₂.

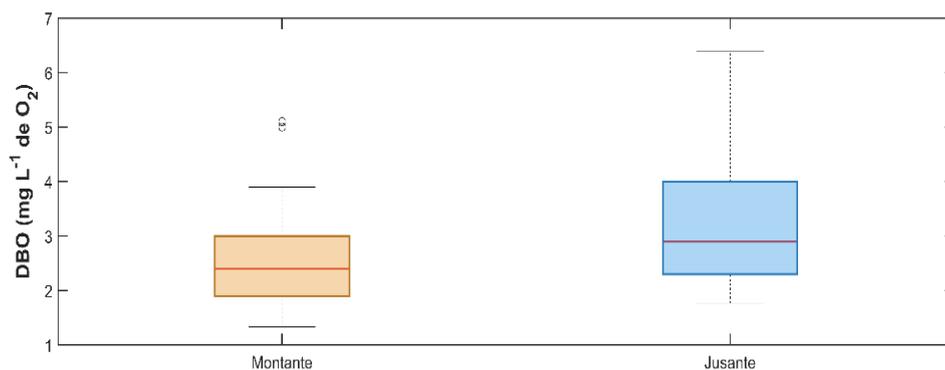
Conforme ilustrado na **Figura 18 (b)**, as coletas realizadas em 07 e 21 de junho de 2023, 10 de janeiro de 2024, 21 de fevereiro de 2024, 06 de março de 2024 e 06 de junho de 2024, os testes estatísticos não geraram valores de p, pois não foram detectadas diferenças entre as

réplicas. Nesses casos, os valores obtidos a montante e a jusante foram idênticos, impossibilitando a obtenção de um p-valor significativo. Esse comportamento ocorre porque o teste t pareado depende da variabilidade entre as amostras, e a ausência de variação inviabiliza o cálculo estatístico, tornando o p-valor igual a zero ou estatisticamente irrelevante.

Por outro lado, os meses que apresentaram diferenças estatisticamente significativas, com valores de p inferiores ao crítico de 0,05, foram: 23 de março de 2023 (p calculado = 0,010609), 16 e 30 de agosto de 2023 (p calculado = 0,01236 e 0,010069, respectivamente), 28 de setembro de 2024 (p calculado = 0,0095011), 28 de fevereiro de 2022 (p calculado = 0,02098) e 22 de maio de 2024 (p calculado = 0,023948). Esses resultados evidenciam variações significativas nas concentrações analisadas nesses períodos, sugerindo a influência de fatores externos ou alterações nas condições ambientais.

A variação temporal das concentrações médias dos valores de DBO para os anos de 2023 e 2024 dos pontos a montante e a jusante do lançamento do efluente da ETE são apresentados na **Figura 19**.

Figura 19 Variação média da demanda bioquímica de oxigênio, entre os anos de 2023 e 2024, a montante e a jusante do lançamento da ETE.



Fonte: Próprio Autor (2024)

Os resultados mostram uma variação média entre os pontos montante e jusante de 0,80 mg L⁻¹, que indica que há um aumento consistente na DBO no ponto jusante. No ponto a montante, o quartil 1 (Q₁) é 1,9 mg L⁻¹, a mediana (Q₂) é 2,4 mg L⁻¹ e o quartil 3 (Q₃) é 3,0 mg L⁻¹, com interquartil de 1,1 mg L⁻¹. No ponto a jusante, o quartil 1 (Q₁) é 2,3 mg L⁻¹, a mediana (Q₂) é 2,9 mg L⁻¹ e o quartil 3 (Q₃) é 4 mg L⁻¹.

A análise dos dados revela que a mediana da DBO no ponto a montante é aproximadamente 2,4 mg L⁻¹, enquanto no ponto a jusante é cerca de 2,9 mg L⁻¹. Embora a Resolução CONAMA 357/2005 não estabeleça padrões específicos para DBO em águas salobras e salinas, a Resolução CONAMA 430/2011 define um limite máximo de 120 mg L⁻¹

para efluentes provenientes de sistemas de tratamento de esgoto, com uma eficiência mínima de remoção de 60% para a demanda bioquímica de oxigênio. Como não foi realizada nenhuma análise de DBO imediatamente após o lançamento do efluente no corpo receptor Gamboa do Tambiá Grande e sim em seu rio principal, considera-se que houve um processo de autodepuração da carga orgânica ao longo do trajeto. Esse fenômeno natural, que envolve a degradação de matéria orgânica e a diluição do efluente, resultou em uma redução significativa da carga poluidora.

Dessa forma, ao chegar ao Rio Paraíba, o efluente apresentou um valor de DBO abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011 para o lançamento de efluentes em corpos hídricos. Esse resultado sugere que, embora o efluente inicial possa ter tido um impacto local, o processo de autodepuração contribuiu para a melhoria da qualidade da água antes de atingir o curso principal do rio. No entanto, é importante ressaltar que a ausência de análises imediatas no ponto de lançamento limita a compreensão completa do impacto inicial do efluente.

Os resultados da DBO, analisados com base no teste t de Student, indicam a presença de diferenças estatisticamente significativas entre os pontos de coleta de montante e jusante ao longo dos anos de 2023 e 2024. Essas diferenças foram mais pronunciadas em determinados meses, como setembro de 2023 ($t_{\text{cal}} = |133|$) e maio de 2024 ($t_{\text{cal}} = |60,26|$), nos quais os valores de t calculado (t_{cal}) superaram o valor crítico de t ($t_{\text{crit}} = 4,30$), evidenciando uma influência significativa de fatores ambientais e antrópicos.

Em setembro de 2023, a DBO no ponto de jusante ($6,4 \text{ mg L}^{-1}$) foi mais que o dobro da observada no montante ($3,05 \text{ mg L}^{-1}$), possivelmente devido à contribuição de efluentes da estação de tratamento de esgoto, combinada com um índice pluviométrico de 49,80 mm para o mês, que pode ter favorecido o transporte de poluentes para o rio principal. Da mesma forma, em maio de 2024, a DBO na jusante ($4,93 \text{ mg L}^{-1}$) foi significativamente maior que no montante ($3,07 \text{ mg L}^{-1}$), coincidindo com um período de alta pluviosidade (109,90 mm), que pode ter aumentado a carga orgânica no rio.

Além desses meses, outros períodos também apresentaram diferenças significativas entre os pontos de coleta. Em março de 2023, o valor de t_{cal} foi de $|43,13|$, com a DBO na jusante ($3,43 \text{ mg L}^{-1}$) superando a do montante ($2,83 \text{ mg L}^{-1}$), possivelmente influenciada pela maré 0,9 m vazante, descarga de efluentes e por um índice pluviométrico de 34,40 mm para o mês.

Em fevereiro de 2024, o t_{cal} de $|22,45|$ indicou uma diferença significativa entre a DBO no ponto jusante ($2,91 \text{ mg L}^{-1}$) e no montante ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$), com nível da maré enchente de 1,6 m e índice pluviométrico de 49,80 mm para o mês contribuindo para a dispersão de poluentes.

Em junho de 2023, o t_{cal} de $|25,49|$ refletiu uma diferença significativa, com a DBO na

jusante de (2,85 mg L⁻¹) sendo superior à do montante (1,45 mg L⁻¹), em um período com maré vazante de 1,7 m e alta pluviosidade (146,60 mm), que pode ter intensificado o transporte de matéria orgânica para o rio.

Além dos fatores mencionados, como a descarga de efluentes, o índice pluviométrico e as condições da maré, outros elementos também podem ter influenciado os resultados observados. As atividades antrópicas, como agricultura, indústrias e urbanização, contribuem para o aumento da carga orgânica no rio, especialmente em áreas próximas ao ponto de jusante.

A vazão do rio, por sua vez, desempenha um papel importante na diluição e no transporte de poluentes. Em períodos de baixa vazão, a concentração de DBO tende a aumentar devido à menor diluição, enquanto em períodos de alta vazão, a diluição pode reduzir os valores de DBO, embora o transporte de matéria orgânica possa ser intensificado.

De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, que estabelece os padrões de qualidade da água, os resultados do monitoramento indicaram que a temperatura variou entre 26 °C e 30 °C em ambos os pontos analisados, enquanto o pH apresentou oscilações de 6,8 a 7,8 a montante e de 7,1 a 7,8 a jusante. Em relação à temperatura, a resolução não define valores numéricos específicos para rios de águas salobras, mas ressalta que não devem ocorrer variações que prejudiquem a vida aquática ou causem impactos negativos ao ecossistema (BRASIL, 2005).

Em regiões de clima tropical quente e úmido, como o da Paraíba, a temperatura das águas superficiais tende a refletir as condições climáticas locais, variando normalmente entre 25 °C e 33 °C (INMET, 2025). Quanto ao pH, a legislação estabelece que ele deve permanecer na faixa de 6,0 a 9,0 para a maioria dos corpos hídricos (BRASIL, 2005). Dessa forma, tanto a temperatura quanto o pH estão dentro dos limites considerados normais e em conformidade com os padrões estabelecidos pela legislação.

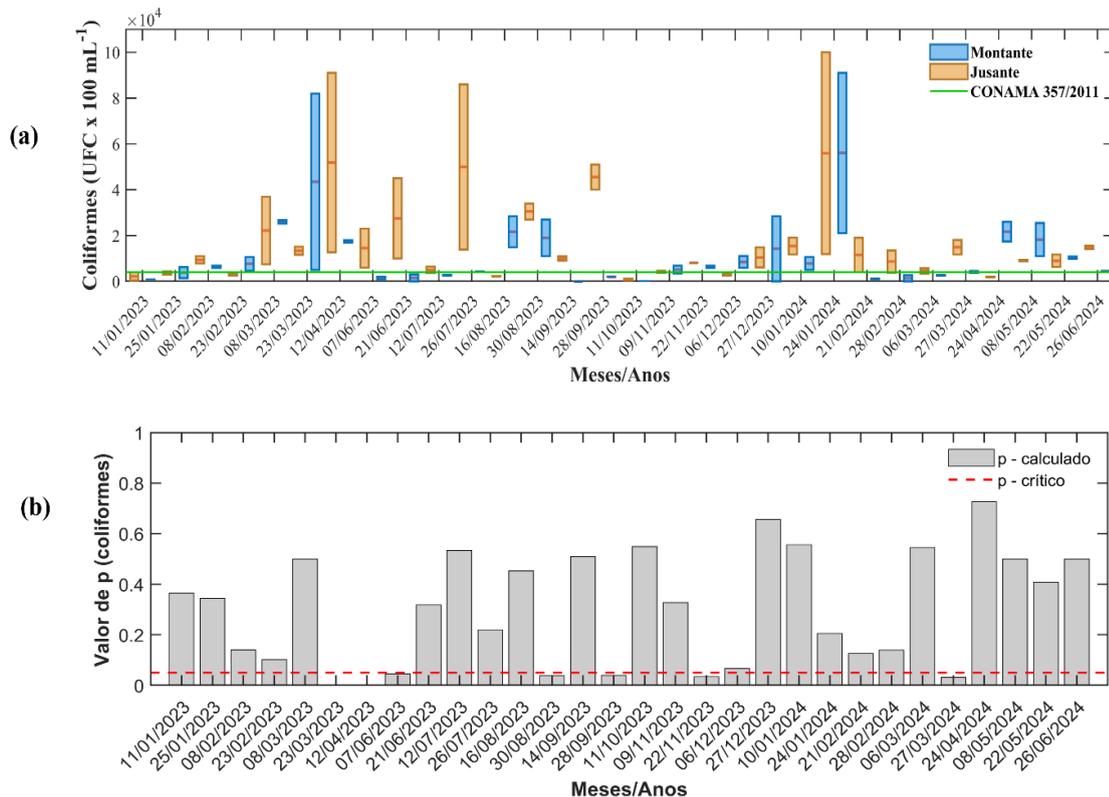
5.3.2. Resultados das análises microbiológicas dos pontos montante e jusante.

Os resultados referentes ao parâmetro de coliformes termotolerantes, monitorados nos anos de 2023 e 2024, evidenciaram variações significativas tanto a montante quanto a jusante do lançamento da estação de tratamento. Essa diferença foi confirmada por meio do teste t de Student, com um nível de confiança de 95%, no qual os valores de t calculado (tcal) para alguns meses superaram o valor crítico de 4,30.

Adicionalmente, a análise estatística do p-valor reforçou essa conclusão, uma vez que os valores obtidos abaixo do p crítico indicaram uma diferença estatisticamente significativa entre os dados analisados. Além disso, essas variações também puderam ser claramente observadas na

Figura 20, que ilustra as tendências e os padrões de concentração de coliformes termotolerantes ao longo do período estudado.

Figura 20- (a) Variação da concentração de coliformes termotolerantes nos anos de 2023 e 2024, nos pontos a montante e a jusante do lançamento da ETE; (b) Análise estatística por meio do teste T de Student, com os valores de p calculado e p crítico para cada mês, indicando a significância em relação à concentração de coliformes nos pontos de coleta.



Fonte: Próprio Autor (2024)

*Para o mês de maio de 2023 não houve registro do parâmetro monitorado coliformes termotolerantes pois não houve a coleta devido a problemas na embarcação.

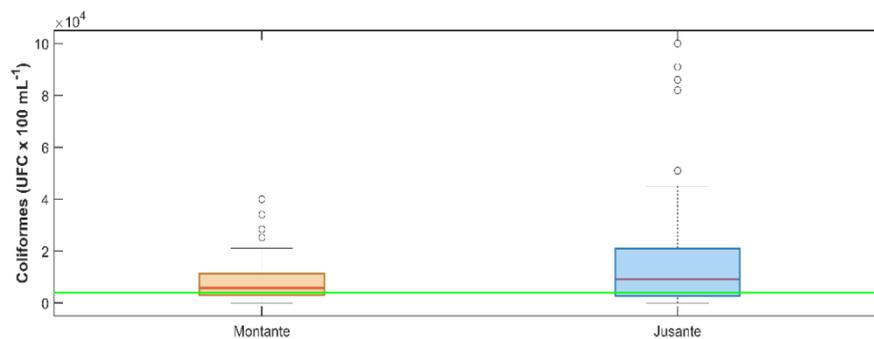
Como pode ser observado na **Figura 20 (a)**, a maioria dos valores estão acima do limite de 4.000 UFC 100 mL⁻¹ estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005. Esses resultados indicam uma contaminação microbiológica persistente, possivelmente relacionada à operação da estação de tratamento de esgoto, descargas de efluentes não tratados ou outras fontes de poluição.

Para as coletas realizadas nos dias 23 de março de 2023 e 14 de abril de 2023, não foi possível determinar o valor de p calculado, em razão da ausência de formação de colônias nas réplicas analisadas. Contudo, foram observadas diferenças estatisticamente significativas em relação ao valor de p crítico nos seguintes meses: 07 de junho de 2023 (p calculado = 0,045396), 30 de agosto de 2023 (p calculado = 0,03745), 28 de outubro de 2023 (p calculado = 0,039737), 22 de novembro de 2023 (p calculado = 0,033475) e 27 de março de 2024 (p calculado =

0,031284), conforme demonstrado na **Figura 20 (b)**.

A variação temporal das concentrações médias dos coliformes termotolerantes para os anos de 2023 e 2024 dos pontos a montante e a jusante do lançamento do efluente da ETE são apresentados no gráfico *boxplot* da **Figura 21**.

Figura 21- Variação média da concentração de coliformes termotolerantes, entre os anos de 2023 e 2024, nos pontos a montante e a jusante do lançamento da ETE, em comparação com o limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005 (linha verde), que define o valor máximo de 4.000 UFC 100 mL⁻¹.



Fonte: Próprio Autor (2024)

Os resultados para coliformes termotolerantes, medidos em UFC 100 mL⁻¹, mostram uma variação significativa entre os pontos montante e jusante. A análise estatística revela que, a montante, o primeiro quartil (Q₁) é de 3.110 UFC 100 mL⁻¹, a mediana (Q₂) é de 5.800 UFC 100 mL⁻¹ e o terceiro quartil (Q₃) é de 11.450 UFC 100 mL⁻¹. Já a jusante, os valores são mais elevados, com (Q₁) em 2.625 UFC 100 mL⁻¹, mediana (Q₂) em 9.300 UFC 100 mL⁻¹ e (Q₃) em 22.025 UFC 100 mL⁻¹.

Esses dados indicam que a concentração de coliformes termotolerantes é mais alta no ponto jusante em comparação ao ponto montante. A mediana de coliformes na jusante (9.900 UFC 100 mL⁻¹) é consideravelmente maior do que no montante (5.950 UFC 100 mL⁻¹), sugerindo uma maior contaminação ou aporte de coliformes na área a jusante, possivelmente devido a fontes de poluição pontuais.

De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, para corpos de água salina de classe 3, o limite máximo permitido de coliformes termotolerantes é de 4.000 UFC 100 mL⁻¹. A análise dos dados revela que as medianas encontradas para ambos os pontos estão acima desse limite, podendo essa informação ser observada na **Figura 21**.

A análise dos dados de coliformes termotolerantes revelou que, das 30 coletas realizadas a montante, 19 (63,3%) apresentaram médias acima do limite permitido de 4.000 UFC 100 mL⁻¹, enquanto a jusante, 21 (70,0%) das 30 coletas também excederam esse limite. Esses

resultados indicam que a contaminação por coliformes é significativa tanto a montante quanto a jusante, com uma situação mais crítica a jusante, onde a maioria das medidas excede o limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005, sugerindo um impacto relevante do lançamento de efluentes ou outras fontes de contaminação na qualidade da água.

A análise dos resultados do teste t de Student, com um nível de confiança de 95%, revelou diferenças significativas entre os pontos montante e jusante em diversos meses, destacando-se aqueles em que o valor absoluto do t calculado ($|t_{cal}|$) superou o valor crítico de 4,30. Os meses que apresentaram as diferenças mais significativas foram agosto de 2023 ($t_{cal} = 18,41$) e março de 2024 ($t_{cal} = 20,33$), onde os valores extremamente altos de t_{cal} indicam uma forte influência da dinâmica de fluxo, impulsionado pelo nível da maré extremo e pela condição de vazante, em que a água fluía do rio para o mar.

Essas condições criaram um cenário propício para diferenças acentuadas entre os pontos. Além desses, outros meses também apresentaram diferenças significativas, como junho de 2023 ($t_{cal} = 8,04$) e setembro de 2023 ($t_{cal} = 7,16$). Nestes casos, a combinação de níveis de marés extremas com a condição de vazante amplificou a dinâmica de fluxo, resultando em diferenças significativas.

Por outro lado, nos meses em que a condição da maré era enchente (água fluindo do mar para o rio), como em julho de 2023 ($t_{cal} = 1,7$) e outubro de 2023 ($t_{cal} = 1,17$) as diferenças não foram significativas, pois o fluxo de água em direção ao rio e os níveis de maré moderados tenderam a equilibrar a dinâmica de fluxo. A pluviosidade, embora tenha influenciado o sistema, não foi o fator determinante para as diferenças, atuando de forma mais secundária em relação ao nível e à condição da maré. Em resumo, as maiores diferenças ocorreram durante a vazante, especialmente em meses com níveis de maré extremos, enquanto a enchente e a pluviosidade moderada ou alta tenderam a atenuar essas diferenças, mantendo o sistema mais equilibrado.

5.4. Análises por infusão direta por espectroscopia de massa (DIMS) combinado com modelagem computacional

Para uma melhor compreensão dos resultados faz-se necessário admitir as seguintes condições:

- A metodologia desenvolvida trata-se de uma análise qualitativa, indicando o possível contaminante por meio de seus fragmentos e íons precursores, quando possível.
- Para o equipamento utilizado nas medidas, é aceitável que as razões m/z variam em ± 1 em função da ionização por adição ou retirada de (H) (Ramos *et.al*, 2022).

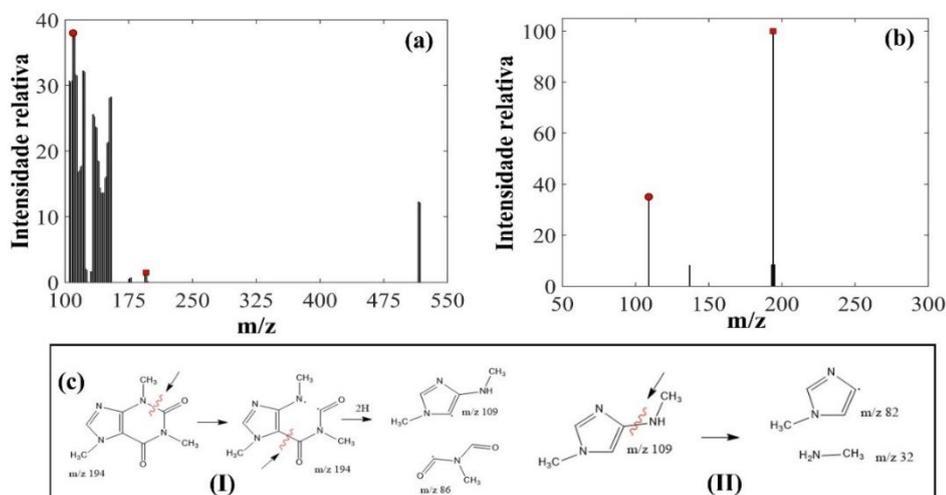
- Nos mecanismos de degradação a linha ondulada em vermelho indica a quebra da ligação simples e em azul a quebra da ligação dupla, que provavelmente no meio ambiente aquático pode ocorrer por absorção de radiação ultravioleta, promovendo uma transição eletrônica e a quebra da ligação.
- A identificação dos contaminantes levou em consideração dados qualitativos e a caracterização da área de coleta, que é uma região com infraestrutura de esgoto deficiente, presença de criadouros de animais e ocupações residenciais irregulares.

5.4.1. Cafeína

A cafeína é uma substância bastante utilizada no setor alimentício e farmacêutico, possuindo fórmula molecular $C_8H_{10}N_4O_2$ e massa molar 194,19 g/mol. A cafeína absorve luz UV na faixa de 274 nm e, portanto, pode ser suscetível à fotólise pela luz solar. Essa substância possui picos espectrais de massa intensos em 194 m/z, 109 m/z, 67 m/z e 55 m/z, conforme pode ser observado na **Figura 22 (a)** (Raschitor *et al.*, 2021; Pubchem, 2024c).

Na molécula da cafeína, o íon precursor (quadrado vermelho) corresponde a razão m/z 194, como apresentado na **Figura 22 (b)**. O fragmento m/z 109 (círculo vermelho) corresponde a molécula N,1-dimetil-1H-imidazol-4- amina, que é formada a partir da cafeína, conforme ilustrado na rota de degradação na **Figura 22 (c-I)**. Por sua vez, o subproduto N,1-dimetil-1H-imidazol-4-amina, dá origem ao subproduto 1-metil-1H-imidazol de m/z 82, como pode ser visto na rota de degradação na **Figura 22 (c-II)**.

Figura 22-Espectros de massa: (a) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (b) Cafeína retirada da biblioteca (Pubchem,2024c) e (c) Rotas de formação dos fragmentos (I) N,1-dimetil-1H-imidazol-4-amina e (II) 1-metil-1H-imidazol.



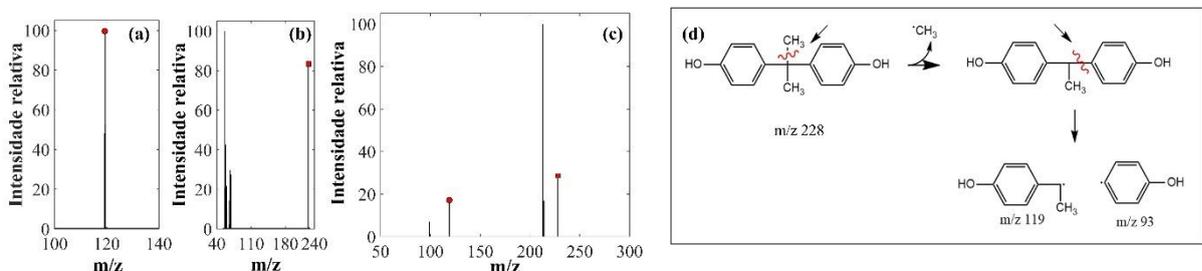
Um estudo de revisão mostrou que mais de 70% dos relatos sobre a poluição por cafeína provêm da Ásia e Europa, em regiões densamente povoadas e industrialmente desenvolvidas. No entanto, a poluição por cafeína também foi detectada em áreas remotas, como a Antártica, longe da influência direta humana. Esse mesmo estudo, relatou as concentrações máximas encontradas e várias matrizes de água, dentre elas: em águas residuais brutas, águas residuais tratadas, rios, água potável, águas subterrâneas, lagos, bacias hidrográficas, reservatórios e amostras de águas pluviais como sendo de 3,60, 55,5, 19,3, 3,39, 0,683, 174, 44,6, 4,87 e 5,40 mg. L⁻¹, respectivamente (Li Shulan *et al.*, 2020).

Estudos realizados para avaliar a toxicidade da cafeína em larvas do inseto *Chironomus sancticaroli* e em diversas espécies marinhas, como peixes e corais, demonstraram efeitos negativos, incluindo estresse oxidativo, distúrbios reprodutivos e crescimento anormal (Bernegossi *et al.*, 2021; Raj *et al.*, 2021).

5.4.2. Bisfenol-A (BPA)

O (BPA) é utilizado principalmente na produção de plásticos, possui fórmula química C₁₅H₁₆O₂, e massa molar 228,29 g/mol, apresentando picos espectrais de massa intensos em 213 m/z, 228 m/z, 119 m/z, 214 m/z e 99 m/z (Pubchem, 2024a), conforme pode ser observado na **Figura 23 (c)**. No entanto, essa substância foi identificada a partir do fragmento m/z 119.3 (círculo vermelho), que corresponde a 4-etilfenol e advém do íon precursor m/z 227.9 (quadrado vermelho), conforme **Figura 23 (a-b)** que é formada a partir da quebra de ligação C-H, indicada pela linha ondulada em vermelho, conforme apresentado na **Figura 23 (d)**.

Figura 23- Espectro de massa: (a) Fragmento correspondente ao 4-etilfenol e (b) Seu íon precursor m/z detectado na amostra do Rio Paraíba; (c) Padrão de (BPA) extraído da biblioteca (PubChem, 2024a); (d) Rota de degradação de formação do fragmento m/z 119 que corresponde ao 4-etilfenol.



Fonte: Próprio Autor (2024)

A principal técnica utilizada para a detecção de BPA em águas doces e salinas é a LC-

MS, Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (Wang *et al.*, 2022; Mishra; Goel; Shankar, 2023). Vários estudos utilizando essa técnica foram relatados, identificando a presença de bisfenol A (BPA) em águas doces e salinas, que revelaram uma ampla variação nas concentrações em diferentes regiões do mundo. Na Europa, as maiores concentrações foram encontradas no Rio Ibérico, na Espanha, com 649 mg L⁻¹, seguido pelos Rios Lambro e Tibre, na Itália, com 330 mg L⁻¹ e 140 mg L⁻¹, respectivamente. Outros valores notáveis incluem o Riacho Lura, na Itália, com 175 mg L⁻¹, e o Rio Elbe, na Alemanha, com 92 mg L⁻¹. Na África, o Rio Bouregreg, no Marrocos, apresentou concentrações entre 2,5 e 351 mg.L⁻¹, enquanto o Rio Novo Calabar registrou 63,64 mg L⁻¹ (Mishra; Goel; Shankar, 2023).

Na Ásia, as concentrações variaram de 7,9 mg L⁻¹ no Lago Taihu a 215 mg L⁻¹ no Lago China - Taihu, ambos na China. Outros locais relevantes incluem o Rio Tama, no Japão, com 150 mg L⁻¹, e o Rio Langat, na Malásia, com 97 mg L⁻¹. Globalmente, a concentração média de BPA em água potável foi de 34,9 mg L⁻¹, destacando a importância do monitoramento contínuo dessas substâncias em diferentes regiões (Mishra; Goel; Shankar, 2023).

Em águas salinas, foram relatadas concentrações diversas de BPA. No Mar Mediterrâneo, na Grécia, as concentrações variaram de 10,6 a 53,3 mg L⁻¹, enquanto no Mar do Sul da China, em Cingapura, foram registradas concentrações de até 2470 mg L⁻¹. No Mar da Baía de Bengala, na Índia, a concentração foi ainda maior, chegando a 4460 ng L⁻¹. Outras concentrações notáveis incluem 456 ng L⁻¹ no Mar Mediterrâneo, na Turquia, 145 ng L⁻¹ no Mar Adriático, na Itália, e 431 ng L⁻¹ na Baía de Tóquio, no Japão (Mishra; Goel; Shankar, 2023).

No Brasil foram identificadas concentrações de BPA variando de 0,36 a 19,75 ng g⁻¹, sendo as maiores concentrações encontradas perto da Ilha do Governador e do porto do Rio de Janeiro. Em águas superficiais e de abastecimento de São Luís, Brasil, o BPA foi encontrado com concentrações que variaram de 1,11 e 3,61 µg L⁻¹. Na bacia do Rio Sinos, no Rio Grande do Sul, foram detectadas concentrações de BPA acima de 10 ng L⁻¹ (Melo; Brito; 2014; Peteffi *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2023).

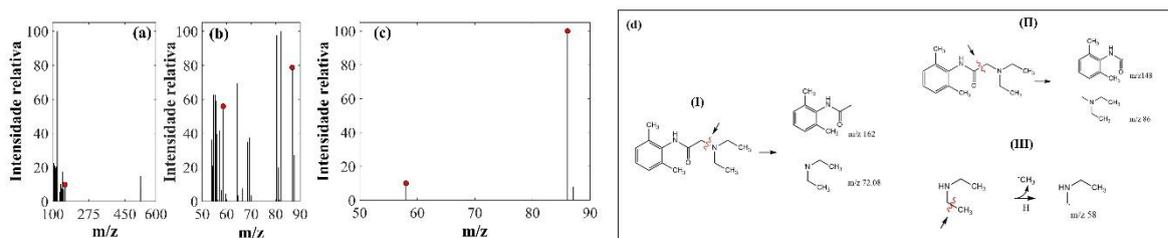
Estudos sobre a toxicidade do bisfenol-A em diferentes espécies, como a microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, o molusco *Corbicula fluminea* e o peixe *Aristichthys nobilis*, revelaram efeitos adversos no crescimento das microalgas, na taxa de filtração dos moluscos e em parâmetros fisiológicos e bioquímicos nos tecidos dos peixes (Akram *et al.*, 2020; Esperanza *et al.*, 2020).

5.4.3. Lidocaína

A lidocaína é um fármaco amplamente utilizado em aplicações humanas e veterinárias, tendo como principal mecanismo de ação a anestesia local. Esse composto é empregado em diversos procedimentos cirúrgicos e possui a fórmula molecular $C_{14}H_{22}N_2O$, com massa molar de 234,34 g/mol. A molécula apresenta cromóforos que absorvem comprimentos de onda superiores a 290 nm, o que a torna suscetível à fotólise direta pela exposição à luz solar. Além disso, a lidocaína exibe picos espectrais de massa característicos nos valores de 58, 86 e 87 m/z (PubChem, 2024b), conforme ilustrado na **Figura 24(c)**.

Essa substância foi identificada com base no fragmento de 160,7 m/z, o qual corresponde à N-(2,6-dimetilfenil)acetamida. Esse fragmento é formado pela quebra da ligação C-N no nitrogênio tri-substituído, conforme apresentado na rota **(c-I)**. Em **(c-II)** é ilustrado a rota que origina o fragmento 86 m/z corresponde a substância dietilamina formada a partir da quebra de ligação C-C, junto ao carbono do grupamento cetona. Em **(c-III)** é apresentado a rota que origina o fragmento 58 m/z corresponde a substância N-metiletanamina, que é formada a partir da quebra de ligação N-C dietilamina.

Figura 24- (a-b) Espectros de massa dos fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba (c) Os espectros de massa da lidocaína retirada da biblioteca (Pubchem,2024b) e (d) Rotas de degradação de formação dos fragmentos (I) N-(2,6-dimetilfenil) acetamida (II) dietilamina, (III) N-metiletanamina.



Fonte: Próprio Autor (2024)

A lidocaína foi detectada em águas superficiais de Bogotá, Colômbia, utilizando cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massa (Hernández *et al.*, 2015). Estudos conduzidos na Holanda e na Alemanha também identificaram e quantificaram concentrações de lidocaína em águas superficiais e efluentes industriais. Na Holanda, a lidocaína foi detectada em águas superficiais em concentrações variando de 0,6 a 15 ng. L⁻¹ e em efluentes de águas residuais em concentrações entre 16 e 102 ng L⁻¹, enquanto na Alemanha, as concentrações observadas em águas superficiais variaram entre 16 e 176 ng L⁻¹ (Walraven; Laane, 2008).

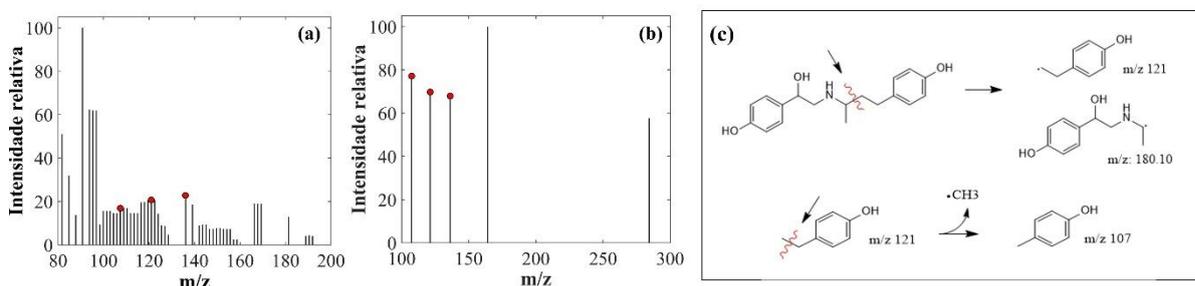
Estudos com embriões de peixe-zebra revelaram alterações no desenvolvimento, no sucesso da eclosão e na frequência cardíaca. Além de estudos com lagostins que apresentaram vários graus de neurotoxicidade (Kanai *et al.*, 1998; Zuo *et al.*, 2022).

5.4.4. Ractopamina

A ractopamina é um medicamento veterinário utilizado para promover o crescimento animal e aumentar a magreza da carcaça de suínos. Sua fórmula molecular é $C_{18}H_{23}NO_3$, com uma massa molar de 301,4 g/mol, apresenta picos característicos em 107, 121, 136, 164 e 284 m/z conforme observado na **Figura 25 (b)**. Esse composto foi identificado a partir de quatro fragmentos, com m/z 107, 121, 136 e 180, sendo este último identificado por modelagem computacional via rota de degradação (Pubchem, 2024d), conforme ilustrado na **Figura 25 (b-c)**. O fragmento m/z 121 corresponde à substância 4-etilfenol, que é formada a partir da ractopamina, como demonstrado na rota de degradação apresentada na **Figura 25 (c-I)**.

Além disso, os fragmentos m/z 180 e 107 também foram identificados nos espectros de massa e confirmados por meio de modelagem computacional, seguindo a rota de degradação mostrada na **Figura 25 (c-I e II)**. Esses fragmentos correspondem ao álcool alfa-(etilaminometil)-p-hidroxibenzílico e ao p-cresol, derivados do álcool alfa-(etilaminometil)-p-hidroxibenzílico, respectivamente.

Figura 25-(a) Espectros de massa dos fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (b) Os espectros de massa da ractopamina retirada da biblioteca (Pubchem, 2024d), e (c) As rotas de formação dos fragmentos (I) 4-etilfenol e (II) álcool alfa-(etilaminometil)-p-hidroxibenzílico.



Fonte: Próprio Autor (2024)

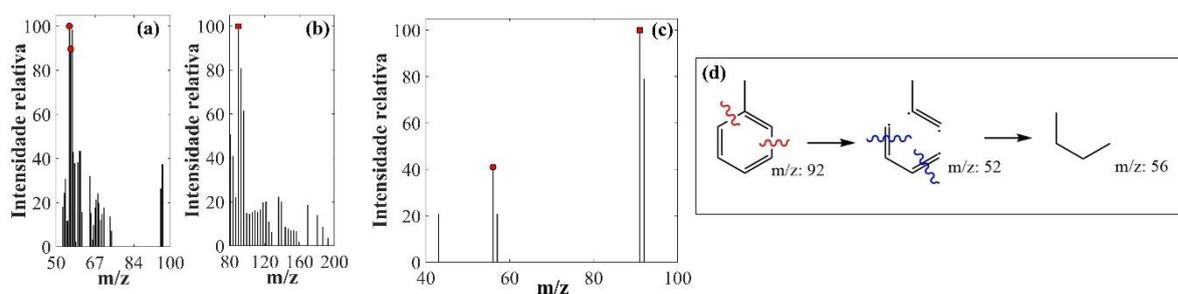
A ractopamina foi detectada e quantificada em efluentes da estação de tratamento de esgoto e em um rio receptor desses efluentes na África do Sul, utilizando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa de alta resolução. As concentrações máximas encontradas foram de $0,058 \text{ ng L}^{-1}$ nos efluentes da estação de tratamento e $0,33 \text{ ng L}^{-1}$ no rio receptor

(Mhuka; Dube; Nindi, 2020). Estudos com peixes, demonstraram efeitos negativos como desregulação endócrina em fêmeas, aumento da frequência cardíaca e alteração no comportamento dos embriões (Liwei *et al.*, 2016; Garbinato *et al.*, 2020).

5.4.5. Tolueno

O tolueno é uma substância química que possui fórmula molecular $C_6H_5CH_3$ e massa molar 92,14 g/mol, muito utilizado na mistura adicionada à gasolina para melhorar as classificações de octanagem. Contudo, seu uso se entende na produção de tintas, revestimentos, fragrâncias sintéticas, adesivos e agentes de limpeza. O tolueno apresenta picos espectrais de massa intensos: 43, 56, 57, 91, 92 m/z, conforme mostrado nos espectros de massa na **Figura 26 (c)** (Pubchem, 2024e). O tolueno foi identificado a partir de seu íon precursor m/z 91 e do fragmento m/z 55/56, que corresponde a um subproduto gerado a partir da quebra do anel aromático e da saída dos carbonos da estrutura, conforme mostrado no mecanismo de reação da **Figura 26 (d)**.

Figura 26- (a-b) Espectros de massa dos fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (c) Os espectros de massa do tolueno retirada da biblioteca (Pubchem, 2024e) e (d) Rota de formação do fragmento m/z 56 a partir da quebra do anel aromático e da saída dos carbonos da estrutura.



Fonte: Próprio Autor (2024)

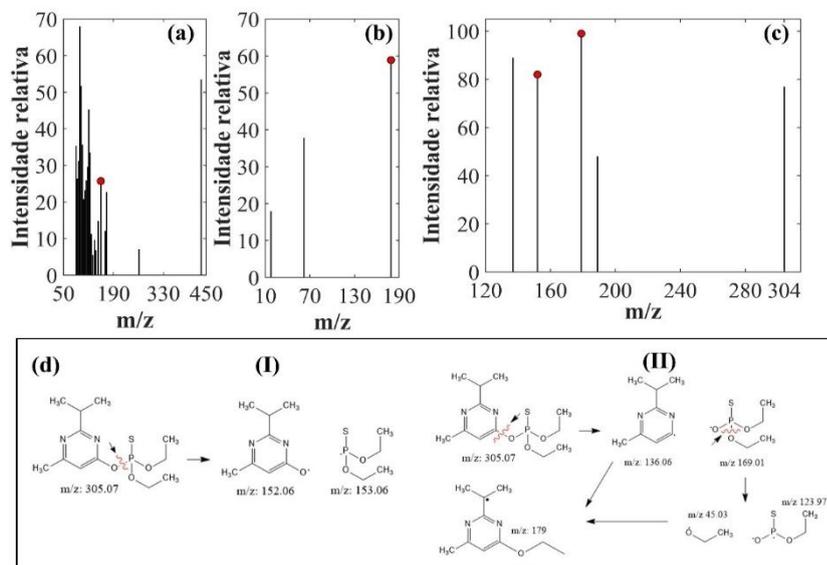
O tolueno foi detectado e quantificado no Rio Tegas e no Córrego Marrecas, na região metropolitana de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, no qual identificou concentrações variando entre $1,70 \mu\text{g L}^{-1}$ e $18,44 \mu\text{g L}^{-1}$ (Fernandes *et al.*, 2014). Estudos mostram que a exposição ao tolueno altera as características fisiológicas das plantas aquáticas e apresenta alta toxicidade para invertebrados aquáticos (Sims; Steevens, 2008; Yan; Zhou, 2011; Avramov; Schmidt; Griebler, 2013; Xu *et al.*, 2020).

5.4.6. Diazinona

A diazinona, nome IUPAC do dietoxi-(6-metil-2-propan-2-ilpirimidin-4-il) oxisulfanilideno- λ^5 -fosfano, é um inseticida utilizado para controlar insetos e pragas nas folhas e solos de diversos cultivos de frutas, nozes, vegetais e plantas ornamentais, além de ser empregado em etiquetas auriculares para gado. A diazinona possui fórmula molecular $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$ e massa molar 304,35 g/mol. Esse composto apresenta picos espectrais de massa intensos nos valores de m/z 137, 152, 179, 199 e 304, conforme mostrado nos espectros de massa na **Figura 27(c)** (PubChem, 2024f).

Este composto foi identificado a partir dos fragmentos de m/z 152 e 179. Segundo Zhao *et al.* (2020), o fragmento de m/z 152 é o mais comum, sendo formado pela quebra da ligação O-P, conforme indicado na **Figura 27(d-I)**, que dá origem ao fragmento de m/z 153. Por outro lado, o fragmento de m/z 179 é gerado a partir da recombinação de estruturas, conforme ilustrado na **Figura 27(d-II)**.

Figura 27-Espectros de massa: (a-b) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (c) Diazinona retirada da biblioteca (Pubchem, 2024f) e (d) Rotas de formação (I) dos fragmentos m/z 152/153 e (II) fragmento m/z 179.



Fonte: Próprio Autor (2024)

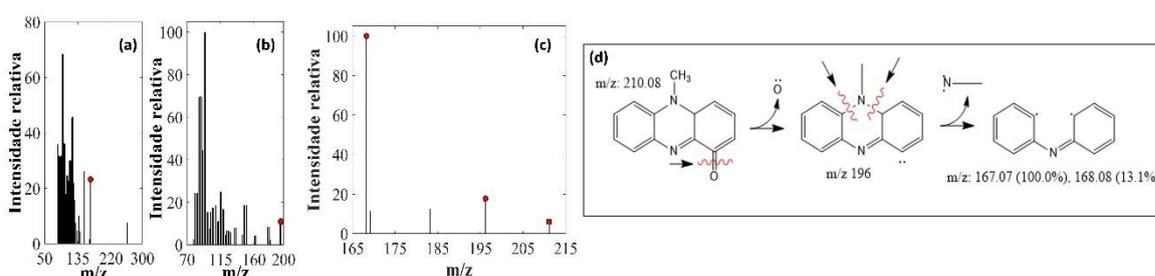
Em águas superficiais da Espanha, a diazinona e o diuron foram detectados a uma concentração máxima respectivamente $7,1 \text{ ng L}^{-1}$ e 532 ng L^{-1} usando as técnicas de cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à análise por espectrometria de massa (Fernández-Garcia *et al.*, 2024). Estudos em águas superficiais em lagos no Canadá detectaram a presença de diazinona na faixa de 4 ng L^{-1} (Lahens *et al.*, 2024). Estudos realizados em peixes,

demonstraram comprometimento nos parâmetros hematológicos, crescimento, funções bioquímicas e endócrinas (Saha *et al.*, 2021; Tang *et al.*, 2021).

5.4.7. Piocianina

Pseudomonas aeruginosa é uma bactéria Gram-negativa que produz a toxina conhecida como 5-metilfenazina-1-ona (piocianina). A piocianina possui fórmula molecular $C_{13}H_{10}N_2O$ e massa molar de 210,23 g/mol, apresentando picos espectrais intensos nas razões m/z 168, 169, 183, 196 e 211, conforme mostrado nos espectros de massa na **Figura 28(c)**. Esse composto foi identificado a partir dos fragmentos de m/z 196, 167 e 168. Esses fragmentos são originados a partir do íon precursor de m/z 210, conforme mostrado na rota de degradação na **Figura 28(d)**.

Figura 28- Espectros de massa: (a-b) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba, (c) Piocianina retirada da biblioteca (Pubchem, 2024g), (d) Rotas de formação dos fragmentos m/z 167/168 e 196.

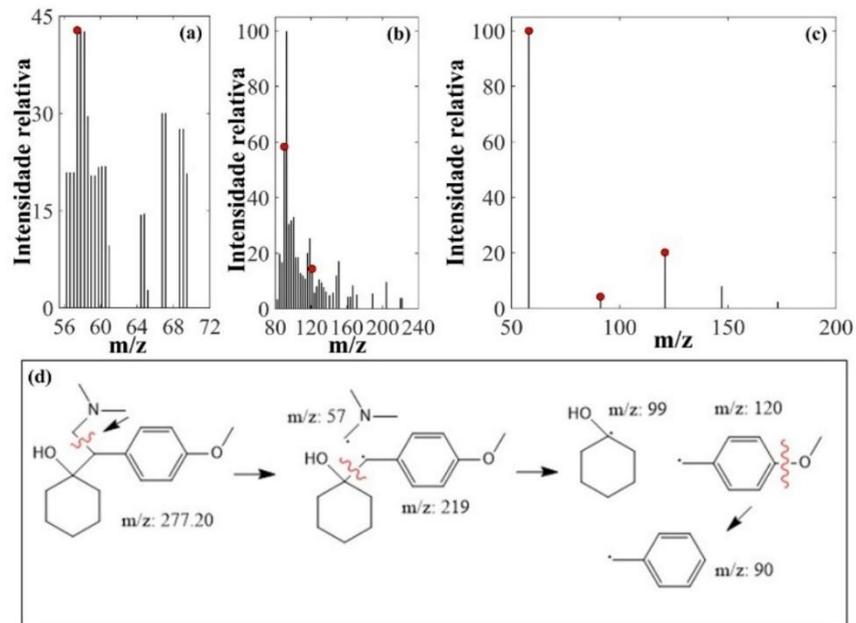


Fonte: Próprio Autor (2024)

5.4.8. Venlafaxina

A venlafaxina, nome IUPAC 1-[2-(dimetilamino) -1-(4-metoxifenil)etil]ciclohexan-1-ol é um fármaco antidepressivo de uso humano que atua no sistema nervoso, com a finalidade de melhorar os sintomas de vários transtornos psiquiátricos aumentando o nível de neurotransmissores na sinapse. A venlafaxina apresenta fórmula molecular $C_{17}H_{27}NO_2$ e massa molar $277,4 \text{ g mol}^{-1}$. Possui picos espectrais principais em m/z 58, 91, 121, 147 e 173, conforme mostrado no espectro de massa na **Figura 29 (c)** (Pubchem, 2024h). Esse composto foi identificado a partir dos fragmentos de m/z 57, 120 e 90 **Figura 29 (a-b)**. Esses fragmentos são gerados a partir íons precursor de m/z 277, como pode ser visto na **Figura 29 (d)**.

Figura 29- Espectros de massa: (a-b) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (c) Venlafaxina retirada da biblioteca (Pubchem, 2024h) e (d) Rotas de formação dos fragmentos m/z 57, 90 e 120.



Fonte: Próprio Autor (2024)

A venlafaxina foi detectada e quantificada em efluentes da estação de tratamento de esgoto e em um rio receptor desses efluentes na África do Sul, utilizando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa de alta resolução. As concentrações máximas encontradas foram de 15.14 ng L^{-1} nos efluentes da estação de tratamento e 1.88 ng L^{-1} no rio receptor (Mhuka; Dube; Nindi, 2020).

Estudos realizados em bivalves de água doce *Unio tumidus*, causou hiperatividade e reduziu o tempo de filtragem da água, impactando potencialmente os ecossistemas aquáticos. Estudos indicam que mexilhões marinhos podem bioconcentrar venlafaxina em uma concentração média de tecido de $2146 \pm 156 \text{ ng/g}$ de peso seco em 7 dias (Chmist-Sikorska *et al.*, 2020; Gomez *et al.*, 2021).

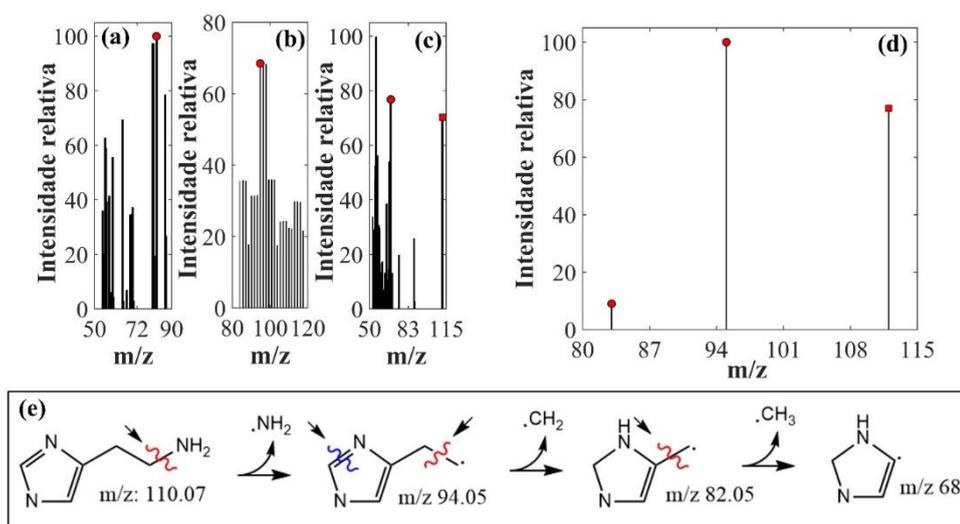
5.4.9. Histamina

A histamina é uma amina biogênica com papel crucial em diversos processos fisiológicos, como reações alérgicas, transmissão de impulsos nervosos e regulação imunológica. Em um estudo conduzido por Engevik *et al.* (2024), utilizando a técnica de cromatografia líquida-espectrometria de massa (LC-MS/MS), foi observada a capacidade de várias bactérias, pertencentes a nove filos distintos, de produzir histamina. Esse processo ocorre quando as bactérias absorvem L-histidina, e a convertem, em histamina por meio da ação da enzima histidina descarboxilase. Embora a maioria das bactérias identificadas no estudo como produtoras de histamina tenha origem aquática ou terrestre, cerca de 14% delas fazem parte da microbiota intestinal humana.

Estudos revelam que as maiores concentrações de histamina foram produzidas pelas bactérias *Klebsiella aerogenes*, *Fusobacterium varium*, *Clostridium perfringens*, *Limosilactobacillus reuteri* e *Morganella morganii*, todas associadas ao intestino (Visciano; Schirone; Paparella *et al.*, 2020; Engevik *et al.*, 2024).

A histamina, nome IUPAC 2-(1H-imidazol-5-il) etanamina possui fórmula molecular $C_9H_9N_3$ e massa molar $111,15 \text{ g mol}^{-1}$, possui 5 principais picos em 83,95,112 m/z que podem ser observados na **Figura 30(b)**. A histamina foi identificada a partir dos fragmentos de m/z 68, 82 e 94, resultantes do íon precursor 110. A rota de degradação dos íons de m/z 68, 94, 82 podem ser observados na **Figura 30(c)**.

Figura 30- Espectros de massa: (a - b - c) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (d) Histamina retirada da biblioteca (Pubchem, 2024i) e (e) Rotas de formação dos fragmentos m/z 68, 82 e 94.

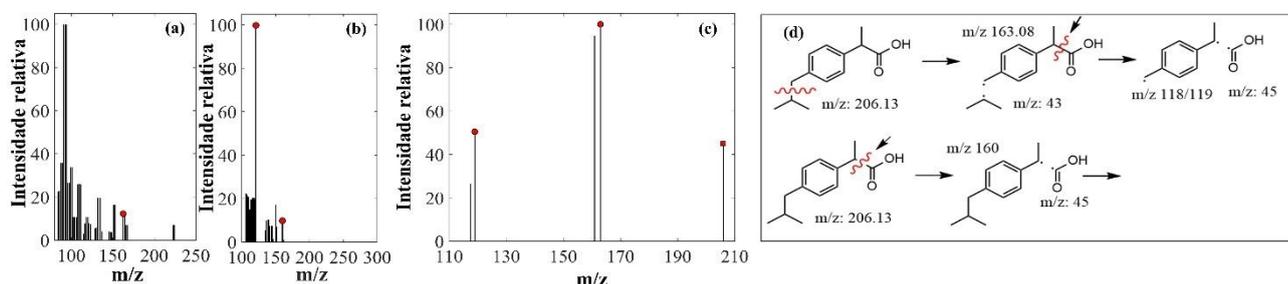


Fonte: Próprio Autor (2024)

5.4.10. Ibuprofeno

O ibuprofeno, nome IUPAC Ácido 2-(4-isobutilfenil) propanóico é um medicamento analgésico, que pertence ao grupo conhecido como anti-inflamatórios não esteroides (AINEs), possui fórmula molecular $C_{13}H_{18}O_2$ e massa molar $206,28 \text{ g mol}^{-1}$. O composto apresenta 5 principais picos em m/z 119, 118, 161, 163 e 206. Esse composto foi identificado a partir dos fragmentos de m/z 119, 118, 161 e 163 (círculo vermelho) conforme pode ser observado na **Figura 31 (a-b)**. Os íons de m/z 118, 119, 160 e 163 são gerados a partir do íon precursor m/z 206, conforme a **Figura 31(d)**.

Figura 31- Espectros de massa: (a-b) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (c) Ibuprofeno retirada da biblioteca (Pubchem, 2024j) e (d) Rotas de formação dos fragmentos m/z 118/119,161 e 163.



Fonte: Próprio Autor (2024)

A ibuprofeno foi detectado e quantificado em efluentes da estação de tratamento de esgoto e em um rio receptor na África do Sul, utilizando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa de alta resolução. As concentrações máximas encontradas foram de 2.504 ng L⁻¹ nos efluentes da estação de tratamento e 15.831 ng L⁻¹ no rio receptor (Mhuka; Dube; Nindi, 2020).

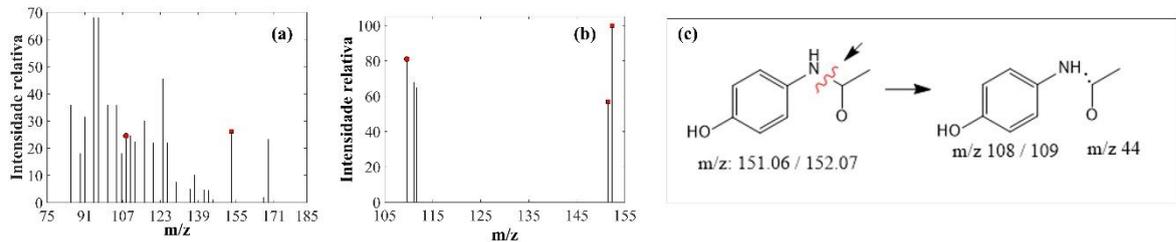
No Brasil, foram detectadas e quantificadas concentrações de ibuprofeno e diclofenaco nas águas do Rio Ipojuca, especificamente no trecho que atravessa a cidade de Caruaru, em Pernambuco. As concentrações dos fármacos variaram respectivamente entre 7,4 e 548,2 µg L⁻¹, 81,8 e 231,8 µg L⁻¹ (Santos, Ana et al., 2023).

Estudos realizados com *Daphnia magna*, o peixe-gato africano *Clarias gariepinus* e a diatomácea de água doce *Navicula sp.* revelaram diversos efeitos negativos, incluindo a redução da taxa de crescimento populacional, inibição da reprodução em invertebrados, além de danos hematológicos, nas guelras, fígado e rins dos peixes, e inibições bioquímicas nas algas (Heckmann et al., 2007; Ding et al., 2017; Ogunwole et al., 2021).

5.4.11. Paracetamol

O Paracetamol, nome IUPAC: *N*-(4-hidroxifenil) acetamida, também conhecido como Tylenol possui fórmula molecular C₈H₉NO₂ e massa molar 151,16 g mol⁻¹, apresenta picos espectrais intensos em 80 m/z, 109 m/z, 151 m/z (Pubchem, 2024l) como pode ser visto na **Figura 32(b)**. O Paracetamol é o analgésico mais comumente utilizado, é recomendado como terapia de primeira linha em condições de dor pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Esse composto foi identificado a partir do fragmento de m/z 109 (círculo vermelho) e dos íons precursores de m/z 151/152 (quadrado vermelho). O íon de m/z 109 é gerado a partir do íon precursor m/z 152, conforme a **Figura 32(c)**.

Figura 32-Espectros de massa: (a) Fragmentos detectados na amostra no Rio Paraíba e (b) Paracetamol retirado da biblioteca (Pubchem, 2024) e (c) Rotas de formação dos fragmentos m/z 108/109.



Fonte: Próprio Autor (2024)

O Paracetamol foi detectado e quantificado em efluentes da estação de tratamento de esgoto e em um rio receptor na África do Sul, utilizando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa de alta resolução. As concentrações máximas encontradas foram de 31.32 ng L^{-1} nos efluentes da estação de tratamento e 6.209 ng L^{-1} no rio receptor (Mhuka; Dube; Nindi, 2020).

Ibuprofeno e o paracetamol foram detectados em diversas amostras de corpos de água urbanos no sul do Brasil, com concentrações médias de $0,51 \mu \text{ L}^{-1}$ na bacia hidrográfica de João Goulart e $1,26 \mu \text{g L}^{-1}$ na bacia hidrográfica de Cancela - Tamanda (Pivetta; Gastaldini, 2019).

A exposição ao paracetamol em ambientes aquáticos pode causar desregulação endócrina, hepatotoxicidade e alterações nos parâmetros hematológicos em peixes machos *Rhamdia quelen* (Guiloski *et al.*, 2017).

5.5. Quantificação do teor de cafeína nas águas do estuário do Rio Paraíba

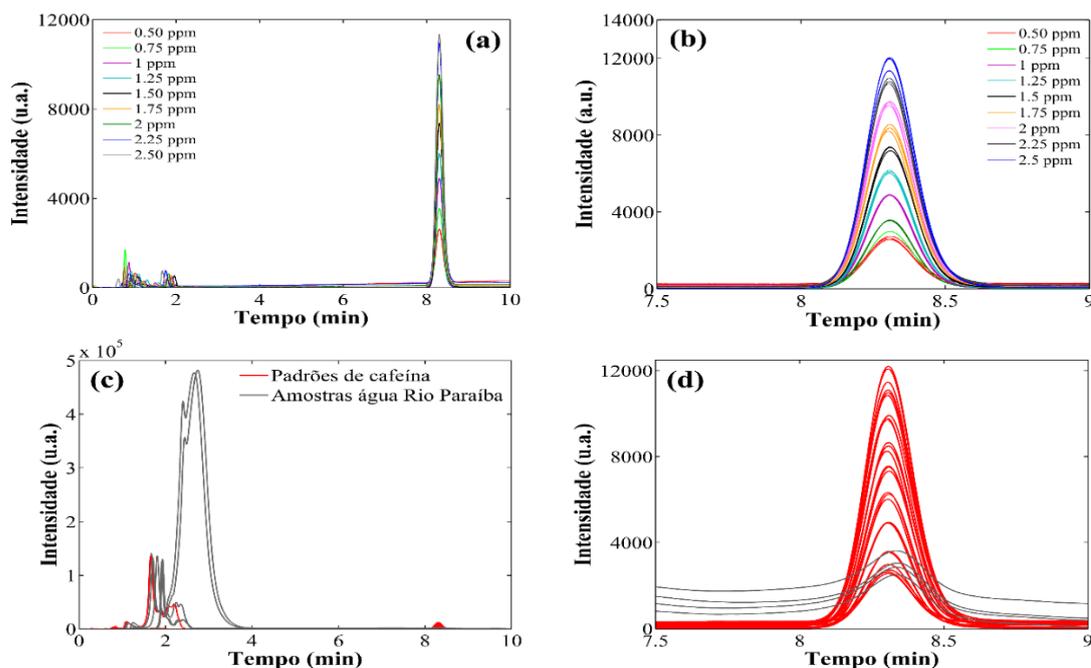
A **Figura 33(a)** apresenta os cromatogramas dos padrões de cafeína, com concentrações variando de 0,50 a 2,5 ppm, registrados a 272 nm, de acordo com as condições de eluição descritas na metodologia. Conforme mostrado na **Figura 33(a)**, o tempo total de corrida foi de 10,0 minutos para cada padrão, com um tempo de retenção da cafeína em aproximadamente 8,3 minutos, como destacado na **Figura 33(b)**. Essa retenção consistente indica boa separação e resolução dos analitos, o que é essencial para a quantificação precisa.

Na **Figura 33(c)**, são comparados os cromatogramas das amostras de água do Rio Paraíba (linhas cinza) com os dos padrões de cafeína (linhas vermelhas). Observa-se a presença de picos co-eluídos com alta intensidade entre 2 e 4 minutos, atribuídos a compostos polares presentes nas amostras, que possuem baixa afinidade pela fase estacionária (C_{18}), mas maior afinidade pela fase móvel $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_{\text{E}}\text{OH}$ (76/24%). Os cromatogramas das amostras revelaram picos bem definidos em torno de 8,3 min, compatíveis com o tempo de retenção da cafeína,

sugerindo sua presença nas águas analisadas.

Na **Figura 33 (d)**, a presença de cafeína nas amostras ambientais é confirmada com maior clareza, comprovando a seletividade do método desenvolvido e evidenciando a eficácia da metodologia utilizada, mesmo diante de interferências, para identificar e quantificar esse contaminante emergente em amostras de água superficial.

Figura 33. (a) Cromatogramas dos padrões de cafeína (0,50 a 2,5 ppm) registrados a 272 nm (b) Cromatogramas dos padrões de cafeína com detalhe no tempo de retenção, demonstrando boa separação dos analitos. (c) Cromatogramas das amostras de água do Rio Paraíba (linhas cinza) e dos padrões de cafeína (linhas vermelhas), mostrando picos co-eluídos entre 2 e 4 minutos, atribuídos a compostos polares. (d) Picos em 8,3 minutos confirmam a presença de cafeína nas amostras ambientais.



Fonte: Próprio Autor (2024)

Para construção da curva analítica é necessário que os cromatogramas obtidos sejam avaliados por meio do teste de homoscedasticidade. Assim, o conjunto de cromatogramas foi avaliada por meio do teste C de *Cochran*. A homoscedasticidade, ou variância constante dos erros, é uma premissa importante na construção de modelos de regressão linear, pois garante que os resíduos se comportem de forma semelhante em diferentes níveis de concentração.

O valor de C calculado foi 0,2720, enquanto o valor crítico de C foi 2,228, indicando que a hipótese de equivalência das variâncias dos resíduos não pode ser rejeitada com um nível de confiança de 95%. Isso significa que as áreas dos cromatogramas apresentaram variância homogênea em toda a faixa de concentração de cafeína. Com a confirmação de que os dados

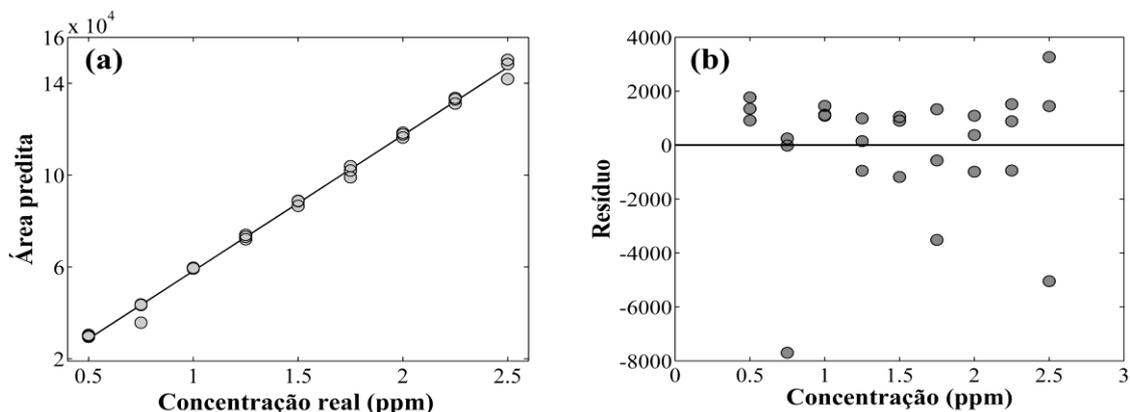
são homocedásticos, o uso do método dos mínimos quadrados ordinários (OLS) para ajustar a curva analítica é adequado, uma vez que o OLS assume variância constante ao longo de todos os valores preditores.

Ao utilizar o OLS, o modelo pode fornecer estimativas lineares precisas, minimizando a soma dos quadrados dos resíduos e garantindo uma boa calibração do método. Isso também significa que o modelo não apresenta viés em diferentes concentrações, tornando-o robusto para quantificações futuras. A homocedasticidade também contribui para uma maior confiança nas previsões feitas com a curva analítica, uma vez que os erros estão distribuídos de forma uniforme em todos os níveis de concentração do analito, neste caso, a cafeína.

A curva analítica para a cafeína foi obtida a partir de modelo de calibração relacionando a concentração dos compostos estudados e as áreas dos picos cromatográficos. As construções dos modelos de calibração foram feitas a partir das triplicatas autênticas.

Na **Figura 34 (a)** é apresentado o comportamento linear entre a concentração da cafeína e as áreas do pico cromatográficos do conjunto de calibração para o comprimento de onda 272 nm. Adicionalmente, o gráfico dos resíduos do modelo de calibração é apresentado na **Figura 34(b)**. Como pode se observar, os resíduos deixados pelo modelo não exibem perfil sistemático que possa estar associado a uma eventual falta de ajuste do modelo.

Figura 34 – (a) Curva analítica obtidas para cafeína em 272 nm e (b) resíduos deixados pelo modelo na faixa de concentração de 0,50 a 2,5 ppm



Fonte: Próprio Autor (2024)

Na etapa de calibração, os dados ajustados por OLS foram estimados como $R = 59,127.39 * C - 919.8233$, onde R é a resposta a área do cromatograma e C é a concentração de cafeína em ppm. Com esse modelo foi possível explicar 99,66% da variância dos dados, ou seja, foi obtido um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9966. A linearidade do modelo é considerada satisfatória. Tal afirmativa, é corroborada com os valores de coeficiente de determinação que foram superiores a 0,99, em concordância com o preconizado a ANVISA. Os

valores obtidos da significância da regressão e falta de ajuste e linearidade foram estimados e validados estatisticamente por meio da Análise de Variância (ANOVA), conforme apresentado na **Tabela 5**.

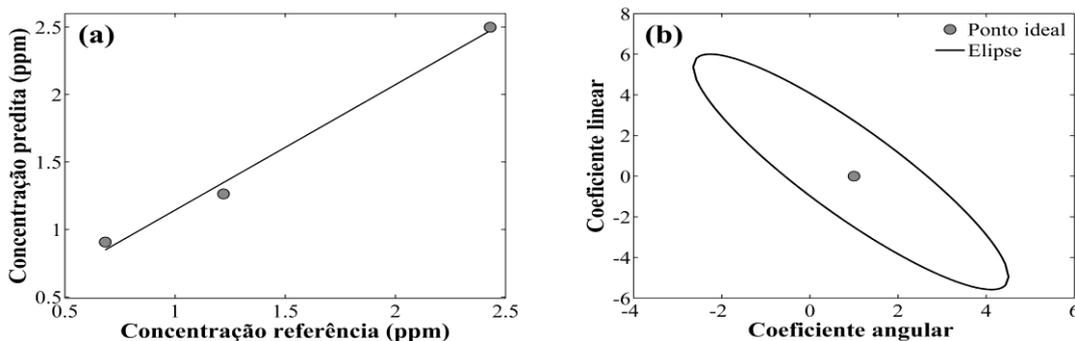
Tabela 5. Resultados da ANOVA para a curva analítica no intervalo de 0,50 – 2,50 ppm de cafeína, considerando um nível de confiança de 95%.

Fonte	Soma quadrática (SS)	Graus de liberdade	Média quadrática (MS)
Regressão	$3,93 \times 10^{10}$	1	$3,93 \times 10^{10}$
Resíduo	$1,34 \times 10^8$	25	$5,35 \times 10^6$
Falta de ajuste	$2,24 \times 10^7$	7	$3,20 \times 10^6$
Erro puro	$1,28 \times 10^8$	18	$7,19 \times 10^6$
Total	$3,95 \times 10^{10}$	26	$1,52 \times 10^9$
$MS_{\text{Regressão}} / MS_{\text{resíduos}}$	$7353,60 \times 10^3$	$F_{\text{crit}} (1/25)$	4,24
$MS_{\text{falta de ajuste}} / MS_{\text{erro puro}}$	0,4444	$F_{\text{crit}} (7/18)$	2,58

Conforme demonstrado na **Tabela 5**, a regressão do modelo foi altamente significativa, na qual os valores de $F_{\text{calculado}}$ ($7353,60 \times 10^3$) foi muito superior ao valor do $F_{\text{crítico}}$ (4,24). Além disso, o modelo construído não possui falta de ajuste, pois, os valores de $F_{\text{calculado}}$ (0,4444) foi inferior ao valor tabelado para o $F_{\text{crítico}}$ (2,58) em um nível de confiança de 95%.

Com a curva analítica validada, foram estimadas a concentração de cafeína em três amostras ambientais de águas do Rio Paraíba. A **Figura 35a** descreve o gráfico de valores de referência versus valores previstos para o conjunto de previsão do modelo. Pode-se observar que a previsão produzida pelo modelo validado pela ANOVA alcançou resultados satisfatórios, resultando em valores de RMSEP de 0.14 ppm e REP 9.49%, como evidenciado pelos desvios mínimos entre os valores previstos e os valores de referência ao redor da bissetriz para o conjunto de previsão na **Figura 35a**. Em adição, a previsão foi feita sem qualquer viés significativo como indicado pela elipse de confiança conjunta que contemplou o ponto teórico, conforme representado na **Figura 35b**.

Figura 35 – (a) Gráfico dos valores preditos versus referência para o conjunto de amostras ambientais do Rio Paraíba e (b) Elipse de confiança conjunta para amostras de predição.



Fonte: Próprio Autor (2024)

5.6. Lipofilicidade dos contaminantes emergentes

A **Tabela 6** apresenta as variações significativas nos valores de LogP e tPSA para os contaminantes emergentes analisados, incluindo bisfenol-A (BPA), cafeína, lidocaína, ractopamina, tolueno, diazinona, ibuprofeno, paracetamol, venlafaxina, histamina e piocianina. Esses parâmetros influenciam diretamente as propriedades físico e químicas das substâncias e seus potenciais impactos nos ecossistemas aquáticos. Compostos com tPSA inferior a 70 \AA^2 e LogP próximo a 3,4 são considerados propensos a atravessar a barreira hematoencefálica (BHE) por difusão passiva (Suenderhauf; Hammann; Huwyler, 2012).

O BPA, com LogP de 4,15 e tPSA de $40,46 \text{ \AA}^2$, é altamente lipofílico, apresentando forte afinidade por ambientes não polares e baixa solubilidade em água. Essa característica favorece sua bioacumulação em tecidos lipídicos e sua capacidade de atravessar a BHE por difusão passiva, impactando a cadeia alimentar por meio de bioacumulação e biomagnificação (Mathieu-Denoncourt et al., 2016; Abu Hasan et al., 2023). Dados da PubChem corroboram esses valores (LogP 3,3; tPSA $40,5 \text{ \AA}^2$), reforçando seu potencial como disruptor endócrino, capaz de imitar hormônios e causar efeitos adversos mesmo em baixas concentrações (PubChem, 2024).

A cafeína, com LogP de -0,8 e tPSA de $56,22 \text{ \AA}^2$, é altamente solúvel em água e pouco lipofílica. Apesar disso, pode causar impactos significativos em organismos aquáticos, como estresse oxidativo, neurotoxicidade e distúrbios reprodutivos. Estudos indicam sua bioacumulação em corais, peixes e moluscos, com efeitos negativos no desenvolvimento embrionário e celular (Raj et al., 2021). Além disso, sua interação com outros poluentes emergentes, como microplásticos, pode exacerbar esses efeitos, induzindo mudanças significativas nas brânquias de organismos aquáticos como *Mytilus galloprovincialis* (Vieira et al., 2021; Marshall et al., 2022; Impellitteri et al., 2024). Dados da PubChem (LogP -0,1; tPSA $58,4 \text{ \AA}^2$) confirmam sua alta hidrossolubilidade (PubChem, 2024).

A lidocaína, com LogP de 2,41 e tPSA de $32,34 \text{ \AA}^2$, apresenta lipofilicidade moderada

e baixo potencial de bioconcentração. Embora persistente no ambiente, sua toxicidade aquática é considerada baixa em testes de curto prazo (Kostrubiak et al., 2020). Valores da PubChem (LogP 2,3; tPSA 32,3 Å²) corroboram esses achados (PubChem, 2024).

A ractopamina, com LogP de 3,03 e tPSA de 72,72 Å², possui lipofilicidade moderada, permitindo sua penetração em membranas celulares. Estudos indicam que pode causar alterações comportamentais, estresse oxidativo e efeitos endócrinos em espécies aquáticas (Liwei et al., 2016; Sachett et al., 2018). Dados da PubChem (LogP 2,7; tPSA 72,7 Å²) reforçam essas características (PubChem, 2024).

O tolueno, com LogP de 2,52 e tPSA de 0 Å², é altamente lipofílico e tende a acumular-se em sedimentos e organismos aquáticos. Sua toxicidade é significativa para plantas e invertebrados, alterando características fisiológicas e causando danos celulares (Sims; Steevens, 2008; Xu et al., 2020). Dados da PubChem (LogP 2,7; tPSA 0 Å²) confirmam seu potencial de bioacumulação (PubChem, 2024).

A diazinona, com LogP de 3,11 e tPSA de 85,6 Å² (PubChem, 2024), é altamente lipofílica e tóxica para organismos aquáticos, causando danos hematológicos, imunológicos e teciduais em peixes (Saha et al., 2021; Tang et al., 2021).

O ibuprofeno, com LogP de -1,09 e tPSA de 52,48 Å², é hidrofílico e pouco propenso à bioacumulação. No entanto, pode causar toxicidade em algas, peixes e invertebrados, afetando crescimento e funções endócrinas (Han et al., 2010; Ding et al., 2017). Dados da PubChem (LogP 3,5; tPSA 37,3 Å²) indicam sua moderada polaridade (PubChem, 2024).

O paracetamol, com LogP de 1,14 e tPSA de 52,16 Å², possui solubilidade razoável em água, mas tende a se bioacumular mais que o ibuprofeno. Estudos mostram impactos em invertebrados, como redução na reprodução e danos genéticos (Parolini, 2020). Dados da PubChem (LogP 0,5; tPSA 49,3 Å²) corroboram essas características (PubChem, 2024).

A venlafaxina, com LogP de 2,9 e tPSA de 32,7 Å² (PubChem, 2024), apresenta lipofilicidade moderada e potencial de bioconcentração. Estudos indicam riscos para peixes e baixa biodegradabilidade (Hong et al., 2021). A histamina, com LogP de -0,7 e tPSA de 54,7 Å² (PubChem, 2024), é altamente solúvel em água, com baixa propensão à bioacumulação. Já a piocianina, com LogP de 2 e tPSA de 32,7 Å² (PubChem, 2024), pode interagir com fases lipídicas e aquosas, apresentando potencial moderado de bioacumulação.

Quadro 1 – Resultados qualitativos do estudo de LogP e tPSA dos contaminantes emergentes, relacionando-os com o fator de bioconcentração de cada substância, conforme dados da biblioteca PubChem.

Substância	Lipofilicidade (Log P)	Permeabilidade e solubilidade (tPSA)	Bioconcentração (Pubchem)
Bisfenol-A	Alta	Baixa solubilidade em água	Moderado
Cafeína	Baixa	Baixa permeabilidade lipídica	Baixo
Lidocaína	Moderada	Ótima	Moderado
Ractopamina	Moderada	Baixa solubilidade em água	Moderado
Tolueno	Moderada	Ótimo	Moderado
Diazinona	Alta	Baixa solubilidade em água	Moderado
Ibuprofeno	Baixa	Baixa permeabilidade lipídica	Baixo
Paracetamol	Baixa	Ótimo	Baixo
Venlafaxina	Moderada	Ótima	Moderado
Histamina	Baixa	Baixa permeabilidade lipídica	Baixo
Piocianina	Moderada	Ótima	Baixo

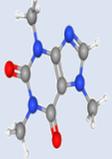
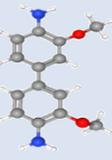
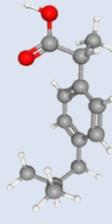
Fonte: Próprio Autor (2024)

A análise dos parâmetros LogP (coeficiente de partição octanol-água) e tPSA (área de superfície polar total) fornece insights valiosos sobre o comportamento de substâncias químicas em ambientes aquáticos. Compostos como o bisfenol-A (BPA), a diazinona e o tolueno apresentam características que favorecem a bioacumulação em organismos aquáticos, podendo causar toxicidade significativa aos ecossistemas. Essas substâncias, devido à sua lipofilicidade e baixa polaridade, tendem a se acumular em tecidos lipídicos, representando riscos à biota aquática.

Por outro lado, substâncias como a cafeína, a histamina, o ibuprofeno, o paracetamol e a piocianina possuem menor potencial de bioconcentração, porém apresentam elevado potencial de bioacumulação e causar efeitos adversos em ecossistemas aquáticos, como toxicidade crônica e distúrbios endócrinos (Wang; Gardinali, 2013; Perussolo *et al.*, 2019).

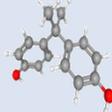
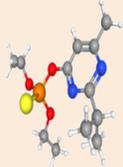
Compreender esses parâmetros é fundamental para avaliar os riscos ambientais e desenvolver estratégias eficazes de gestão, visando minimizar os impactos negativos sobre os ecossistemas aquáticos. A integração desses dados com estudos toxicológicos e ambientais permite uma abordagem mais assertiva na proteção e conservação dos recursos hídricos.

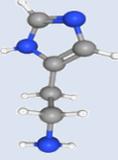
Tabela 6- Espectros de massa m/z obtidos do experimental detectados na amostra no Rio Paraíba e os espectros m/z retirados da biblioteca Pubchem, com adição das respectivas informações nomenclatura IUPAC, tipo de contaminante, nome comercial, fórmula química, estrutura química em 3D, classificação farmacológica e toxicidade das substâncias e os parâmetros LogP e tPSA.

m/z Experimental	m/z PubChem	Nomenclatura IUPAC	Tipo de contaminante	Nome comercial	Fórmula química	LogP	tPSA Å ²	Estrutura química 3D	Classificação farmacológica/ Toxicidade (PubChem)
Fármacos de uso humano e veterinário									
195.3 109 86 32 82	194.0 109	1,3,7-Trimetil-3,7-di- hidro-1H-purina-2,6- diona	Xantina	Cafeína	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	-0.8	56.22		H302: Nocivo por ingestão: Dor de cabeça, Tontura, Cólicas abdominais, Náusea, Vômito, Convulsões e Tremor.
44.0 108.0 109.0 152.8 151.8	109.61 111.7 151.4 152.3	N-(4-hidroxifenil) acetamida	Fármaco (analgésico)	paracetamol	C ₈ H ₉ NO ₂	1,14	52.16		H302: Nocivo por ingestão H315: Provoca irritação cutânea H319: Provoca irritação ocular grave H412: Nocivo para a vida aquática com efeitos duradouros.
19.3 118.9 119.3 160.7 163.08 161 206.13	119.0 118.0 163.0 161.0	Ácido 2-(4-isobutilfenil) propanóico	Fármaco (analgésico)	Ibuprofeno	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	-1,09	52.48		H302: Nocivo por ingestão. H319: Provoca irritação ocular grave. H335: Pode causar irritação respiratória. H361: Suspeita de prejudicar a fertilidade ou o feto.

55.5 57.6 71.5 149.0 86.8 162	56 57 72 86	2-(dietilamino)-N-(2,6- imetilfenil) acetamida	Fármaco (Anestésico)	Lidocaína	$C_{14}H_{22}N_2O$	2.41	32.34		H302: Nocivo por ingestão. H301: Tóxico por ingestão. H315: Causa irritação cutânea. H319: Causa irritação ocular grave. H334: Pode causar sintomas de alergia ou asma ou dificuldades respiratórias se inalado. H335: Pode causar irritação respiratória. H412: Nocivo para a vida aquática com efeitos duradouros.
57.6 120.4 90.7 173.04	58.06 91.05 121.06 173.09	1-[2-(dimetilamino)-1-(4- metoxifenil) etil]ciclohexan-1-ol	Fármaco (antidepressivo)	Venlafaxina	$C_{17}H_{27}NO_2$	-	-		H302: Nocivo por ingestão H319: Provoca irritação ocular grave H360: Pode prejudicar a fertilidade ou o feto. H362: Pode causar danos às crianças amamentadas. H411: Tóxico para a vida aquática com efeitos duradouros.
120.4 135.4 163 180.7	121 107 136 164	4-(1-hidroxi-2-((4-(4- hidroxifenil) butan-2- il) amino) etil) fenol	Fármaco (veterinário)	Ractopamina	$C_{18}H_{23}NO_3$	3.03	72.72		H302: Nocivo por ingestão. H317: Pode causar uma reação alérgica cutânea. H332: Nocivo por inalação.

Compostos químicos de relevância ambiental

93.0 227.9 119.3	228 119	4,4'-(propano-2,2- diil) difenol	Composto de uso industrial	Bisfenol(A)	$C_{15}H_{16}O_2$	4.15	40.46		<p>H317: Pode causar uma reação alérgica na pele.</p> <p>H318: Provoca lesões oculares graves.</p> <p>H335: Pode causar irritação respiratória.</p> <p>H360: Pode prejudicar a fertilidade ou o feto.</p> <p>H361: Suspeita de prejudicar a fertilidade ou o feto [Aviso Toxicidade reprodutiva]</p> <p>H411: Tóxico para a vida aquática com efeitos duradouros</p>
152.8 179.2 151.8 305.07 152.06 153.06 136.06 179.0	152 137 179 304	dietoxi-(6-metil-2- propan-2-ilpirimidin-4- il) oxisulfanilideno- λ^5 - fosfano	Inseticida organofosforado	Diazinona	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	3.8	85,6 Å ²		<p>H302: Nocivo por ingestão</p> <p>H312: Nocivo em contacto com a pele.</p> <p>H341: Suspeita de causar defeitos genéticos.</p> <p>H350: Pode causar câncer</p> <p>H370: Causa danos aos órgãos.</p> <p>H373: Pode causar danos aos órgãos através de exposição prolongada ou repetida.</p> <p>H400: Muito tóxico para a vida aquática.</p> <p>H410: Muito tóxico para a vida aquática com efeitos duradouros.</p>
90.7 90.9 92.0 52.0 55.7 56.6	65 91 92 57 56	Metilbenzeno	Solvente	Tolueno	C_7H_8	2.52	0		<p>H225: Líquido e vapor altamente inflamáveis.</p> <p>H304: Pode ser fatal se ingerido e entrar nas vias aéreas.</p> <p>H315: Provoca irritação cutânea.</p> <p>H336: Pode causar sonolência ou tonturas</p> <p>H361: Suspeita de prejudicar a fertilidade ou o feto.</p> <p>H373: Pode causar danos aos órgãos através de exposição prolongada ou repetida.</p> <p>H412: Nocivo para a vida aquática com efeitos duradouros.</p>

Compostos biológicos com efeito ambiental									
41.33 68.04 82.1 67.8 111.9 94.8 81.85 94.99 111.88	67.8 94.8 82.1 111.9	2-(1 H-imidazol-5- il) etamina	Toxina /bactérias <i>Morganella morganii</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Hafnia alvei</i> , <i>Vibrio sp</i> , <i>Clostridium e Lactobacillus sp</i>	Histamina	C ₅ H ₉ N ₃	-	-		H301: Tóxico por ingestão. H315: Provoca irritação da pele. H317: Pode causar uma reação alérgica na pele. H319: Provoca irritação ocular grave. H334: Pode causar sintomas de alergia ou asma ou dificuldades respiratórias se inalado. H335: Pode causar irritação respiratória.
168.06 168.8 167.8 183.09 196,4 210.08	196.06 167.8 168.06 183.09	5-metilfenazina-1-ona	Toxicina /bactéria (<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)	Piocianina	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O	-	-		H302: Nocivo por ingestão. H318: Provoca lesões oculares graves.

*tPSA: Significa Área de Superfície Polar Total (Total Polar Surface Area, em inglês).

*LogP e LogPow são termos equivalentes que se referem à mesma medida de coeficiente de partição entre octanol e água, e são utilizados para avaliar a lipofilicidade ou hidrofobicidade de uma substância/indicador de afinidade de um composto a solventes lipofílicos/hidrofílicos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos dados coletados ao longo do período de monitoramento indicou um quadro preocupante em relação à qualidade da água nos Rios Jaguaribe, Mandacarú, Paraíba e Sanhauá. A condição crítica observada, como a escassez de oxigênio dissolvido e a presença em excesso de coliformes termotolerantes, aponta para a degradação significativa desses ambientes aquáticos e os riscos associados à saúde pública. A elevada carga orgânica, indicada pelos valores das concentrações de DBO, e os altos valores das concentrações de coliformes termotolerantes, especialmente nos rios afluentes do Rio Paraíba, refletem sua contribuição para a poluição do curso principal. As áreas monitoradas a jusante e a montante da estação de tratamento, refletem a ineficiência de alguns processos de tratamento de efluentes, como também a contribuição antrópica de diversas atividades. As substâncias emergentes detectadas, provenientes de diversas fontes, evidenciam a complexidade para o controle dessa contaminação. Entre os compostos encontrados, muitos são amplamente utilizados no setor industrial, farmacêutico e agrícola, o que agrava ainda mais a situação em termos de riscos ambientais e à saúde humana.

A metodologia desenvolvida demonstrou ser eficaz na identificação de contaminantes emergentes, permitindo um olhar detalhado sobre o comportamento dessas substâncias no meio ambiente. Em relação aos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos, as variações observadas nos pontos de coleta indicam a necessidade de intervenções mais rigorosas para garantir a manutenção da qualidade da água e a preservação da biodiversidade aquática.

Para solucionar as fontes de poluição identificadas neste trabalho, é essencial adotar medidas de mitigação que integrem estratégias baseadas na natureza e ações de gestão ambiental. O uso de biofilmes para a biorremediação das águas de cultivo, a instalação de fossas ecológicas em comunidades ribeirinhas e a implementação de ecobarreiras nos afluentes do Rio Paraíba para reter resíduos sólidos, evitando que esses contaminantes alcancem o mar, são exemplos de soluções sustentáveis e eficientes.

Além disso, é essencial fortalecer o licenciamento ambiental e intensificar a fiscalização das atividades comerciais, de serviços e de criação de animais realizadas às margens do Rio Paraíba, com o objetivo de reduzir a introdução dos contaminantes identificados no ecossistema aquático. Essas medidas, aliadas a uma gestão ambiental mais rigorosa, são fundamentais para preservar e recuperar a qualidade dos recursos hídricos da região. Outra medida necessária e urgente é a implementação de um sistema de tratamento de esgoto com processos mais eficientes para a remoção de contaminantes emergentes,

assegurando que ele seja capaz de tratar todo o volume gerado pelos municípios que estão sob sua responsabilidade. Paralelamente, a recuperação eficaz da área degradada do antigo lixão do Róger, com foco na redução da carga de poluentes é essencial para reverter os danos ambientais já causados. Essas ações, combinadas, são indispensáveis para a recuperação e proteção dos ecossistemas hídricos analisados, promovendo a sustentabilidade e a qualidade ambiental da região.

REFERÊNCIAS

ABBAS, K. *et al.* Ractopamine at the center of decades-long scientific and legal disputes: A lesson on benefits, safety issues, and conflicts. **Biomolecules**, v. 12, n. 10, p. 1342, 2022.

AESA, 2025. **Precipitação máxima dos Municípios/Postos no ano 2023 e 2024.** Disponível em: <http://www.aesa.pb.gov.br/aesa-website/meteorologia-chuvas/?formdate=2024-09-11&produto=municipio&periodo=anual>. Acesso em: 19 de fev. 2025.

AESA, 2024a. **Rio Paraíba Apresentação.** Disponível em: <https://www.aesa.pb.gov.br/aesa-website/comite-de-bacias/rio-paraiba/> Acesso em: 17 de agosto de 2024.

AESA, 2024b. **Siegrh AESA.** Disponível em: <http://siegrh.aesa.pb.gov.br:8080/aesa-sig/>. Acesso em: 20 jul. 2024.

AKRAM, R. *et al.* Evaluation of Oxidative stress, antioxidant enzymes and genotoxic potential of bisphenol A in fresh water bighead carp (*Aristichthys nobilis*) fish at low concentrations. **Environmental pollution**, v. 268, p. 115896, 2021.

ALBUQUERQUE, M. *et al.* Studies of the liposolubility and the ecotoxicity of MC-LR degradation by-products using computational molecular modeling and in-vivo tests with *Chlorella vulgaris* and *Daphnia magna*. **Aquatic toxicology**, v. 245, n. 106127, p. 106127, 2022.

ANA, 2024a. **Indicadores de Qualidade - Índice de Qualidade das Águas (IQA).** Disponível em: <https://portalpnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx>. Acesso em: 17 agos. 2024.

ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 274**, de 22 de setembro de 2005.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 23rd ed. Washington: American Public Health Association, 2017.

ARAÚJO, D. *et al.* Consumo de cafeína: uma abordagem bioquímica e sociocultural num ambiente escolar. **Braz. J. Dev**, v. 6, n. 7, p. 50071–50089, 2020.

ARAÚJO, D. S.; BEZERRA, R.S. Mapeamento dos manguezais do estuário do Rio Paraíba. **Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB**, v. 1, n. 40, p. 63, 2018.

JÚNIOR, G. *et al.* Efeito do antigo Lixão do Roger, João Pessoa, Brasil, na qualidade da água subterrânea local. *Ambiente e Água. Ambiente & Água*. v. 4, n. 1, p. 142-155 2009.

AVRAMOV, M.; SCHMIDT, S.; GRIEBLER, C. A new bioassay for the ecotoxicological testing of VOCs on groundwater invertebrates and the effects of toluene on *Niphargus inopinatus*. *Aquatic toxicology*, v. 130–131, p. 1–8, 2013.

BASSO, C.; SIQUEIRA, A. C. F.; RICHARDS, N. S. P. S. Impactos na saúde humana e no meio ambiente relacionados ao uso de agrotóxicos: Uma revisão integrativa. *Res., Soc. Dev.*, v. 10, n. 8, p. e43110817529, 2021.

BERNEGOSSI, A. *et al.* Contaminação emergente de cafeína em ambientes tropicais: Aspectos ecotoxicológicos aplicados à gestão dos recursos hídricos. Em: *Gestão Ambiental nos Trópicos Úmidos: Impactos das Ações Humanas nos Recursos Naturais das Fronteiras Amazônicas*. Editora Científica Digital, p. 277–300, 2021.

BICHINHO, K. *et al.* **O abastecimento de água em capitais da Região Nordeste**. In: CANELA, Maria Cristina; JARDIM, Wilson de Figueiredo (Org.). *Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil*. 1. ed. São Carlos/SP: Editora Cubo, 2014. p. 61-74.

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

BRASIL. Diretoria de Hidrografia e Navegação (DHN). **Tábua de marés 2023**: Porto de Cabedelo. Cabedelo: Marinha do Brasil, 2023. Disponível em: <https://www.marinha.mil.br/chm/sites/www.marinha.mil.br.chm/files/dados_de_mare/23-porto_de_cabedelo_tabua_2023_0.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2025.

BRASIL. Diretoria de Hidrografia e Navegação (DHN). **Tábua de marés 2024**: Porto de Cabedelo. Cabedelo: Marinha do Brasil, 2024. Disponível em: <https://www.marinha.mil.br/chm/sites/www.marinha.mil.br.chm/files/dados_de_mare/23_-_porto_de_cabedelo_2024_ok.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2025.

BRASIL. **Lei nº 9.433/97 institui a Política Nacional de Recursos Hídricos**. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19433.htm. Acesso em: 28 de dezembro de 2024.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação nº 5**, de 28 de setembro de 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021**. Disponível em: <https://cvs.saude.sp.gov.br/zip/PORT.GM-MS-888-21.pdf>. Acesso em: 11 jul. 2024.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente/ Secretaria de Biodiversidade e Florestas. **Áreas prioritárias para conservação, uso sustentável e repartição de benefícios da biodiversidade brasileira: atualização** - Portaria MMA nº 9, de 23 de janeiro de 2007. Brasília: MMA, 2007.

BRASIL. **Resolução Conama nº312 de 10 de outubro de 2002**. Dispõe sobre o licenciamento ambiental dos empreendimentos de carcinicultura na zona costeira. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2002. Disponível em: https://conama.mma.gov.br/index.php?option=com_sisconama&task=documento.downloa

d&id=17662. Acesso em 10 de janeiro de 2025.

BRASIL. **Resolução Conama n° 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: https://www.saude.mg.gov.br/images/documentos/RE%20CONAMA%20403-2011_Lancamento%20de%20Efluentes.pdf. Acesso em 10 de janeiro de 2025.

BRASIL. **Resolução Conama n°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. Disponível em: <https://sudema.pb.gov.br/servicos/servicos-ao-publico/legislacao-ambienta/cma/resolucao-conama-no-357.pdf> . Acesso em 10 de janeiro de 2025.

CANELA, M. *et al.* **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas. 1 ed. São Carlos: Ed. Cubo, 2014, 96 p.

CARVALHO, Ana *et al.* A ocorrência de cafeína em águas superficiais para abastecimento público. **ESA**, v. 27, n. 4, p. 845–852, 2022.

CELINO-BRADY, Fritzie T.; LERNER, D. T.; SEALE, A. P. Experimental Approaches for Characterizing the Endocrine- Disrupting Effects of Environmental Chemicals in Fish. **Frontiers in Endocrinology**, v11, 619361, 2021.

CETESB, 2024t. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2023/12/TOLUENO.pdf>. Acesso em: 22 de agosto de 2024.

CETESB, 2024a. **Ficha de informação toxicológica**. Bisfenol-A Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Bisfenol-A->

CETESB, 2024b. **Ficha de informação toxicológica**. Diazinon. Disponível em: https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=DIAZINON . Acesso em: 28 jul. 2024.

CETESB, 2024c. **Norma técnica**. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2018/01/Para-enviar-ao-PCSM_-NTC-L5.202_5%C2%AAed-_dez.- 2018.pdf . Acesso em: 11 jul. 2024.

CETESB, 2024d. **Surtos de doenças de veiculação hídrica**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/atendimento-a-emergencia/surtos-de-doencas-de-veiculacao-hidrica/> . Acesso em: 08 jul. 2024.

CHEN, J. *et al.* Toxicidade aguda e crônica para *Daphnia magna* de diuron e capsaicina usados em tintas antiincrustantes. **Asian Journal of Ecotoxicology**, 15(3): 90-99, 2020.

CHEN, L. *et al.* Advances in the on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry analysis of emerging organic contaminants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 160, p. 116976, 2023.

CHEN, Yan- Kai; SHAVE, S; AUER, M. MRlogP: Transfer Learning Enables Accurate logP Prediction Using Small Experimental Training Datasets. **Processes** 9, 2029,2021.

CHEN, Yau-Hang *et al.* Movement disorder and neuromuscular change in zebrafish embryos after exposure to caffeine. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 30, p. 440-447, 2008.

CHMIST-SIKORSKA, J. *et al.* Effects of ibuprofen and venlafaxine on behavioural parameters in freshwater bivalve *Unio tumidus*. **E3S web of conferences**, v. 171, p. 01014, 2020.

COLLINS,C.;BRAGA,G.;BONATO, P **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: 1ed.Editora UNICAMP, 2006.

CORREIA, C.V. *et al.* Waterborne diseases and their major impact in Brazil: a consequence of climate change or inefficiency of public policies? **BMS**, v. 5 n. 8 ,2021.

COSTA, M.D. **Qualidade da água do estuário do Rio Sanhauá na Paraíba e conflitos de usos existentes na área de influência do antigo lixão do Roger**.2009.119 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

COTTICA, S.M. *et al.* Antioxidant activity and composition of propolis obtained by different methods of extraction. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 22, n. 5, p. 929- 935, 2011.

DARONCH, O.T. *et al.* Large-scale contamination by Bisphenol A: are we aware of the risk and forms of exposure? **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 25, n. 11, p. 4339-4345, 2020.

INMET. **Condições climáticas de João Pessoa e regiões metropolitanas**. Disponível: <https://portal.inmet.gov.br/>. Acesso em 15 de fevereiro de 2025.

PAULA, L. C. P; ALVES, C. Food packaging and endocrine disruptors. **Journal of Pediatrics**, v. 100 Suppl 1, p. S40–S47, 2024.

DING, T. *et al.* Toxicity, degradation and metabolic fate of ibuprofen on freshwater diatom *Navicula* sp. **J. Hazard. Mater**, v. 330, p. 127–134, 2017.

EBRAHIMZADEH, G. *et al.* Monitoring of caffeine concentration in infused tea, human urine, domestic wastewater and different water resources in southeast of Iran- caffeine an alternative indicator for contamination of human origin. **J Environ Manage**, 283 ,111971, 2021.

EDBERG, S. C; ALLEN, M. J; SMITH, D.B. National Field Evaluation of a Defined Substrate Method for the Simultaneous Enumeration of Total Coliforms and *Escherichia coli* from Drinking Water: Comparison with the Standard Multiple Tube Fermentation Method. **Appl. Environ. Microbiol**, v. 54, n. 6, p. 1595- 1601, 1988.

ENGEVIK, K. *et al.* Production of histamine by diverse gut bacteria can activate intestinal HRH1 and promote calcium mobilization. **Physiology** , v. 39, n. S1, 2024.

EPA. **Method 1604**: Total Coliforms and *Escherichia coli* in Water by Membrane Filtration Using a Simultaneous Detection Technique (MI Medium). Washington: U.S.

Environmental Protection Agency, 2002.

EPA. **Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes**. Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 1983.

EPA. **Methods for the Determination of Inorganic Substances in Environmental Samples**. Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 1993.

EPA. **Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Rivers and Streams**. Washington:

ESPERANZA, M. *et al.* Effects of Bisphenol A on the microalga *Chlamydomonas reinhardtii* and the clam *Corbicula fluminea*. **Ecotoxicol. Environ. Saf**, Volume 197,110609, 2020.

FATIMA, N. *et al.* Alteration in the histology of gonads and hormone levels of fish *Channa punctatus* on exposure to 17- α ethynylestradiol. **J. appl. nat. sci.**, v. 15, n. 4, p. 1339–1346, 2023.

FDA. Spilling beans: **How much caffeine is too much?** Disponível em: <https://www.fda.gov/consumers/consumer-updates/spilling-beans-how-much-caffeine-too-much>. Acesso em: 05 jul. 2024.

FERNANDES, A.N. *et al.* Determinação de hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) em águas superficiais de uma bacia hidrográfica subtropical brasileira. **Bull Environ Contam Toxicol**, 92, 455–459 (2014).

FERNANDES, L.L.; GÓIS, R.V. Avaliação das Principais Metodologias Aplicadas Às Análises Microbiológicas De Água Para Consumo Humano Voltadas Para A Detecção De Coliformes Totais e Termotolerantes. **Revista Científica FAEMA**, v. 6, n. 2, p. 49–64, 2015.

FERNÁNDEZ-GARCÍA, A. *et al.* Occurrence and risk assessment of pesticides and their transformation products related to olive groves in surface waters of the Guadalquivir river basin. **Chemosphere**, v. 357, p. 142075, 2024.

FISPQ, 2024d - Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico-Diazinona. Disponível em: <https://www.msd.com/docs/product/safety-data-sheets/ah-sds/Diazinon%20Formulation_AH_BR_PT.pdf>. Acesso em: 17 de agosto de 2024.

FORTUNATO, C.R.M. **Isolamento, caracterização, avaliação in silico de neolignanas de *Nectandra leucantha* (Lauraceae) e estudo in vitro de sua atividade antimelanoma**. 2021, pág. 94. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e Inovação em Saúde) - Universidade Anhanguera de São Paulo, 2021.

FRICKER, E.; FRICKER, C. Application of the polymerase chain reaction to the identification of *Escherichia coli* and coliforms in water, **Letters in Applied Microbiology**, Volume 19, Pages 44–46, 1994.

FUNASA. **Manual Prático de Análise de Água**. 4ª edição. Brasília. Fundação Nacional de Saúde, 2013.

GARBINATO, C. *et al.* Exposure to ractopamine hydrochloride induces changes in heart

rate and behavior in zebrafish embryos and larvae. **Environ Sci Pollut Res Int.**v. 27, n. 17, p. 21468–21475, 2020.

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

GOMEZ, E. *et al.* In vivo exposure of marine mussels to venlafaxine: bioconcentration and metabolization. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, Volume 28, pages 68862–68870, 2021.

GOVERNO DA PARAÍBA. **Projeto básico da cidade de João Pessoa**. Arco Projetos e Construções LTDA. Disponível em: <https://paraiba.pb.gov.br/diretas/secretaria-de-infraestrutura-e-dos-recursos-hidricos/arquivos/edital-do-pshpb/sdo-02-2022-projetos-basicos-emissarios.pdf>. Acesso em: 26 de janeiro de 2025.

GOVERNO DA PARAÍBA. **Relação de impacto ambiental da Ponte do Futuro**. Disponível em: <https://sudema.pb.gov.br/eia-rima/arquivos/ponte-cabedelo-lucena/rima-complexo-ponte-do-futuro.pdf>. Acesso em: 14 de dezembro de 2024.

GRABICOVA, K. *et al.* Tissue-specific bioconcentration of antidepressants in fish exposed to effluent from a municipal sewage treatment plant. **Sci. Total Environ**, v. 488–489, p. 46–50, 2014.

GUGLIELMONE, A.A. *et al.* Toxicity of cypermethrin and diazinon to *Haematobia irritans* (Diptera: Muscidae) in its American range. **Veterinary Parasitology**, Amsterdam, v.101, p.67-73, 2001.

GUILOSKI, I.C. *et al.* Paracetamol causes endocrine disruption and hepatotoxicity in male fish *Rhamdia quelen* after subchronic exposure. **Environ. Toxicol. Pharmacol**, v. 53, p. 111–120, 2017.

HAN, S. *et al.* Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. **Aquatic toxicology**, v. 98, n. 3, p. 256–264, 2010.

HASAN, H.A. *et al.* Gerenciando a Contaminação com Bisfenol A: Avanços nas Tecnologias de Remoção e Perspectivas Futuras. **Água**, v. 15, n. 20, p. 3573, 2023.

HASENBEIN, S. *et al.* Connon, Environmentally relevant concentrations of herbicides impact non-target species at multiple sublethal endpoints, **Sci. Total Environ**, Volumes 607–608 , Pages 733-743, 2017.

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

HERNÁNDEZ, F. *et al.* LC-QTOF MS screening of more than 1,000 licit and illicit drugs and their metabolites in wastewater and surface waters from the area of Bogotá, Colombia. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 407, 6405–6416, 2015.

HOMERO, V. ***E. coli* patogênica em rebanhos é risco mundial de saúde pública**. Disponível em: <https://siteantigo.faperj.br/?id=830.2.9>. Acesso em: 24 jul. 2024.

HONG, X. *et al.* Risks to aquatic environments posed by 14 pharmaceuticals as illustrated by their effects on zebrafish behaviour. **Sci. Total Environ**, v. 771, n. 145450, p. 145450, 2021.

HUANG, J. *et al.* Occurrence, removal, and risk assessment of emerging contaminants in aquatic products processing sewage treatment plants. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, 30:117772–117784, 2023.

IBGE 2022a- **Panorama**. Disponível em: <https://censo2022.ibge.gov.br/panorama/>. Acesso em: 14 de dezembro de 2024.

IBGE-Censo **Demográfico de 2022**. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/39237-censo-2022-rede-de-esgoto-alcanca-62-5-da-populacao-mas-desigualdades-regionais-e-por-cor-e-raca-persistem>. Acesso em: 14 dez. 2024.

IBRAHIM, Zuraki *et al.* Pharmacokinetic predictions and docking studies of substituted aryl amine-based triazolopyrimidine designed inhibitors of Plasmodium falciparum dihydroorotate dehydrogenase (PfDHODH). **FJPS**, 7, 133, 2021.

IGERE, B. E.; OKOH, A. I.; Nwodo, U.U. Wastewater treatment plants and release: The vase of Odin for emerging bacterial contaminants, resistance and determinant of environmental wellness. **Emerging Contaminants**, 6, 212-224, 2020.

IMPELLITTERI *et al.* The odd couple: Caffeine and microplastics. Morphological and physiological changes in Mytilus galloprovincialis. **Microscopy research and technique**, v. 87, n. 5, p. 1092–1110, 2024.

JONES, K. C. Persistent organic pollutants (POPs) and related chemicals in the global environment: Some personal reflections. **Environmental science & technology**, v. 55, n. 14, p. 9400–9412, 2021.

JÚNIOR. B.A. *et al.* Efeito do antigo Lixão do Roger, João Pessoa, Brasil, na qualidade da água subterrânea local. **Ambi&Água**, Taubaté, v. 4, n. 1, p. 142-155 2009. Disponível: <https://www.redalyc.org/pdf/928/92811713011.pdf>. Acesso em: 26 de janeiro de 2025.

KANAI, Y.; Katsuki, H.; Takasaki, M. Graded, irreversible changes in crayfish giant axon as manifestations of lidocaine neurotoxicity in vitro. **Anesthesia and analgesia**, 86 3, 569-73, 1998.

KERNS, E.H; DI, L. **Lipophilicity, Drug-like Properties: Concepts, Structure Design and Methods**. Chapter 5, Academic Press, Pages 43-47, ISBN 9780123695208, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-012369520-8.50006-1>. Acesso em: 28 jan, 2025.

KLIMOSZEK, D. *et al.* Study of the Lipophilicity and ADMET Parameters of New Anticancer Diquinotiazines with Pharmacophore Substituents. **Pharmaceuticals**, 17, 6, 725, 2024.

KOSTRUBIAK, M. *et al.* Water pollution and environmental concerns in anesthesiology. *Journal of medical systems*, v. 44, n. 9, p. 169, 2020.

MARTINEZ, C.R.M. **Isolamento, caracterização, avaliação in sílico de neolignanas de Nectandra leucantha (Lauraceae) e estudo in vitro de sua atividade antimelanoma.** Pag 94, 2021. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e Inovação em Saúde) - Universidade Anhanguera de São Paulo.

LAHENS, L. *et al.* Trace organic contaminants in lake waters: Occurrence and environmental risk assessment at the national scale in Canada. **Environmental Pollution**, 347, 123764, 2024.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE.** Campinas: Editora Átomo, 2009.

LI, S. *et al.* Occurrence of caffeine in the freshwater environment: Implications for ecopharmacovigilance. **Environmental Pollution**, v. 263, part B, p. 114371, 2020.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água.** 2. ed. Campinas: Editora Átomo, 2010.

LIWEI, S. *et al.* Early Life Exposure to Ractopamine Causes Endocrine-Disrupting Effects in Japanese Medaka (*Oryzias latipes*). **Bull Environ Contam Toxicol** 96, 150–155 ,2016.

MANI, M. *et al.* Environmental and Health Effects of Emerging Contaminants – A Critical Review. **Int. J. Adv. Sci. Eng.** Vol.10 No.2 3449-3470 ,2023.

MATEI, M. *et al.* Persistent Organic Pollutants (POPs): A Review Focused on Occurrence and Incidence in Animal Feed and Cow Milk. **Agriculture**, v. 13, p. 873, 2023.

MARSHALL, M. M.; METZNER, G. K.; MCCLUNEY, K. E. Caffeine and canopy cover interact to alter biofilm nutrient content, benthic invertebrates, and insect emergence. **River Research and Applications**, v. 38, n. 5, p. 863–872, 22, 2022.

MATHARAGE, Hashinika *et al.* Occurrence, persistence, and ecological risk of bisphenol A in surface water receiving raw leachate from a municipal solid waste open dump in Kerawalapitiya, Sri Lanka. **Environ Qual Manage**, 33(4):759–770, 2024.

MATHIEU-DENONCOURT, J. *et al.* Influence of lipophilicity on the toxicity of bisphenol A and phthalates to aquatic organisms. **Bull Environ Contam Toxicol**, v. 97, n. 1, p. 4–10, 2016.

MEDEIROS, A.M.A *et al.* Análise do chorume produzido por um lixão após encerramento das atividades. Estudo de caso: antigo Lixão do Roger .**Revista DAE** , v. 71, n 242 , p 06-16, 2023.

MELO, S. M.; BRITO, N. M. Analysis and occurrence of endocrine disruptors in Brazilian water by HPLC-fluorescence detection. **Water, air, and soil pollution**, v. 225, n. 1, 2014.

MHUKA, V.; DUBE, S.; NINDI, M. M. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in wastewater and receiving waters in South Africa using LC-OrbitrapTM MS. **Emerging contaminants**, v. 6, p. 250–258, 2020.

MISHRA, A.; GOEL, D.; SHANKAR, S. Bisphenol A contamination in aquatic environments: a review of sources, environmental concerns, and microbial remediation.

Environ Monit Assess, v. 195, n. 11, p. 1352, 2023.

MONTAGNER, C. C. *et al.* **O abastecimento de água em capitais da Região Nordeste.** In: CANELA, Maria Cristina; JARDIM, Wilson de Figueiredo (Org.). *Caféina no meio ambiente*. 1. ed. São Carlos/SP: Editora Cubo, 2014. p. 11-23.

MOREIRA, E. D. T. *et al.* A fast chromatographic method for determination of daidzein and genistein in spiked water river samples using multivariate curve resolution. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 26, No. 8, 1573-1582, 2015.

MUÑIZ-GONZÁLEZ, Ana-Belén. Ibuprofen as an emerging pollutant on non-target aquatic invertebrates: Effects on *Chironomus riparius*. **Environ. Toxicol. Pharmacol**, v. 81, n. 103537, p. 103537, 2021.

NOGUEIRA, H. C. **As primeiras décadas da eletricidade e do saneamento básico na capital paraibana, 1900-1940.** 2005. p118 . Dissertação (Mestrado em Urbanismo) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2005.

NAJIAH.M. *et al.* *Escherichia coli* pollution in coastal lagoon and dam reservoir: repercussions on public health and aquaculture. **Water Conservation & Management**, 7(1): 55-59, 2023.

OGUNWOLE, G. A. *et al.* Chronic levels of ibuprofen induces haematotoxic and histopathology damage in the gills, liver, and kidney of the African sharp-toothed catfish (*Clarias gariepinus*). **Environ Sci Pollut Res**, v. 28, n. 20, p. 25603–25613, 2021.

PAROLINI, M. Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review. **Sci. Total Environ**, v. 740, n. 140043, p. 140043, 2020.

PEREIRA, A. *et al.* Selected Pharmaceuticals in Different Aquatic Compartments: Part I-Source, Fate and Occurrence. **Molecules**, 25, 1026, 2020.

PEREIRA, F. J. **A Concepção e Eficiência do Sistema de Esgotamento Sanitário de João Pessoa – PB Com Ênfase na Estação de Tratamento do Baixo Paraíba.** Trabalho de conclusão de curso de Engenharia Ambiental, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, 2018.

PEREIRA, T. S. B. *et al.* Anti-androgenic activities of diuron and its metabolites in male Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Aquatic toxicology**, v. 164, p. 10–15, 2015.

PERKONS, I.; RUSKO, J.; ZACS, D.; BARTKEVICS, V. Rapid determination of pharmaceuticals in wastewater by direct infusion HRMS using target and suspect screening analysis. **Sci. Total Environ**, 755, 142688, 2021.

PERUSSOLO, M. C. *et al.* Integrated biomarker response index to assess toxic effects of environmentally relevant concentrations of paracetamol in a neotropical catfish (*Rhamdia quelen*). **Ecotoxicol. Environ. Saf**, v. 182, n. 109438, p. 109438, 2019.

PETEFFI, G.P. *et al.* Ecotoxicological risk assessment due to the presence of bisphenol A and caffeine in surface waters in the Sinos River Basin - Rio Grande do Sul - Brazil. **Braz. J. Biol**, 79, 4, 712, 2019.

PICOS-CORRALES, L.A; GÜNDOĞDU, S. Editorial: Pollution and environmental water quality of river and streams. **Frontiers in Water**, v. 6, p. 1441071, 2024.

PIVETTA, G.G.; GASTALDINI, M.C.C. Presence of emerging contaminants in urban water bodies in southern Brazil. **Journal of water and health**, 17, 2, 329-337, 2019.

PORTAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS (PNQA). Indicadores de qualidade - Índice de Qualidade das Águas (IQA). Disponível em: https://portalpnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx#_ftn1. Acesso em: 06 jul. 2024.

PORTAL DE TRATAMENTO DE ÁGUA. O que é um estudo de autodepuração. Disponível em: <https://tratamentodeagua.com.br/artigo/estudo-autodepuracao/>. Acesso em: 07 jul. 2024.

PROJETO DE SEGURANÇA HÍDRICA DO ESTADO DA PARAÍBA (PSH-PB), 2024. GOVERNO DA PARAÍBA. Disponível em: https://paraiba.pb.gov.br/diretas/secretaria-de-infraestrutura-e-dos-recursos-hidricos/programas/copy_of_PlanoReassentamentoInvoluntario_VersoPreliminar_Maro.20241.pdf. Acesso em: 28 de dezembro de 2024.

PREFEITURA MUNICIPAL DE JOÃO PESSOA. **Investigação de campo e Avaliação da atual situação do Lixão do Roger**. Disponível em: <https://jpsustentavel.joaopessoa.pb.gov.br/wp-content/uploads/2023/10/Produto-02-Investigacao-de-campo-e-avaliacao-da-atual-situacao-do-lixao-do-Roger.pdf>. Acesso em 23 de fevereiro de 2024.

Pubchem, 2024a: **Informações espectrais do bisfenol-A**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6623#section=Spectral-Information>. Acesso em: 14 de agosto de 2024.

Pubchem, 2024b: **Informações espectrais da lidocaína**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3676#section=Spectral-Information>. Acesso em: 14 de agosto de 2024.

Pubchem, 2024c: **Informações espectrais da cafeína**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2519#section=Spectral-Information>. Acesso em: 14 de agosto de 2024.

Pubchem, 2024d: **Informações espectrais da ractopamina**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/56052#section=Spectral-Information>. Acesso em: 14 de agosto de 2024.

Pubchem, 2024e: **Informações espectrais do tolueno**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1140#section=Spectral-Information>. Acesso em: 14 de agosto de 2024.

Pubchem, 2024f: **Informações espectrais do diazinona.** Disponível em:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3017#section=Spectral-Information>>.
Acesso em: 14 de agosto de 2024.

Cartões Internacionais de Segurança Química (ICSCs) OIT-OMS- **Diazinona.** Disponível em:
<https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0137>. Acesso em: 17 de agosto de 2024.

Pubchem, 2024g: **Informações espectrais da piocianina.** Disponível em:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6817#section=Spectral-Information>>.
Acesso em: 14 de agosto de 2024.

Pubchem, 2024h: **Informações espectrais da venlafaxina.** Disponível em:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5656#section=Spectral-Information>>.
Acesso em: 14 de agosto de 2024.

Pubchem, 2024i: **Informações espectrais da histamina.** Disponível em:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/774#section=Spectral-Information>>.
Acesso em: 14 de agosto de 2024.

Pubchem, 2024j: **Informações espectrais do ibuprofeno.** Disponível em:
em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3672#section=Spectral-Information>. Acesso em: 14 de agosto de 2024.

Pubchem, 2024l: **Informações espectrais do paracetamol.** Disponível em:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1983#section=Spectral-Information>>.
Acesso em: 14 de agosto de 2024.

Pubchem (Cafeína): **Propriedades Químicas e Físicas da Cafeína.** Disponível em: <
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2519#section=Computed-Properties>>.
Acesso em: 19 de agosto de 2024.

Pubchem (Bisfenol-A): **Propriedades Químicas e Físicas do Bisfenol-A.** Disponível em:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6623#section=Computed-Properties>. Acesso em: 19 de agosto de 2024.

Pubchem (Lidocaína): **Propriedades Químicas e Físicas da Lidocaína.** Disponível em: <
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3676#section=Computed-Properties>>.
Acesso em: 19 de agosto de 2024.

Pubchem (Tolueno): **Propriedades Químicas e Físicas do Tolueno.** Disponível em:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1140#section=Chemical-and-Physical-Properties>. Acesso em: 19 de agosto de 2024.

Pubchem (Diazinona): **Propriedades Químicas e Físicas da Diazinona.** Disponível em:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3017#section=Computed-Properties>. Acesso em: 19 de agosto de 2024.

Pubchem (Ibuprofeno): **Propriedade Químicas e Físicas do Ibuprofeno**. Disponível em: < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3672#section=Computed-Properties>>. Acesso em: 19 de agosto de 2024.

Pubchem (Venlafaxina): **Propriedade Química e Físicas da Venlafaxina**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5656#section=Computed-Properties> . Acesso em: 19 agos. 2024.

Pubchem (Histamina): **Propriedade Química e Físicas da Histamina**. Disponível em: < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/774#section=Computed-Properties>>. Acesso em: 19 agos. 2024.

Pubchem (Piocianina): **Propriedade Química e Físicas da Piocianina**. Disponível em: < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6817#section=Computed-Properties>>. Acesso em: 19 agos. 2024.

Pubchem (Paracetamol): **Propriedade Química e Físicas do Paracetamol**. Disponível em: < [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1983#section=Computed- Properties](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1983#section=Computed-Properties)> . Acesso em: 19 agos. 2024.

RAITHEL, M. *et al.* Excretion of urinary histamine and N-tele methylhistamine in patients with gastrointestinal food allergy compared to non-allergic controls during an unrestricted diet and a hypoallergenic diet. **BMC gastroenterology**, v. 15, n. 1, p. 41, 2015.

RAJ, R. *et al.* Removal of caffeine from wastewater using electrochemical advanced oxidation process: A mini review. **CSCEE**, 4,100129 2021.

RAMOS, R. O. *et al.* Pathways, by-products, reaction intermediates, and kinetics study of degradation of profenofos via photo-assisted peroxidation. **DESALIN WATER TREAT**, v. 276, p. 237–249, 2022.

RASCHITOR, A. *et al.* Degradation of neonicotinoids and caffeine from surface water by photolysis. **Molecules**, v. 26, n. 23, p. 7277, 2021.

RASHEED, T. *et al.* Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment international**, v. 122, p. 52–66, 2019.

RODRIGUES, R.M.M. *et al.* O potencial tóxico do lixiviado de aterro sanitário. **Contribuciones a Las Ciencias Sociales**, 16,12, 33493–33507, 2023.

ROVERI, V. *et al.* A presença de cafeína em águas superficiais brasileiras representa um risco ecológico? **VIII -Encontro Nacional de Pós-Graduação**, v. 3 n. 1 ,2019.

SACHETT, A. *et al.* Ractopamine hydrochloride induces behavioral alterations and oxidative status imbalance in zebrafish. **J. Toxicol. Environ. Health Sci. Part A**, v. 81, n. 7, p. 194–201, 2018.

SAHA, S. *et al.* Chronic effects of diazinon® exposures using integrated biomarker responses in freshwater walking catfish, *Clarias batrachus*. **Applied sciences** , v. 11, n. 22, p. 10902, 2021.

SAKAMOTO, M. K. *et al.* Developmental toxicity of caffeine in the larvae of *Xenopus laevis*. **Teratology**, v. 47, n. 3, p. 189–201, 1993.

SANCHES, A.L. M. **Avaliação dos efeitos deletérios do diuron e de seus metabólitos em lambaris (*Astyanax sp.*): testes de toxicidade, marcadores de estresse oxidativo, marcadores genotóxicos e enzimas de biotransformação.** 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SANTOS, A.D.O. *et al.* Presence and quantification of the microplastics and bisphenol-A in sediments along the Guanabara Bay, Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, 37:e-23001, 2023.

SANTOS, R.M.S. *et al.* Anti-inflammatory drugs analysis in a wastewater sewage treatment plant and surface water in semiarid climate. **RBCIAMB**, v.58, n.2, p. 261-272 ,2023.

SARMENTO.R.R. *et al.* **Parasitologia e Saúde Pública: Uma Análise Parasitológica da Água Potável E de Rios no Município de Cabedelo - PB.** In: Anais do Congresso de Biomedicina da Região Nordeste - Quarta Edição. Anais. Fortaleza (CE) Fábrica de Negócios, 2023. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/iv-congresso-de-biomedicina-da-regiao-nordeste-i-jornada-de-hematologia-e-hemoterapia-do-nordeste>. Acesso em: 19 de dezembro de 2024

SASSI, R.; WATANABE, T. **Estudos ecológicos básicos no estuário do Rio Paraíba do Norte, Paraíba, Brasil: Fitoplâncton e fatores hidrológicos.** In: SIMPÓSIO NACIONAL DE ECOLOGIA, 2., 1980, Belém. Anais.: v. 3, p. 305-313, 1980.

SILVA, A.B.C. *et al.* Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 6, n. 8, p. 61814-61827, 2020.

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.

SILVA, E. L. M. *et al.* Why are infectious and parasitic diseases among the leading causes of death in Brazil? **Research, Society and Development**, v. 11, n. 15, p. e453111537370, 2022.

SILVA, M. *et al.* Comfortably numb: Ecotoxicity of the non-steroidal anti- inflammatory drug ibuprofen on *Phaeodactylum tricornutum*. **Mar. Environ. Res**, 161, 105109 ,2020.

SIMARRO-GIMENO, C. *et al.* Evaluation of direct sample injection as a fast, no- sample handling, approach for the LC-MS/MS monitoring of pharmaceuticals in different water matrices. **Microchemical Journal**, 193,108985, 2023.

SIMS, J. G.; STEEVENS, J. A. The role of metabolism in the toxicity of 2,4,6-trinitrotoluene and its degradation products to the aquatic amphipod *Hyalella azteca*. **Ecotoxicol. environ. saf**, v. 70, n. 1, p. 38–46, 2008.

SOARES, F. S. *et al.* A voltammetric method for diuron determination in river water. **Electroanalysis**, v. 35, n. 7, 2023.

SODRÉ, F. F. Interferentes endócrinos como contaminantes emergentes: uma questão de saúde pública. **Artigos Temáticos do AQQUA**, Brasília, p. 1-8, 2012.

SUENDERHAUF, C.; HAMMANN, F.; HUWYLER, J. Computational prediction of blood-brain barrier permeability using decision tree induction. **Molecules**, v. 17, n. 9, p. 10429–10445, 2012.

SUN, L. *et al.* Early life exposure to ractopamine causes endocrine-disrupting effects in Japanese medaka (*Oryzias latipes*). **Bull. environ. contam. toxicol**, v. 96, n. 2, p. 150–155, 2016.

TANG, J. *et al.* Diazinon exposure produces histological damage, oxidative stress, immune disorders and gut microbiota dysbiosis in crucian carp (*Carassius auratus gibelio*). **Environmental pollution**, v. 269, n. 116129, p. 116129, 2021.

TAVARES, C.; SAKATA, R. K. Cafeína para o tratamento de dor. **Revista Brasileira de Anestesiologia**, v. 62, n. 3, p. 394-401, 2012.

TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y.H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions- a review. **Water research**, v. 133, p. 182–207, 2018.

UNESCO. **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2021**. Biblioteca Digital UNESDOC. Disponível em: https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375751_por . Acesso em: 14 de dezembro de 2024.

VIEIRA, L. R.; SOARES, A. M. V. M.; FREITAS, R. Caffeine as a contaminant of concern: A review on concentrations and impacts in marine coastal systems. **Chemosphere**, v. 286, n. 2, p. 131675, 2022.

VISCIANO, P.; SCHIRONE, M.; PAPARELLA, A. An overview of histamine and other biogenic amines in fish and fish products. **Foods**, v. 9, n. 12, p. 1795, 2020.

WALRAVEN, N.; LAANE, R. W. P. M. Assessing the discharge of pharmaceuticals along the Dutch coast of the North Sea. **AECT**, v. 199, p. 1–18, 2009.

WANG, J.; GARDINALI, P. R. Uptake and depuration of pharmaceuticals in reclaimed water by mosquito fish (*Gambusia holbrooki*): a worst-case, multiple-exposure scenario: Uptake and depuration of pharmaceuticals by mosquito fish. **ET&C**, v. 32, n. 8, p. 1752–1758, 2013.

WANG, Q. *et al.* Simultaneous determination of seven bisphenol analogues in surface water by solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 175, p. 107098, 2022.

WEIGEL, S. *et al.* Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. **Chemosphere**, v. 56, n. 6, p. 583–592, 2004.

WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. 4th ed. Geneva: World Health Organization, 2017.

VON SPERLING, M. Biological wastewater treatment series. Published by IWA Publishing, Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H 0QS, UK. 306p, 2007.

XU, J. *et al.* Effective extrapolation models for ecotoxicity of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX). **Chemosphere**, v. 240, n. 124906, p. 124906, 2020.

YAN, S.; ZHOU, Q. Toxic effects of *Hydrilla verticillata* exposed to toluene, ethylbenzene and xylene and safety assessment for protecting aquatic macrophytes. **Chemosphere**, v. 85, n. 6, p. 1088–1094, 2011.

ZARIĆ, G. *et al.* Escherichia coli as Microbiological Quality Water Indicator: A High Importance for Human and Animal Health: Microbiological water quality. **J Hellenic Vet Med Soc**, v. 74, n. 3, p. 6117–6124, 2023.

ZHANG, H. *et al.* Source, transport, and toxicity of emerging contaminants in aquatic environments: A review on recent studies. **Environ Sci Pollut Res Int**, v. 30, n. 58, p. 121420–121437, 2023.

ZHAO, M.A. *et al.* Metabolism of insecticide diazinon by *Cunninghamella elegans* ATCC36112. **RSC advances**, v. 10, n. 33, p. 19659–19668, 2020.

ZUO, S. *et al.* Residues of cardiovascular and lipid-lowering drugs pose a risk to the aquatic ecosystem despite a high wastewater treatment ratio in the megacity Shanghai, China. **Environmental science & technology**, v. 56, n. 4, p. 2312–2322, 2022.

7TH GEAR. **Marés perto de mim**: previsão de marés. Versão 2.44. Disponível em: <<https://play.google.com/store/apps/details?id=com.SeventhGear.tides>>. Acesso em: 19 de fevereiro de 2023.