

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANDRÉ RICARDO ARAÚJO PONTES

**INVESTIGAÇÃO DE COCAÍNA E BENZOILECGONINA EM
ÁGUAS RESIDUAIS DE MANAUS-AM**

MANAUS

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MÉTODOS ANALÍTICOS E ESTUDOS
AMBIENTAIS

ANDRÉ RICARDO ARAÚJO PONTES

**INVESTIGAÇÃO DE COCAÍNA E BENZOILECGONINA EM
ÁGUAS RESIDUAIS DE MANAUS-AM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, com área de concentração: Métodos Analíticos e Estudo Ambientais.

Orientadora: Prof^a Dr^a Tereza Cristina Souza de Oliveira

MANAUS

2018

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Pontes, André Ricardo Araújo

P814i Investigação de cocaína e benzoilecgonina em águas residuais de
Manaus-AM / André Ricardo Araújo Pontes. 2018

125 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Tereza Cristina Souza de Oliveira

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. cocaína. 2. água. 3. residuais. 4. metabolito. 5. consumo. I.
Oliveira, Tereza Cristina Souza de II. Universidade Federal do
Amazonas III. Título

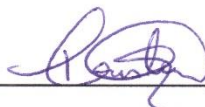
“INVESTIGAÇÃO DE COCAÍNA E BENZOILECGONINA EM ÁGUAS RESIDUAIS DE MANAUS-AM”.

André Ricardo Araújo Pontes

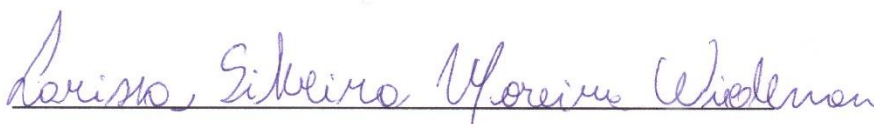
Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado, em 05 de dezembro de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Tereza Cristina Souza de Oliveira
Universidade Federal do Amazonas
Orientador



Prof.^a Dr.^a Larissa Silveira Moreira Wiedmann
Membro UFAM



Prof.^a Dr.^a Karime Rita de Souza Bentes
Membro UFAM/Externo

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 05 de dezembro de 2018.

“Nossa ciência não é uma ilusão. Ilusão seria imaginar que aquilo que a ciência não nos pode dar, podemos conseguir em outro lugar.”

Sigmund Freud

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela sua imensa misericórdia e pela grande oportunidade que me foi dada e dizer que sem Ele nada seria possível.

À Nossa Senhora do Perpetuo Socorro, por ser a minha base espiritual, pelas intercessões junto a Deus, e ser meu modelo de devoção e força, principalmente nas horas mais difíceis.

À Dona Neuza Porfirio de Souza (*in memoriam*), minha vó e mãe, pela confiança, ensinamentos morais, apoio e todo o gigantesco amor que recebi por você em toda a minha vida.

À minha querida mãe Melinda Araújo, por todos os conselhos, companheirismo e dedicação. Agradeço pela dádiva da vida e não existe prova de amor maior, pelo cuidado, carinho e por acreditar tanto em mim, nos diversos momentos que eu fraquejei, és a minha inspiração sempre.

Ao meu pai Francisco Pontes, meu exemplo de vida, agradeço pelos diversos conselhos, por sonhar muitas vezes junto comigo e por ser meu porto seguro sempre. Sou eternamente grato por todos os ensinamentos e apoio, sem você pai, nada seria possível.

À Professora Dr^a Tereza Cristina minha eterna gratidão, por acreditar sempre no meu potencial, sonharmos juntos com esse projeto, e em meio a tantas dificuldades ser sempre a minha esperança. Agradeço por ter me acolhido, sou grato por tudo que fez por mim, desde a época da graduação até o final desse mestrado, principalmente por todos os ensinamentos. Tenho muito orgulho de fazer parte do seu grupo de pesquisa, pela sua orientação, por diversas vezes ser minha segunda família, e com certeza você sempre será a nossa Mãe.

Ao grande amigo Leonard Souza, desde o início dessa jornada na Química, na época da graduação você foi o melhor amigo que alguém poderia ter, foi as minhas gargalhadas mais sinceras, o ombro onde por tantas vezes pude chorar, a pessoa que permaneceu ao meu lado do início ao fim, dando apoio, me incentivando a buscar cada vez mais o conhecimento, me

aconselhando e me tornando uma pessoa cada vez melhor. Sonhávamos em ser químicos e conseguimos, e mais uma vez sonhamos em nos tornar mestres em química e mais uma vez, com você ao lado nós conseguimos. Tenho muito orgulho de você, agradeço por todos os momentos, bons e ruins que passamos até chegar aqui. Enfim, Mestres!

Ao João Junio Mesquita minha eterna gratidão, desde o início, mesmo antes da seleção desse mestrado, já me dizia que isso era possível, mesmo eu duvidando por tantas vezes. Me incentivava sempre e acreditou tanto em mim, que fez questão de financiar a inscrição, sem esse gesto nada disso seria possível, você foi essencial. Agradeço por todo apoio e companheirismo.

Ao Venicius Vieira, quando conheci você estava no meio dessa jornada, sou grato por abraçar junto comigo esse sonho, pelas palavras de incentivo, pela capacidade de ouvir as minhas lamurias, pela calma que me passava nos momentos de desespero. Agradeço pelo apoio em diversas partes desse projeto, principalmente na parte final, quando me faltava força, era você quem me segurava e por muitas vezes me levantava. Sou grato por todo o carinho, companheirismo e principalmente pela paciência. Tenho muito orgulho de você, como profissional e principalmente como pessoa. Quero que saiba que pode sempre contar comigo, estarei aqui do lado segurando a sua mão sempre que precisar, mesmo quando tudo parecer perdido, ou você acreditar que você não é forte suficiente, eu lembrarei você o quanto forte e importante você é. Sem você nada disso seria possível.

Aos meus familiares, principalmente Byanca Nascimento, Camila Savino, Daniel Savino, Lucélia Corado, Lílian Nascimento, Luciana Nascimento e Pedro Pereira todos meus primos queridos, por tantos momentos bons, pelos incentivos e acreditarem sempre em meus projetos e sonhos. Agradecimento especial a Rosália Araújo, por ceder o espaço em sua casa, que transformamos em um pequeno laboratório para tratamento de amostras, minha gratidão. E um

agradecimento mais que especial a Juliana Nascimento, minha prima querida que participou ativamente das coletas de amostras, aventurando-se junto comigo para tornar esse projeto realidade, sem você nada disso seria possível.

Ao Wagner Moreira, agradeço por toda a dedicação, pela disponibilidade em ajudar, tanto nos trabalhos de campo, como no tratamento dos dados, sou eternamente grato por seu apoio e companheirismo, especialmente por me acompanhar do início ao fim desse sonho, esse projeto também é fruto do seu esforço.

À Heloisa Mendes, agradeço por todo o companheirismo em todo esse tempo como colegas do grupo de pesquisa, pela sua disposição em ajudar, por se arriscar junto comigo para tornar esse projeto viável, e por tornar os dias mais sombrios muito mais leves. Esse projeto também é fruto do seu esforço.

Aos colegas Bruno, Karen, Lívia, Luana, Milton e tantos outros da Universidade Federal do Amazonas, que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho, minha eterna gratidão.

À Polícia Militar do Amazonas, principalmente aos Policiais da 8ª e 21ª CICON pela cordialidade a receber nossa solicitação e pelo apoio recebido, principalmente durante os períodos da noite e madrugada, resguardando sempre nossa integridade física e moral, contribuindo de forma significativa para o avanço da ciência.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo auxílio da bolsa de estudo, que sem dúvida nenhuma foi essencial, me proporcionando a possibilidade da execução desse projeto da melhor forma possível, com bastante dedicação a parte teórica e prática desse estudo.

Ao Centro de Apoio Multidisciplinar – Central Analítica, por toda a estrutura de laboratórios de análise, equipamentos e fomentos que tornaram esse projeto viável. Em especial a Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por financiar e manter a Central Analítica.

Ao Laboratório de Análises de Água e Qualidade Ambiental – LAQUA, por toda a estrutura cedida, em especial pelos equipamentos disponíveis para as coletas de campo, abertura e tratamento de amostras, e de pessoal.

Ao Laboratório de Métodos Espectroscópicos – LAMESP, por todo o espaço disponível, disponibilidade com equipamentos, matérias e reagentes. Agradecimento especial a Professora Dr^a Cristine Machado responsável pelo laboratório.

Ao Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas – LABCEM, pela disponibilidade para uso de reagentes e dos equipamentos de Cromatografia Líquida e Espectrometria de Massas. Em especial ao Professor Dr^o Afonso Duarte, por ter se disponibilizado para compra dos padrões analíticos essenciais para este trabalho, e ao Dr^o Felipe Moura, pela dedicação no aperfeiçoamento do método analítico e otimização do projeto, meus sinceros agradecimentos.

Ao Núcleo de Estudos Forenses da Amazônia – NEFA, em especial a Professora Dra. Karime Bentes e sua equipe, por disponibilizar seu acervo de padrões analíticos para desenvolvimento deste projeto, deixo minha sincera gratidão.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ, em especial a: Professora Dr^a Cristine Machado, Professor Dr^o Genilson Santana, Professora Dr^a Giovanna Anceski, Professor Dr^o Kelson Mota, Professora Dr^a Larissa Wiedemann, Professor Dr^o Marcos Machado, Professor Dr^o Paulo Couceiro e Professor Dr^o Sergio Nunomura, por todos os ensinamentos que contribuíram para a minha formação profissional, deixo meu agradecimento.

À Universidade Federal do Amazonas, por longos anos sonhei em fazer parte de seu corpo acadêmico, com muito esforço eu consegui, não somente a graduação, mas chegar a pós-graduação em nível de mestrado. Tenho muito orgulho de fazer parte da sua história, de todos os ensinamentos e toda a sua estrutura, és uma grande universidade, a primeira do país. Foi a minha segunda casa e contribuiu muito para minha formação desenvolvimento profissional.

E por fim, este é o resultado de todo um esforço coletivo, agradeço muito por tudo e a todos. Ninguém faz nada sozinho, e nessa vida, eu não sou nada, mas com todos vocês sou tudo! A todos que contribuíram, meu eterno agradecimento.

LISTA DE ABREVIACÕES

Área de Proteção Ambiental – APA
Benzoilecgonina – BE
Cocaína – COC
Cromatografia Líquida – CL
Cromatografia Líquida acoplada ao Espectrômetro de Massas – CL-EM
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE
Ionização por Electrospray – ESI (do Inglês Electrospray Ionization)
Espectrômetro de Massas – EM
Estação de Tratamento de Água – ETA
Estação de Tratamento de Águas Residuais – ETAR
Estação de Tratamento de Esgoto – ETE
Extração em fase sólida – SPE (do Inglês Solid Phase Extraction)
Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE
Limite de Detecção – LD
Limite de Quantificação – LQ
Material de Referência – MR
Ministério do Meio Ambiente – MMA
Monitoramento de reação múltipla – MRM
Parte por Bilhão – PPB
Parte por Milhão – PPM
Polímeros com impressão molecular – MIP (do inglês Molecularly Imprinted Polymers)
Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA
Tempo de voo – TOF (do inglês Time of flight)
Triplo quadrupolo – QqQ

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Síntese dos metabolitos a partir da Cocaína	30
Figura 2 - Zonas de Manaus - fonte: adaptado g1.globo.com	38
Figura 3 - Nascente do Igarapé do Franco - Aspecto Visual.....	40
Figura 4 - Ponto de coleta IF1 - fonte: Google Mapas	40
Figura 5 - Ponto de coleta IF1 - Aspecto Visual	41
Figura 6 - Ponto de coleta IF2 - fonte: Google Mapas	41
Figura 7 - Ponto de coleta IF2 - Aspecto Visual	42
Figura 8 - Mapa de distribuição dos pontos de coleta	43
Figura 9 - Tubulações de escoamento próximo ao IF1	44
Figura 10 - Mata ciliar no Igarapé do Franco	45
Figura 11 - Aspecto do Igarapé do Franco após receber efluente da ETA.....	46
Figura 12 - Encontro do Igarapé do Franco com o Mindú	46
Figura 13 - Lixo acumulado no ponto IF2.....	47
Figura 14 - Ponto de coleta IAC - APA UFAM.....	48
Figura 15 - Frasco âmbar de armazenagem e transporte de 1L.....	49
Figura 16 - Esquema de amostragem IF1	50
Figura 17 - Esquema de amostragem IF2.....	50
Figura 18 - Equipamentos utilizados em trabalho de campo	51
Figura 19 - Sistema de filtração e Sistema SPE	52
Figura 20 - Cromatograma e espectro de massas sem tratamento.....	54
Figura 21 - Equipamento CLAE e TSQ Quantum Acess.....	55
Figura 22 - Espectro MRM para COC (TR - 5.56 min)	56
Figura 23 - Espectro MRM para BE (TR - 6.18 min)	56
Figura 24 - Espectro MRM para BE-D3 (TR - 5.36 min)	56
Figura 25 - Médias de variação da temperatura IF1	64
Figura 26 - Médias de variação da temperatura IF2.....	65
Figura 27 - Médias gerais das medidas de pH do IF1	67
Figura 28 - Médias gerais das medidas de pH do IF2	67
Figura 29 - Média geral da CE - IF1	69
Figura 30 - Média geral da CE - IF2	70
Figura 31 - Recuperação de cada ponto amostral.....	71
Figura 32 - Concentrações de COC no ponto IF1 nos turnos da tarde (TD), noite (NT), madrugada (MD) e manhã (MN), durante as três coletas realizadas em 2018.....	73
Figura 33 - Concentrações de COC no ponto IF2 nos turnos da tarde (TD), noite (NT), madrugada (MD) e manhã (MN), durante as três coletas realizadas em 2018.....	74
Figura 34 - Concentrações de BE no ponto IF1 nos turnos da tarde (TD), noite (NT), madrugada (MD) e manhã (MN), durante as três coletas realizadas em 2018.....	77
Figura 35 - Concentrações de BE no ponto IF2 nos turnos da tarde (TD), noite (NT), madrugada (MD) e manhã (MN), durante as três coletas realizadas em 2018.....	78
Figura 36 - Concentrações de BE e COC no ponto IF1 nos turnos da tarde (TD), noite (NT), madrugada (MD) e manhã (MN), durante as três coletas realizadas em 2018.....	80
Figura 37 - Concentrações de BE e COC no ponto IF2 nos turnos da tarde (TD), noite (NT), madrugada (MD) e manhã (MN), durante as três coletas realizadas em 2018.....	81

Figura 38 - Quantidade consumida de COC por habitante/dia em mg.....	83
Figura 39 - Dados de análise teste Wilcoxon para COC	85
Figura 40 - Distribuição de diferenças IF1 e IF2 para COC	85
Figura 42 - Dados de análise teste Wilcoxon para BE	86
Figura 41 - Distribuição de diferenças IF1 e IF2 para BE	86
Figura 43 - Dados de análise teste Wilcoxon pareado para COC e BE.....	87
Figura 44 - Distribuição de diferenças para COC e BE	87
Figura 45 - Correlações entre COC e BE	88
Figura 46 - Diferença de medianas COC.....	90
Figura 47 - Boxplot por período IF1 e IF2 para COC	90
Figura 48 - Diferença de medianas COC.....	91
Figura 49 - Diferença de medianas BE.....	92
Figura 50 - Boxplot por período IF1 e IF2 para BE	93
Figura 51 - Diferença de medianas BE.....	93
Figura 52 - Teste T pareado para pH.....	94
Figura 53 - Teste T pareado para CE.....	95
Figura 54 - Teste T pareado para Temperatura	96
Figura 55 - Temperatura IF1	116
Figura 56 - Temperatura IF2	116
Figura 57 - Condutividade elétrica IF1	117
Figura 58 - Condutividade elétrica IF2	117
Figura 59 - pH IF1	118
Figura 60 - pH IF2	118
Figura 61 - Curva analítica COC.....	121
Figura 62 - Curva analítica BE.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coordenadas dos pontos.....	43
Tabela 2 - Distribuição de horário de coleta.....	49
Tabela 3 - Sigla das amostras geradas	51
Tabela 4 - Condições de análise de MS em modo ESI.....	55
Tabela 5 - Estatística descritiva para os pontos IF1 e IF2	84
Tabela 6 - Estatística descritiva para COC e BE	87
Tabela 7 - Estatística descritiva ponto IF1 e IF2 para COC	89
Tabela 8 - Estatística descritiva ponto IF1 e IF2 para BE	92
Tabela 9 - Estatística descritiva ponto IF1 e IF2 para pH	94
Tabela 10 - Estatística descritiva ponto IF1 e IF2 para CE	95
Tabela 11 - Estatística descritiva ponto IF1 e IF2 para temperatura	95
Tabela 12 - Interpretação teste de correlação Spearman	96
Tabela 13 - Teste de correlação Spearman	97
Tabela 14 - Dados físico-químicos	111
Tabela 15 - Dados da curva analítica COC e BE	119
Tabela 16 - Dados de quantificação COC e BE	122
Tabela 17 - Dados da recuperação.....	125

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Cálculo de Recuperação	57
Equação 2 - Cálculo de Estimativa de Consumo.....	58

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Águas Residuais Urbanas	24
2.2 Tratamento de Água e Esgoto	25
2.3 Drogas Ilícitas	26
2.4 Contaminantes Emergentes no Ambiente	28
2.5 Cocaína e Benzoilecgonina	29
2.6 Estimativa de Uso de Drogas	31
2.7 Riscos Ambientais	32
2.8 Métodos Cromatograficos em Análises Ambientais	34
3. OBJETIVOS	37
3.1 Objetivo Geral	37
3.2 Objetivos Específicos	37
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	38
4.1 Área de Estudo	38
4.2 Aspecto Visual dos Pontos	44
4.3 Amostragem	48
4.4 Parâmetros Físico-Químicos	51
4.5 Extração e Preparo de Amostras	52
4.6 Quantificação	53
4.7 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE	53
4.8 Espectrômetro de Massas – EM	54
4.9 Recuperação da Metodologia	57
4.10 Cálculo de Estimativa de Consumo de Cocaína	57
4.11 Análises estatísticas	58
4.11.1 Testes de Normalidade	58
4.11.2 Comparação entre dois grupos	59
4.11.3 Comparação entre mais de dois grupos	60
4.11.4 Teste de comparação múltiplas	60
4.11.5 Teste de correlação	60
5. RESULTADO E DISCUSSÃO	62
5.1 Dados Físico-químicos	62
5.1.1 Temperatura	63

5.1.2	Potencial de Hidrogeniônico (pH).....	66
5.1.3	Condutividade Elétrica (CE)	68
5.2	Recuperação da Metodologia.....	70
5.3	Cocaína e Benzoilecgonina	71
5.3.1	Cocaína	72
5.3.2	Benzoilecgonina	76
5.3.3	Relação entre Cocaína e Benzoilecgonina.....	79
5.4	Estimativa de Consumo de Cocaína.....	82
5.5	Análise Estatística	84
5.5.1	Análise por ponto (IF1 e IF2) - Shapiro-Wilk.....	84
5.5.2	Wilcoxon pareado (IF1 e IF2 - COC).....	85
5.5.3	Wilcoxon pareado (IF1 e IF2 - BE).....	86
5.5.4	Wilcoxon pareado (COC e BE).....	87
5.5.5	Análise por período - COC.....	89
5.5.6	Análise por período - BE	91
5.5.7	Análise por ponto (IF1 e IF2) físico-químicos	94
5.5.8	Teste de Correlações – Spearman.....	96
6.	CONCLUSÃO	98
7.	CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO	101
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
	APÊNDICE A – DADOS FÍSICO-QUÍMICOS	111
	APÊNDICE B – GRÁFICOS DADOS FÍSICO-QUÍMICOS	116
	APÊNDICE C – DADOS DAS CURVAS ANALÍTICAS.....	119
	APÊNDICE D – CURVAS ANALÍTICAS.....	121
	APÊNDICE E – DADOS DA QUANTIFICAÇÃO COC E BE	122
	APÊNDICE F – DADOS DE RECUPERAÇÃO	125

RESUMO

As drogas ilícitas e seus metabolitos têm recebido bastante atenção da comunidade científica, classificados como contaminantes emergentes, esses compostos vêm sendo encontrados nas grandes cidades em águas residuais, estações de tratamento de água e esgoto. Em muitos casos são resistentes aos processos convencionais de tratamento, considerados persistentes nas águas naturais e de consumo, e a exposição a longo prazo desses contaminantes em níveis de traço, possuem efeitos ainda desconhecidos. Desta forma, o presente estudo tem como objetivo investigar a presença e o comportamento da cocaína e seu metabolito benzoilecgonina, nas águas do igarapé do Franco, da bacia hidrográfica do São Raimundo, na cidade de Manaus-AM, no período de 24h divididos em turnos, e amostragens de 2 em 2h, com registros de dados físico-químicos do igarapé. A identificação e quantificação de cocaína e seu principal metabolito benzoilecgonina, nas águas do igarapé do Franco foi realizada através da utilização de métodos de preparo e concentração de amostras de águas, por extração de fase sólida, aliados a técnicas analíticas de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas. Foram obtidos níveis de cocaína e benzoilecgonina de 35,41 ng L⁻¹ a 20667,73 ng L⁻¹, e 15,73 ng L⁻¹ a 6566,37 ng L⁻¹ respectivamente. A estimativa do consumo variou entre 0,0005 mg hab⁻¹ dia⁻¹ a 1,084 mg hab⁻¹ dia⁻¹, valores mais altos das substâncias ilícitas foram encontrados principalmente no turno da manhã, provavelmente pelo consumo na noite anterior. Este estudo serve de alerta e traz um perfil sobre o consumo de cocaína na cidade de Manaus, e pretende chamar a atenção das instituições reguladoras, pois não existe níveis definidos para estes compostos como parâmetros de qualidade da água no Brasil.

Palavras chave: *cocaína; águas residuais; metabolito; consumo.*

ABSTRACT

Illicit drugs and metabolites have received a lot of attention from scientific community, classified as emerging contaminants, these compounds have been found in big cities wastewaters, water treatment station and sewer and in many cases they are resistant to conventional treatment processes, they are considered persistent in natural and consumption water and the contaminants, and to be exposed to these contaminants, in levels of trace, in a long period have gotten unknown effects. Thus, the aim of this study paper is to investigate the presence and behavior of cocaine and its benzoylecgonine metabolite, in Franco's stream waters, of São Raimundo's hydrographic basin, in Manaus city, Amazonas, in a period of 24 hours divided by shifts, and samples in each 2 hours, with a register of chemical-physical data of the stream. The identification and quantification of cocaine and its main metabolite benzoylecgonine in the waters of the Franco's stream was accomplished through the using of methods of preparation and concentration of water samples, by solid phase extraction, associated to analytical techniques of liquid chromatography coupled to the mass spectrometry. It was obtained levels of cocaine and benzoylecgonine from 35,41 ng L⁻¹ to 20667,73 ng L⁻¹ and from 15,73 ng L⁻¹ to 6566,37 ng L⁻¹ respectively. The consumption estimative ranged among 0,0005 mg hab⁻¹ day¹ to 1,084 mg hab⁻¹ day⁻¹, higher values especially in morning shift, probably due to consumption the previous night. This study paper is an alert and bring a profile about the cocaine consumption in Manaus city, and it intend to bring attention of regulator institutions, because there are not defined levels to these compounds as quality parameters of water in brazil.

Keywords: *cocaine; residual waters; metabolite; consumption.*

1. INTRODUÇÃO

Diversas substâncias orgânicas naturais e sintéticas são encontradas em corpos hídricos das grandes cidades, detectadas em esgoto doméstico, águas superficiais e de subsolo. Se destacam: os fármacos, antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, meios de contraste de raios-X, anti-inflamatórios, produtos de higiene e mais recente as drogas ilícitas e seus metabólitos. Esses compostos têm recebido atenção da comunidade científica e instituições regulatórias, devido aos riscos potenciais à saúde humana e ao meio ambiente (BILA, 2003; FEITOSA, 2013; CAMPESTRINI, 2016).

A preocupação é devida as características dos fármacos, que possuem em geral estruturas complexas. Quando consumido, é absorvido pelo corpo humano exercendo as funções indicadas, e em seguida, são excretadas na urina e fezes, com frações inalteradas do composto inicial, além de compostos precursores como metabólitos e subprodutos em geral quimicamente ativos. Estas substâncias alcançam a rede de águas residuais como mistura complexa de compostos, que podem ser detectadas a partir dos níveis de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, por não receberem tratamento adequado (REPICE et al., 2013; CAMPESTRINI, 2016).

As estações de tratamento de esgoto (ETE), promovem a remoção de compostos a base de carbono (em geral biodegradável), nitrogênio e fósforo, que são encontrados nos afluentes numa concentração muito mais elevada que os fármacos. Além disso, produtos farmacêuticos são bastante resistentes a transformação por biodegradação e como consequência, uma fração significativa atinge, quase inalterada nas águas residuais urbanas (REPICE et al. e FEITOSA, 2013).

A quantidade de compostos que chegam as águas residuais urbanas é devida principalmente a medicamentos prescritos, em grande parte de venda livre, e o consumo de drogas ilícitas. Esses compostos e seus metabólitos, tornaram-se substâncias persistentes no ambiente, que aportam de esgotos urbanos e fluem até os corpos hídricos naturais devido seus

grandes volumes de produção e modo de utilização contínuo. Diversos estudos demonstram que várias dessas substâncias parecem ser persistentes no meio ambiente e não são completamente removidas nas ETE (BILA, 2003; REPICE et al., 2013; MASTROIANNI et al., 2016).

Os contaminantes emergentes, como são conhecidas tais substâncias, não estão contempladas em nenhuma legislação ambiental de forma clara (DÍAZ-CRUZ et al., 2009). Podem ser encontrados em diferentes matrizes ambientais, sob níveis de traços, ou seja, menor de 0,1% em parte por milhão (ppm) e também alcançando níveis mais baixos como parte por bilhão (ppb). Pesquisas mostram que estas substâncias, mesmo em níveis tão baixos, podem impactar ecossistemas, causando efeitos que vão desde a bioconcentração até a interferência no sistema endócrino de organismos vivos (CAMPESTRINI, 2016).

Um exemplo prático é o uso de antibióticos, que acarreta principalmente dois problemas ambientais: a contaminação dos recursos hídricos; e a resistências a esses fármacos por microrganismos. As bactérias, com frequência, fazem mudanças no seu material genético, adquirindo resistência aos fármacos (THOMAS et al., 2014; FUNKE, 2016). Desta forma, uma bactéria presente em um corpo hídrico, que contenha traços de antibióticos pode facilmente adquirir resistência a essas substâncias (THOMAS et al. 2014). Após sua administração, uma parte significativa de substâncias é excretada por humanos e fluem para o esgoto doméstico, muitos fármacos residuais e seus derivados, resistem a processos de tratamento convencionais de água. É de fato, importante lembrar que em muitas cidades o esgoto é despejado sem qualquer tratamento nas suas bacias de drenagem (FEITOSA, 2013; FUNKE, 2016).

A ocorrência de droga e metabólitos em corpos hídricos, pode ser determinada de forma qualitativa e quantitativa, por meio: de pontos de amostragens específicos, preservação e preparo da amostra, a extração desses compostos interesse, e posteriormente sua identificação e/ou quantificação por meio de técnicas analíticas avançadas. Após tratamento dos dados, as respostas instrumentais nos permitem uma estimativa do consumo, baseando-se na realização

de um cálculo, que leva em consideração a concentração da droga ou do metabólito na matriz estudada, além de uma série de informações complementares (FEITOSA, 2013; MALDANER et al., 2012).

A partir das informações sobre impactos ambientais, aliados aos riscos para a saúde humana – embora existam algumas incertezas, quanto aos riscos crônicos a longo prazo de exposição, especialmente em misturas complexas, e informações já comprovadas em pesquisas associadas as bactérias resistentes a antibióticos – alguns países procuraram implementar estratégias e novos processos de tratamentos de água, que reduzem a carga de substâncias no meio aquático, com a redução das emissões fontes, tais como hospitais e descargas subsequentes (THOMAS et al., 2014). No entanto, como em outros países, no Brasil há poucas informações sobre os níveis que os produtos farmacêuticos representam em amostras ambientais, bem como a relação desse resultado com o consumo da população (REPICE et al. e FEITOSA, 2013; THOMAS et al., 2014; MALDANER et al., 2012).

Relacionar o consumo e fabricação de drogas, de acordo com compostos e suas concentrações, encontradas em matrizes ambientais, é um ramo de pesquisa que tem crescido bastante. Obter indicadores de consumo de drogas, não serve apenas para critério de informação, possibilita subsídio ao governo, para alocação de recursos finitos, realizar intervenções e obter os melhores resultados nas políticas públicas de saúde e educação, como também permite melhor controle de entrada e consumo de drogas ilícitas pelas autoridades responsáveis (MALDANER et al., 2012).

O estudo dos aspectos físico-químicos e níveis de Cocaína (COC) e Benzoilecgonina (BE) em um igarapé pertencente à hidrografia da cidade de Manaus, traz informações importantes de como uma grande cidade pode influenciar em um sistema hídrico. A capital amazonense conta 2,1 milhões de habitantes (em estimativa para 2018 pelo IBGE) e tem o abastecimento público de água promovido pela captação do recurso do Rio Negro, sendo este

o principal rio ligado a hidrografia da cidade. O Rio Negro recebe bastante influência antrópica, a capital não possui implantação adequada de saneamento. Segundo a Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental (SNSA, 2016), em torno de 10% da cidade de Manaus possui acesso a tratamento de esgoto, enquanto em torno de 90% não tem acesso a este serviço, ou seja, parte do esgoto pode estar chegando à fonte de captação gerando preocupação, visto que essas substâncias podem estar sendo distribuídas à população, e não é conhecido os malefícios à saúde pela ingestão dessas substâncias.

Outra questão importante e com foco para este estudo é que Manaus, como uma grande capital, possui sério problema de tráfico de drogas, evidenciados em noticiários e relatos policiais. É uma cidade importante para a rota do tráfico na Amazônia, e um grande mercado consumidor. A existência dessa possibilidade de detecção dos contaminantes emergentes no corpo hídrico estudado, aplicando método analítico apropriado para a quantificação dessas substâncias mostra a importância deste trabalho, portanto, os dados obtidos possibilitarão ações de proteção ambiental, intervenção nos processos de tratamento de água e melhoria na saúde da população.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Águas Residuais Urbanas

Os ambientes aquáticos em todo mundo são utilizados com finalidades distintas, entre as principais estão o abastecimento de água, a geração de energia renovável, a irrigação na agricultura, a navegação e a utilização para paisagismo. A água é o componente principal de todos os organismos vivos, porém, ao longo do tempo esse recurso, vem sofrendo grande influência antrópica, sendo ameaçado por ações indevidas, o que resulta em prejuízo significativos à própria humanidade (MORAESA, 2002).

Segundo a SNSA (2016), no Brasil, cerca de 59% do esgoto produzido não são tratados, e conseqüentemente despejados em corpos hídricos naturais. Desta forma, a contaminação das águas, muitas vezes utilizada para abastecer cidades, compromete a qualidade da água potável, aumentando os custos para tratamento, que por muitas vezes é insuficiente, no que se refere à presença de diversas substâncias, metabolitos e derivados, apenas parcialmente removido em estações de tratamento de água (ETA) potável (SODRÉ et al., 2010). Estas contaminações podem representar riscos para os seres humanos, sabendo que 17% das cidades brasileiras não são atendidas pela rede de distribuição de água, esse risco pode ser ainda maior (SNSA, 2016).

A cidade de Manaus localiza-se na margem esquerda do Rio Negro, a cerca de 10km de sua foz, pertencendo assim à Microrregião de Manaus e à região Centro-Amazonense. É a maior cidade do Amazonas possui mais da metade da população do estado e uma economia crescente, o que faz dela a 7ª maior cidade brasileira e o 6º maior Produto Interno Bruto (PIB) do país, representado cerca de 1,1% do nacional (IBGE, 2014). Segundo dados do IBGE (2010) a cidade de Manaus possui esgotamento sanitário adequado 62,4% dos domicílios, mas isso não significa que todo esse percentual seja tratado adequadamente, segundo SNSA (2016) apenas 9,9% da cidade de Manaus tem acesso a coleta e tratamento de esgoto, portanto, os igarapés sofrem influência humana intensa, incluindo a remoção de vegetação e poluição de esgoto, doméstico

e industrial que é despejado sem qualquer tratamento, posteriormente chegam ao rio Negro, principal fonte de captação de água potável da cidade (THOMAS et al, 2014).

2.2 Tratamento de Água e Esgoto

As ETE possuem grande importância no tratamento de rejeitos, seja doméstico ou industrial, levando em conta toda a cadeia de saneamento. Porém, podem ser grandes geradoras de poluição, consomem grande quantidade de água e energia, produzem despejos líquidos, liberam diversos gases nocivos para a atmosfera e produzem resíduos sólidos, por muitas vezes de difícil tratamento (REPICE et al. e FEITOSA, 2013).

Muitas atividades contribuem para o aporte de substâncias químicas no meio ambiente. O descarte de esgoto bruto, e o resultado final das ETE são consideradas fontes majoritárias para entrada de inúmeros contaminantes para sistemas aquáticos (HUERTA-FONTELA, 2008; FEITOSA, 2013). Em ETE convencional, os métodos de tratamento não foram projetados para a eliminação de contaminantes emergentes, como as drogas e fármacos em geral. Desta forma, o lançamento de efluentes de ETE em águas é uma das principais fontes de contaminação do ambiente por esse grupo de substâncias, apesar dos diversos processos existentes durante o tratamento (REPICE et al., 2013).

Diversas drogas ilícitas vêm sendo detectadas em águas residuais (HUERTA-FONTELA et al., 2008; POSTIGO et al., 2008, POSTIGO et al., 2010; GONZALEZ-MARINE, et al. 2012 apud YADAV, 2017), não somente em efluentes que recebem águas tratadas provenientes de ETE, mas também em águas superficiais canalizadas para ETA, além disso a remoção incompleta desses compostos por processos comuns em ETA possibilitou obter concentrações de drogas ilícitas presentes nessas águas tratadas (ZUCCATO et al., 2005, 2008; BARTELT-HUNT et al., 2009; OSSOS et al., 2007; BERSET et al., 2010; VAN NUIJS et al., 2009 apud ZUCCATO et al. 2011).

Segundo Feitosa (2013), a remoção de drogas ilícitas após tratamento biológico e/ou com lodo ativado foi investigada em oito ETE localizadas na Espanha. As porcentagens máximas de remoção para anfetamina e metanfetamina foram bastante elevadas em torno de 99%, mas em alguns casos a remoção foi somente de 52 e 44%, respectivamente. Já em relação a COC e BE, todas as ETE investigadas apresentaram percentuais de remoção maiores que 88%. Ainda assim, concentrações relativamente elevadas foram encontradas nos efluentes de algumas das estações investigadas, que indica conseqüentemente concentrações muito mais elevadas no esgoto bruto (FEITOSA, 2013).

Águas superficiais são frequentemente captadas e canalizadas para ETA. Da mesma forma que nas ETE, os processos convencionais de tratamento, normalmente de filtração e/ou químicos, não são eficientes para a eliminação de drogas e outros contaminantes emergentes. Segundo Huerta-Fontela (2008), em seu estudo provou a deficiência dos métodos de tratamento, indicando a presença de drogas ilícitas nas etapas das ETA da capital da Espanha. Os estimulantes anfetamínicos, com exceção da metanfetamina, apresentaram bons resultados, foram removidos durante as etapas de floculação e filtração. Para COC, metanfetamina e BE a remoção foi em torno de 100%, 88% e 72%, respectivamente, e mesmo após etapa de filtração com carvão ativado, no final das etapas do tratamento, resíduos de BE ainda foram detectados na água tratada.

2.3 Drogas Ilícitas

No Brasil, definições sobre drogas de forma geral estão publicadas na Portaria 344/98-SVS e suas atualizações, que definem quais substâncias e medicamentos são proscritos e quais necessitam mecanismos de controle especial, que geram notificações, licenças, autorizações e a necessidade de prescrições médicas (FEITOSA, 2013). Drogas ilícitas refere-se a drogas ou substâncias usadas de forma abusiva, sem necessidade médica ou terapêutica, de acordo com a portaria, são de uso proibido, por serem legalmente consideradas substâncias capazes de causar

dependência, sua produção, comercialização e consumo não são condições previstas, tipificados como crimes, sendo os responsáveis sujeitos a processos penais cujas penas chegam a 20 anos de reclusão (REPICE et al. e FEITOSA, 2013).

O Brasil faz fronteira com os principais países produtores de drogas ilícitas, apesar do controle de produtos químicos utilizados para refino de drogas, estes representam um desafio às autoridades brasileiras, informações confiáveis e científicas atuais sobre as condições de fabricação e refino, além de uma estimativa de consumo é essencial no trabalho de controle de drogas (BOTELHO et al., 2014; FEITOSA, 2013).

O conhecimento das metodologias utilizadas por produtores de cocaína ou distribuidores para extrair, refinar, e adulterar – por exemplo, adicionar produtos farmacêuticos, como fenacetina, cafeína e lidocaína – a droga ilícita que passe pelo território brasileiro ou tenham sido consumidas pelos usuários locais, também são importantes na regulação destes produtos (BOTELHO, et al., 2014).

O desenvolvimento do projeto PeQui, programa de caracterização química que se baseia em informações detalhadas e quantificação de cocaína e adulterantes regularmente utilizados, bem como os alcaloides típicos da coca e solventes residuais, já vem trazendo informações relevantes para a Polícia Federal. As apreensões de cocaína e análises realizadas para construção do banco de dados PeQui é usado frequentemente para revelar conexões, com base na avaliação estatística, entre apreensões distintas nas investigações policiais, ajudando na identificação de possíveis fonte produtoras, como são utilizadas as substâncias químicas na produção, diluição e adulteração da cocaína (MALDANER, et al., 2012).

Segundo os estudos de Maldaner e colaboradores (2012) como também Cosenza e colaboradores (2018) obter dados significativos de consumo de drogas ilícitas é um desafio a ser vencido. A falta de regulamentação impede uma estimativa concreta da fabricação desses compostos, dessa forma, utilizar os dados (quantitativos e qualitativos) encontradas em

amostras ambientais, e realizar estimativas é um caminho que vem ganhando destaque na pesquisa e méritos ao auxiliar as agências reguladoras com dados confiáveis.

2.4 Contaminantes Emergentes no Ambiente

Existem bastante evidências que o grupo de contaminantes emergentes constituído por fármacos, drogas ilícitas e substâncias psicotrópicas, cuja produção e comercialização podem ser reguladas ou não. A ocorrência dessas substâncias, tem sido estudada na Europa, América do Norte e partes da Ásia, observando seu comportamento e destino, tanto nas ETA e ETE, e os meios receptores como águas naturais (THOMAS et al, 2014; FEITOSA, 2013).

A poluição por fármacos e drogas é principalmente relacionado com atividades antropogênicas e muitas fontes são conhecidas, e em sua maioria causa, não somente, a contaminação de águas residuais, mas de águas subterrâneas e solo como consequência da percolação (REPICE et al., 2013).

O principal meio de alcançar o ambiente é a excreção pelo corpo humano, apenas uma porcentagem do fármaco é absorvida pelo corpo humano após a ingestão, o resto é excretados na urina e fezes, que entram em esgotos urbanos e fluem em corpos d'água através de efluentes (MALDANER et al., 2012; REPICE et al., 2013). Uma outra fonte de contaminação ambiental que tem sido observada é consequente da disposição de resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários, contaminando as águas de subsolo nas cercanias do aterro (REPICE et al., 2013).

As drogas ilícitas não são prescritas, como acontece com os medicamentos legalizados, além disso sua comercialização em diversos países, incluindo o Brasil e de forma irregular, estes motivos tornam difícil quantificar esses compostos, a alternativa que vem sendo utilizada, consiste no estudo destes no meio ambiente. Deste modo, vários pesquisadores recentemente estabeleceram uma nova metodologia para calcular o consumo de droga da população, esse cálculo tem como base a concentração de resíduos alvo as águas residuais. As drogas ilícitas

em geral são excretadas via urina e fezes e chegam as ETE, onde podem ser medidas em níveis de ppb (MOHAPATRA et al., 2016; FURHACKER, 2008 apud COSENZA, et al., 2018).

A poluição farmacêutica não segue um padrão, é relativo ao uso de drogas e fármacos que se difere especialmente entre as localidades, devido a diferentes fatores de marketing, regulamentação e práticas de prescrição (THOMAS et al, 2014). A ocorrência e os níveis de concentração de drogas ilícitas e fármacos no ambiente dependem de diversas variáveis como a prevalência local, sazonalidade, eficiência e cobertura das infraestruturas de saneamento. Estudos mostram que drogas ilícitas e seus metabólitos podem ser encontrados em concentrações de ng L^{-1} nas águas superficiais, mas mesmo em níveis tão baixos, essas substâncias podem afetar o ecossistema e atingir a água potável, incluindo águas subterrâneas comumente usadas para consumo como água potável (BINELLI et al. e FEITOSA, 2013; MENDOZA et al., 2014; CAMPESTRINI, 2016).

2.5 Cocaína e Benzoilecgonina

A COC pertence à classe dos alcaloides, é obtida majoritariamente a partir das folhas de coca (*Erythroxylum coca*) ou, mais raramente, sintetizada a partir da ecgonina e derivados (FEITOSA, 2013). Em humanos apenas uma pequena fração da COC consumida é excretada na urina e nas fezes sem ser metabolizadas. A maior parcela é excretada sob a forma de metabólitos, sendo o principal a BE (FEITOSA, 2013; THOMAS et al., 2014). Outros metabólitos como o metil-éster da ecgonina e o cocaetileno, substância formadas no fígado a partir da metabolização da COC quando consumida juntamente com bebidas alcoólicas conforme a Figura 1 (FEITOSA, 2013).

As formas de uso e administração da COC são ecléticas, como inalação, uso intravenosa ou ingestão. A COC também pode ser fumada, como quando consumida sob a forma de sólidos (pedra) conhecida como crack, em função dos processos de vaporização da droga sob temperaturas elevadas, outros metabólitos também são excretados, como a anidroecgonina e o

metil-éster da anidroecgonina. Outros metabólitos relevantes da COC são a norcocaína e a norbenzoilecgonina (FEITOSA, 2013; BOTELHO et al., 2014).

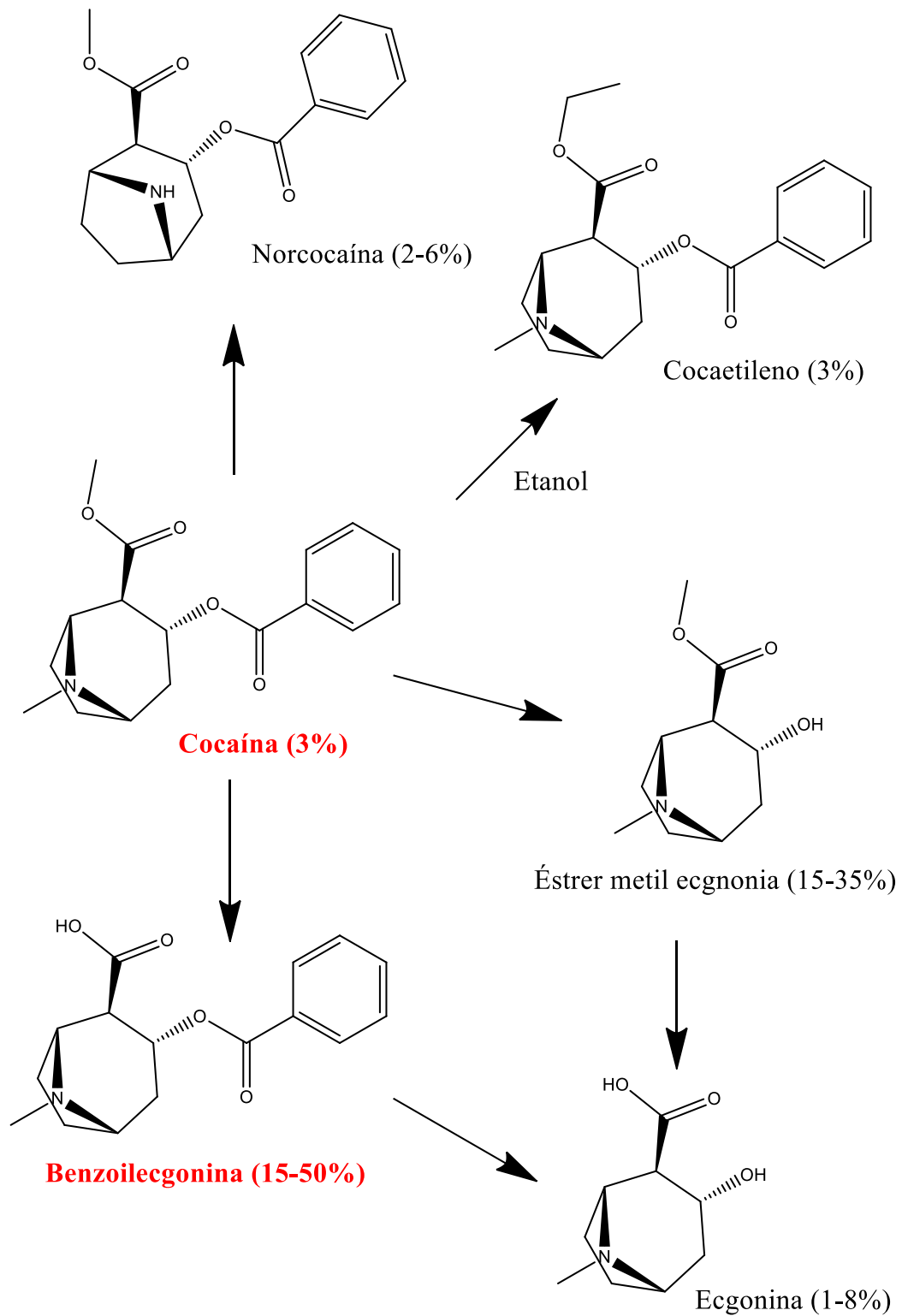


Figura 1 - Síntese dos metabólitos a partir da Cocaína

Poucos estudos investigaram a presença dessas substâncias nas águas residuais, o foco dos trabalhos está principalmente relacionado a rejeitos de ETE (água e lodo), e o resultado

final dos processos das ETA direcionados a rede de distribuição de água potável, estes compostos foram detectados a níveis de ng L^{-1} . Na região de Madri, o COC foi quantificado ($1,6 \text{ ng L}^{-1}$) em apenas um dos seis pontos de amostragem (MENDOZA et al., 2014). COC e outras drogas ilícitas foram investigados em cidades ao redor da Europa (Áustria, França, Alemanha, Suíça, Reino Unido), América Latina (Panamá, Brasil, Colômbia, Argentina, Uruguai) e no Japão (FEITOSA, 2013). Segundo Campestrini (2016), a COC foi detectada em 66% ($0,2$ a $2,3 \text{ ng L}^{-1}$) e seu metabolito, benzoilecgonina (BE), em 34% ($0,2$ a $3,1 \text{ ng L}^{-1}$) das amostras analisadas na Espanha. Os maiores valores médios de COC e BE foram detectados em amostras de água da torneira provenientes da América do Sul. Para a BE, os valores médios encontrados foram: $0,2 \text{ ng L}^{-1}$ na Europa, $< \text{LQ}$ no Japão, $0,4 \text{ ng L}^{-1}$ na Espanha e $4,5 \text{ ng L}^{-1}$ na América Latina (FEITOSA, 2013; CAMPESTRINI, 2016).

2.6 Estimativa de Uso de Drogas

Em relação ao uso de drogas ilícitas, segundo dados obtidos pela UNODC (2016), sua produção e consumo global aumentaram significativamente nas últimas duas décadas, além disso relatam que em torno de 5% da população mundial, que varia entre 15 e 64 anos, consumiram algum tipo de droga ilícita nos últimos quatro anos, por essa falta de controle atingindo significativamente a população mundial em diferentes faixas etárias, é considerado um problema de saúde pública por diversos países (COSENZA, et al., 2018).

A estimativa da quantidade de drogas ilícitas consumidas por uma população, leva em conta a distribuição geográfica das drogas ilícitas mais utilizadas, como a cocaína, a maconha (cannabis), o LSD e os estimulantes de tipo anfetamínico (ATS), pode ser utilizada para orientar a aplicação da lei operações e políticas públicas (MALDANER et al., 2012). Tradicionalmente essa estimativa é obtida por estatísticas ou, mais recentemente, pela análise de águas residuais, esta abordagem é baseada na utilização de esgotos urbanos amostrados, composto pela análise de um conjunto de produtos de excreção metabólica humana resultantes do consumo de drogas

ilícitas, para quantificar os compostos ou metabólitos, afim de calcular novamente a quantidade utilizada pela população atendida por esse sistema de esgoto (VAZQUEZ-ROIG, 2013).

As vantagens de uma abordagem pela estimativa utilizando dados científicos, são fornecer perfis objetivos, quantitativos e em tempo real de consumo de drogas ilícitas, como também de fármacos, bem como estimar padrões de consumo, – por exemplo, g/dia para 1000 Habitantes ou doses/dia para 1000 habitantes – a investigação de esgoto tem sido aplicada em todo o mundo para estimar o consumo de vários fármacos, especialmente cocaína, por outro lado, as técnicas de amostragem requer atenção especial para obter dados confiáveis. (MALDANER et al., 2012; VAZQUEZ-ROIG, 2013).

2.7 Riscos Ambientais

A presença desses fármacos residuais na água pode causar efeitos adversos na saúde, seja humana ou de outros organismos presentes nas águas, como os peixes. Os efeitos causados no sistema reprodutivo de organismos aquáticos são demonstrados em alguns estudos, onde examinaram o efeito do estrogênio natural β -estradiol no sistema reprodutor dos peixes, descreve a feminização de peixes machos expostos a estrogênios lançados nos rios através dos efluentes de ETE (BILA, 2003).

Para a saúde humana, a resistência de bactérias devido à presença contínua de antimicrobianos no meio aquático ecossistema é uma clara ameaça. Ainda não é possível conhecer o efeito tóxico da mistura complexa de fármacos e seus metabólitos, além desses ainda existe a contribuição das drogas ilegais, que são consumidas extensamente apesar de sua proibição (FEITOSA e VAZQUEZ-ROIG, 2013). Além dos medicamentos ainda existe a contribuição de drogas ilícitas, onde não existe controle específico de consumo, desta forma, ambos são libertados em grandes quantidades, os efeitos tóxicos são conhecidos, mas os seus efeitos no ambiente aquático ainda deixam dúvidas, ainda mais levando em conta a combinação de vários contaminantes (VAZQUEZ-ROIG, 2013).

Apesar das consequências de antibióticos no meio aquático ainda não serem amplamente conhecidas, sua atividade biológica e toxicológica é considerada preocupante, o resultado de biodegradação natural, que incluindo processos avançados de oxidação, que ocorrem nos processos de tratamento de águas residuais, geram produtos mais resistente à degradação e potencialmente mais tóxicos do que a composto principal (GOZLAN, 2013).

Existe um interesse crescente no estudo da localização de fármacos em estações de tratamento de águas residuais (ETAR) e no ambiente aquático, que é amplamente facilitado por avanços tecnológicos na instrumentação, e pela execução de diversos trabalho e dados científicos que mostram métodos adequados para analisar compostos orgânicos polares em matrizes complexas (THOMAS et al., 2014; MASTROIANNI et al., 2016).

Segundo Tran e colaboradores (2015), pesquisadores têm relatado que drogas encontradas em sistemas aquáticos podem apresentar um perigo potencial para a saúde humana, especialmente onde nenhum avançado tratamento de águas residuais é implementado e utilizado. Além disso, após a sua libertação no meio aquático, substâncias atingem os aquíferos e alteraram a qualidade das águas subterrâneas. Em conjunto com as águas superficiais, constitui frequentemente, uma importante fonte de abastecimento de água potável, por exemplo, como acontece no último trecho do rio Llobregat que fornece água potável à cidade de Barcelona e às suas zonas urbanas circundantes (MASTROIANNI et al., 2016).

Farmacêuticos, como drogas antiepilépticas, são encontrados regularmente em águas superficiais, assim como muitos medicamentos ativos, por vezes ainda bastante tóxicos. Estudos recentes mostram a sua presença, em terminadas estações de tratamento, mesmo após o tratamento de água, a tornando potável (RIVOIRA et al., 2015; MASTROIANNI et al., 2016). Além disso, a presença de fenitoína e carbamazepína em água residual diminuição da eficiência das plantas de tratamento de águas residuais. O monitoramento desses contaminantes no meio

aquático está se tornando progressivamente uma prioridade para agências governamentais, agências regulatórias e o público geral (RIVOIRA et al., 2015).

2.8 Métodos Cromatográficos em Análises Ambientais

O pré-tratamento adequado é um passo importante antes das análises cromatográficas, desta forma, são frequentemente desenvolvidas estratégias baseadas no uso da extração líquido-líquido, tais como: micro extração em fase líquida oca-fibra, micro extração líquida iônica, micro extração líquido-líquido iônico líquido e micro extração líquido-líquido dispersiva baseada na solidificação de gotículas orgânicas flutuantes (FEITOSA, 2013; PETRUCZYNIK et al., 2016). A extração em fase sólida (SPE) é a técnica de extração e pré-concentração mais utilizada para a determinação de fármacos e drogas, utilizando sílica clássica e materiais poliméricos, é baseada em micro extração em fase sólida e extração adsorptiva em barra de agitação. O uso de solventes específicos, assim como os polímeros com impressão molecular (MIPs) têm recebido bastante ênfase em análises (MARTINEZ-SENA et al., 2016).

A análise da água é bastante complexa, no que diz respeito ao elevado teor orgânico em esgotos, as pré-concentrações de filtração e extração em fase sólida (SPE) são geralmente utilizadas para atingir a gama ng L^{-1} de compostos alvo antes da análise por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (CL-EM), porque existem diversos contaminantes que podem estar presentes em concentrações que variam de mg L^{-1} a ng L^{-1} (MALDANER et al., 2012; COTTON et al., 2016). Assim, as amostras precisam ser concentradas antes da detecção, a extração de fase sólida (SPE) utilizam cartuchos podendo ser usados para amostragem, existe a vantagem destes que são reutilizáveis e requerem volumes de amostra de 10 a 100 vezes menor para resultados comparáveis (FEITOSA, 2013; COTTON et al., 2016).

Um cartucho SPE específico deve ser usado, mesmo que alguns cartuchos combinem vários mecanismos de retenção e seletividade estes não podem ser limitante da extração, e possivelmente requer uma preparação para utilização do cartucho, além disso, a utilização de

cartucho pode melhorar a eficiência de extração de substâncias (COTTON et al., 2016). Vários procedimentos alternativos de SPE e metodologias de identificação, onde o uso dos solventes SPE Oasis HLB ou MCX, seguido de separação CL realizada em colunas de fase reversa, ionização por electrospray (ESI) e espectrometria de massas realizadas em equipamentos triplo quadrupolo, operados no modo de monitoramento de reação múltipla (MRM) é a abordagem mais utilizada (MALDANER et al., 2012; FEITOSA, 2013; THOMAS et al., 2014).

A maioria dos métodos para a determinação de contaminantes na matriz água, são baseados em cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (CL-EM/EM), vem utilizando triplo quadrupolo (QqQ), é a técnica mais adequada para a detecção desta classe de compostos - como eles são geralmente polares e não-voláteis - a sensibilidade permite a correta identificação dos compostos alvo, entre as substâncias interferentes (REPICE et al., 2013; COTTON et al., 2016). Apesar da sua excelente sensibilidade e seletividade, essas técnicas têm algumas limitações, como o número de contaminantes que podem ser rastreados em uma análise e outras moléculas do mesmo grupo de análise que não podem ser detectadas em mesmas condições cromatográfica (COTTON et al., 2016).

O uso de espectrômetros de massas de alta resolução, tais como Orbitrap™ e tempo de voo (TOF), fornece precisão e resolução em modo de varredura completo, permitindo um rastreamento de massa com número ilimitado de substâncias orgânicas, descritos como métodos de rastreio, principalmente em análises quantitativas, porém poucos compostos poderiam ser identificados em amostras por tais abordagens devido à disponibilidade limitada de bibliotecas abrangentes de MS, portanto se faz necessário a utilização de materiais de referência como padrões para validar e identificar as análises (THOMAS et al., 2014; COTTON et al., 2016).

Um dos principais obstáculos para a medição de compostos em amostras ambientais é a necessidade de padrões disponíveis para o desenvolvimento de métodos e quantificação de amostras; Estes são comercialmente disponíveis (VAZQUEZ-ROIG, 2013). Informações sobre

as substâncias a serem analisadas, tais como o seu tempo de retenção, modo de ionização e fragmentos são necessários, portanto existe a necessidade de acesso a importantes bancos de dados dedicados de contaminantes ambientais. Por exemplo, as bibliotecas de massa e tempo de retenção cromatográfico para pesticidas ou produtos farmacêuticos foram construídos, mas ainda estão limitados a 100 compostos (COTTON et al., 2016).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Investigar os níveis de Cocaína e Benzoilecgonina em águas residuais na cidade de Manaus-AM.

3.2 Objetivos Específicos

- Realizar estudo de comportamento das características físico-químicas do Igarapé do Franco na zona urbana de Manaus durante período de 24h;
- Identificar e quantificar Cocaína e Benzoilecgonina em níveis de traço no Igarapé do Franco utilizando métodos de Extração de Fase Sólida (SPE) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massas (CLAE-EM);
- Utilizar método de preparo de amostras por Extração de Fase Sólida (SPE) de Cocaína e Benzoilecgonina em água;
- Otimizar método de análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massas (CLAE-EM) para análise de Cocaína e Benzoilecgonina;
- Relacionar concentrações encontradas para estimar consumo de Cocaína;
- Indicar perfil de comportamento de Benzoilecgonina e Cocaína em relação aos períodos da tarde, noite, madrugada e manhã entre sexta-feira e sábado durante três semanas;
- Utilizar análises estatísticas para descrever o comportamento dos pontos relacionando-os por horário, dispersão de dados amostrais e localização.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Área de Estudo

Manaus está localizada na margem esquerda do Rio Negro, como Capital do Amazonas, concentra mais da metade (52,7%) da população do estado, conta 2,13 milhões de habitantes, enquanto o estado está em 4,06 milhões de pessoas e uma economia crescente. Distribuídos em 11401.092 km² a cidade é cercada pela Floresta Amazônica. O município divide-se em sete zonas geográficas: Norte, Sul, Centro-Sul, Leste, Oeste, Centro-Oeste e Rural-Ribeirinha conforme a Figura 2 (IBGE, 2018).

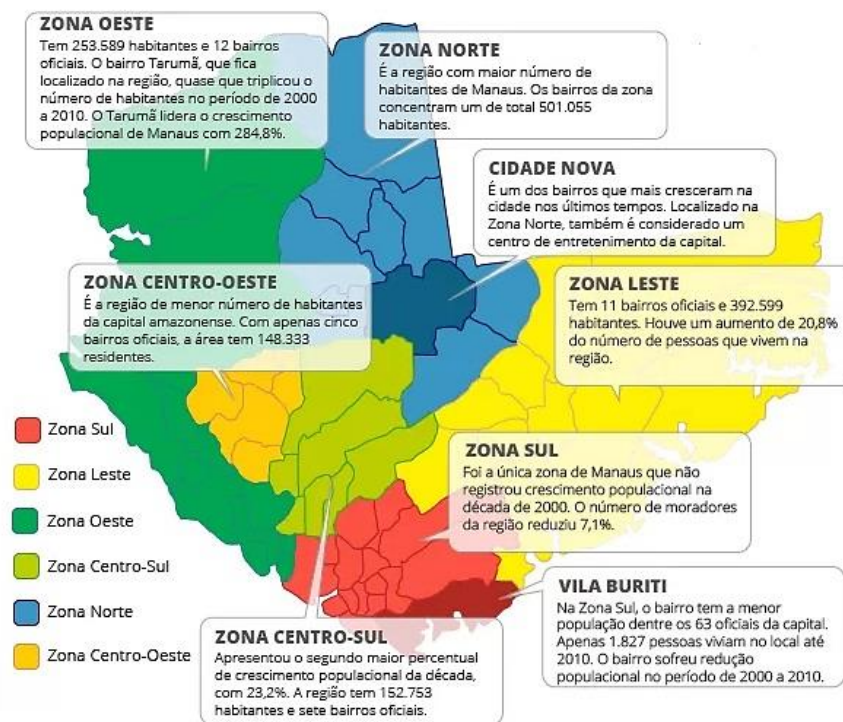


Figura 2 - Zonas de Manaus - fonte: adaptado g1.globo.com

O estudo se concentra nas zonas Oeste e Centro-Oeste, que ocupam respectivamente a quarta e quinta posições em quantidade de pessoas (G1, 2014). A Zona Oeste abrange cerca de 12 828,44 hectares, sendo a segunda mais extensa entre as regiões da cidade, de acordo com o censo brasileiro de 2010 (IBGE, 2010), é também a região que dá acesso à Ponte Rio Negro, que liga à cidade de Iranduba, que faz parte da Região Metropolitana de Manaus. Nesta zona

são 12 bairros: Compensa; Glória; Lírio do Vale; Nova Esperança; Ponta Negra; Santo Agostinho; Santo Antônio; São Jorge; São Raimundo; Tarumã; Tarumã-Açu; e Vila da Prata.

O bairro mais populoso da Zona Oeste é a Compensa, com seus 75 832 habitantes, sendo ainda, o quarto bairro mais populoso de Manaus, faz fronteira com os bairros Santo Agostinho ao Norte e Vila da Prata a Leste, além de estar cercada por estaleiros a Oeste e o Rio Negro ao Sul. É cortado pela Avenida Brasil, importante via da cidade, que se estende da Estrada da Ponta Negra (atual Av. Cel. Teixeira), na região do bairro Lírio do Vale e Nova Esperança, passa por todo o bairro da Compensa, e também recebe fluxo de veículos dos bairros Santo Antônio, Vila da Prata, Presidente Vargas e São Geraldo, principal rota para o centro da cidade, é a maior via de ligação dos bairros da Zona Oeste ao Centro da cidade. Localizam-se nessa avenida o Palácio do Governo do Amazonas e a Prefeitura de Manaus.

A Avenida Brasil, em toda a sua extensão, segue o fluxo do Igarapé do Franco, que foi escolhido como área de estudo, especialmente por apresentar fortes características antrópicas, dados policiais e jornalísticos sobre o intenso tráfico de drogas nessa região, principalmente no Bairro da Compensa, e a falta de dados físico-químicos do Igarapé importantes para fonte de pesquisas posteriores. O Igarapé faz parte da Bacia do São Raimundo, é de terceira ordem e alimenta as águas do Igarapé do Mindú, no percurso de seu leito é possível observar mudanças na coloração da água devido a carga de resíduos que atingem o igarapé, na vegetação, na quantidade de lixo e na segregação existente em algumas áreas (SILVA, 2016).

Extensão estimada do Igarapé do Franco é de aproximadamente 5,28 Km, a jusante o bairro Santo Agostinho até a sua foz, a montante o Igarapé do Mindú, que se unem por mais 1,7 Km até chegar ao Rio Negro. Os pontos de coleta foram escolhidos levando em conta a extensão do igarapé e a influência do entorno. Dois pontos foram escolhidos para a realização do estudo, considerando condições a montante e a jusante de uma área de influência determinada que foi o bairro da Compensa.

O ponto IF1 representa os impactos iniciais do igarapé, após 700 m do início, onde é considerada sua nascente, e ainda após 200 m atualmente canalizados (Figura 3), além disso o igarapé neste ponto apresenta aproximadamente 2 m de largura, com profundidade aproximada de 0,5 m (50 cm). Recebe principalmente esgoto bruto canalizado de diversas casas da região, e, portanto, grande parte do fluxo de água é proveniente de tubulações de escoamento de esgoto doméstico. Atualmente, o que seria considerado a nascente do igarapé, apresenta apenas casas e rede de esgoto, influência principal do Bairro Santo Agostinho. IF1 fica localizado conforme exposto na Figura 4 e 5, próximo à Sede do Governo do Estado do Amazonas.



Figura 3 - Nascente do Igarapé do Franco - Aspecto Visual

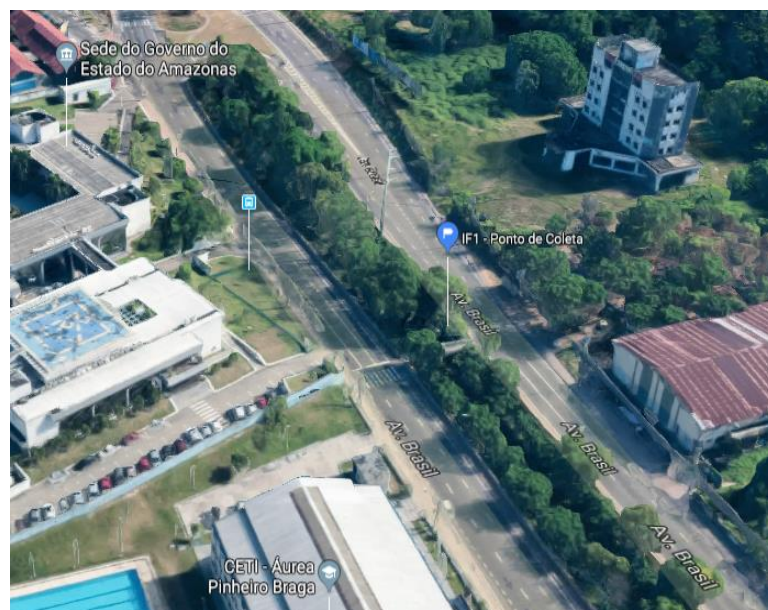


Figura 4 - Ponto de coleta IF1 - fonte: Google Maps



Figura 5 - Ponto de coleta IF1 - Aspecto Visual

O Ponto IF2 representa o final do igarapé Figura 6 e 7, a 300 m da sua confluência com o Igarapé do Mindú, apresenta aspectos distintos em relação ao IF1, como sua largura em torno de 45 m que comparado ao primeiro ponto (em torno de 2m) aumenta significativamente, profundidade na época da coleta em torno de 2,0 m, a cor da água apresenta uma tonalidade mais escura devido ao recebimento de rejeitos da ETA Ponta do Ismael, principal ETA da cidade, responsável por 80% do abastecimento de Manaus, além disso, o igarapé no IF2 recebe principalmente tubulações de escoamento canalizadas do Bairro da Compensa e também influência dos Bairros de Vila da Prata, São Jorge e Santo Antônio, conforme a Figura 7. Localizado próximo ao Centro de Convivência da Família Magdalena Arce Daou.



Figura 6 - Ponto de coleta IF2 - fonte: Google Maps

A distância entre os pontos IF1 e IF2 é de 4,29 Km de acordo com a extensão do igarapé, em linha reta apresenta 3,50 Km. A extensão analisada representa 83% da extensão do Igarapé do Franco.



Figura 7 - Ponto de coleta IF2 - Aspecto Visual

Além de todo o impacto recebido pela área populacional que o Igarapé do Franco abrange e dos rejeitos da ETA, alguns dados sobre os bairros do entorno demonstraram a importância da sua escolha, principalmente relacionado a criminalidade, o Bairro da Compensa por exemplo, têm altos índices criminais e histórico frequente de apreensão de grandes quantidades de Drogas, refinados e vendidos para consumo em localidades próximas, conforme citado pela Departamento de Investigação sobre Narcóticos (DENARC) (2016), os bairros da Compensa, na zona oeste de Manaus, e São José e Zumbi, foram identificados como as áreas que concentram a maior incidência de tráfico de drogas.

A periodicidade das coletas, foi realizada entre os meses de fevereiro e março, 23-24 de fevereiro (primeira semana), 09-10 (segunda semana) e 23-24 de março (terceira semana) de 2018. Foram planejadas três coletas durante três semanas seguidas, em cada semana o período com coletas de 24 h entre os dias da semana de sexta-feira e sábado. Buscou-se avaliar os períodos durante a tarde e noite de sexta-feira, e durante a madrugada e manhã do sábado em

períodos de duas em duas horas, nos dois pontos do Igarapé do Franco – IF1 e IF2 – que corta e recebe esgoto sem tratamento dos bairros de Santo Agostinho, Compensa, Santo Antônio, São Jorge e Vila da Prata, além de receber rejeitos provenientes da ETA do complexo Ponta do Ismael. Os pontos estão dispostos conforme as coordenadas da Tabela 1, localização Figura 8.

Tabela 1 - Coordenadas dos pontos

Pontos de coleta	Coordenadas
IF1	-3.092446, -60.059573
IF2	-3.113283, -60.035602
IAC	-3.089240, -59.957064

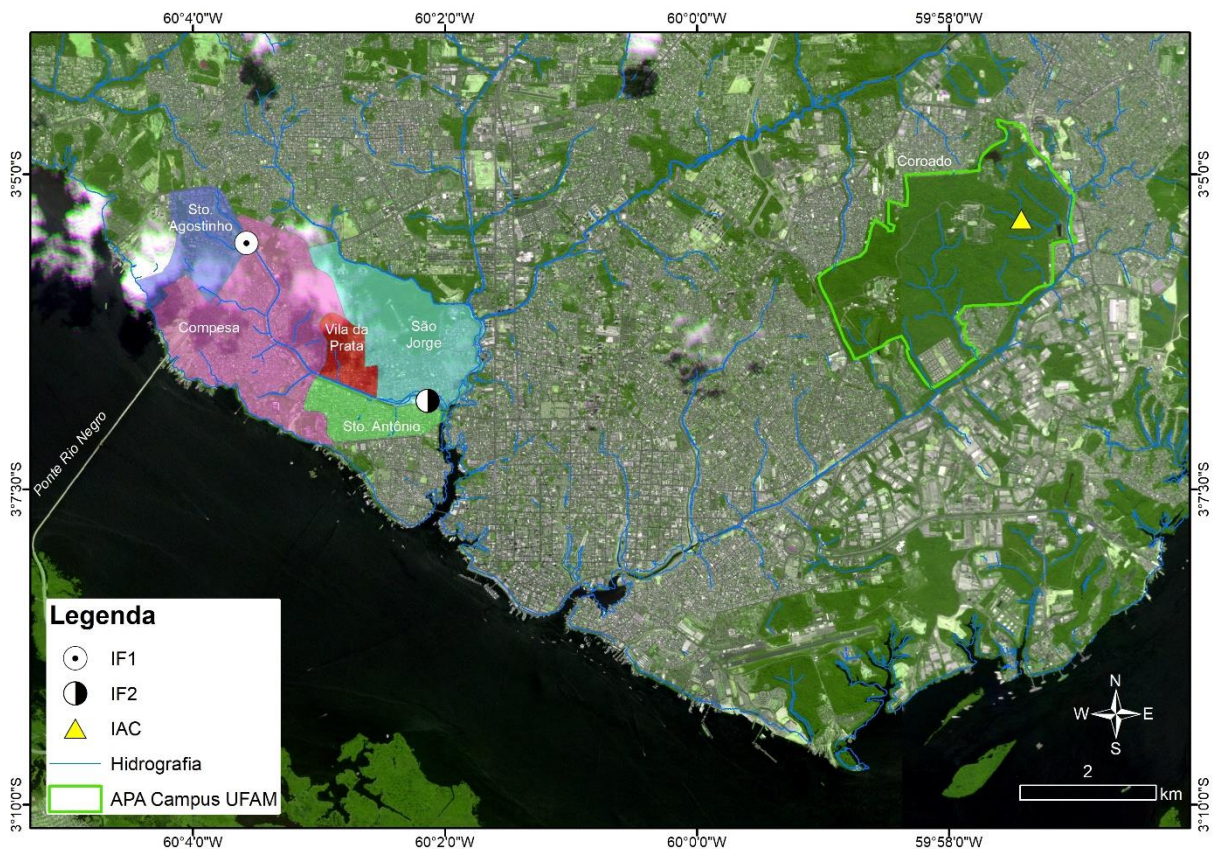


Figura 8 - Mapa de distribuição dos pontos de coleta

Em análise adicional o ponto IAC (Figura 8) foi escolhido como controle, para verificar as características naturais de um igarapé da cidade que possui pouca influência antrópica e preservar características naturais, localizado em uma área de proteção ambiental (APA) na floresta do Campus da UFAM, este ponto já faz parte de um projeto pertencente ao grupo de

pesquisa intitulado “Estudo da presença de poluentes nos corpos hídricos da floresta do campus da UFAM – PIB-E/0356/2017”.

4.2 Aspecto Visual dos Pontos

Ao longo do Igarapé do Franco é possível observar diversos pontos com tubulações de escoamento de águas pluviométricas e de esgoto (Figura 9). Portanto, é possível afirmar que o igarapé recebe grande carga de resíduos antrópicos, perdendo suas características naturais. O Ponto de coleta IF1 representa bem essa premissa, observar-se próximo ao ponto, tubulações de grande porte que despejam enorme quantidade de água carregando materiais em suspensão, esse escoamento ocorre a todo momento e pode ser considerado contínuo, em alguns momentos do dia grande quantidade de bolhas se formam possivelmente pelo uso excessivo de produtos de limpeza.



Figura 9 - Tubulações de escoamento próximo ao IF1

A quantidade de resíduos carregada pelo igarapé também é algo preocupante, mesmo com a coleta de lixo diariamente realizada nos bairros do entorno, os habitantes próximos ao leito do igarapé culturalmente descartam, de forma irregular, seu lixo doméstico, além disso em períodos chuvosos o escoamento da água a chuva também contribui para o acúmulo de materiais no igarapé. Foi possível observar garrafas pets, sacos de supermercado e diversos outros objetos

espalhados pelo leito, próximo ao ponto de coleta, e também sendo carregados pela correnteza da água, que proporcionou um desafio adicional para a coleta da água.

O Igarapé do Franco, até o bairro de Vila da Prata, possui muro de proteção em seu entorno, e diversas pontes para acesso de pedestres. Boa parte da mata ciliar é preservada e recebe frequentemente manutenção e limpeza pela prefeitura da cidade. Essa manutenção da mata consiste no plantio de espécies vegetais e remoção de lixo, é de extrema importância para que o leito do igarapé continue o mesmo, evitando erosões e assoreamento, que por este motivo mantém um curso bem definido.



Figura 10 - Mata ciliar no Igarapé do Franco

O IF1 representa o início do igarapé (Figura 10), possui leito discreto de aproximadamente 2 m de largura, águas claras, foi escolhido por apresentar características de escoamento com grande influência de esgoto doméstico em análise prévia, localizado próximo à sede do governo do estado do Amazonas considerado de fácil acesso pela Avenida Brasil, na primeira ponte sobre igarapé.

Após o IF1 durante o percurso do igarapé, as tubulações de escoamento contribuem significativamente para o aumento no aporte de água presente no igarapé. Sua largura aumenta de tamanho e a correnteza ganha força, a cor da água apresenta um tom claro esbranquiçado, que permanecem até próximo da sede da prefeitura de Manaus, neste ponto o Igarapé do Franco

recebe águas de um efluente, que por sua vez recebe carga de resíduos da ETA Ponta do Ismael, principal fonte de captação e tratamento de água da cidade. As águas do efluente apresentam coloração mais escura (Figura 11), características da decomposição de matéria orgânica, uma espécie de chá, semelhante as águas do Rio Negro, onde ocorre a captação da água.



Figura 11 - Aspecto do Igarapé do Franco após receber efluente da ETA

A influência desse efluente é significativa, aumentando muito a quantidade de água do igarapé que aumenta de tamanho. A coloração escura da água permanece até a sua foz, onde encontra com o Igarapé do Mindú, em um período do ano é possível observar uma espécie de “encontro das águas” devido a coloração mais escura do Igarapé do franco e a coloração mais clara do Igarapé do Mindú (Figura 12), além de fatores distintos que podem contribuem para esse fenômeno como a diferença de temperatura dos dois igarapés e quantidade de sedimentos que cada um carrega.



Figura 12 - Encontro do Igarapé do Franco com o Mindú

O ponto IF2 representa o final do Igarapé do Franco, apenas 300 m de sua foz no igarapé do Mindú, já possui largura acentuada, bem diferente do observado no IF1, não possui mata ciliar significativa e é possível observar grande quantidade de lixo sendo escoado, que possivelmente vem sendo carregado ao longo do seu leito (Figura 13).



Figura 13 - Lixo acumulado no ponto IF2

O odor do igarapé ganha características de material orgânico em decomposição, é possível observar gases se despreendendo do fundo e borbulhando frequentemente, a quantidade de lixo represado é expressiva, existe também a formação de crostas de material orgânico. As coletas que ocorreram durante os períodos do início da noite, foi possível observar o lixo represado a frente do ponto de coleta, e uma correnteza singela, possivelmente pela quantidade de água que o igarapé escoava naquele momento, mas ao longo da noite e madrugada, quando a quantidade de água despejada no igarapé diminui, foi possível verificar o deslocamento do lixo represado de forma incomum, contraria a correnteza ficando à frente do ponto de coleta, a correnteza contraria é gerada pela enchente do Rio Negro, onde as águas do Igarapé do Franco escoam e pode ser considerada o motivo do deslocamento.

O ponto IAC (Figura 14) fica localizado no campus da UFAM, uma APA no meio da cidade de Manaus, que representa as características esperadas para o Igarapé do Franco sem a influência antrópica. A APA na floresta da UFAM possui, em torno de 20 nascentes

preservadas, alimentam dois grandes e principais igarapés que cortam a cidade de Manaus o Mindú e o Quarenta, e que são monitoradas constantemente com análises físico-químicas e de qualidade ambiental (CAETANO et al., 2018). Por esse motivo, foi escolhida para ser o ponto controle das análises do Igarapé do Franco.



Figura 14 - Ponto de coleta IAC - APA UFAM

O acesso ao ponto IAC é feito por trilhas existentes na floresta do Campus da UFAM, a mata é preservada que dificulta a coleta, em grande parte é de profundidade rasa, porém cria volume ao longo do seu leito, em pontos é possível observar peixes que vivem nas águas. As características naturais observadas foram essenciais na escolha do ponto como controle para as análises físico-químicas, COC e BE, a título de comparação com os pontos IF1 e IF2 provenientes do Igarapé do Franco.

4.3 Amostragem

As amostras de água superficiais foram obtidas conforme o estipulado no documento da CETESB (2012), obedecendo o método de amostragem composta, que é constituída por uma série de amostras simples, neste caso em triplicatas ao redor de um ponto, com distâncias de aproximadamente 1 m no mesmo período, e em seguida misturadas para constituir uma única amostra homogeneizada. Ainda segundo o documento da CETESB (2012), a vantagem desse

procedimento possibilita a redução da quantidade de amostras a serem analisadas, especialmente quando ocorre uma grande variação de vazão e/ou da composição do líquido.

A coleta de água superficial foi realizada entre 0 e 30 centímetros da lâmina d'água, com profundidade abaixo de 30 centímetros e realizada obrigatoriamente com o auxílio de uma grade porta garrafas com peso e frascos âmbar de 1 L previamente lavados conforme procedimento interno do Laboratório de Análise de Água e Qualidade Ambiental – LAQUA, como parte do preparo de material para análise de orgânicos (Figura 15). A cada 2h, durante um período de 24h, foram realizadas as medições físico-químicas, iniciando as 13h de sexta e encerrando as 11h de sábado (Tabela 2), tomando-se sempre o cuidado de não provocar a suspensão do sedimento próximo ao fundo, e foi feito preferencialmente, no fluxo ou correnteza do igarapé.

Tabela 2 - Distribuição de horário de coleta

	Igarapé do Franco – Ponto IF1 – Sede do Governo	Igarapé do Franco – Ponto IF2 – Centro de Convivência Magdalena Arce Daou
SEXTA	13:00h	13:15h
	15:00h	15:15h
	17:00h	17:15h
	19:00h	19:15h
	21:00h	21:15h
	23:00h	23:15h
SÁBADO	01:00h	01:15h
	03:00h	03:15h
	05:00h	05:15h
	07:00h	07:15h
	09:00h	09:15h
	11:00h	11:15h



Figura 15 - Frasco âmbar de armazenagem e transporte de 1L

Após as análises físico-químicas, em preparo para análises cromatográficas, alíquotas de aproximadamente 350,0 mL de cada ponto foram agrupadas, medidas e transferidas para frascos âmbar de 1 L, definindo pontos amostrais compostos para análise de COC e BE, no total de 24 amostras foram obtidas, conforme o esquema descrito abaixo (Figura 16 e 17) referente a uma semana (Tabela 3), para os dois pontos no total de 3 semanas. Neste instante foi realizada a dopagem com Benzoilecgonina Deuterada (BE-D3) $170,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ utilizado como padrão para quantificação e recuperação. As amostras foram armazenadas em caixas de isopor e no transporte ao laboratório, as amostras foram mantidas refrigeradas em torno de 4°C (com gelo), já no laboratório, foram filtradas e tratadas conforme descrito no item 4.5.

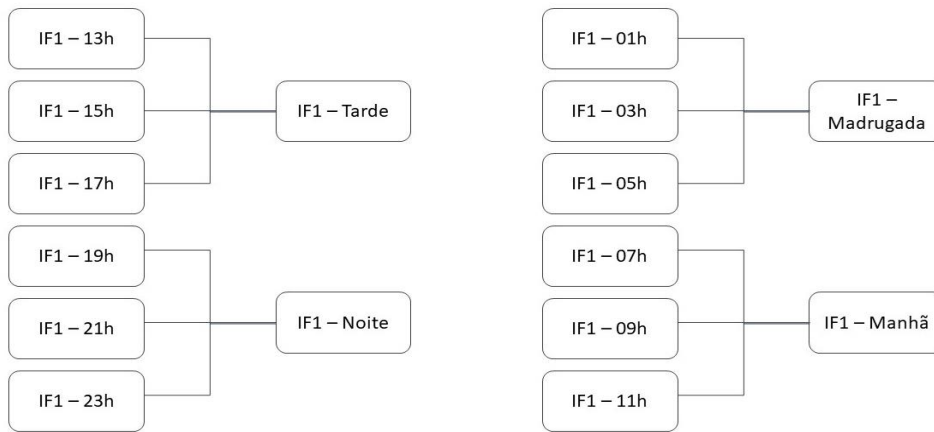


Figura 16 - Esquema de amostragem IF1

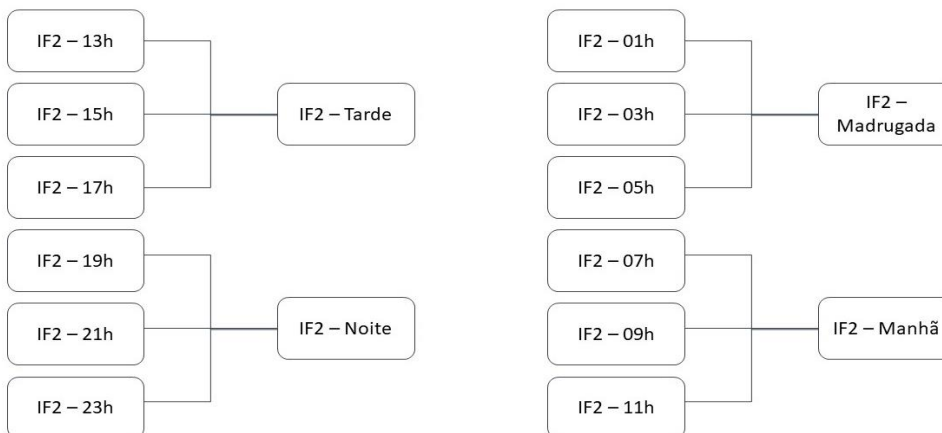


Figura 17 - Esquema de amostragem IF2

Tabela 3 - Sigla das amostras geradas

Amostras Geradas - IF1	Amostras Geradas - IF2
1_IF1_TD	1_IF2_TD
1_IF1_NT	1_IF2_NT
1_IF1_MD	1_IF2_MD
1_IF1_MN	1_IF2_MN
2_IF1_TD	2_IF2_TD
2_IF1_NT	2_IF2_NT
2_IF1_MD	2_IF2_MD
2_IF1_MN	2_IF2_MN
3_IF1_TD	3_IF2_TD
3_IF1_NT	3_IF2_NT
3_IF1_MD	3_IF2_MD
3_IF1_MN	3_IF2_MN

De forma geral os pontos para análise de COC e BE são no total 26 amostras, constituídos por 12 amostras do ponto IF1, 12 amostras do ponto IF2, 1 amostra do ponto IAC além do branco da amostra (água destilada).

4.4 Parâmetros Físico-Químicos

Os parâmetros de pH, CE e temperatura foram avaliados utilizando uma garrafa de polietileno de 1L, cuja as análises foram realizadas por meio de equipamentos portáteis (Figura 18). A determinação da condutividade elétrica (método condutimétrico, APHA 2510-B) e temperatura (digital) foi feita através do condutivímetro (Marca YSI, Modelo 30) e para pH (método potenciométrico, APHA 4500-H), por meio do pHmetro (Marca JENWAY, Modelo 350). As análises descritas realizadas no ato da coleta, dados disponíveis no Apêndice A.



Figura 18 - Equipamentos utilizados em trabalho de campo

As características dos locais de coleta são importantes para análise e discussão de dados, assim também foram registradas e documentadas: fotos, marcação de localização utilizando um aparelho de GPS citados no item 4.1.

4.5 Extração e Preparo de Amostras

As amostras de água coletadas foram filtradas por sistema a vácuo (Figura 19) utilizando filtros de microfibras de vidro de tamanho de poro de 0,3 μm (MERCK, São Paulo, Brasil) para diminuir a carga de sólidos suspensos e evitar a saturação dos cartuchos de SPE, em seguida, como preparação para a CLAE foi realizado SPE utilizando cartuchos STRATA-X (500 mg/6 mL) (Figura 19). O método SPE utilizado neste estudo foi adaptado a partir do levantamento de outros estudos anteriores realizados com COC e BE e outros fármacos em águas residuais (MALDANER et al., 2012; THOMAS et al., 2014; CAMPESTRINE; 2016).

Os cartuchos STRATA-X foram equilibrados com 3,0 mL de MeOH, 4,0 mL de ACN e 5,0 mL de água ultrapura. Em seguida, realizada a percolação de 1 L de cada amostra filtrada, os cartuchos foram secos sob vácuo (10 mm Hg) durante 10 min e eluídos com 6,0 mL de uma solução de ACN: MeOH, 60:40 ($\text{v}\cdot\text{v}^{-1}$) e evaporados até à secura sob um fluxo de nitrogênio. A extração seca foi dissolvida em 1,0 mL de MeOH 10mM de acetato de amônio e transferida para frascos do tipo vaio de 1,5 mL e posterior análise por CLAE-EM.



Figura 19 - Sistema de filtração e Sistema SPE

4.6 Quantificação

Os padrões de referência analítica BE e BE-D3 100,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$ foram obtidos pela Sigma-Aldrich (Lote: FE09091503), o padrão de COC, 100,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$, foi obtido em parceria com o laboratório do Núcleo de Estudos Forenses da Amazônia (NEFA). Os analitos foram quantificados utilizando calibração interna e externa, adicionando no ato da coleta, BE-D3 como padrão interno, para avaliar recuperação e realizar a padronização interna para a COC e BE. Todas as soluções-mãe foram feitas e armazenadas ao abrigo de luz a - 4 °C (em freezer). As concentrações da faixa de trabalho foram feitas de acordo com os valores obtidos na literatura, com alvo em concentrações de ng L^{-1} - ppb. Todas as soluções foram preparadas em MeOH acetato de amônio 10 mM. As curvas (Apêndice C e D) foram injetadas nos sistemas de análises cromatográficas, para comprovar os resultados obtidos foram feitos parâmetros de validação, seguindo o descrito no DOQ-CGCRE-008 do INMETRO (2016), avaliados Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ), Linearidade, coeficiente de correlação de reta (r) e a Recuperação.

4.7 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE

As 25 amostras, o branco (água destilada) e os pontos da curva analítica foram submetidos a CLAE cujo aparelho utilizado foi da Thermo Scientific, modelo Acella®, operando simultaneamente com um detector de PDA e um detector de MS (TSQ Quantum acess – Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas - LABCEM - Central Analítica UFAM). Foi utilizado uma coluna de fase reversa C18, programa de eluição gradiente a 70% Metanol (acetato de amônio 10 mM) e 30% de água (acetato de amônio 10 mM), aumentando até 100% de Metanol (acetato de amônio 10 mM), o procedimento gera o cromatograma e o espectro de massas de cada amostra conforme a Figura 20, utilizando o ponto 1_IF1_MN como exemplo, sem tratamento de dados, apresentando vários sinais de massas, incluindo da COC e BE numa análise prévia, no exemplo fica evidente o sinal da COC.

A COC e BE foram determinados em modo de ionização negativo, pois estudos anteriores mostram que este apresenta melhor sinal resposta (THOMAS et al., 2014). COC e BE foram quantificados por meio de calibração externa e interna, com o padrão interno adequado BE-D3, conforme descrito no item 4.5. A identificação dos compostos foi obtida comparando o tempo de retenção e a razão MRM_1/MRM_2 com seus correspondentes, em relação as injeções feitas com padrões analíticos respectivos, utilizando o mesmo procedimento de análise para todas as amostras (THOMAS et al., 2014, CAMPESTRINE, 2016).

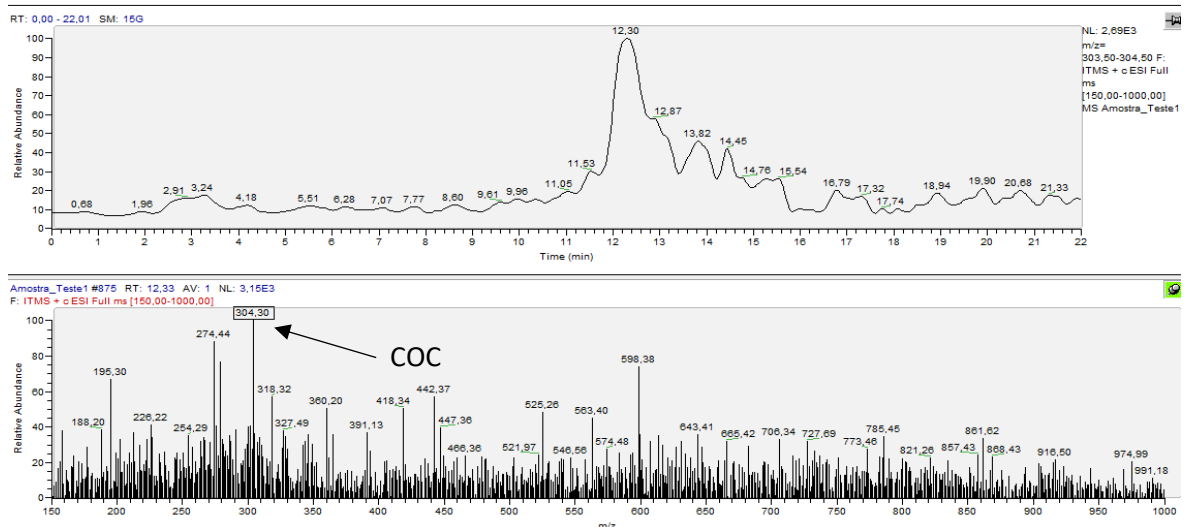


Figura 20 - Cromatograma e espectro de massas sem tratamento

A programação das injeções no equipamento foi feita de forma randomizada, amostras e curva analítica, para evitar tendências nos resultados e efeito fantasma, descrito na literatura, valores muito elevados das amostras, acima da faixa de trabalho das curvas analíticas foram feitas diluições e posteriormente calculados os valores reais de cada amostra (THOMAS et al., 2014).

4.8 Espectrômetro de Massas – EM

As análises por EM, das amostras (25 amostras e branco) e das curvas analíticas, foram realizadas no aparelho Thermo Scientific, modelo Acella®, operando simultaneamente com o CLAE e um detector de EM (TSQ Quantum Access - LABCEM - Central Analítica UFAM). Onde realizou-se injeções direta do sistema de CLAE para o espectrômetro modelo LCQ Fleet

(Thermo scientific) conforme Figura 21, operando com fonte de ionização eletrospray (ESI) cuja a faixa de detecção será de 100-1000 Da em modo MS/MS e MRM, otimização da energia de colisão foi realizada separadamente para a COC e BE conforme Tabela 4. Os dados obtidos foram processados através do programa Xcalibur 2.0.7, sendo comparados com os dados da literatura.



Figura 21 - Equipamento CLAE e TSQ Quantum Access

Tabela 4 - Condições de análise de MS em modo ESI

Analito	Padrão Interno	Transição MRM				Parâmetros MS/MS		
		Analito (MRM1)	Padrão Interno (MRM2)	Voltagem do cone (V)	Energia de Colisão (eV)	Tempo de Retenção (TR)		
Cocaína	BE-D3	304 > 181	293 > 171	35	25	5.56		
Benzoilecgonina	BE-D3	290 > 168	293 > 171	35	20	6.18		

Os valores acima são conforme a média dos valores observados. Os espectros formados por MRM são gerados individualmente, como exemplo tirado da amostra 1_IF1_MN, após tratamento de dados, conforme observados nas Figuras 22 a 24, respectivamente COC, BE e BE-D3, que mostra o tempo de retenção baseando-se na massa específica de cada composto e seus íons precursor conforme Tabela 4 para garantir a identificação correta dos compostos.

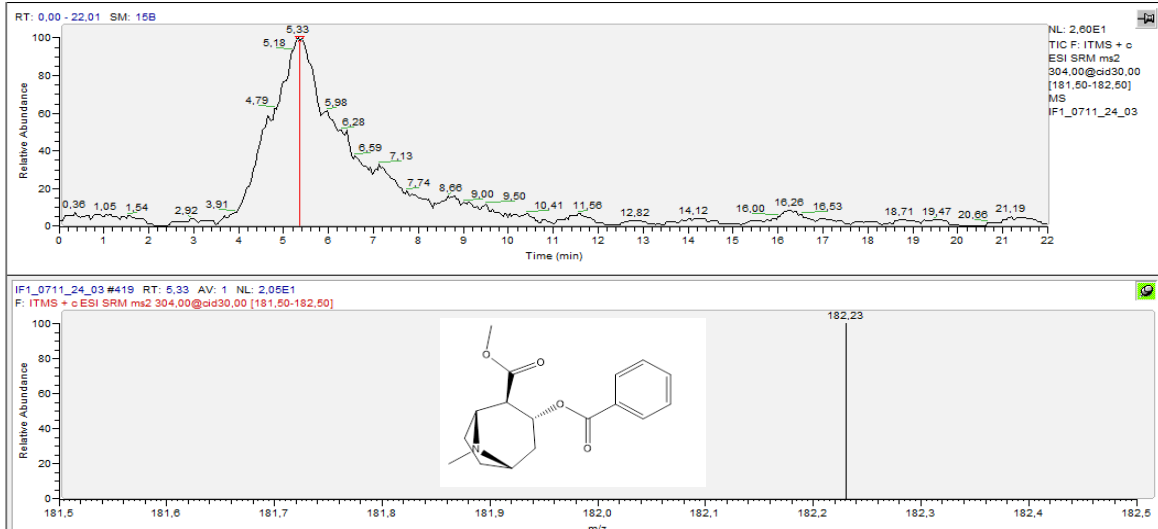


Figura 22 - Espectro MRM para COC (TR - 5.56 min)

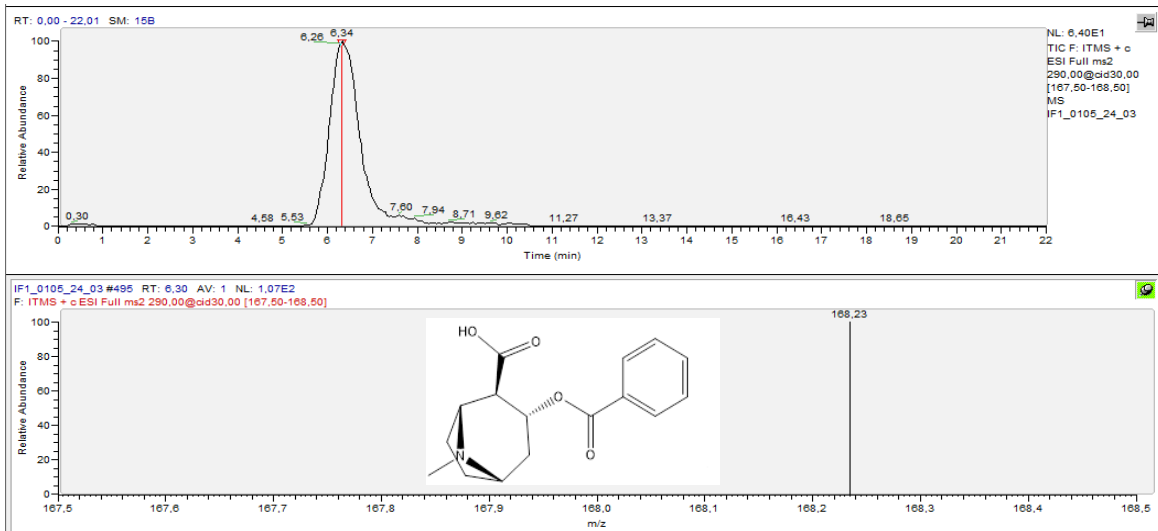


Figura 23 - Espectro MRM para BE (TR - 6.18 min)

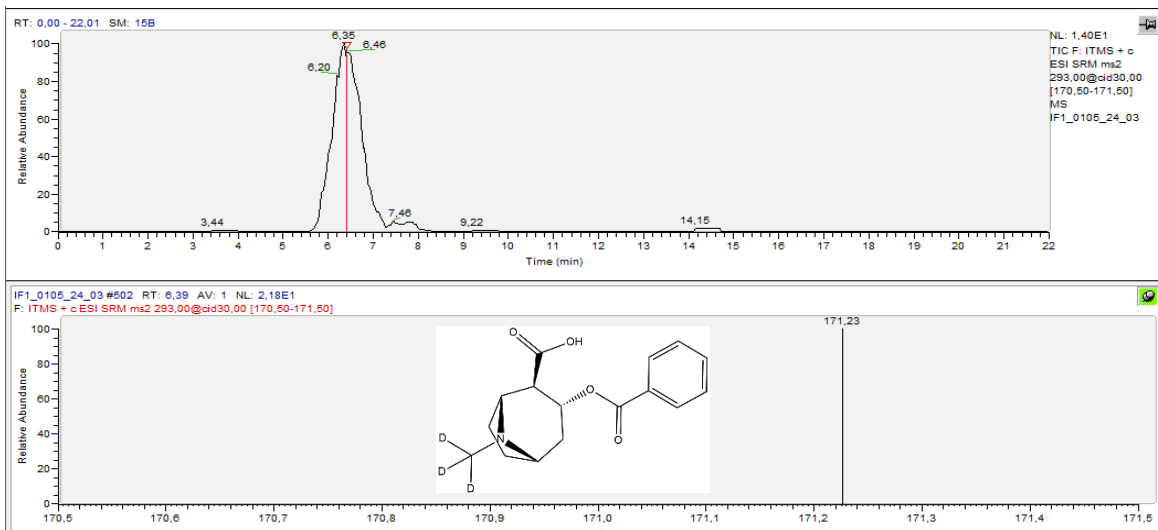


Figura 24 - Espectro MRM para BE-D3 (TR - 5.36 min)

A área obtida de cada composto foi utilizada para montar o conjunto de dados para cálculos de quantificação e recuperação.

4.9 Recuperação da Metodologia

O ensaio de recuperação é um dos principais métodos utilizado para validação de processos analíticos. A recuperação relaciona-se diretamente com a exatidão, pois exerce uma reflexão sobre a quantidade de determinado analito, que foi recuperado durante processo, em relação à quantidade real presente na amostra. O erro sistemático ocorre pela perda da substância devido a alguns fatores como, a baixa recuperação da extração, medidas volumétricas imprecisas ou substâncias interferentes na amostra (entre outros) (BRITO, 2013)

O estudo da recuperação consiste na "fortificação" da amostra, ou seja, na adição de soluções com diferentes concentrações do analito de interesse, no caso deste trabalho foi adicionando a BE-D3, em seguida a determinação da concentração do analito adicionado. Calcula-se a quantidade percentual recuperada pelo processo usando a fórmula (Equação 1):

$$Re\ c\% = \frac{[valor\ obtido - valor\ real]}{valor\ real} \times 100$$

Equação 1 - Cálculo de Recuperação

Segundo Brito (2013) os valores aceitáveis de recuperação para quantificação em níveis de traço são de 80 a 120%, os cálculos foram baseados nesse parâmetro.

4.10 Cálculo de Estimativa de Consumo de Cocaína

Segundo Feitosa (2013) a estimativa do consumo baseia-se na realização de um cálculo, que leva em consideração a concentração da droga ou do metabólito no corpo hídrico, além de uma série de informações complementares.

A Equação 1 mostra que a estimativa de consumo (C , em mg hab⁻¹ dia⁻¹) pode ser obtida com base na concentração da substância alvo no esgoto (c , em mg L⁻¹), na vazão volumétrica do esgoto que aflui na ETE (Q , em L dia⁻¹), em um fator de correção (f) relativo à proporção da droga metabolizada e excretada após o uso e no número de habitantes (hab) atendidos pela ETE.

$$C = \frac{c \times Q_V \times f}{hab}$$

Equação 2 - Cálculo de Estimativa de Consumo

- Utilizando dados populacionais (*hab*) da área estudada;
- Levando em conta os metabolitos e/ou quantidade de fármacos encontrados (*c*);
- Fatores de correção, razão molar droga/substância alvo (*f*);
- Vazão do igarapé em L s⁻¹ (*Q_V*);
- Metodologia sugerida por MALDANER e colaboradores (2012).

Os dados de vazão do Igarapé do Franco foram estimados de acordo com o descrito por Pascoaloto (2001), em seu trabalho realizou medições em diversos igarapés situados na cidade de Manaus. Ainda não existem publicados estudos que mostrem valores de vazão para o igarapé do Franco.

4.11 Análises estatísticas

O tratamento de dados e realização das análise estatísticas, foram utilizados os softwares STATISTICA® 10, Minitab® 18.1 e Microsoft® Excel® 2016. Os resultados numéricos foram submetidos, inicialmente, à estatística descritiva e, posteriormente, às análises estatísticas paramétricas específicas, os dados utilizados estão dispostos no Apêndice A desta dissertação. Os testes estatísticos obedeceram o nível de confiança a 95%, ou seja, a nível de significância de 0,05.

4.11.1 Testes de Normalidade

O intuito dos testes de normalidade é verificar se os dados da pesquisa devem ser submetidos a testes de hipótese paramétricos ou não-paramétricos (PEREIRA, 2013). Assim, as variáveis foram testadas quanto à normalidade por meio do teste de Shapiro-Wilk. A utilização teste se destaca entre os demais (Cramer-von Mises, Anderson-Darling, qui-quadrado de Pearson, Lilliefors e Kolmogorov-Smirnov), pela sua eficiência, e que independe

da quantidade de dados amostrais, com melhores representações em comparação aos demais em diversas simulações (LEOTTI et al., 2005; PEREIRA, 2013; MIOT, 2016).

Para um teste de normalidade, as hipóteses são as seguintes:

- H_0 : os dados seguem uma distribuição normal;
- H_1 : os dados não seguem uma distribuição normal.

Os resultados tabelados a nível de significância de 0,05 são: $W_{\text{calculado}} > W_{\text{tabelado}}$ configura-se uma distribuição normal (paramétrica) com $p > 0,05$; $W_{\text{calculado}} < W_{\text{tabelado}}$ uma distribuição não-normal (não paramétrica) com $p < 0,05$.

4.11.2 Comparação entre dois grupos

Para avaliar a comparação entre dois grupos amostrais é necessário primeiramente verificar se são dependentes ou independentes. Neste contexto, as amostras dependentes são medições pareadas para um conjunto de itens, já as amostras independentes são medições feitas em dois conjuntos de itens diferentes. Para um teste de hipótese usando duas amostras aleatórias, é necessário escolher o tipo de teste mais adequado, pois cada teste depende desse parâmetro (MINITAB, 2017).

Os testes de comparação entre duas amostras com distribuições normais são: Teste T (amostras independentes) e Teste T Pareado (amostras dependentes). Para ambos os testes, as hipóteses se baseiam nas médias (μ). Onde:

- $H_0: \mu_1 = \mu_2$ (ou $\mu_1 - \mu_2 = 0$)
- $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ (ou $\mu_1 - \mu_2 \neq 0$)

Os testes de comparação entre duas amostras com distribuições não-normais são: Teste de Mann-Whitney (amostras independentes) e Teste de Wilcoxon Pareado (amostras dependentes). Para ambos os testes, as hipóteses se baseiam nas medianas. Obedecendo os critérios:

- $H_0: M_1 = M_2$ (ou $M_1 - M_2 = 0$)
- $H_1: M_1 \neq M_2$ (ou $M_1 - M_2 \neq 0$)

4.11.3 Comparação entre mais de dois grupos

Para a comparação entre mais dois grupos amostrais também é necessário verificar se os mesmos são dependentes ou independentes. Esses métodos estatísticos comparativos permitem realizar comparações simultâneas entre médias (ou medianas) sobre distintas populações (VIEIRA, 2006). Para isso pode-se usar: Teste de Kruskal-Wallis (amostras independentes); e Teste de Friedman (amostras dependentes) aplicado para amostras que não apresentam distribuição normal e sem critério de homocedasticidade (VIEIRA, 2006). Para ambos os testes, as hipóteses se baseiam nas medianas. São:

- $H_0: M_1 = M_2 = M_3 = \dots = M_k$;
- H_1 : Há pelo menos uma diferença entre as medianas das populações.

4.11.4 Teste de comparação múltiplas

A utilização de múltiplas comparações para avaliar se existe diferenças entre médias ou medianas de grupos permite criar intervalos de confiança, para todas as diferenças entre as médias ou medianas dos níveis dos fatores, controlando a taxa de erro global para um nível de significância especificado. Com isso, as comparações múltiplas permitem a análise de quais são as médias ou medianas que se comportam de forma diferente e estimar em que grau elas são diferentes (MINITAB, 2017). Os testes de comparações múltiplas mais utilizados são: Teste de Tukey Pareado (para amostras com distribuição paramétrica) e Teste de Wilcoxon Pareado (para amostras com distribuição não-paramétrica).

4.11.5 Teste de correlação

Os testes de correlação são em teoria medidas de intensidade e de direção, inferem sobre a associação entre duas variáveis através de um coeficiente de correlação. Esse coeficiente de correlação mede o grau pelo qual duas variáveis tendem a se modificar em função da outra, ou seja, acompanhar a variação (MINITAB, 2017). Os testes mais utilizados são o Teste de Correlação de Pearson (dados normais) e correlação de Spearman (dados não normais) a um

nível de significância (α) de 0,05. Os coeficientes de correlação de Pearson (r) e Spearman (ρ) podem variar em valor de -1 a +1 e seguem as seguintes hipóteses (MINITAB, 2017).

Para a Correlação de Pearson:

- $H_0: r = 0$
- $H_1: r \neq 0$

Para a Correlação de Spearman:

- $H_0: \rho = 0$
- $H_1: \rho \neq 0$

5. RESULTADO E DISCUSSÃO

A ciência atualmente vai muito além das características que podemos observar, está diretamente relacionada ao micro, que é possível apenas mensurar na maioria das vezes, e em porte desses dados numéricos, provenientes de instrumentos cada vez mais sofisticados, se tornam ferramentas úteis para realizar afirmações e sugestões na resolução de diversos temas e problemas, como o objetivo principal contribuir de forma significativa com o conhecimento de todos. O Igarapé do Franco diante da preocupação gerada com os contaminantes emergentes, mostrou-se bastante interessante para estudo, fazendo parte de uma grande capital como Manaus, e ainda ser localizado na maior hidrografia preservada do mundo, sofre bastante influência antrópica, e é rodeada por potenciais fontes de contaminação. Esse estudo apresenta, primeiramente, dados físico-químicos buscando contribuir dados para a caracterização do Igarapé do Franco e evidenciar as alterações antrópicas desse ambiente aquático. Em seguida, os estudos relacionados a identificação e quantificação da COC e BE, e com esses dados sugerir o consumo da COC. Por fim, as análises estatísticas que descrevem tanto o comportamento dos dados físico-químicos como os dados encontrados para COC e BE encontrados no Igarapé do Franco.

5.1 Dados Físico-químicos

Os dados físico-químico mostram características pontuais de um determinado local avaliando sua dinâmica de acordo com variações físicas relacionando a fenômenos químicos. Se avaliado ao longo do tempo, é possível observar e descrever um comportamento, se houver mudanças ou variações bruscas, permite ainda inferir as possíveis causas nessas variações. Além disso, é um importante instrumento que permite categorizar e estipular o Índice de Qualidade da água (IQA). Neste sentido, os parâmetros foram importantes tanto para caracterizar o local, observar o comportamento ao longo do dia e por fim contribuir como apoio

a resultados analíticos como no caso da análise de COC e BE. Dados e gráficos adicionais estão dispostos no Apêndice A e B.

5.1.1 Temperatura

A temperatura é um dos padrões de qualidade da água, que deve sempre ser considerado, nas análises de águas. A temperatura é um dos fatores físicos mais expressivos a ser determinado influencia diretamente na dinâmica de diversos parâmetros, como por exemplo pH, CE, concentração de compostos, como oxigênio dissolvido, entre outros. Ligada à sensibilidade dos organismos vivos, pode influenciar positivamente na degradação de compostos, que tornam uma água própria ou não para o consumo, influência na transparência, sabor, odor e aparência. (RAMALHO, 1977 apud PERCEBON, 2005).

A alteração significativa da temperatura de um corpo hídrico pode alterar a sua qualidade, e essa característica pode passar a ser considerada como poluição térmica. As medidas de temperatura feitas ao longo do dia e durante as 3 semanas de coleta, ao correlacionar os dados, foi possível observar uma tendência nos dois pontos de coleta – IF1 e IF2 – a elevação da temperatura é principalmente relacionado a hora, variando de acordo com o passar do dia, devido principalmente à radiação solar recebida pelo igarapé e pela cidade de forma geral, apresentado variações e valores mais altos durante o dia, mais estáveis e valores mais baixos ao longo da noite e madrugada.

O gráfico abaixo (Figura 25) descreve a dinâmica da temperatura no ponto IF1 durante 24h e três semanas de análise, os valores mais altos observados foram em torno das 15h de todos os dias de coleta, chegando a temperatura máxima de 30,5° C, após esse horário há diminuição da temperatura que permanece em torno de 28° C durante a noite e madrugada. O valor de temperatura mais baixo observado foram as 7h do dia 09/03/2018 em torno de 27° C, variação entre máximos e mínimos de apenas 2,5° C.

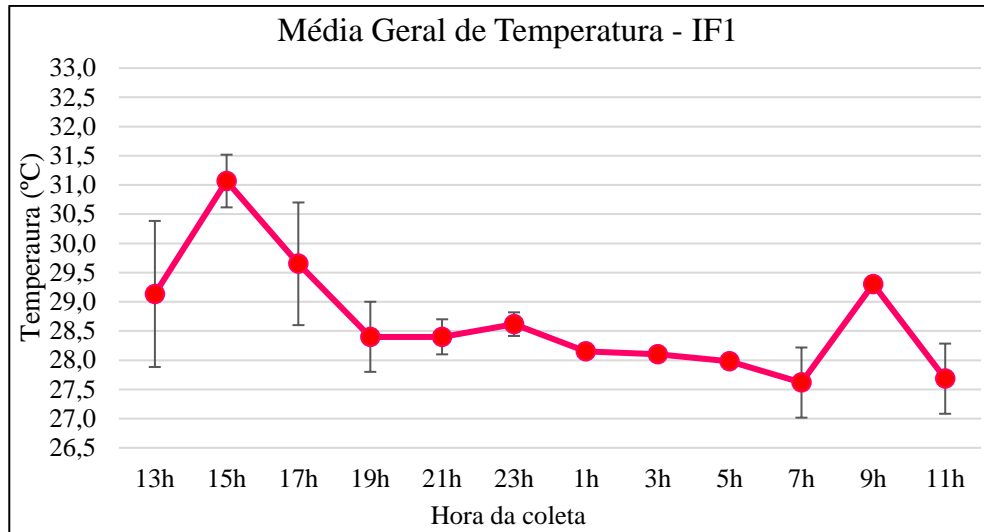


Figura 25 - Médias de variação da temperatura IF1

Ao comparar os dados, gráfico referentes as médias de variação da temperatura do ponto IF1, é possível observar alguns pontos com desvio padrão significativo (Figura 25), como observado nas 13h, 17h, 19h, 7h e 11h, esse fenômeno pode ser explicado ao analisar as condições climáticas dos dias nas diferentes semanas analisadas, durante o período da madrugada a variação é muito pouco expressiva.

Os dias de realização das coletas foram considerados firmes ensolarados, com períodos nublados em momentos distintos isso pode influenciar na variação da temperatura, outro aspecto importante a considerar é a mata ciliar presente no IF1 que contribui na regulação da temperatura das águas do Igarapé do Franco nessa área em específico. Um fator importante nesse aspecto de variação da temperatura em diferentes dias, também está relacionando ao tamanho do igarapé no IF1, em torno de 2m de largura, aliado a mata ciliar presente evita que o igarapé eleve muito a sua temperatura, explicando dessa forma a mudança de temperatura de apenas 2,5° C.

O IF2 mostra a mesma dinâmica de variação da temperatura já observado no IF1, elevação durante o dia e uma estabilidade durante a noite e madrugada. No entanto, se levarmos em conta o tamanho do igarapé no ponto IF2 é possível afirmar que a radiação solar recebida é bem maior comparada ao IF1, a ausência da mata ciliar nesse ponto contribui para elevação da

temperatura, chegando a valores máximos de 32,6° C as 15h e valores mínimos de 27° C as 7h da manhã (Figura 26), variação de 5,6° C mais que o dobro da variação do IF1.

Em seu estudo Percebon (2005), ressalta que o aquecimento das águas superficiais pode ter origem em processos naturais, como os geotérmicos, variações sazonais da temperatura ambiente e da insolação (radiação solar), além de variações observados quando existe a redução da vazão de água. Salienta que pode ser influenciada diretamente por processos antrópicos diretos, como a descarga de efluentes com temperatura diferente do corpo hídrico que o recebe, pelo calor liberado na oxidação de carga poluente lançada; ou indiretamente, pelo represamento das águas e desmatamentos na área de drenagem.

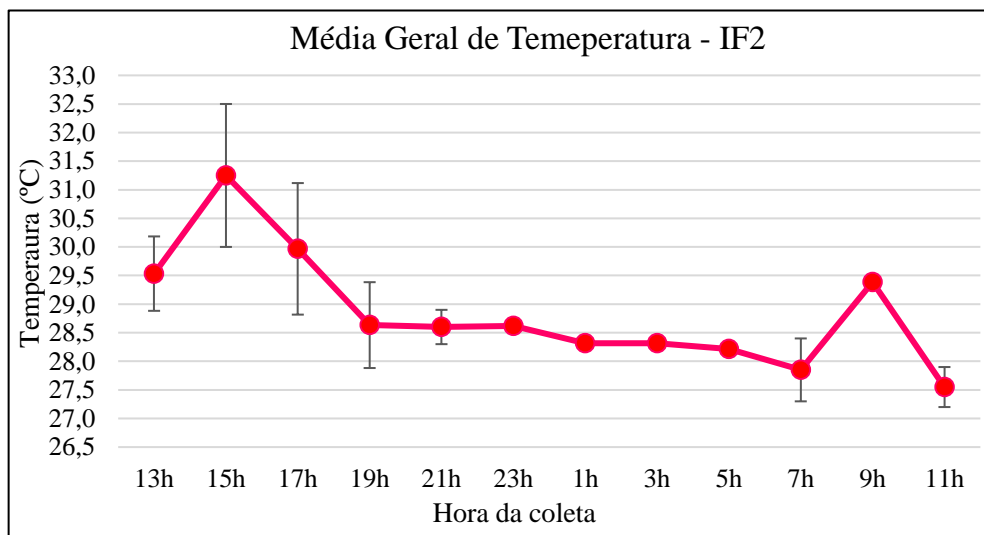


Figura 26 - Médias de variação da temperatura IF2

Referente ao IF2, as médias de variação com desvio padrão significativo (Figura 26), são observadas nas 13h, 15h, 17h, 19, 7h e 11h. O lixo observado, presente ao longo do igarapé, represamento das águas e tamanho do igarapé influenciam diretamente nessa variação no mesmo horário em diferentes dias e semanas. No ponto IAC, foram mensurados valores médios de 27,55°C, sem muitas variações durante as semanas, vale ressaltar que essa foi uma coleta pontual. A água apresenta uma excepcional habilidade de armazenar calor, isso faz com que um corpo hídrico, depois de aquecido, volte muito lentamente a sua temperatura natural. A

poluição térmica de várias fontes, também pode apresentar efeito cumulativo (BRANCO, 1981 apud PERCEBON, 2005).

5.1.2 Potencial de Hidrogeniônico (pH)

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Resolução N° 357 de 2005 indica níveis de pH entre 6,0 e 9,0 para águas de Classe 2, para avaliação de qualidade de água superficial, como é o caso deste estudo com o Igarapé do Franco. Levando em conta o contexto Amazônico, estudos apresentaram águas com elevada quantidade de matéria orgânica, provenientes dos solos e de áreas alagadas, favorecendo o escoamento dos ácidos húmicos e de coloides para os igarapés e rios da região, reduzindo o pH das águas para uma faixa entre 4,0 e 5,5 além da cor mais escura característica das águas com material húmico (JUNK, 1997 apud MMA, 2006).

O Igarapé do Franco sugere um efluente que recebe muita influência antrópica onde, mesmo com a mata ciliar presente no IF1 não é suficiente para garantir características naturais, sendo observado um pH mais próximos de neutro, levemente ácidos, quando em igarapés com características mais naturais o pH das águas é menor que 5,0 (JUNK, 1997 apud MMA, 2006). Se levarmos em conta a Resolução do CONAMA n° 357/05 os níveis de pH observados, entre valores mínimos de 5,97 e máximos de 6,85 (Figura 27), estão fora do especificado. Ao avaliar as características da região Amazônica, espera-se que os rios e igarapés sejam ácidos moderados, a leve acidez observada nas análises realizadas, sugere o contrário dessa característica, reforçando que a influência antrópica está bastante significativa no Igarapé do Franco, dessa forma, os parâmetros não podem ser comparados com um ambiente natural.

Os valores de pH observado no ponto IF1, apresentam tendências a variação ao longo do dia chegando próximo da neutralidade, muito pouco durante a noite e madrugada, queda acentuada próximo do início da manhã.

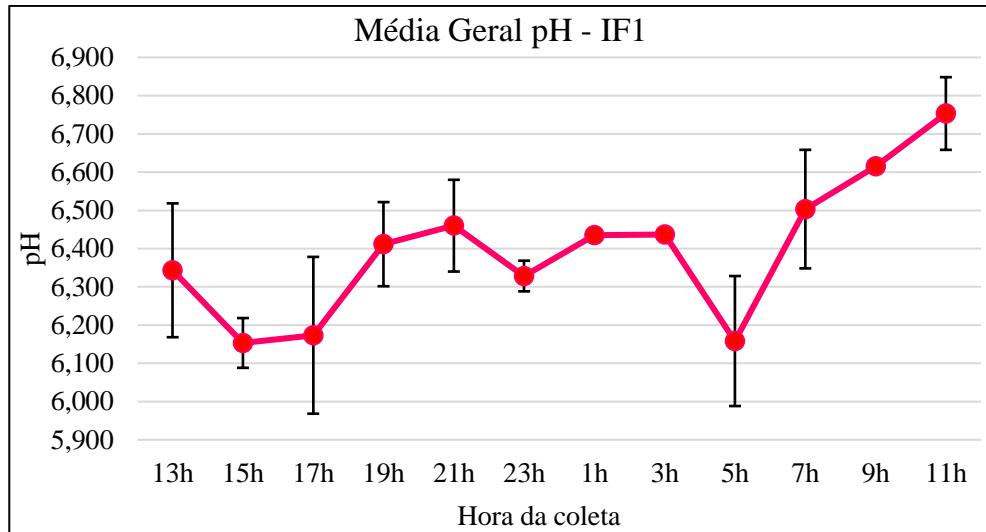


Figura 27 - Médias gerais das medidas de pH do IF1

No IF2, a variação de pH apresentada (Figura 28), sugere estabilidade nos valores, gerando um gráfico mais uniforme e sem grandes variações, as principais oscilações ocorrem durante o dia, provavelmente por influência da temperatura com o aquecimento do igarapé, o represamento observado além do grande volume que neste ponto o igarapé possui, sugerem esse comportamento mais uniforme, a influência antrópica recebida pelo igarapé que pode contribuir de forma significativa para a mudança do pH, mas nesse ponto não é um fator importante.

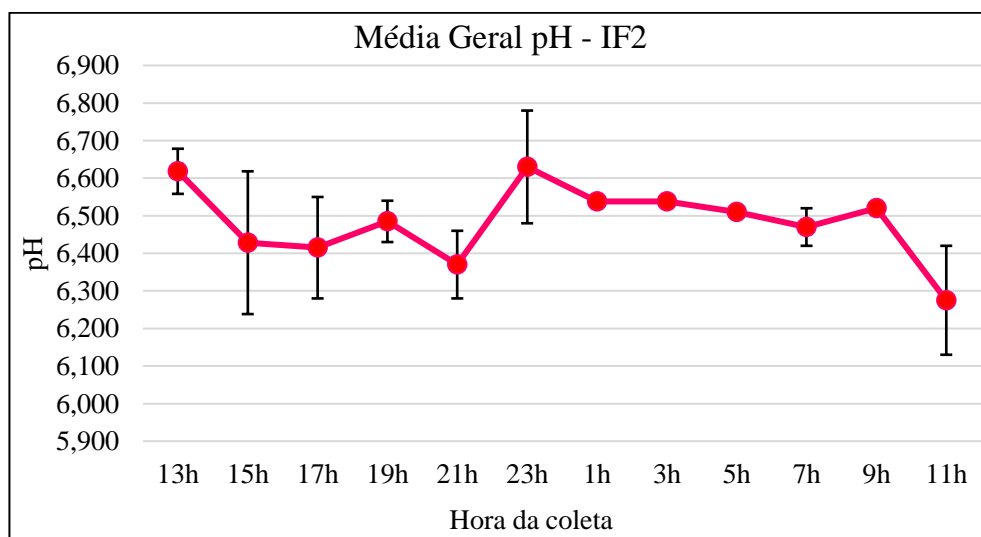


Figura 28 - Médias gerais das medidas de pH do IF2

O ponto IAC apresentou valores de pH 5,79 sem muita variação, bem inferior ao encontrado nos pontos IF1 e IF2, como descrito na literatura tendência do pH é ser mais ácida para a região. O pH, além de sua grande variabilidade natural, pode ser alterado principalmente por decorrência da dissolução de matéria orgânica, oscilações de temperatura e radiação solar, os valores de pH podem estar relacionados a fatores naturais, como dissolução de rochas, absorção de gases atmosféricos, oxidação da matéria orgânica, fotossíntese, e a fatores antropogênicos pelo despejo de esgotos domésticos e industriais. É um parâmetro importante nos ambientes aquáticos, podendo ser a causa de fenômenos químicos e biológicos, além de possuir efeito sobre o metabolismo e os processos fisiológicos dos peixes (ARANA, 1996 apud VON SPERLING, 2005).

5.1.3 Condutividade Elétrica (CE)

A CE é a medida da capacidade da água em conduzir corrente elétrica. Essa habilidade é caracterizada pela presença de diferentes íons, em geral, a maior concentração de íons na água natural, corresponde à maior condutividade. Pode-se utilizar o parâmetro da condutividade elétrica para obter uma noção da quantidade de sais na água, uma vez que está diretamente ligada à quantidade de sólidos totais dissolvidos. Como uma medida da concentração total de sais dissolvidos na água, seu valor é dado em Siemens ($\mu\text{S cm}^{-1}$) de acordo com o Sistema Internacional (SI), embora não expresse a quantidade exata de determinados íons presentes, ela fornece a salinidade total da amostra (MACHADO et al., 2006).

A CE elétrica obtida no IF1 apresenta valores bastante elevado (Figura 29), chegando a $442,10 \mu\text{S cm}^{-1}$ as 15h e ao anoitecer vai caindo significativamente até chegar $276,50 \mu\text{S cm}^{-1}$, mesmo com essa tendência de diminuição, ainda mostra valores de condutividade bastante elevados.

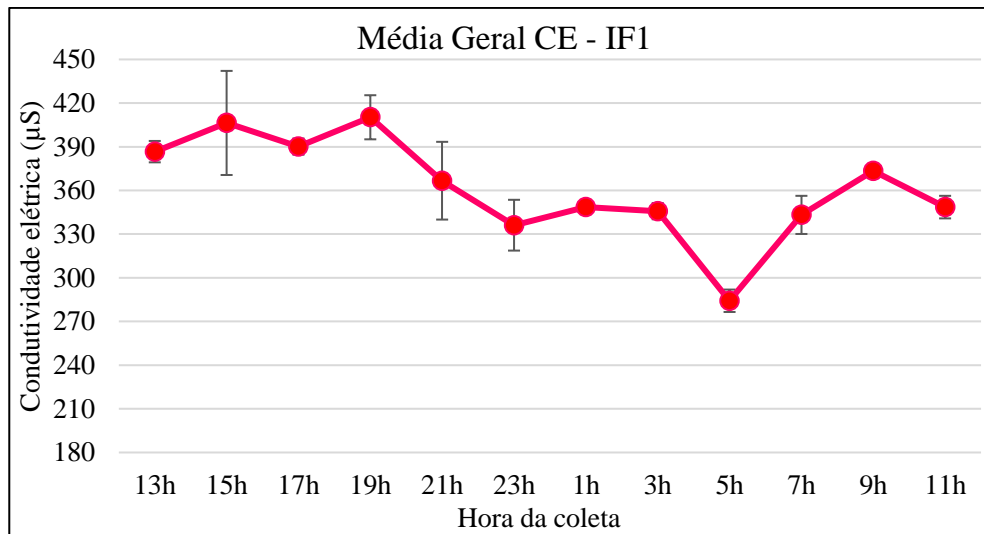


Figura 29 - Média geral da CE - IF1

As médias gerais do IF1 (Figura 29) mostram um comportamento uniforme nessa variação ao longo do dia, crescendo pela manhã e tarde, diminuindo ao longo da noite, o que sugere forte influência antrópica em relação aos resultados obtidos.

Assim como no IF1, o ponto IF2 apresenta valores de CE elevados durante o dia, e queda acentuada ao passar da noite, obtendo valores máximos $437,80 \mu\text{S cm}^{-1}$ as 15h e $219,90 \mu\text{S cm}^{-1}$ as 5h. Essa diminuição ao longo da noite e madrugada, que ocorre nos dois pontos, pode ser sugerida pela diminuição da carga de esgoto que chega até o Igarapé do Franco, durante a noite e madrugada essa carga diminui junto com a atividade humana.

As médias gerais do IF2 (Figura 30), semelhante ao IF1 mostram um comportamento uniforme nessa variação ao longo do dia, crescendo pela manhã e tarde, diminuindo ao longo da noite, o que sugere forte influência antrópica em relação aos resultados obtidos.

Em estudo de águas da região amazônica, incluindo um trabalho realizado na região do Igarapé do Tarumã, apresentaram baixa condutividade (7 a $27 \mu\text{S cm}^{-1}$) (SIOLI, 1957; SANTOS et al., 1984; SANTOS e RIBEIRO, 1988; CAMPOS, 1994; SILVA et al., 1999 apud SANTOS, 2006). Valores médios reportados por Sioli (1984) da condutividade em três rios da região Amazônica foram de $57 \mu\text{S cm}^{-1}$ para o Rio Solimões, $22 \mu\text{S cm}^{-1}$ para o Rio Negro, onde o Igarapé do Franco desagua, e $21 \mu\text{S cm}^{-1}$ para o Rio Tarumã-Mirim.

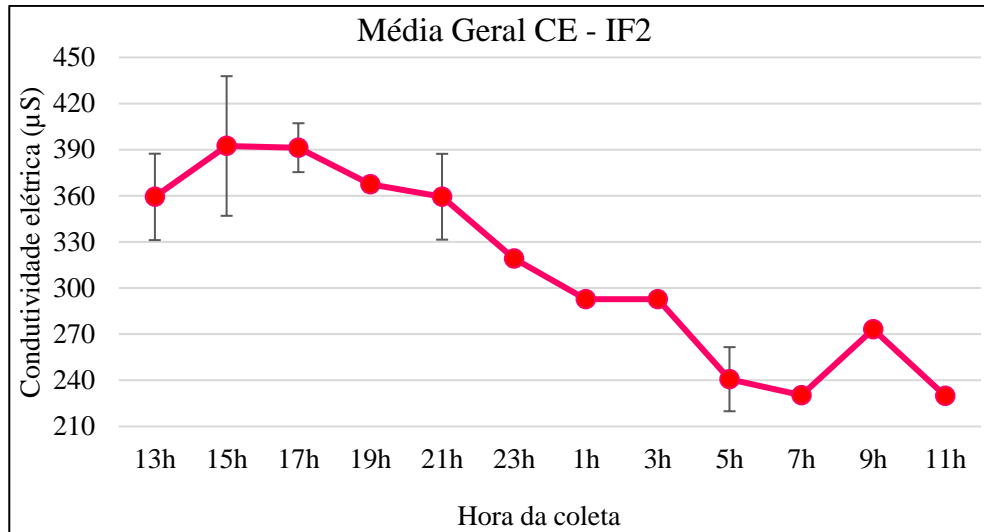


Figura 30 - Média geral da CE - IF2

Seguindo essa tendência o ponto IAC, apresenta valores médios para as três semanas de $66,96 \pm 21 \mu\text{S cm}^{-1}$ próximo ao descrito pela literatura para a região e bem mais baixo do encontrados nos dois pontos do igarapé do franco.

A condutividade elétrica é um parâmetro importante que pode indicar modificações na composição dos corpos hídricos, mas não é possível especificar quantidades e componentes que influenciam nesse parâmetro. É importante sua avaliação para controlar e determinar o estado e a qualidade de água. Não existe um padrão de condutividade na legislação, alguns autores indicam, como o trabalho de Von Sperling (2007), que as águas naturais apresentam teores de condutividade na faixa de 10 a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, e em ambientes poluídos por esgotos domésticos ou industriais os valores podem chegar até $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ (PIRATOBA et. al 2017).

5.2 Recuperação da Metodologia

A recuperação é um parâmetro que avalia a metodologia do início ao fim, detectando se há perdas no processo ou efeitos aditivos como por exemplo acúmulos em sinais resposta de equipamentos. Além de ser uma importante ferramenta para avaliar se é possível confiar no método ou se ele precisa de ajustes. O destaque para os resultados de recuperação (Figura 31) é importante para esse estudo, pois este é o primeiro estudo de detecção e quantificação de COC

e BE por CL-EM, desenvolvido em laboratório em Manaus, buscando, portanto, apresentar a confiabilidade analítica exercida.

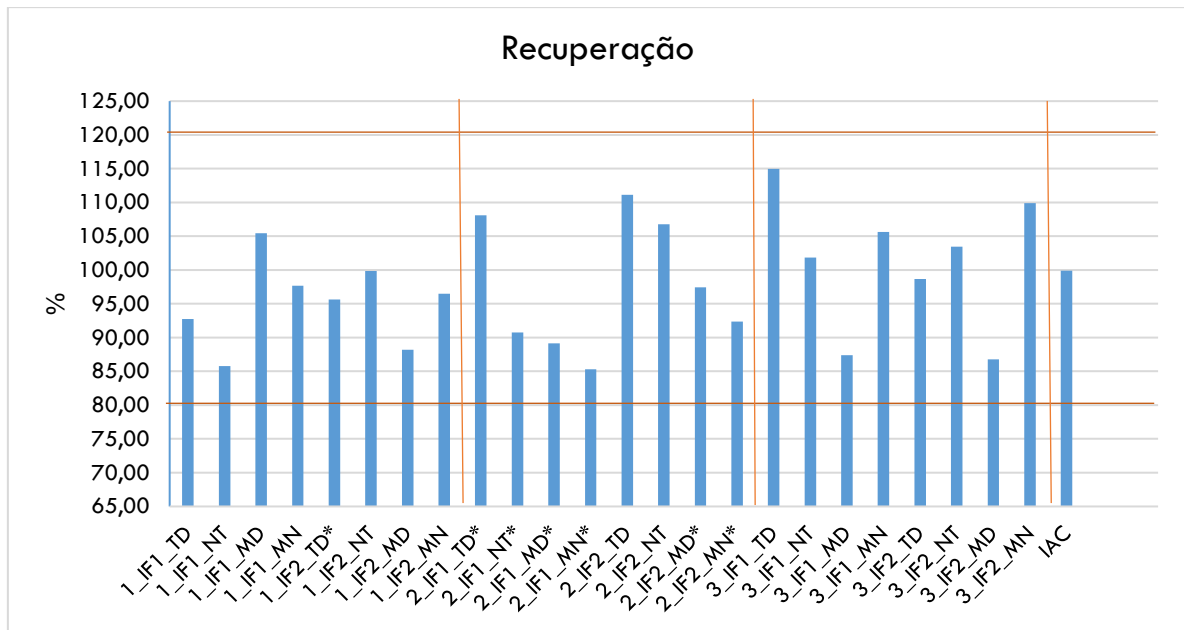


Figura 31 - Recuperação de cada ponto amostral

Os dados de recuperação calculados, mostram níveis de recuperação dentro do especificado por BRITO (2013), 85,29% como menor valor e 114,98% como maior valor, que indica uma recuperação aceitável, para concentrações em níveis de traço de 80 a 120%, conforme os valores dispostos no Apêndice F, e pelo gráfico (Figura 31), gerado com limites definidos.

5.3 Cocaína e Benzoilecgonina

Considerando o Igarapé do Franco um ambiente aquático alterado, a partir da observação paisagística do local com grande carga sólida de esgoto, e dos dados físicos e químicos apresentados, onde a C.E. elevada representa grande quantidade de compostos iônicos na água do igarapé, características que representam uma matriz complexa. Isto foi observado pelos cromatogramas obtidos nas análises realizadas, demonstrando que o método de preparo de amostras é sensível para diversos compostos. Desta forma, foi aplicado o modo MRM, necessário para otimizar a análise, possibilitando refinar a busca dos compostos de interesse, levando em conta sua massa e seus produtos iônicos. Após o tratamento de dados nos

cromatogramas, foram apresentados sinais mais limpos e específicos da COC e BE, onde os dados de área para a quantificação estão expostos no Apêndice E.

5.3.1 Cocaína

A cocaína é uma droga utilizada amplamente em todo o mundo, sua produção e comercialização é proibida e caracterizada como crime. Conforme o mapa elaborado pelo DENARC (2016), os crimes contra a vida (homicídios, tentativas de homicídios e latrocínios) também são praticados de forma pontual nos bairros considerados como áreas vermelhas do tráfico de drogas. De acordo com a polícia 85% dos casos de homicídios praticados em Manaus estão relacionados ao tráfico.

Ainda segundo dados da DENARC (2016), os bairros da Compensa, na zona oeste de Manaus, e São José e Zumbi, na zona leste, foram identificados pela Secretaria de Segurança Pública do Amazonas (SSP-AM) como áreas que concentram a maior incidência de tráfico de drogas, isso significa que além da venda existe também pontos de preparo da droga para comercialização, chamados de “laboratórios do tráfico”. O mapeamento foi elaborado pelo órgão baseado em denúncias e apreensões de entorpecentes feitas entre janeiro e maio de 2016. Ainda destaca que, atualmente, a área do bairro da Compensa é uma das que mais têm preocupado a polícia, que tenta diminuir o índice de criminalidade na região, assim como nas demais localidades que formam a área classificada como mancha criminal.

O Igarapé do Franco é o afluente principal que corta todo o bairro da Compensa, e recebe ao longo de todo seu leito tubulações de escoamento de águas pluviais, água servida e esgoto, levando em conta as informações sobre saneamento da cidade que é ineficaz na maioria das regiões, e ainda baseando-se nos dados descritos pelo DENARC (2016) onde o bairro da Compensa se destaca como principal ponto de tráfico de drogas, esperava-se níveis de COC e BE elevados para a área.

Para a COC o IF1 e IF2 mostraram (Figura 32 e 33) níveis altos nos turnos da madrugada, manhã e tarde, acentuados na segunda semana (09 e 10/03/2018), possivelmente acompanhando a economia da cidade, pois os pagamentos dos salários de trabalhadores geralmente é liberado no quinto dia útil de cada mês, época propícia para a organização dos negócios e aumento de vendas, e de consumo de drogas. Foram obtidos registro mínimo de 35,41 ng L⁻¹, e o máximo de 20667,73 ng L⁻¹, de COC. Em torno de 590 vezes maior entre mínimo e máximo, durante todo o estudo. Ainda que o consumo da droga contribua para o aumento da concentração em água, tanto de COC como de BE, o preparo da droga na região próximo do igarapé e o despejo de esgoto sem qualquer tratamento é possivelmente a maior influência nos resultados.

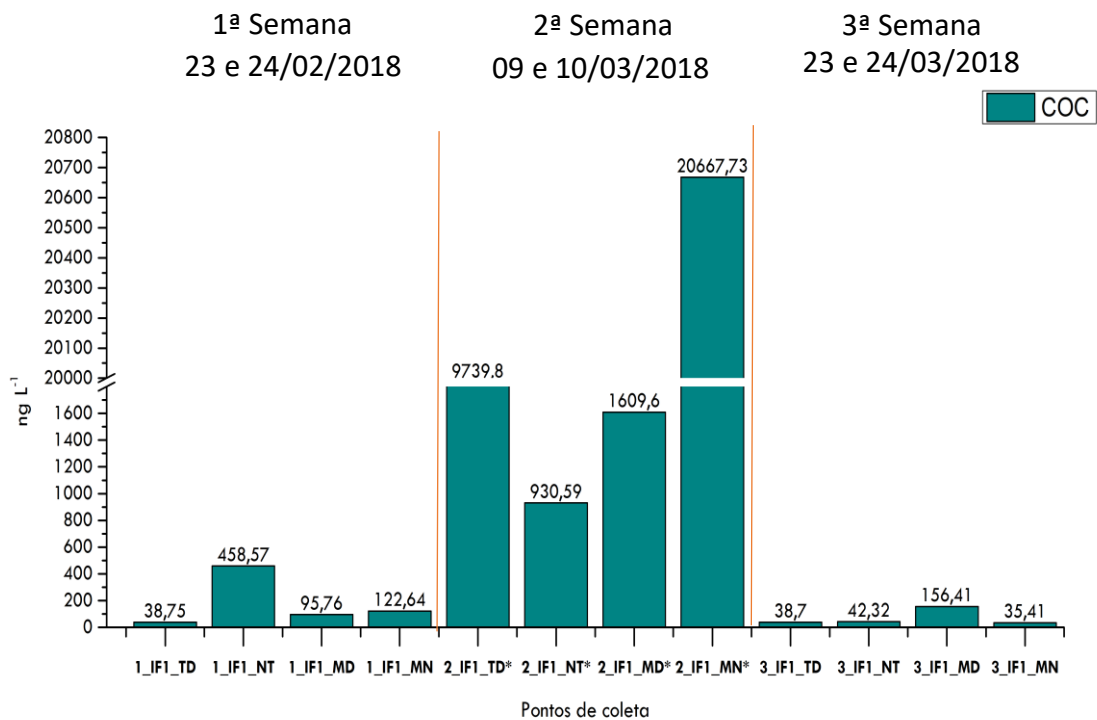


Figura 32 - Concentrações de COC no ponto IF1 nos turnos da tarde (TD), noite (NT), madrugada (MD) e manhã (MN), durante as três coletas realizadas em 2018

O ponto controle IAC, não apresentou níveis detectáveis de COC em suas águas, apresentando sinais próximo do ruído, sendo praticamente impossível a identificação ou quantificação, demonstrando assim que o ponto permanece preservado e não possui influência antrópica significativa, mantendo suas características naturais.

Em estudo único realizado em Manaus, por Thomas e colaboradores (2014) nos Igarapés do Mindú e Quarenta, foram registrados, em uma coleta pontual, valores expressivos de COC e BE, onde as concentrações de COC nas amostras do Igarapé do Quarenta foram entre 800 a 5900 ng L⁻¹, no Mindú as concentrações foram geralmente mais baixas 790 a 1000 ng L⁻¹.

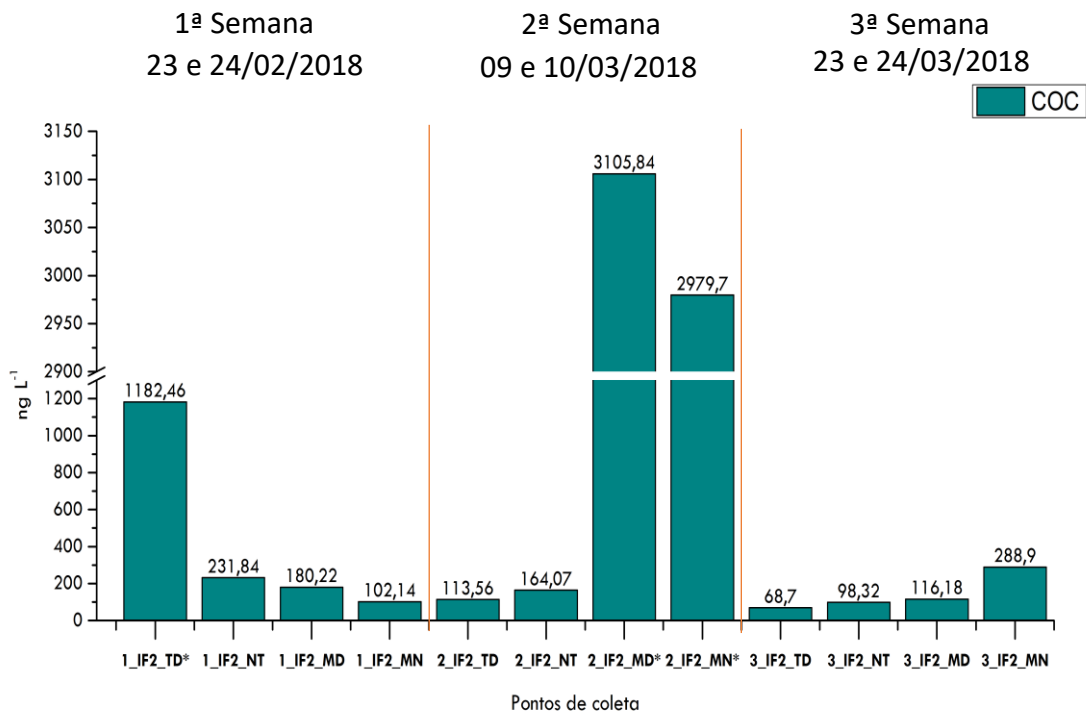


Figura 33 - Concentrações de COC no ponto IF2 nos turnos da tarde (TD), noite (NT), madrugada (MD) e manhã (MN), durante as três coletas realizadas em 2018

Neste estudo, no Igarapé do Franco, as concentrações obtidas na segunda semana de coleta, foram de três vezes maiores do que as concentrações registradas por Thomas e colaboradores (2014), no Igarapé do Quarenta que obteve maiores valores. No entanto, as concentrações nos demais turnos da coleta da 1ª semana e da 3ª semana, foram com ordem de grandeza menores. Entende-se, que para melhor afirmação sobre o comportamento de uso da COC deve haver monitoramento com maior frequência de coleta e análises em diferentes dias e horários.

As proporções entre a concentração de BE e de COC excretada por usuários da droga é utilizada como um parâmetro para sugerir a origem dessas substâncias em análises ambientais. Esses parâmetros são necessários pois o descarte direto da cocaína, proveniente de refino e

fabricação no sistema de tratamento, ou mesmo direto nos corpos hídricos, tende a aumentar os níveis de COC no corpo d'água, alterando significativamente as proporções entre a BE (50%) e COC (3%), tornando bastante diferente das concentrações resultantes de despejos de cocaína consumida e excretada (via urina) (CASTIGLIONI et al., 2006; POSTIGO et al., 2008 KASPRZYK-HORDERN et al., 2009; apud BOLEDA, 2011).

Ao analisar os níveis de COC nas águas do Igarapé do Franco, é impossível afirmar que as concentrações encontradas são provenientes somente do consumo de drogas, pois observou-se que os resultados apresentados nas Figuras 32 e 33, sugerem uma abordagem mais ampla, que pode estar relacionada a dinâmica de distribuição e venda de droga em terras brasileiras. O grande consumo de cocaína no Brasil e a sua localização geográfica, sendo vizinho dos maiores produtores de COC do mundo (Bolívia, Peru e Colômbia), são fatores colaboram para que a região amazônica tenha grande relação com essa droga, e conseqüentemente influenciam os níveis de COC encontrados no ambiente aquático urbano em Manaus. Existem na cidade de Manaus rotas importantes de abastecimento interno, configurando o preparo e venda da droga, e externo como fornecimento aos mercados do exterior, no preparo da droga a ser enviada, processos na prática desconhecidos.

Assim, as características da água do Igarapé do Franco, com a detecção das drogas ilícitas, poderão ser empregadas na identificação de possíveis locais de preparo e distribuição de COC (laboratório do tráfico), uma vez que o aporte de COC diretamente nos corpos hídricos poderá alterar a razão entre concentrações de BE e COC comumente atribuída exclusivamente ao consumo. Os níveis altos de COC encontrados, na segunda semana de coleta, mostraram que além do consumo, o preparo da droga também contribui para as quantidades encontradas. Entende-se que as concentrações superiores de COC durante o estudo, não é exclusiva da excreção após o consumo humano, sendo as proporções de COC e BE, apresentarem valores médios de 3% e 50%, respectivamente em urina, em até 8h após o consumo (CASTIGLIONI

et al., 2006; POSTIGO et al., 2008 KASPRZYK-HORDERN et al., 2009; apud BOLEDA, 2011). O item 5.2.2 e 5.2.3 apresenta o estudo da COC e BE, aonde é apresentado esse comportamento com maior detalhamento.

5.3.2 Benzoilecgonina

A BE é o principal metabólito da COC, e vem sendo ao longo do tempo utilizada como biomarcador, em exames que inferem sobre o consumo da droga, e através do seu comportamento nas águas residuais. Além de ser o metabólito majoritário da excreção via urinária, a BE apresenta a maior estabilidade nos afluentes quando comparado aos demais metabólitos da cocaína (CASTIGLIONI et al., 2011). A proporção da BE que é excretada via urina, em relação à quantidade da droga absorvida pelo organismo, varia entre 35 e 54%, enquanto que para a COC essa proporção varia entre 1 e 9%. Os picos de concentração da BE na urina variam entre 6 e 8 horas após o uso da droga; e para a COC, os picos de concentração ocorrem entre 2 e 4 horas (EMCDDA, 2008).

Neste estudo, podemos observar que os picos de concentração entre os turnos dos dias estudados apresentaram variações, sem predominância de maiores concentrações em um determinado turno do dia (Figura 34). Durante os turnos estudados na primeira e segunda semana, foi observada a predominância da BE, caracterizando o intenso consumo de cocaína. No ponto IF1, é bastante evidente pela proporção de BE quantificada, em relação a COC. Este ponto, pelas suas características descritas, é um ponto que o igarapé é estreito e raso, aonde praticamente é efluente de esgotos.

As concentrações de BE encontradas em diferentes horários (Figura 34) variaram de 79,87 ng L⁻¹ chegando até a 6566,37 ng L⁻¹, em torno de 80 vezes maior. A BE encontrada nas águas do Igarapé do Franco pode ser considerada exclusivamente do consumo de COC e sua excreção pela urina, que aporta nas águas do igarapé. Dessa forma, podemos sugerir que valores elevados durante o turno da manhã é proveniente do consumo da droga durante a noite, e os

valores durante a noite é do uso durante o dia, porém não seguem um padrão durante as semanas de análise, possivelmente devido a venda e consumo de drogas acompanharem a economia, mais elevada em semanas que normalmente as pessoas recebem seus salários e possuem dinheiro disponível para compra.

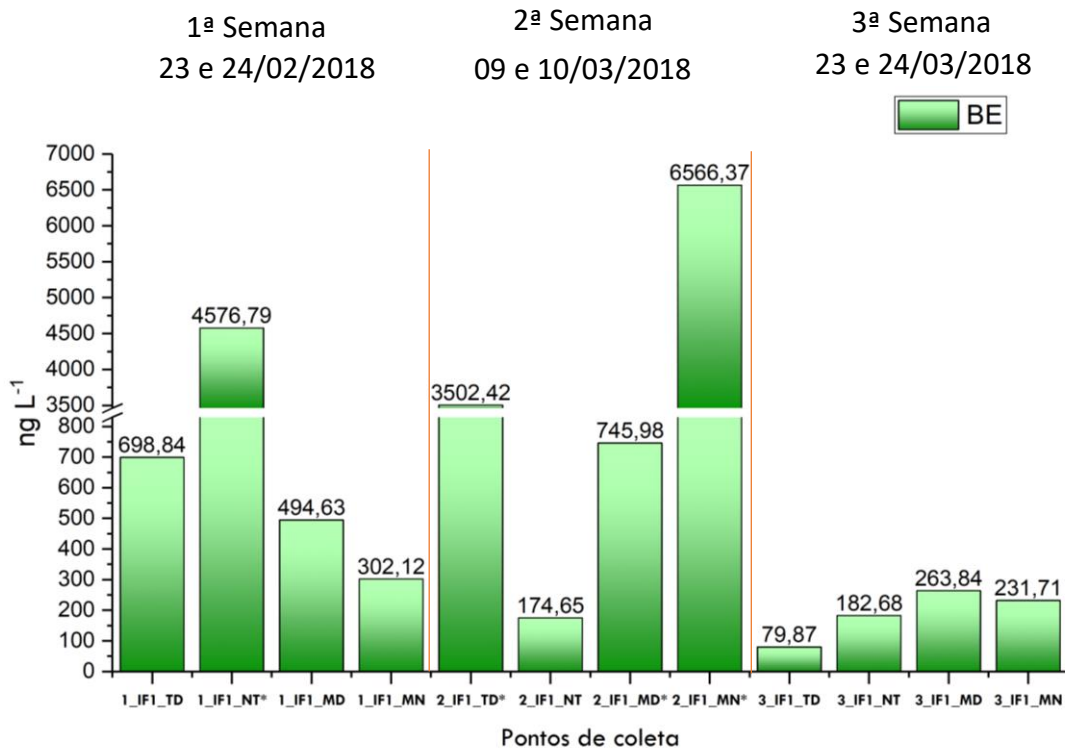


Figura 34 - Concentrações de BE no ponto IF1 nos turnos da tarde (TD), noite (NT), madrugada (MD) e manhã (MN), durante as três coletas realizadas em 2018

No entanto, essa é apenas uma sugestão, que pode estar influenciando na variação dos dados, pois entende-se que um usuário de cocaína, que em grande maioria é dependente químico, busca qualquer artifício para a aquisição da droga. Vale ressaltar que em todas as coletas, níveis foram detectados, significa também que o consumo é considerado constante.

Os valores de BE encontrados no ponto IF2 (Figura 35), variam do mínimo de 15,73 ng L⁻¹ chegando até 643,44 ng L⁻¹, em torno de 40 vezes maior. Os resultados dos horários nas diferentes semanas, não sugere um padrão de consumo, a primeira semana as quantidades vão baixando ao longo da noite e madrugada chegando a níveis baixos durante a manhã. De forma contrária na segunda semana os valores são baixos e vão aumentando ao passar da noite e madrugada atingindo níveis altos durante a manhã, na última semana a variação ocorre de forma

branda, níveis mais baixos durante a tarde, se elevando sutilmente durante a madrugada e a manhã.

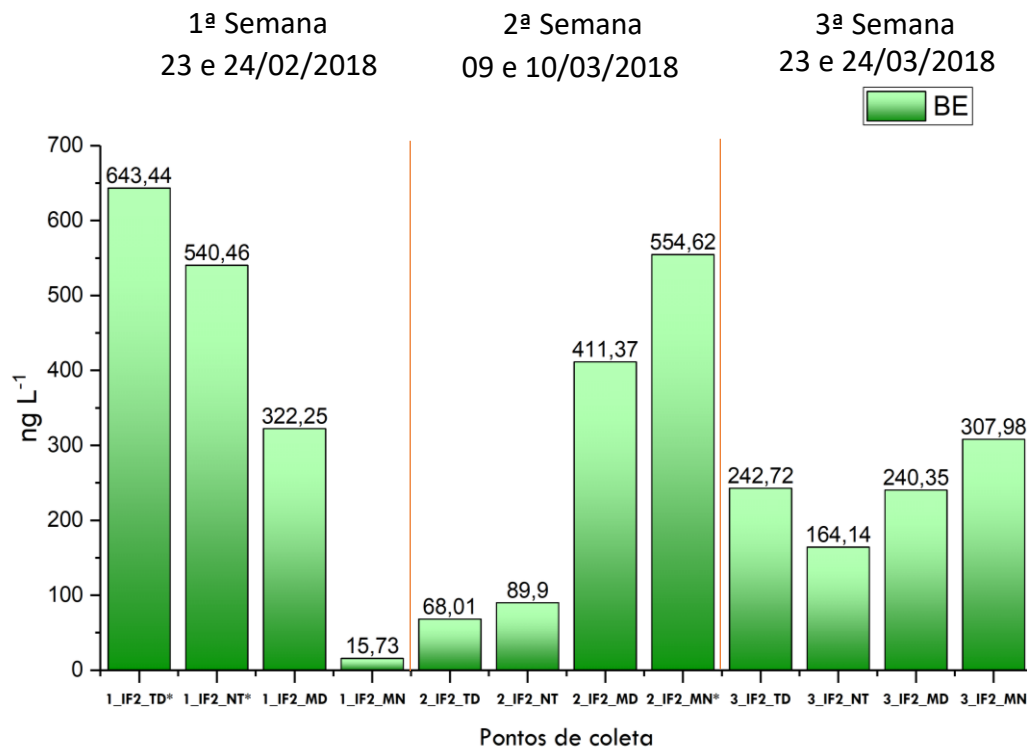


Figura 35 - Concentrações de BE no ponto IF2 nos turnos da tarde (TD), noite (NT), madrugada (MD) e manhã (MN), durante as três coletas realizadas em 2018

O comportamento distinto deste ponto (IF2), com valores muito menores que os encontrados em IF1, pode ser explicado pelas suas características, seja pela localização do ponto, como pelas suas dimensões, resultando na diluição das concentrações da COC e BE. Foi possível observar que existe neste ponto a influência de um represamento das águas do Igarapé do Franco pelas águas do Rio Negro, que em período chuvoso e de enchente do rio segue adentrando na bacia do São Raimundo. Também, ao longo do igarapé até o ponto IF2, há a constante entrada de águas pluviais e esgotos com potencial de diluição, a emissão dos efluentes com água de lavagem, da ETA da empresa Manaus Ambiental, além das dimensões do igarapé que apresenta largura e profundidade significativamente maiores que no ponto IF1. Dessa forma não é possível definir um comportamento sobre a variação das concentrações de BE encontradas ao longo do dia.

Assim como no caso da COC, o ponto controle IAC, não apresentou níveis detectáveis de BE em suas águas, apresentando sinais próximo do ruído, sendo praticamente impossível a identificação ou quantificação, mais uma vez demonstrando assim que o ponto permanece preservado e não possui influencia antrópica significativa, mantendo suas características naturais.

O estudo de Thomas e colaboradores (2014) nos Igarapés do Mindú e Quarenta em Manaus, já apresentavam concentrações de BE, no igarapé do Mindú foram níveis entre 1600 e 3600 ng L⁻¹ e no igarapé do Quarenta, níveis menores de 370 a 570 ng L⁻¹ sugerido pelo autor possivelmente devido ao aumento do fluxo de água observado durante esta ocasião de amostragem.

Destacando a comparação entre o IF1 e IF2, valores bem maiores são encontrados no IF1, devido as características do local, grande parte da vazão do igarapé é devido a ser destino do esgoto doméstico, reforçando os valores altos de concentração de BE encontrados, já no IF2 o igarapé tem maior tamanho e recebe influência do grande volume de água, possivelmente causando diluição desses compostos. Portanto, no ponto IF2 a diluição pode ser responsável pelos valores menores de BE em água. Os valores de BE foram utilizados para sugerir um perfil de consumo de drogas ao longo do dia no item 5.4.

5.3.3 Relação entre Cocaína e Benzoilecgonina

Estudos mostram que ao comparar a razão BE/COC, obtida com base nos dados farmacocinéticos (metabolização e excreção), com razões encontradas em amostras de águas residuais e estações de tratamento, não há correlação entre os dados, enquanto os dados farmacocinéticos indicam uma razão BE/COC entre 4 e 60 (média 25) na urina de usuário, as razões encontradas nos afluentes variam entre 1,4 e 6 (média 4) (CASTIGLIONI et al., 2006; POSTIGO et al., 2008 KASPRZYK-HORDERN et al., 2009; apud VAN NUIJS et al., 2009).

Por conta da diferença de fontes da COC e da BE, onde a BE pode ser considerada exclusivamente proveniente da excreção após o uso de COC, e a COC além do uso, têm fontes de preparo da droga, esperava-se uma relação média entre as concentrações, distintas em alguns momentos, e correlacionadas em outros. A Figura 36 indica que, os processos de refino da COC, podem alterar significativamente sua concentração, sendo em momentos superiores à de BE. No entanto, na maior parte dos dados a quantidade de BE encontrada é significativa e acentuada, principalmente no ponto IF1, onde a carga de esgoto é considerada maior pelas características observadas.

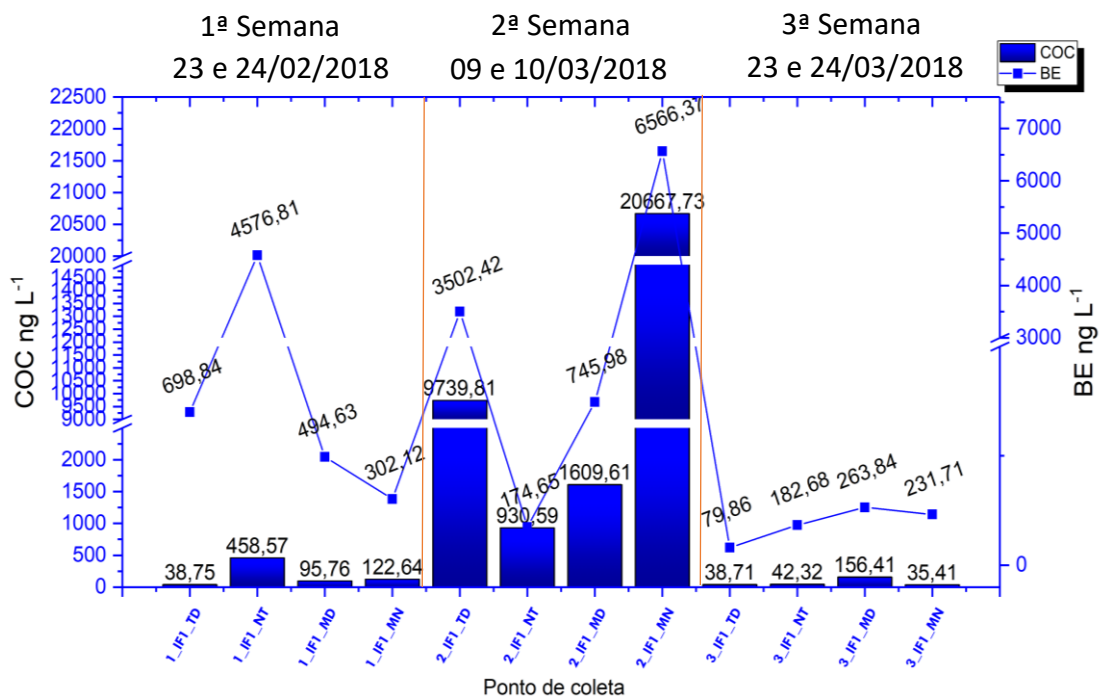


Figura 36 - Concentrações de BE e COC no ponto IF1 nos turnos da tarde (TD), noite (NT), madrugada (MD) e manhã (MN), durante as três coletas realizadas em 2018

No ponto IF1 (Figura 36) as quantidades de COC na primeira semana foram bem discretas, mas as quantidades de BE encontrada foram muito maiores, chegando a ser 10 vezes maiores, do que comparado a COC. Boa parte das quantidades de COC e BE encontradas são provenientes do consumo, porém a partir da segunda semana (09 e 10/03/2018), as quantidades de COC são bem mais elevadas, sugerindo que uma maior quantidade de COC foi emitida nos esgotos, em atividades nos “laboratórios do tráfico” de preparação e separação, neste caso sem passar pelo consumo, quando há a metabolização da droga no corpo do usuário, sendo

produzido seu metabolito, a BE, em maior quantidade, como observado na primeira e segunda coleta. Em grande parte, as concentrações de BE acompanham esse comportamento. Como já foi sugerido, influência da economia da cidade está relacionada a esse aumento, o poder aquisitivo da população após o recebimento dos salários influencia no comercio e distribuição da COC, na terceira semana os níveis dos dois compostos são bem mais discretos.

O observado no ponto IF2 (Figura 37) mostra uma situação ligeiramente diferente do encontrado no IF1, os valores médios de BE são maiores em relação a COC, que apenas apresenta valores altos e superiores à BE na segunda semana, destacando a madrugada e manhã deste dia (10/03/2018), e nas outras semanas valores bem inferiores.

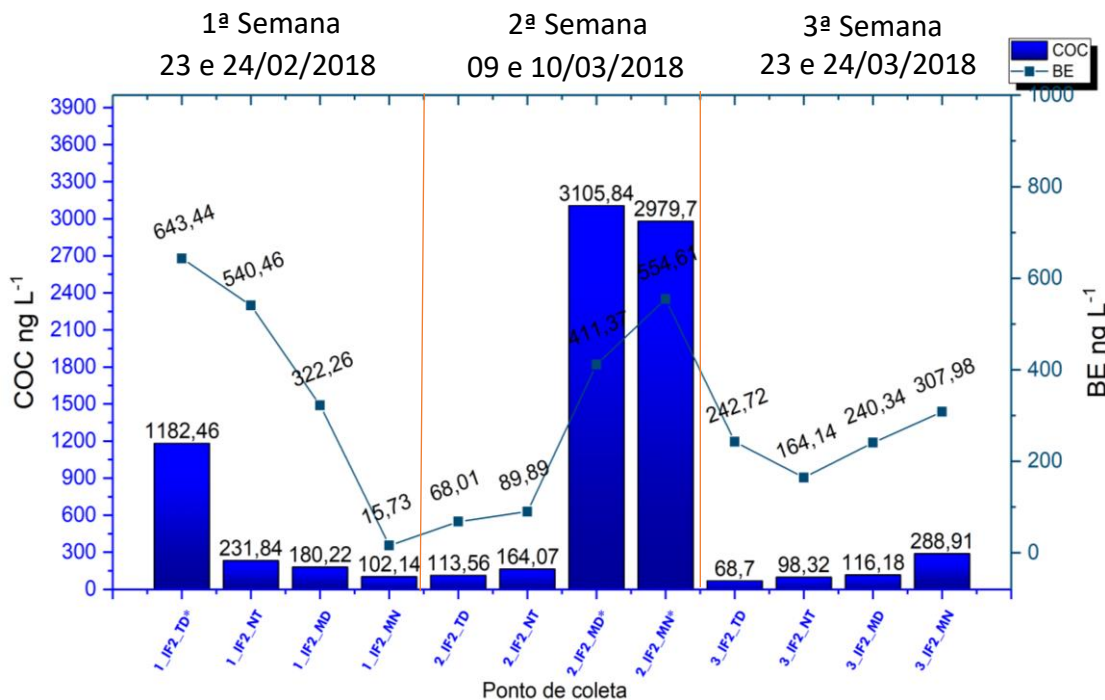


Figura 37 - Concentrações de BE e COC no ponto IF2 nos turnos da tarde (TD), noite (NT), madrugada (MD) e manhã (MN), durante as três coletas realizadas em 2018

Os valores acentuados nos dois pontos nos trazem um alerta, primeiramente sobre o consumo contínuo de COC pela população, incluindo sua preparação e distribuição, e gera a preocupação de como esses compostos, considerados persistentes nos corpos hídricos, podem alterar a biota existente no igarapé, e como essas substâncias podem afetar, a longo prazo, os organismos ali existentes. Porém ainda não existem estudos que relatem efeitos desses

compostos em níveis tão baixos (traço) em organismos vivos, muito menos a longo prazo. O consumo de água potável com a presença dessas substâncias é uma realidade.

Nos estudos realizados demonstram que a tecnologia de tratamento incorporada nas ETE e ETA é insuficiente no tratamento de substâncias complexas como a COC e BE, e detectaram estas substâncias nas fontes de água potável, e estações de tratamento após os processos. Por exemplo, Huerta-Fontela e colaboradores (2008) encontraram quantidades vestigiais (45 e 130 ng L⁻¹) da COC e BE água de distribuição espanhola, da mesma forma, Rosa Boleda e colaboradores (2011) detectaram COC, BE, metadona e 2-etilideno-1,5-dimetil-3,3-difenilprolidina, em amostras de água da torneira em concentrações variadas.

Mesmo após a confirmação da prevalência de substâncias/metabólitos ilícitos em diferentes fontes de água, seus efeitos são desconhecidos, pouquíssimos estudos relataram seu comportamento de degradação e eco-toxicologia (JANUSZ et al., 2003; PAL et al., 2013), de acordo com Rosi-Marshall e colaboradores (2015), a natureza desconhecida e os efeitos ecológicos destas substâncias, enquanto a sua meia-vida muitas vezes curta, caso de algumas drogas, elas se tornam mais prevalentes com o uso continuado da população. Como observado em todas as semanas de coleta e análise, níveis significativos de COC e BE no Igarapé do Franco, essas substâncias são consideradas contaminantes onipresentes, que são continuamente descarregados nas águas, mas com efeitos essencialmente desconhecidos sobre a saúde humana, processos ambientais e da exposição crônica em baixo nível.

5.4 Estimativa de Consumo de Cocaína

A ocorrência da droga inalterada ou de metabólitos pode ser determinada por meio da extração do composto de interesse e com sua identificação e/ou quantificação, por meio de técnicas avançadas de separação e detecção analítica, em matrizes aquosas complexas como águas de rios e igarapés em áreas urbanas.

Os dados foram calculados seguindo a equação 1, levando em conta a concentração de BE, vale ressaltar que a BE é excretada variando entre 6 e 8 horas após o uso da COC, então, os valores observados em turnos são referentes a momentos anteriores, como já foi sugerido, valores altos gerados durante a manhã, provavelmente se referem a noite anterior, ou seja, consumidos anteriormente. Os valores (Figura 38) mínimos iniciam-se 0,0005 mg hab⁻¹ dia⁻¹ na primeira semana do ponto IF1 e chegando até a 1,084 mg hab⁻¹ dia⁻¹ na manhã da segunda semana no mesmo ponto.

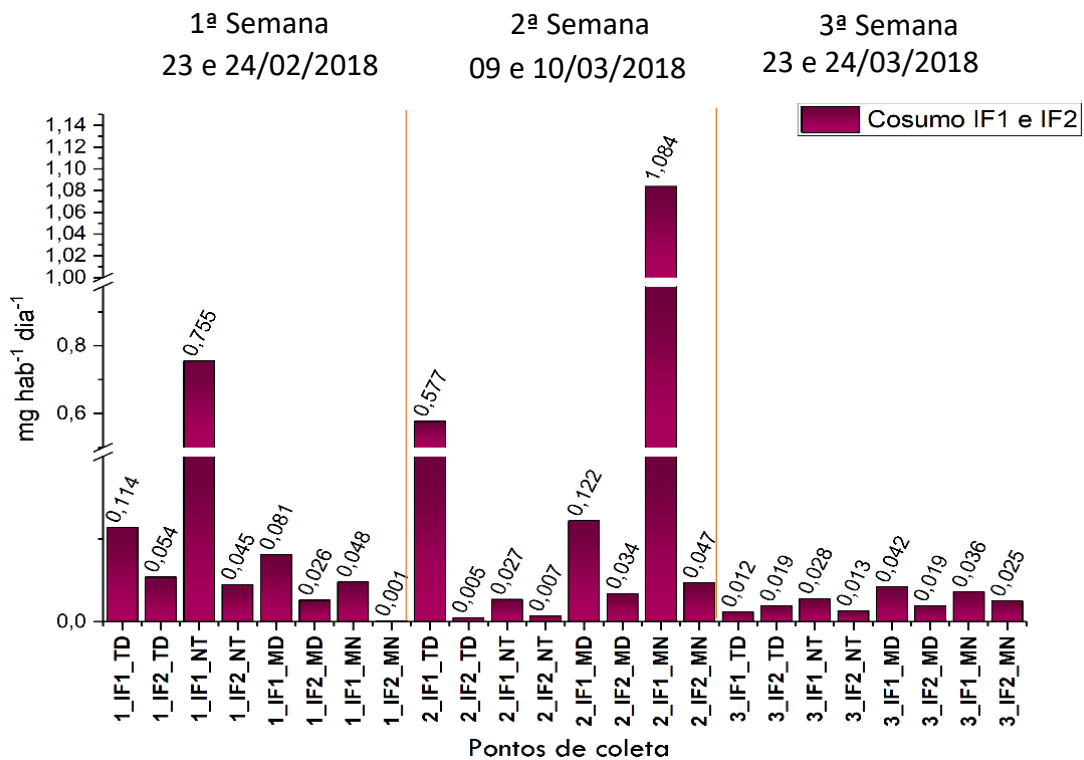


Figura 38 - Quantidade consumida de COC por habitante/dia em mg

Os valores para o IF2 são menores por diversos motivos, primeiramente as quantidades de BE encontradas são menores neste ponto, a vazão é diferente da encontrada no primeiro ponto, e além disso a população ao redor dessa área é maior que a utilizada para o cálculo do IF1, abrange mais bairros que destinam seus resíduos a este ponto.

Para realizar o cálculo da estimativa do consumo de cocaína, utiliza as características do local de coleta, faz uso de um dado metabólico, onde existem variações na excreção urinária dos usuários da COC, vias de administração da droga, e características pontuais, que levam a

uma incerteza inevitável. Esta incerteza irá refletir no resultado do cálculo, ou seja, sendo o consumo da droga sub ou sobre estimado (CONE et al., 2003; EMCDDA, 2008; VAN NUIJS et al., 2009).

5.5 Análise Estatística

As análises estatísticas desenvolvidas neste trabalho foram baseadas em procedimentos definidos pelo laboratório de pesquisa, principalmente para avaliar grandes variações nos dados e suas características de similaridade. Deve-se ressaltar a importância em todo o processo de avaliações iniciais, para garantir que os dados estão sendo analisados de forma correta, com os teste e cálculos corretos. O julgamento, avaliação e seleção do conjunto de variáveis, a serem processadas, devem identificar e discriminar suas associações e redundâncias. Por outro lado, a valorização e inclusão, de variáveis com alta correlação, podem nos mostrar características importantes, que são dotadas de informações. Afinal, nesse tipo de análise, buscam-se associações que se repetem entre variáveis.

5.5.1 Análise por ponto (IF1 e IF2) - Shapiro-Wilk

O teste de Shapiro-Wilk avalia a normalidade, permite verificar se os dados devem ser submetidos a testes de hipótese paramétricos ou não-paramétricos. Todas os pontos mostraram dados não-paramétricos, exceto IF2 para BE. Conforme os dados estatísticos apresentados abaixo na Tabela 5.

Tabela 5 - Estatística descritiva para os pontos IF1 e IF2

Variável	N	N*	Média	EP Média	DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
COC_IF1	12	0	2828	1804	6251	35	40	140	1440	20668
COC_IF2	12	0	719	325	1127	69	105	172	959	3106
BE_IF1	12	0	1485	624	2163	80	195	398	2813	6566
BE_IF2	12	0	300,1	58,9	204,0	15,7	108,5	275,4	508,2	643,4

Quando os dados se distribuem de forma **paramétrica**, utiliza-se a média e DP para representar os valores (em azul); quando os dados se distribuem de forma **não-paramétrica**, utilizam-se a mediana e máximo e mínimo para representar os valores (em vermelho). Os dados em destaque (em azul) referente ao IF2 para a BE mostram o comportamento distinto desse ponto, com valores de concentrações baixos, variando de forma regular, nos indica que a distribuição de dados desse ponto é normal. Existe uma tendência entre os dados, a distribuição de BE é mais acentuada na tarde e noite na primeira semana, enquanto que na semana seguinte (segunda semana) os valores maiores de concentração estão principalmente na madrugada e manhã.

5.5.2 Wilcoxon pareado (IF1 e IF2 - COC)

O teste de Shapiro-Wilk mostrou que os dados tendem a ter uma distribuição não-paramétrica. Como o comportamento não-paramétrico está presente para a COC, foi avaliado os dois pontos com o teste de comparação entre duas amostras com distribuições não-normais pelo teste de Wilcoxon Pareado. As hipóteses se baseiam nas medianas. O resultado observado comparando os pontos, onde o valor-p $> 0,05$ mostra que IF1 e IF2 não se diferem para as amostras de COC, conforme observado nos dados de análise e gráficos (Figura 39 e 40).

Hipótese nula	$H_0: \eta = 0$	N para	Estadística	
Hipótese alternativa	$H_1: \eta \neq 0$	Amostra	de Wilcoxon	Valor-p
η : mediana de	Difference	Difference	12	41,00
				0,906

Figura 39 - Dados de análise teste Wilcoxon para COC

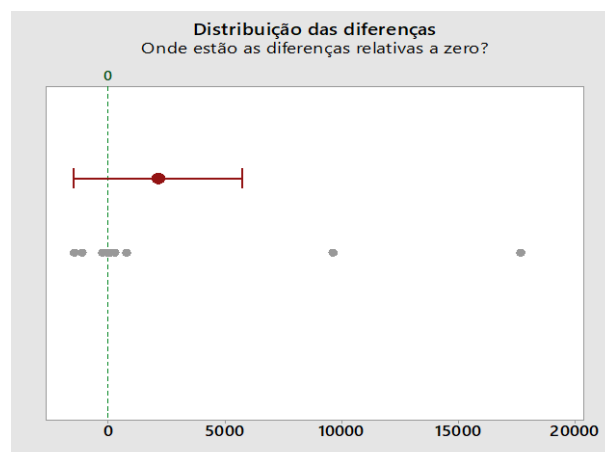


Figura 40 - Distribuição de diferenças IF1 e IF2 para COC

O intuito principal do teste de Wilcoxon é avaliar se os pontos apresentam diferença significativa entre seus dados amostrais, seja na distribuição, levando em conta os horários de coleta, ou nos fatores que afetam as concentrações das substâncias. Para a COC, os pontos apresentam correlação (Figura 40), é possível sugerir que as concentrações de COC encontradas nos pontos amostrais são relevantes nos dois pontos e não há diferença significativa em relação aos horários coletados.

5.5.3 Wilcoxon pareado (IF1 e IF2 - BE)

O teste de normalidade mostrou que o ponto IF2 para BE se comporta de forma paramétrica, porém, por conta do comportamento não-paramétrico do IF1, foi avaliado os dois pontos com o teste de comparação entre duas amostras com distribuições não-normais pelo teste de Wilcoxon. O resultado observado comparando os pontos, valor-p > 0,05 mostra que IF1 e IF2 não se diferem estaticamente para BE, conforme observado nos dados de análise e gráficos (Figura 41 e 42).

Hipótese nula	$H_0: \eta = 0$	N para	Estatística		
Hipótese alternativa	$H_1: \eta \neq 0$	Amostra	de Wilcoxon	Valor-p	
η : mediana de Difference		Difference	12	68,00	0,074

Figura 42 - Dados de análise teste Wilcoxon para BE

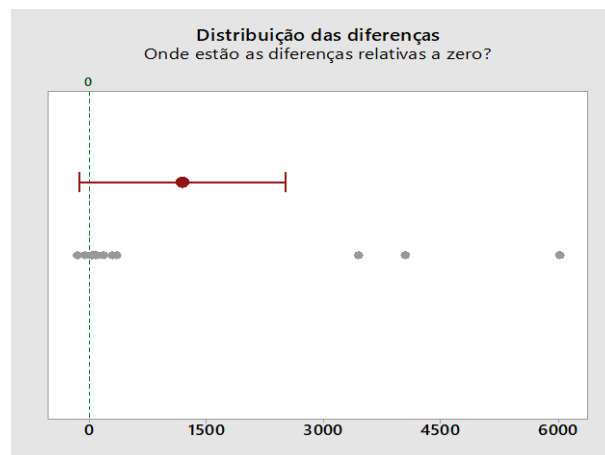


Figura 41 - Distribuição de diferenças IF1 e IF2 para BE

Para a BE, assim como observado para a COC, os pontos apresentam correlação (Figura 41), é possível sugerir que as concentrações de BE encontradas nos pontos amostrais são relevantes nos dois pontos e não há diferença significativa em relação aos horários coletados.

5.5.4 Wilcoxon pareado (COC e BE)

Ao avaliar o conjunto de dados amostrais anteriormente, levando em conta que para COC e BE nos pontos IF1 e IF2, não foram observadas diferenças significativas e estatisticamente eles são semelhantes, foram avaliados se os dados de COC e BE reunidos (IF1 + IF2) possuem diferenças. Para realizar análise de um novo conjunto de dados, foi necessário avaliar novamente se os dados são paramétricos ou não-paramétricos. Todos os pontos mostraram dados não-paramétricos, para COC e BE. Conforme os dados estatísticos apresentados abaixo na Tabela 6.

Tabela 6 - Estatística descritiva para COC e BE

Variável	N	N*	Média	EP Média	DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
COC	24	0	1774	923	4522	35	96	160	1119	20668
BE	24	0	893	331	1620	16	177	305	621	6566

Os resultados mostram que os valor- $p > 0,05$ indica que os dados reunidos de IF1 e IF2, para COC e BE não se diferem, conforme observado nos dados de análise e gráficos (Figura 43 e 44).

Hipótese nula	$H_0: \eta = 0$	Amostra	N para Teste	Estatística de Wilcoxon	Valor-p
Hipótese alternativa	$H_1: \eta \neq 0$	Difference	24	155,00	0,898
η : mediana de Difference					

Figura 43 - Dados de análise teste Wilcoxon pareado para COC e BE

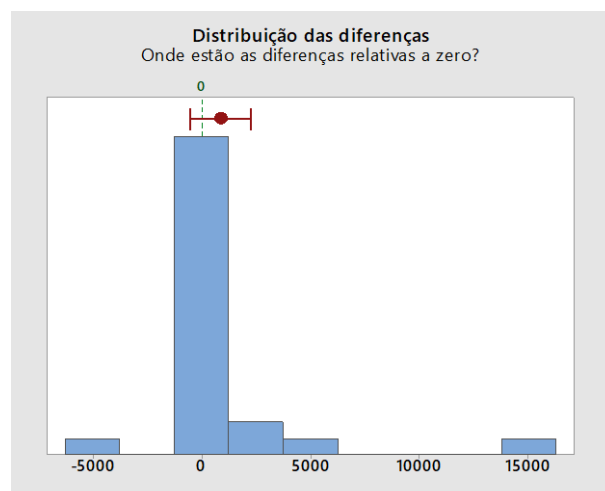


Figura 44 - Distribuição de diferenças para COC e BE

Desta forma, é possível afirmar que os pontos apresentam correlação entre COC e BE (Figura 44), é possível sugerir que as concentrações de COC e BE encontradas nos pontos amostrais são relevantes nos dois pontos e não há diferença significativa em relação aos horários coletados. O item 5.3.3 apresenta gráficos (Figura 36 e 37) com informações das concentrações de COC e BE sobrepostas de cada ponto relacionando-os por turno, é possível observar que existem uma relação forte entre as variações na maioria dos turnos, apesar da concentração de COC ser bem maior comparada ao da BE principalmente no IF2, a variação da droga ocorre em paralelo com o metabolito, porém, por duas vezes os valores a noite da primeira semana e da segunda semana, não se correlacionam (COC e BE, Figura 45), existe um comportamento inverso entre o metabolito e a droga.

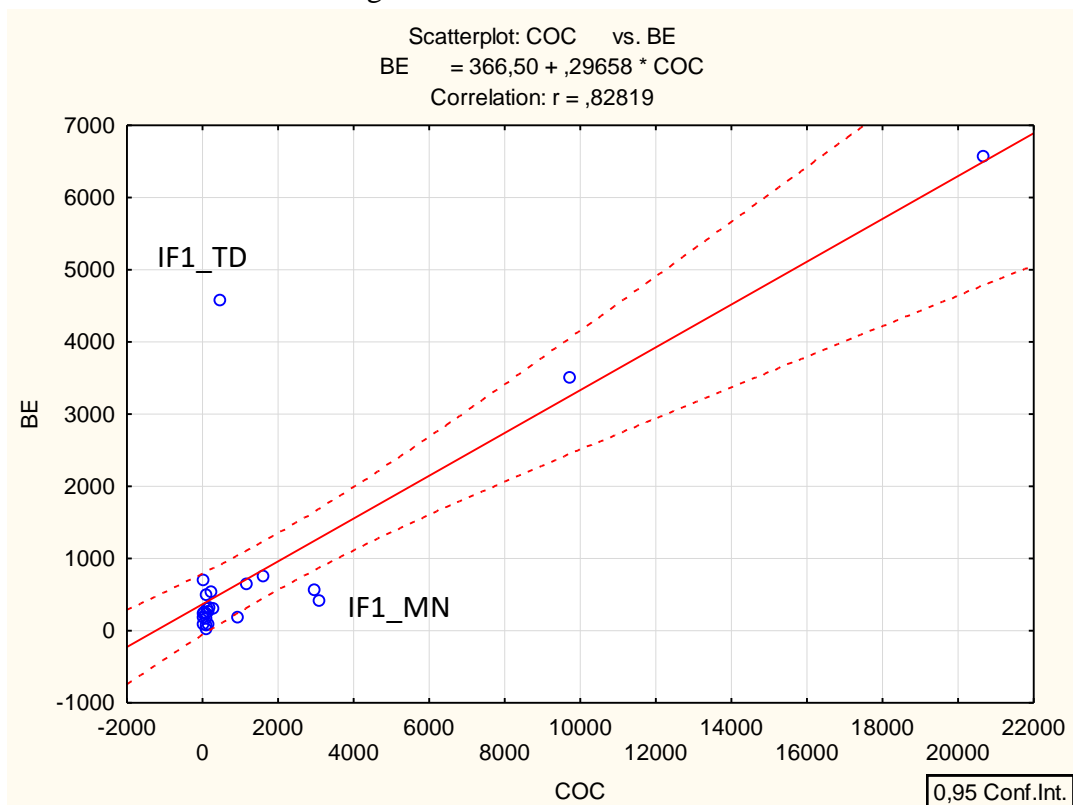


Figura 45 - Correlações entre COC e BE

Esse comportamento anormal observado em relação aos outros pontos gera os “outliers”, ou seja, são considerados pontos irregulares, se diferenciam drasticamente dos outros valores, pontos fora da curva de distribuição, como pode ser observado no gráfico

(Figura 45), os pontos que mais se diferenciam nesse sentido, os “outliers” presentes no gráfico, são o IF1_TD acima e IF1_MN abaixo.

5.5.5 Análise por período - COC

Os pontos mostraram dados não-paramétricos, exceto IF1 e IF2 Noite, anteriormente descrito neste horário as distribuições são consideradas irregulares. Para a COC os dados analisados por períodos estão dispostos conforme a Tabela 7.

Tabela 7 - Estatística descritiva ponto IF1 e IF2 para COC

Variável	N	N*	Média	EP Média	DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
IF1_Tarde	6	0	3272	2045	5010	39	39	39	9740	9740
IF2_Tarde	6	0	455	230	564	69	69	114	1182	1182
IF1_Noite	6	0	477	162	398	42	42	459	931	931
IF2_Noite	6	0	164,7	24,4	59,7	98,3	98,3	164,1	231,8	231,8
IF1_Madrugada	6	0	621	313	767	96	96	156	1610	1610
IF2_Madrugada	6	0	1134	624	1528	116	116	180	3106	3106
IF1_Manhã	6	0	6942	4341	10632	35	35	123	20668	20668
IF2_Manhã	6	0	1124	588	1440	102	102	289	2980	2980

Os pontos são distintos, com características e concentrações diferentes, porém as análises estatísticas mostram que existe semelhança entre eles, levando em conta que em métodos estatísticos comparativos, que permitem realizar comparações simultâneas entre médias (ou medianas) sobre distintas populações, foi aplicado o Teste de Friedman (para amostras dependentes), aplicados em amostras que não apresentam distribuição normal e sem critério de homocedasticidade (VIEIRA, 2006). Para o Teste de Friedman: Valor-p < 0,05, conforme a Figura 46 abaixo.

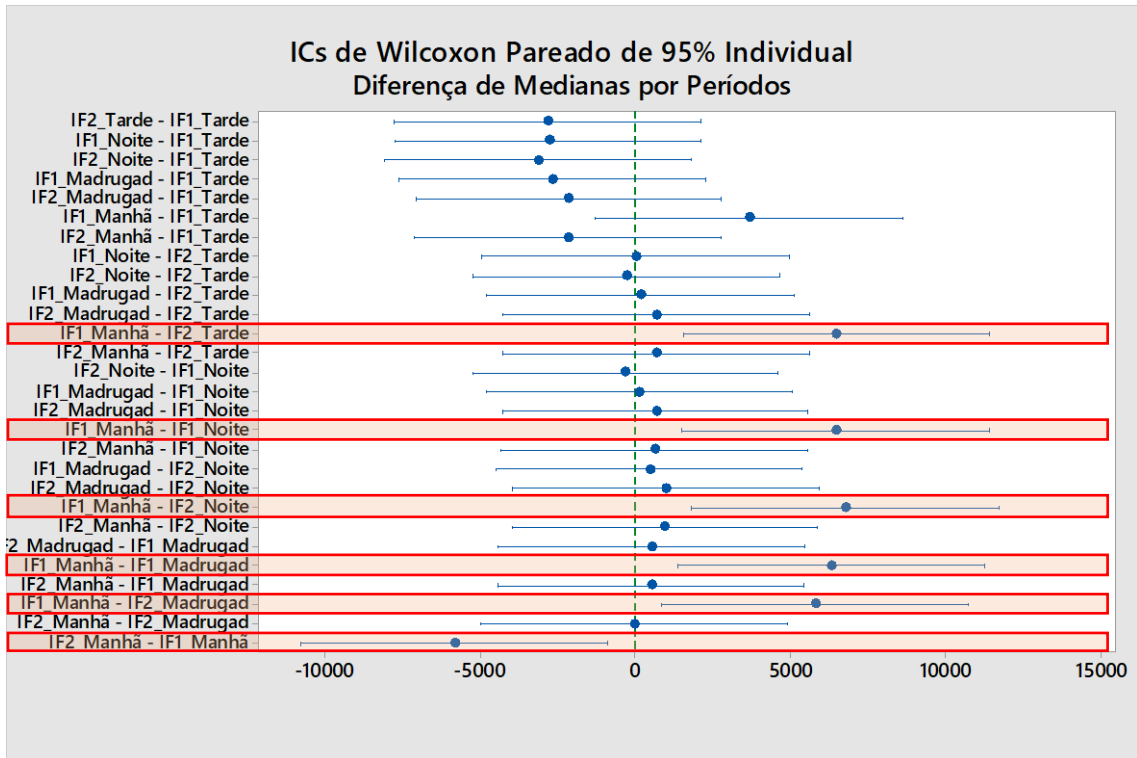


Figura 46 - Diferença de medianas COC

Os valores em destaque (Figura 46) que avaliou a diferença de medianas, é possível verificar que todos períodos/locais marcados diferiram, isso pode ser explicado basicamente pela grande variação de dados, pois todos continham IF1_MN, conforme o gráfico de diferenças de medianas, e pela maior dispersão dos dados (Figura 47), esse comportamento já havia sido observado no item 5.5.4 na Figura 45.

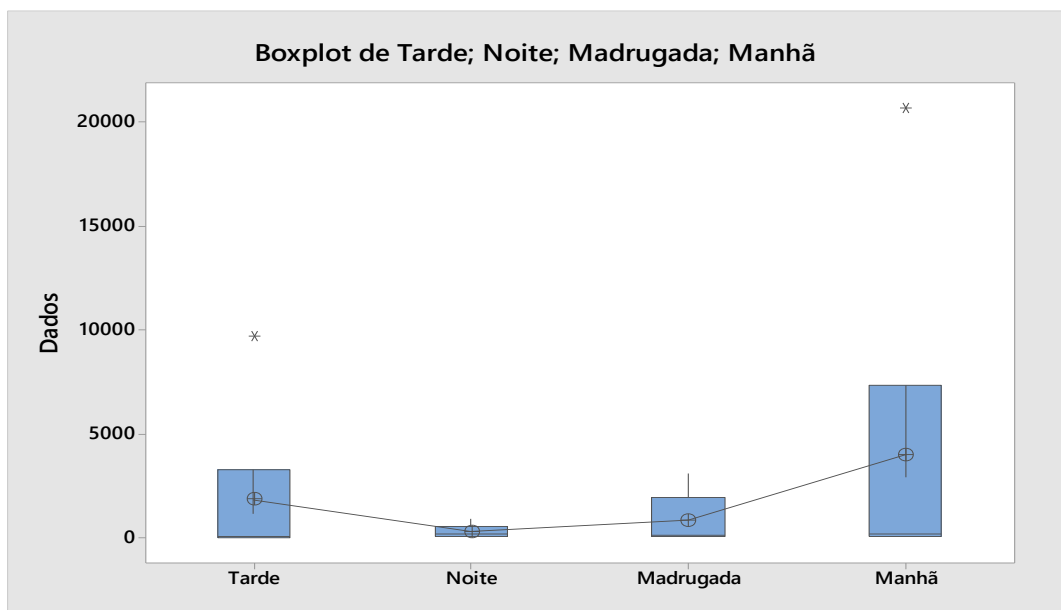


Figura 47 - Boxplot por período IF1 e IF2 para COC

Ao analisar todos os períodos/locais, é possível afirmar que não se diferiram dos demais quando analisados IF1 e IF2 por períodos. Os períodos que mais se assemelha são noite-madruga, os que menos se assemelham são manhã-noite, seguido de manhã-madruga, segundo o exposto no gráfico de diferenças (Figura 48).

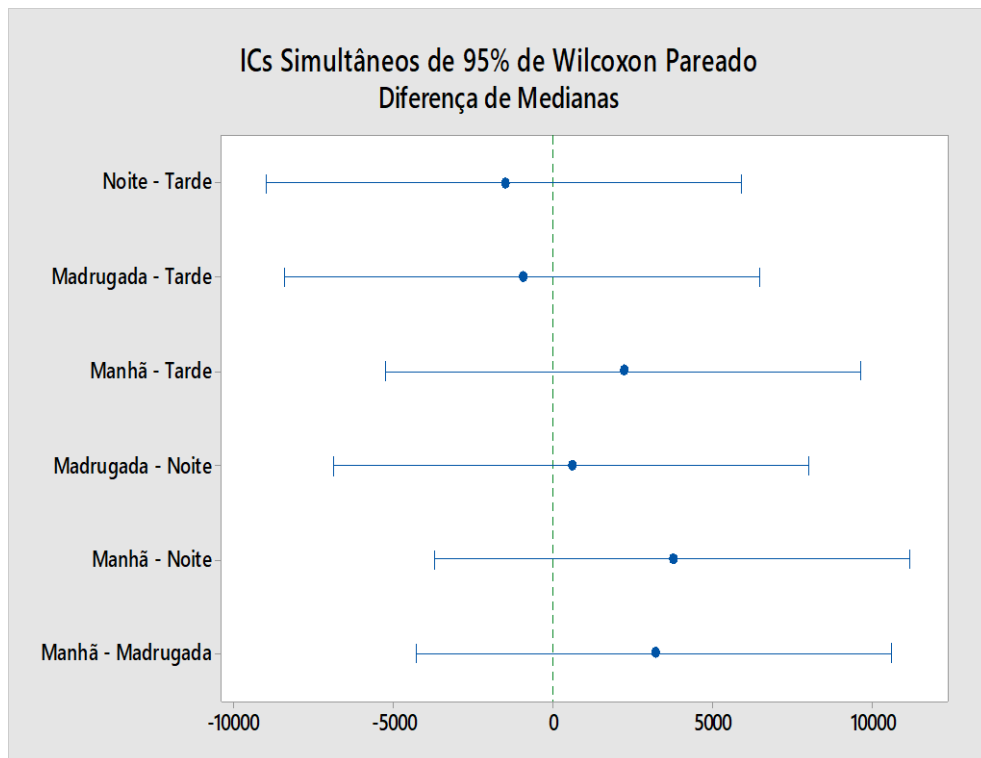


Figura 48 - Diferença de medianas COC

Se levarmos em conta as fontes de contaminação de COC, provenientes tanto do consumo como da produção, os dados mostram que essas fontes contribuem significativamente em alguns horários, porém em outros a concentração diminui bastante, ou seja, existe diferenças encontradas se levarmos em conta o turno de análise, uma coleta feita pela manhã não representaria tão bem as concentrações encontradas a noite por exemplo.

5.5.6 Análise por período - BE

Todas os pontos mostraram dados não-paramétricos, exceto IF2 Tarde e IF1/IF2 Madrugada, conforme Tabela 8. Do mesmo modo avaliado para COC, foi aplicado o Teste de Friedman (para amostras dependentes) também para a BE, em amostras que não apresentam distribuição normal e sem critério de homocedasticidade. Usando o valor-p > 0,05 para avaliar

o conjunto de dados obtidos das concentrações de BE em diferentes turnos do dia, todos os períodos/locais não se diferiram, não há diferença entre os locais, conforme o gráfico de diferenças de medianas, e pela dispersão dos dados (Figura 49).

Tabela 8 - Estatística descritiva ponto IF1 e IF2 para BE

Variável	N	N*	Média	EP Média	DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
IF1_Tarde	6	0	1923	840	2057	495	495	699	4577	4577
IF2_Tarde	6	0	502,1	59,9	146,7	322,3	322,3	540,5	643,4	643,4
IF1_Noite	6	0	1645	927	2271	175	175	183	4577	4577
IF2_Noite	6	0	264,8	88,2	216,1	89,9	89,9	164,1	540,5	540,5
IF1_Madrugada	6	0	501,5	88,1	215,7	263,8	263,8	494,6	746,0	746,0
IF2_Madrugada	6	0	324,7	31,2	76,5	240,3	240,3	322,3	411,4	411,4
IF1_Manhã	6	0	2367	1328	3253	232	232	302,0	6566	6566
IF2_Manhã	6	0	292,8	98,5	241,3	15,7	15,7	308,0	554,6	554,6

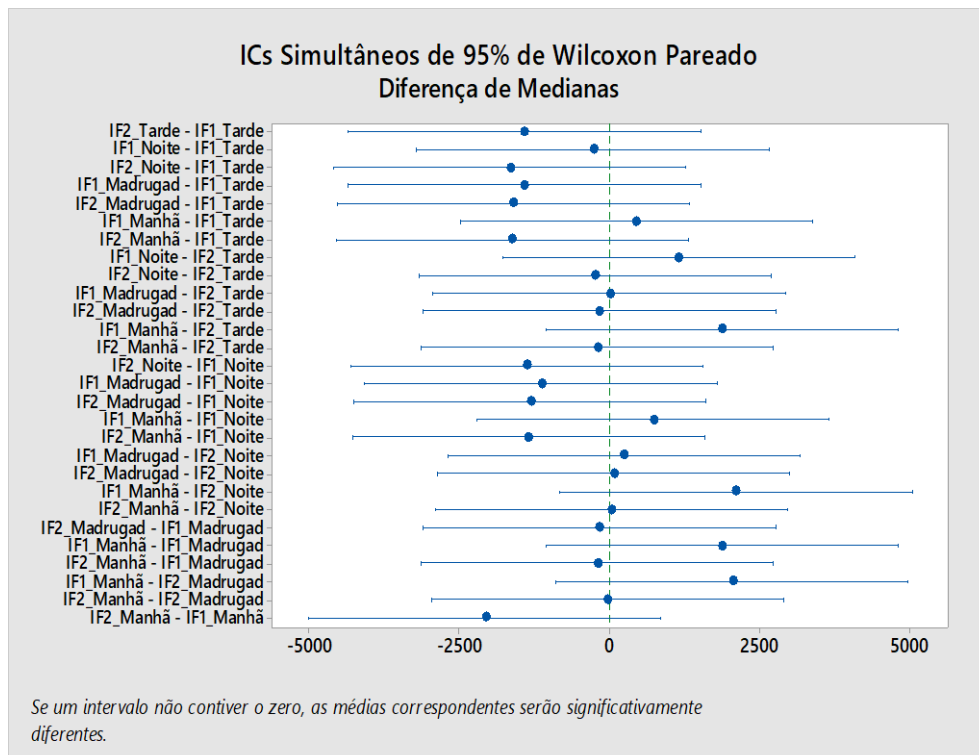


Figura 49 - Diferença de medianas BE

Para a BE todos os dados são semelhantes (Figura 49), todos os intervalos contêm zero.

A fonte da BE é inteiramente relacionada ao consumo e excreção após o consumo da COC, os horários que possuem maiores valores são manhã, tarde e noite.

O gráfico abaixo (Figura 50) mostra que todos os períodos não se diferiram dos demais quando analisados IF1 e IF2. Os períodos que mais se assemelha são manhã-tarde, os que menos se assemelham são manhã-madrugada, seguido de madrugada-tarde, que fica mais evidente na Figura 51.

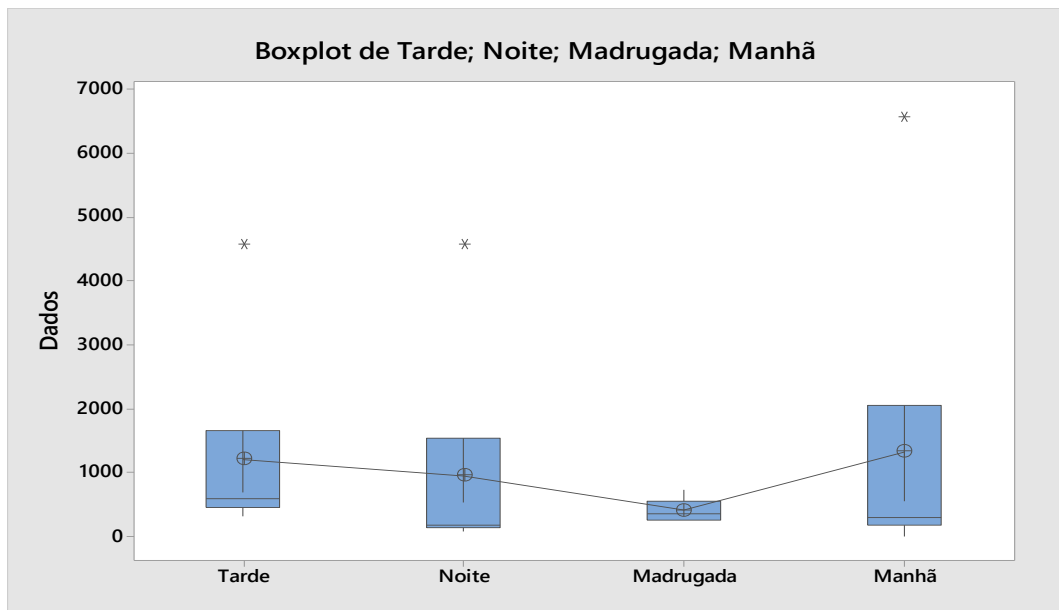


Figura 50 - Boxplot por período IF1 e IF2 para BE

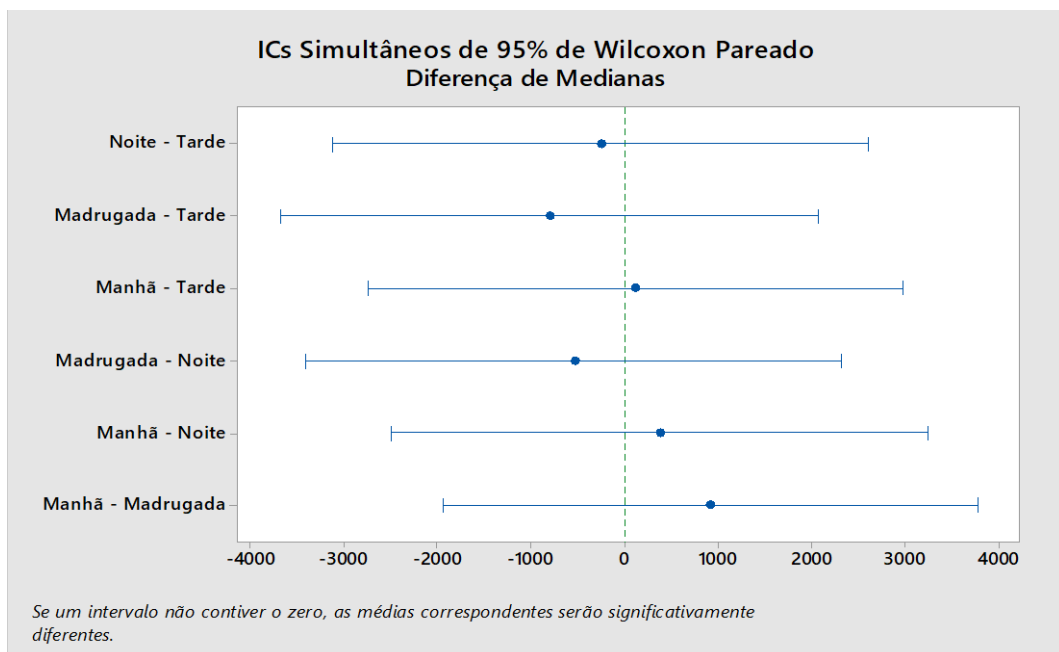


Figura 51 - Diferença de medianas BE

As maiores concentrações são encontradas pela manhã, que sugere que o uso da COC pode ter ocorrido pela noite, e permanece alto durante a tarde, provavelmente pelo uso da COC

pela parte da manhã, portanto a correlação desses dois turnos é alta conforme descrito no gráfico (Figura 51), valores próximos de zero para manhã e tarde.

Os valores que mais se diferenciam são os relacionados com o turno da madrugada, onde provavelmente a diminuição de BE é devido ao ato de dormir da população, que diminui também a carga de esgoto que chega ao igarapé durante a madrugada.

5.5.7 Análise por ponto (IF1 e IF2) físico-químicos

pH - Todas os pontos mostraram dados paramétricos, para pH. Conforme os dados estatísticos apresentados abaixo na Tabela 9.

Tabela 9 - Estatística descritiva ponto IF1 e IF2 para pH

Variável	N	N*	Média	EP	Média	DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
IF1	12	0	6,3976	0,0527	0,1826	6,1533	6,2121	6,4233	6,4925	6,7533	
IF2	12	0	6,4832	0,0291	0,1009	6,2750	6,4183	6,4975	6,5383	6,6300	

Teste T Pareado - Os dois pontos não se diferiram (Figura 52).

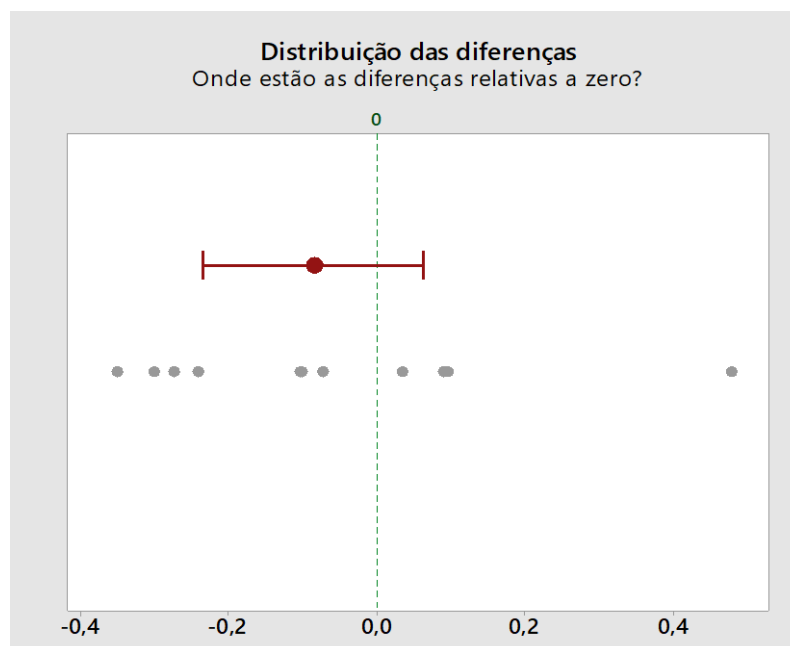


Figura 52 - Teste T pareado para pH

CE - Todas os pontos mostraram dados paramétricos, para CE. Conforme os dados estatísticos apresentados abaixo na Tabela 10.

Tabela 10 - Estatística descritiva ponto IF1 e IF2 para CE

Variável	N	N*	Média	EP Média	DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
IF1	12	0	361,7	10,1	35,1	284,2	343,8	357,6	389,3	410,3
IF2	12	0	312,4	17,6	61,1	230,0	248,9	306,0	365,5	392,4

Teste T Pareado - Os dois pontos se diferiram (Figura 53).

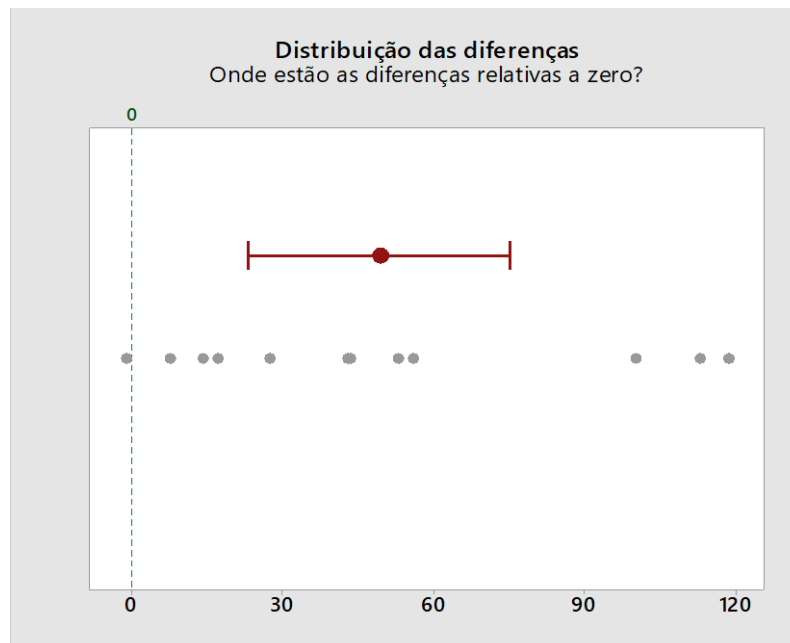


Figura 53 - Teste T pareado para CE

Temperatura - Todas os pontos mostraram dados paramétricos, para temperatura.

Conforme os dados estatísticos apresentados abaixo na Tabela 11.

Tabela 11 - Estatística descritiva ponto IF1 e IF2 para temperatura

Variável	N	N*	Média	EP Média	DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
IF1	12	0	28,675	0,284	0,982	27,617	28,012	28,400	29,258	31,067
IF2	12	0	28,853	0,296	1,026	27,550	28,242	28,608	29,496	31,250

Teste T Pareado - Os dois pontos se diferiram (Figura 54).

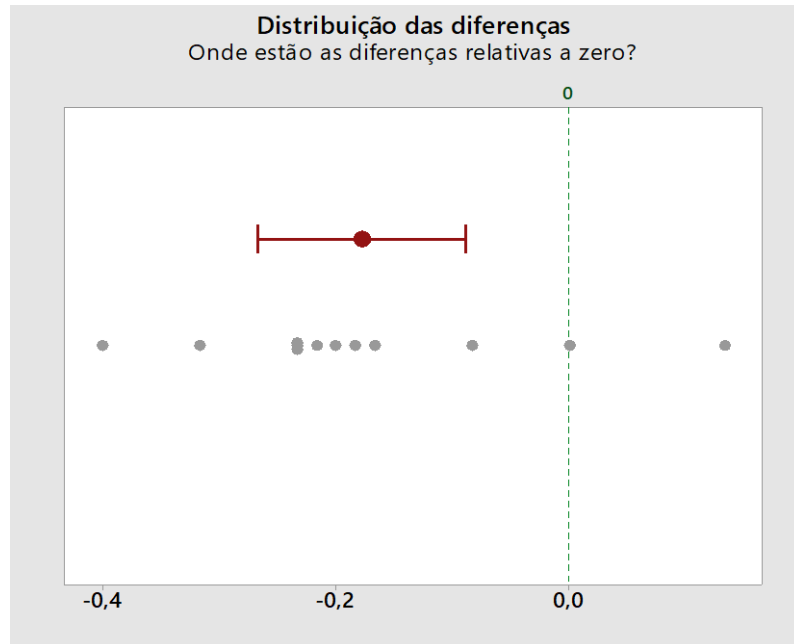


Figura 54 - Teste T pareado para Temperatura

5.5.8 Teste de Correlações – Spearman

Os testes de correlação medem as intensidades e de direções, e inferem sobre a associação entre duas variáveis através de um coeficiente de correlação. Esse coeficiente de correlação mede o grau pelo qual duas variáveis tendem a se modificar em função da outra, ou seja, acompanhar a variação. Segundo Dancey e Reidy (2006) as correlações podem ser interpretadas de acordo com intensidades definidas em faixas distintas, onde a correlação perfeita é $\pm 1,0$ e mais próxima de $0,0$ sem correlação conforme a Tabela 12.

Tabela 12 - Interpretação teste de correlação Spearman

Interpretação	Coeficientes de correlação (r e ρ)	
Perfeito	+1	-1
Forte	+ 0,9 a + 0,7	- 0,9 a - 0,7
Moderado	+ 0,6 a + 0,4	- 0,6 a - 0,4
Fraco	+ 0,3 a + 0,1	- 0,3 a - 0,1
Zero	0	0

Os dados obtidos estão relacionados abaixo na Tabela 13, como a correlação entre parâmetros iguais é exatamente 1,0, foram retirados para melhor visualização das correlações, e mostra o que realmente importa, e isso é feito pelo próprio programa de tratamento estatístico.

Tabela 13 - Teste de correlação Spearman

	Temperatura	pH	CE	COC
pH	-0,143			
CE	0,667	-0,310		
COC	-0,405	0,095	-0,024	
BE	-0,286	-0,095	0,429	0,619

As melhores correlações apresentadas (Tabela 13) pelos parâmetros são entre a CE e Temperatura, apresentado + 0,667 considerada moderada, seguida da correlação entre BE e COC, apresentando + 0,619 considerada também moderada, o que já era esperado. BE e CE se correlacionam de forma moderada, apresentado + 0,429, assim como a COC varia de forma moderada com a Temperatura, apresentado – 0,405. A menor correlação apresentada é observada entre a COC e a CE, considerada fraca.

6. CONCLUSÃO

A premissa deste trabalho é contribuir com a ciência, fornecendo dados analíticos confiáveis para servir de base para futuros estudos, principalmente em locais que possuem grande importância e não existem dados para consulta, como observados na revisão da literatura sobre o Igarapé do Franco.

O legado de dados deste projeto de dissertação, traz um alerta sobre o saneamento básico da cidade de Manaus, aporte de esgoto sem tratamento em leitos de águas naturais, processos avançados de antropização sem qualquer intervenção do Estado. E principalmente o aporte de compostos emergentes, e sua prevalência nos corpos hídricos da cidade, que muitas vezes servem de fontes de captação e distribuição de água.

Possuindo procedimentos de tratamentos insuficiente, leva de volta a população compostos em níveis de traço. Ainda requer estudo dos efeitos dessas substâncias no organismo a longo prazo, porém é possível gerar um alerta para as instituições reguladoras do presente problema, incentivando estudos para estipular valores limites e melhor controle das emissões desses contaminantes.

O principal objetivo desse projeto de mestrado, resultando nesta dissertação era a investigação dos níveis de BE e COC em águas residuais, neste caso escolhido como foco do estudo o Igarapé do Franco, devido ao histórico de criminalidade existente nos arredores e a falta de estudo neste importante Igarapé. Foi possível observar o comportamento sobre o consumo de COC e inferir que além do consumo, a área é um importante distribuidora e produtora de drogas, principalmente pelos níveis de COC encontrado nas águas, que são superiores aos esperados apenas pela excreção após consumo.

Os parâmetros físico-químicas avaliados durante o período de 24h, sendo as medições realizadas de 2 em 2h, mostrou características essenciais para entender a dinâmica do Igarapé, provando que este recebe grande aporte de esgoto doméstico, nesse caso altera suas

características ao longo do dia em momentos distintos, como por exemplo o aumento da temperatura próximo das 15h, e redução da mesmo durante a madrugada. O pH variando em diversos horários, do dia chegando próximo a neutralidade, possivelmente pelo despejo de rejeitos domésticos diretamente no igarapé, e durante a madrugada vai caindo até alcançar níveis mais baixos durante a manhã, o que poderia ser considerado natural do igarapé. A condutividade elétrica aumenta seus níveis durante o passar do dia, durante a noite possui queda acentuada, porém logo no início da manhã sobe bastante, principalmente pela influência antrópica visível recebida pelo igarapé.

Os dados demonstram um comportamento que está relacionado principalmente a influência antrópica recebida pelo igarapé alterando seus níveis principalmente durante o dia, queda significativa durante a noite e madrugada, níveis mais baixos durante a manhã e logo cedo voltam a subir, acompanhando a vida da cidade de Manaus.

A identificação e quantificação de BE e COC em níveis de traço presentes no Igarapé do Franco utilizando métodos sugeridos pela literatura e adaptados quando necessário de Extração de Fase Sólida (SPE) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massas (CLAE-EM) forneceram dados importantes sobre os níveis de COC e BE, onde os resultados do IF1 e IF2 mostraram níveis altos nos turnos da madrugada, manhã e tarde, acentuados principalmente na segunda semana de coleta de água, mínimos de 35,41 ng L⁻¹ atingindo o máximo de 20667,73 ng L⁻¹, variação em torno de 590 vezes maior em relação ao menor valor obtido. A BE o principal metabólito da COC, utilizada como biomarcador, principalmente relacionado ao consumo da droga, mostraram concentrações em diferentes horários variando de 15,73 ng L⁻¹ chegando até a 6566,37 ng L⁻¹, em torno de 417 vezes maior que o menor valor. A importância desses dados de quantificação se dá pela sua utilização para traçar um perfil de consumo de COC pela população da região, próxima ao igarapé do Franco.

A BE é excretada após o consumo de COC, entre 6 e 8 horas após o uso, o tempo depende de cada usuário, por esse motivo os valores quantificados em determinados horários são referentes a consumo de COC feitos horas antes, como sugerido, valores mais elevados de BE obtidos durante a manhã, provavelmente se referem a noite anterior. Os valores mínimos iniciam-se em $0,0005 \text{ mg hab}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ na primeira semana do ponto IF1 e chegando até a $1,084 \text{ mg hab}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ na manhã da segunda semana no mesmo ponto.

Os dados estatísticos provam que os pontos são parecidos se levarmos em conta as quantidades de COC e BE obtidas, em alguns horários o comportamento se torna bastante distinto que implica numa distribuição não-paramétrica, porém os dados gerados e analisados sugerem que os pontos IF1 e 1F2 não se diferem para as amostras de COC e BE. Ao analisar por períodos/local o ponto que mais se distanciou dos outros foi o IF1 manhã, mostrando distanciamento significativos da mediana para a COC. Para a BE, não há diferença entre os locais/períodos. E ao considerar os níveis de COC e BE juntos, os pontos são estatisticamente iguais. As melhores correlações apresentadas pelos parâmetros são entre a CE e Temperatura, BE e COC, BE e CE, e BE e Temperatura onde todas se correlacionam de forma moderada, em níveis de + 0,667 a -0,405. A menor correlação apresentada é observada entre a COC e a CE, considerada fraca. Portanto, não foi possível observar um comportamento do consumo de COC durante a sexta e sábado nas três semanas de análise, ou seja, não é possível traçar um perfil de consumo em determinados horários, os dados são extremamente variáveis, dessa forma o consumo também é variável.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for examination of water and wastewater. 22nd ed. Washington: **American Public Health Association**; 1360 p. 2012.

BILA, D.M. e DEZOTTI, M. Fármacos no ambiente. **Quim. Nova**, v. 26, n°4, p.523-530, 2003.

BINELLI, A.; MARISA, I.; FEDOROVA, M.; HOFFMAN, R.; RIVA, C. - First evidence of protein profile alteration due to the main cocaine metabolite (benzoylecgonine) in a freshwater biological model. **Aquat. Toxicol.** 268, 140–141. 2013.

BOLEDA, M. R., GALCERAN, M. T., VENTURA, F. - Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) **treatments**, **Environmental Pollution**, Volume 159, Issue 6, Pages 1584-1591, ISSN 0269-7491, 2011.

BOTELHO E. D.; CUNHA, R. B.; CAMPOS, A. F. C.; MALDANER, A.O. - Chemical Profiling of Cocaine Seized by Brazilian Federal Police in 2009-2012: Major Components, **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 25, No. 4, 611-618, 2014.

BRASIL, Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. -- São Paulo: **CETESB**; Brasília: ANA, 2012.

BRASIL, **INMETRO** DOQ-CGCRE-008 – Orientação sobre validação de métodos analíticos, Coordenação Geral de Acreditação, rev. 05, 2016.

BRASIL, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (**IBGE**). Disponível em <<http://www.cidades.ibge.gov.br/v3/cidades/municipio/1302603>> Acesso: 15h34min de 29/12/2017.

BRASIL, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (**IBGE**). Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/am/manaus/panorama>> Acesso: 22h23min de 13/08/2018.

BRASIL, Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA, 2016. Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos. Brasília: **SNSA/MCIDADES**. 2014

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos, Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH). Diretrizes. Brasília, **MMA**, Volume 3, 55p. 2006.

BRASIL. Resolução **CONAMA** 357 de 17 de março de 2005. Brasília, DF, 2005.

BRITO, N. M., AMARANTE, O. P. de J., POLESE, L., RIBEIRO, M. L. - VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO Pesticidas: **R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-146, jan./dez. 2003

CAETANO, H. M., PONTES, A. R. A., MOREIRA, W. P., OLIVEIRA, T. C. S. de. - Estudo da presença de poluentes nos corpos hídricos da floresta do campus da UFAM, **XXVI CONIC – UFAM**, PIB-E/0356/2017, 2018

CAMPESTRINI, I.; JARDIM, W. F. - Occurrence of cocaine and benzoylecgonine in drinking and source water in the São Paulo State region, Brazil. **Science of the Total Environment** 576, 374–380, Accepted Manuscript, 2016.

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; MELIS, M.; PANAWENNAGE, D.; CHIARELLI, P.; FANELLI, R.; ZUCCATO, E.; Identification of cocaine and its metabolites in urban

wastewater and comparison with the human excretion profile in urine. *Water Res.* 45, 5141. 2011.

CONE, E. J. , FANT, R. V., ROHAY, J. M., CAPLAN, Y. H. , BALLINA, M., REDER, R. F., SPYKER, D., HADDOX, J. D. - Oxycodone Involvement in Drug Abuse Deaths: A DAWN-Based Classification Scheme Applied to an Oxycodone Postmortem Database Containing Over 1000 Cases, *Journal of Analytical Toxicology*, Volume 27, Issue 2, 1, Pages 57–67, 2003.

COTTON, J.; LEROUX, F.; BROUDIN, S.; POIREL, M.; CORMAN, B.; JUNOT, C.; DUCUIX, C. - Development and validation of a multiresidue method for the analysis of more than 500 pesticides and drugs in water based on on-line and liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. *Water Research* 104, 20-27, 2016.

DANCEY, C.; REIDY, J. - Estatística Sem Matemática para Psicologia: Usando SPSS para Windows. Porto Alegre, *Artmed*. 2006.

Departamento de Investigação sobre Narcóticos (**DENARC**), Policia Civil do Amazonas. Disponível em <<http://www.policiacivil.am.gov.br/noticia/id/5142>> <<http://www.policiacivil.am.gov.br/noticia/id/5526>><<http://www.policiacivil.am.gov.br/video/id/5525>> acesso em 18/12/2016 as 15h37min.

DÍAZ-CRUZ, M. S.; GARCÍA-GALÁN, M. J.; GUERRA, P.; JELIC, A.; POSTIGO, C.; ELJARRAT, E.; LA FARRÉ, M.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. - Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge. *Trends Anal. Chem.* 28, 1263, 2009.

FEITOSA, R. S.; SODRÉ, F. F.; MALDANER, A.O - Drogas de Abuso em Águas Naturais e Residuárias Urbanas: Ocorrência, Determinação e Aplicações Forenses. *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 2, 291-305, 2013.

FUNKE, J.; PRASSE, C.; TERNES, T. A. - Identification of transformation products of antiviral drugs formed during biological wastewater treatment and their occurrence in the urban water cycle. **Water Research** 10.1016/j.watres, 2016.

G1 - Veja mapa com zonas e bairros mais populosos da capital do Amazonas - Último censo do IBGE (2010) indica crescimento de quase 30% em 10 anos. Zona Norte lidera ranking de crescimento populacional entre regiões – **Portal de Notícias G1** <<http://g1.globo.com/am/amazonas/manaus-de-todas-as-cores/2014/noticia/2014/10/veja-mapa-com-zonas-e-bairros-mais-populosos-da-capital-do-amazonas.html>> acesso em 20/08/2018 as 15h37min.

GOZLAN, I.; ROTSTEIN, A.; AVISAR, D. Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: Identification and determination in the aquatic environment. **Chemosphere** ed. 91 985–992, 2013.

HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. - Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant **Environ. Sci. Technol.** 42, 6809, 2008.

JANUSZ, A., KIRKBRIDE, K. P., SCOTT, T. L., NAIDU, R., PERKINS, M. V., MEGHARAJ, M. - Microbial degradation of illicit drugs, their precursors, and manufacturing by-products: implications for clandestine drug laboratory investigation and environmental assessment. **Forensic Sci Int.** Jun 24;134(1):62-71. 2003

LEOTTI V. B. - Comparação dos Testes de Aderência à Normalidade Kolmogorovsmirnov, Anderson-Darling, Cramer–Von Mises e Shapiro-Wilk por Simulação. In: **Anais do 11º Simpósio de Estatística Aplicada à Experimentação Agrônômica**; Londrina. Florianópolis: UFSC. 192 p. 2005.

MACHADO, P. L. O. A.; BERNARDI, A. C. C.; VALENCIA, L. I. O.; MOLIN, J. P.; GIMENEZ, L.; SILVA, C. A.; ANDRADE, A. G.; MADARI, B. E.; MEIRELLES, M. S. P. - Mapeamento da condutividade elétrica do solo e relação com os teores de argila de um Latossolo Vermelho sob plantio direto no Paraná. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.41, n.6, p.1.023-1.031, 2006.

MALDANER, A. O.; SCHMIDT, L. L.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V.; PEREIRA, C. E. B.; SILVA, C. M. - Estimating Cocaine Consumption in the Brazilian Federal District (FD) by Sewage Analysis. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 23, No. 5, 861-867, 2012.

MARTINEZ-SENA, T.; AMENTA, S.; GUARDIA, M. DE LA.; ESTEVE-TURRILLAS, F. A. - Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water and urine using selective molecular imprinted polymer extraction and liquid chromatography. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 131, 48–53, 2016.

MASTROIANNI, N.; BLEDA M. J.; ALDA, M. L. de; BARCELÓ D.; Occurrence of drugs of abuse in surface water from four Spanish River basins: spatial and temporal variations and environmental risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, Accepted Manuscript, 2016.

MENDOZA, A.; RODRÍGUEZ-GIL, J.L.; GONZÁLEZ-ALONSO, S.; MASTROIANNI, N.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D.; VALCÁRCEL, Y. - Drugs of abuse and benzodiazepines in the Madrid Region (Central Spain): seasonal variation in river waters, occurrence in tap water and potential environmental and human risk. **Environ. Int.** 70, 76–87. 2014.

MINITAB. **User's Guide Release** 18.1.0 for Windows, 2017.

MIOT, H. A. - Avaliação da normalidade dos dados em estudos clínicos e experimentais. **J Vasc Bras.** p. 88-91. 2017.

MORAESA, D. S. de L.; QUINZANI, B. J. - Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Rev Saúde Pública** 36(3):370-4, 2002.

Observatório Europeu da Droga e da Toxicodependência - **EMCDDA** (2011), Relatório Europeu sobre Drogas 2011: Tendências e evoluções, Serviço das Publicações da União Europeia, Luxemburgo. ISSN 2314-9175, 2011.

PAL, R., MEGHARAJ, M., KIRKBRIDE, K. P., NAIDU, R. - Illicit drugs and the environment--a review. **Sci Total Environ.** Oct 1;463-464:1079-92. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.05.086. Epub 2012 Jun 21. 2013

PASCOALOTO, D. - Características ambientais de cinco Igarapés de terra-firme em reservas florestais no estado do Amazonas e sua relação com *Batrachospermum cayennense* (Batrachospermaceae, Rhodophyta). **Acta Amaz.** [online], vol.31, n.4, pp.597-597. ISSN 0044-5967. 2001.

PERCEBON, C. M. et al. Diagnóstico da temperatura das águas dos principais rios de Blumenau, SC - **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 56, p. 7-19, Editora UFPR. 2005

PEREIRA, N. de A. - Teste Monte Carlo de normalidade univariado. 2013. 55 p. **Tese (Doutorado em Estatística e Experimentação Agropecuária)** - Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2013.

PETRUCZYNIK, A.; WRÓBLEWSKI, K.; SZULTKA-MLYŃSKA, M.; BUSZEWSKI, B.; KARAKULA-JUCHNOWICZ H.; GAJEWSKI, J.; MORYŁOWSKA-TOPOLSKA, J.; WAKSMUNDZKA-HAJNOS, M.; Determination

of some psychotropic drugs in serum and saliva samples by HPLC-DAD and HPLC MS, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, vol 10, 1016 2016.

PIRATOBA, A. R. A.; RIBEIRO, H. M. C.; MORALES, G. P.; GONÇALVES, W. G. - Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena, PA, Brasil. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science* ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X, 2017.

REPICE, C.; GRANDE, M. D.; MAGGI, R.; PEDRAZZANI, R. - Licit and illicit drugs in a wastewater treatment plant in Verona, Italy. **Science of the Total Environment** 463–464 27–34, 2013.

RIVOIRA, L.; DECARLO, R. M.; CAVALLI, S.; BRUZZONITI, M. C. - Simple SPE–HPLC determination of some common drugs and herbicides of environmental concern by pulsed amperometry. **Talanta** 131, 205–212, 2015.

SANTOS, I. N. dos; HORBE, A. M. C.; SILVA, M. do S. R. da., MIRANDA, S. A. F. - Influência de um aterro sanitário e de efluentes domésticos nas águas superficiais do rio Tarumã e afluentes - AM. *Acta Amaz.* [online]. vol.36, n.2 [cited 2018-11-29], pp.229-235. 2006.

SILVA, C. M. da. - IGARAPÉ DO FRANCO: NUANCES DE UMA NATUREZA TRANSFORMADA. In: **Anais do SICASA e ANPPAS Amazônia**. Anais. Manaus (AM) UFAM/ANPPAS, 2016. Disponível em: <<https://www.even3.com.br/anais/IVSICASA/33039-IGARAPE-DO-FRANCO--NUANCES-DE-UMA-NATUREZA-TRANSFORMADA>>. Acesso em: 29/11/2018 16:43

SIOLI, H. - The Amazon and its main affluents: hydrography, morphology of the river courses, and river types. In: **The Amazon**. Springer Netherlands, pp. 127–165, 1984.

SODRÉ, F.F., LOCATELLI, M.A.F., JARDIM, W.F. – Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. **Water Air Soil Pollut.** 206, 57–67, 2010.

THOMAS, K. V.; SILVA, F. M. A. da; LANGFORD, K. H.; SOUZA, A. D. L. de; NIZZETO, L.; WAICHMAN, A. V. - Screening For Selected Human Pharmaceuticals And Cocaine In The Urban Streams Of Manaus, Amazonas, Brazil. **Journal of The American Water Resources Association**, vol. 50 n° 02, 2014.

TRAN, N.; DROGUI, P.; NGUYEN, L.; BRAR, S. K. - Optimization of sono-electrochemical oxidation of ibuprofen in wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2015.

United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC), World drug report 2012, United Nations publication, New York, 2012.

United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC), World Drug Report, 2016. Terminology and Information on Drugs, Third ed. New York, 2016.

VAN NUIJS, A.L.N., THEUNIS, L., DUBOIS, N., CHARLIER, C., JORENS, P.G., BERVOETS, L., Cocaine and metabolites in waste and surface water across Belgium. **Environ. Pollut.** 157, 123e129. 2009.

VAZQUEZ-ROIG, P.; BLASCO, C.; PICÓ, Y. - Advances in the analysis of legal and illegal drugs in the aquatic environment. **Trends in Analytical chemistry** 50, 65–77, 2013.

VIEIRA, S. - Análise de Variância (ANOVA). São Paulo: **Editora Atlás**, 204 p. 2006.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos 2. ed. Belo Horizonte: **Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2007

YADAV, M., SHORT, M., ARYAL, R., GERBER, C. V., AKKER, B., SAINT, C.-
Occurrence of illicit drugs in water and wastewater, and their removal during wastewater
treatment. **Water Research**. 124. 10.1016/j.watres.2017.07.068. 2017.

ZUCCATO, E., CASTIGLIONI, S., FANELLI, R., REITANO, G., BAGNATI, R.,
CHIABRANDO, C., POMATI, F., ROSSETTI, C., CALAMARI, D. Pharmaceuticals in
the environment in Italy: causes, occurrence, effects and control. **Environ. Sci. Pollut.**
Res. Int., v.13, n.1, p.15-21, 2011.

APÊNDICE A – DADOS FÍSICO-QUÍMICOS

Tabela 14 - Dados físico-químicos

Coletas de Amostras - Igarapé do Franco						Coletas de Amostras - Igarapé do Franco						Coletas de Amostras - Igarapé do Franco					
Ponto	Data	Hora	pH	C.E.	Temperatura	Ponto	Data	Hora	pH	C.E.	Temperatura	Ponto	Data	Hora	pH	C.E.	Temperatura
IF1	23/fev	13h	6,51	394,00	30,50	IF1	09/mar	13h	6,17	379,00	27,90	IF1	23/mar	13h	6,34	386,50	29,20
			6,52	394,10	30,30				6,15	379,40	27,90				6,335	386,75	29,10
			6,52	394,00	30,40				6,19	379,30	27,80				6,355	386,65	29,10
Média			6,52	394,00	30,40	Média			6,17	379,30	27,90	Média			6,34	386,65	29,10
DSVP			0,0058	0,0577	0,1000	DSVP			0,0200	0,2082	0,0577	DSVP			0,0104	0,1258	0,0577
IF2	23/fev	13h	6,67	331,20	30,10	IF2	09/mar	13h	6,56	387,40	28,90	IF2	23/mar	13h	6,615	359,30	29,50
			6,68	331,10	30,20				6,55	387,60	28,80				6,615	359,35	29,50
			6,7	331,20	30,20				6,57	387,10	28,90				6,635	359,15	29,55
Média			6,68	331,20	30,20	Média			6,56	387,40	28,90	Média			6,615	359,30	29,50
DSVP			0,0153	0,0577	0,0577	DSVP			0,0100	0,2517	0,0577	DSVP			0,0115	0,1041	0,0289
IF1	23/fev	15h	6,22	442,00	31,50	IF1	09/mar	15h	6,15	406,30	31,00	IF1	23/mar	15h	6,08	370,60	30,50
			6,21	442,10	31,60				6,15	406,40	31,10				6,09	370,70	30,60
			6,22	442,20	31,50				6,155	406,40	31,15				6,09	370,60	30,80
Média			6,22	442,10	31,50	Média			6,15	406,40	31,10	Média			6,09	370,60	30,60
DSVP			0,0058	0,1000	0,0577	DSVP			0,0029	0,0577	0,0764	DSVP			0,0058	0,0577	0,1528
IF2	23/fev	15h	6,62	437,80	32,50	IF2	09/mar	15h	6,435	392,40	31,25	IF2	23/mar	15h	6,25	347,00	30,00
			6,61	437,90	32,50				6,425	392,50	31,25				6,24	347,10	30,00
			6,62	437,60	32,60				6,42	392,30	31,35				6,22	347,00	30,10
Média			6,62	437,80	32,50	Média			6,425	392,40	31,25	Média			6,24	347,00	30,00
DSVP			0,0058	0,1528	0,0577	DSVP			0,0076	0,1000	0,0577	DSVP			0,0153	0,0577	0,0577
IF1	23/fev	17h	5,94	395,70	30,70	IF1	09/mar	17h	6,38	384,50	28,60	IF1	23/mar	17h	6,16	390,10	29,65
			6,00	395,60	30,70				6,4	384,60	28,70				6,2	390,10	29,70

			5,97	395,70	30,70				6,37	384,60	28,50				6,17	390,15	29,60
Média			5,97	395,70	30,70	Média			6,38	384,60	28,60	Média			6,17	390,10	29,65
DSVP			0,0300	0,0577	0,0000	DSVP			0,0153	0,0577	0,1000	DSVP			0,0208	0,0289	0,0500
IF2	23/fev	17h	6,28	407,00	31,10	IF2	09/mar	17h	6,55	375,50	28,80	IF2	23/mar	17h	6,415	391,25	29,95
			6,29	407,20	31,10				6,56	375,40	28,90				6,425	391,30	30,00
			6,28	407,40	31,20				6,55	375,20	28,80				6,415	391,30	30,00
Média			6,28	407,20	31,10	Média			6,55	375,40	28,80	Média			6,415	391,30	30,00
DSVP			0,0058	0,2000	0,0577	DSVP			0,0058	0,1528	0,0577	DSVP			0,0058	0,0289	0,0289
IF1	23/fev	19h	6,30	395,00	29,00	IF1	09/mar	19h	6,53	425,00	27,80	IF1	23/mar	19h	6,42	410,00	28,40
			6,32	395,10	29,10				6,52	425,80	27,80				6,42	410,45	28,45
			6,29	395,20	29,00				6,51	425,40	27,70				6,40	410,30	28,35
Média			6,3	395,10	29,00	Média			6,52	425,40	27,80	Média			6,415	410,30	28,40
DSVP			0,0153	0,1000	0,0577	DSVP			0,0100	0,4000	0,0577	DSVP			0,0104	0,2291	0,0500
IF2	23/fev	19h	6,42	372,10	29,40	IF2	09/mar	19h	6,54	362,50	27,90	IF2	23/mar	19h	6,48	367,30	28,65
			6,43	372,30	29,30				6,54	362,70	27,90				6,485	367,50	28,60
			6,43	372,40	29,40				6,55	362,70	27,80				6,49	367,55	28,60
Média			6,43	372,30	29,40	Média			6,54	362,70	27,90	Média			6,485	367,50	28,60
DSVP			0,0058	0,1528	0,0577	DSVP			0,0058	0,1155	0,0577	DSVP			0,0050	0,1323	0,0289
IF1	23/fev	21h	6,56	393,40	28,10	IF1	09/mar	21h	6,445	366,70	28,40	IF1	23/mar	21h	6,33	340,00	28,70
			6,58	393,30	28,00				6,46	366,65	28,30				6,34	340,00	28,60
			6,58	393,40	28,10				6,46	366,75	28,40				6,34	340,10	28,70
Média			6,58	393,40	28,10	Média			6,46	366,70	28,40	Média			6,34	340,00	28,70
DSVP			0,0115	0,0577	0,0577	DSVP			0,0087	0,0500	0,0577	DSVP			0,0058	0,0577	0,0577
IF2	23/fev	21h	6,45	387,30	28,90	IF2	09/mar	21h	6,37	359,40	28,60	IF2	23/mar	21h	6,29	331,50	28,30
			6,46	387,40	28,90				6,37	359,50	28,60				6,28	331,60	28,30
			6,47	387,30	28,80				6,37	359,40	28,60				6,27	331,50	28,40
Média			6,46	387,30	28,90	Média			6,37	359,40	28,60	Média			6,28	331,50	28,30

DSVP			0,0100	0,0577	0,0577	DSVP			0,0000	0,0577	0,0000	DSVP			0,0100	0,0577	0,0577
IF1	23/fev	23h	6,29	353,60	28,40	IF1	09/mar	23h	6,31	336,05	28,65	IF1	23/mar	23h	6,33	318,50	28,90
			6,28	353,50	28,50				6,325	336,10	28,65				6,37	318,70	28,80
			6,3	353,60	28,40				6,34	336,25	28,60				6,38	318,90	28,80
Média			6,29	353,60	28,40	Média			6,325	336,10	28,65	Média			6,37	318,70	28,80
DSVP			0,0100	0,0577	0,0577	DSVP			0,0150	0,1041	0,0289	DSVP			0,0265	0,2000	0,0577
IF2	23/fev	23h	6,48	314,20	28,50	IF2	09/mar	23h	6,63	319,20	28,70	IF2	23/mar	23h	6,78	324,20	28,90
			6,47	314,30	28,60				6,62	319,30	28,65				6,77	324,30	28,70
			6,49	314,20	28,50				6,64	319,20	28,50				6,79	324,20	28,50
Média			6,48	314,20	28,50	Média			6,63	319,20	28,65	Média			6,78	324,20	28,70
DSVP			0,0100	0,0577	0,0577	DSVP			0,0100	0,0577	0,1041	DSVP			0,0100	0,0577	0,2000
IF1	24/fev	01h	6,43	351,40	28,20	IF1	10/mar	01h	6,435	348,58	28,15	IF1	24/mar	01h	6,44	345,75	28,10
			6,44	351,30	28,30				6,44	348,53	28,25				6,44	345,75	28,20
			6,43	351,30	28,20				6,4275	348,60	28,15				6,425	345,90	28,10
Média			6,43	351,30	28,20	Média			6,435	348,58	28,15	Média			6,44	345,75	28,10
DSVP			0,0058	0,0577	0,0577	DSVP			0,0063	0,0382	0,0577	DSVP			0,0087	0,0866	0,0577
IF2	24/fev	01h	6,54	290,00	28,30	IF2	10/mar	01h	6,535	292,75	28,30	IF2	24/mar	01h	6,53	295,50	28,30
			6,53	290,10	28,30				6,535	292,70	28,35				6,54	295,30	28,40
			6,55	290,20	28,40				6,55	292,90	28,35				6,55	295,60	28,30
Média			6,54	290,10	28,30	Média			6,535	292,75	28,35	Média			6,54	295,50	28,30
DSVP			0,0100	0,1000	0,0577	DSVP			0,0087	0,1041	0,0289	DSVP			0,0100	0,1528	0,0577
IF1	24/fev	03h	6,45	340,10	28,00	IF1	10/mar	03h	6,44	345,75	28,10	IF1	24/mar	03h	6,43	351,40	28,20
			6,44	340,20	28,10				6,44	345,75	28,20				6,44	351,30	28,30
			6,42	340,50	28,00				6,425	345,90	28,10				6,43	351,30	28,20
Média			6,44	340,20	28,00	Média			6,44	345,75	28,10	Média			6,43	351,30	28,20
DSVP			0,0153	0,2082	0,0577	DSVP			0,0087	0,0866	0,0577	DSVP			0,0058	0,0577	0,0577
IF2	24/fev	03h	6,53	295,50	28,30	IF2	10/mar	03h	6,535	292,75	28,30	IF2	24/mar	03h	6,54	290,00	28,30

			6,54	295,30	28,40				6,535	292,70	28,35				6,53	290,10	28,30
			6,55	295,60	28,30				6,55	292,90	28,35				6,55	290,20	28,40
Média			6,54	295,50	28,30	Média			6,535	292,75	28,35	Média			6,54	290,10	28,30
DSVP			0,0100	0,1528	0,0577	DSVP			0,0087	0,1041	0,0289	DSVP			0,0100	0,1000	0,0577
IF1	24/fev	05h	6,32	291,90	27,90	IF1	10/mar	05h	6,155	284,20	27,95	IF1	24/mar	05h	5,99	276,50	28,00
			6,33	292,00	27,90				6,155	284,25	28,00				5,98	276,50	28,10
			6,33	291,90	27,80				6,16	284,25	27,95				5,99	276,60	28,10
Média			6,33	291,90	27,90	Média			6,155	284,25	27,95	Média			5,99	276,50	28,10
DSVP			0,0058	0,0577	0,0577	DSVP			0,0029	0,0289	0,0289	DSVP			0,0058	0,0577	0,0577
IF2	24/fev	05h	6,5	261,60	28,10	IF2	10/mar	05h	6,505	240,75	28,20	IF2	24/mar	05h	6,51	219,90	28,30
			6,51	261,50	28,20				6,515	240,65	28,25				6,52	219,80	28,30
			6,5	261,70	28,10				6,51	240,80	28,25				6,52	219,90	28,40
Média			6,5	261,60	28,10	Média			6,51	240,75	28,25	Média			6,52	219,90	28,30
DSVP			0,0058	0,1000	0,0577	DSVP			0,0050	0,0764	0,0289	DSVP			0,0058	0,0577	0,0577
IF1	24/fev	07h	6,35	330,10	28,20	IF1	10/mar	07h	6,65	356,60	27,10	IF1	24/mar	07h	6,5	343,35	27,65
			6,34	330,10	28,30				6,66	356,30	27,00				6,5	343,20	27,65
			6,35	330,20	28,20				6,68	356,20	27,00				6,515	343,20	27,60
Média			6,35	330,10	28,20	Média			6,66	356,30	27,00	Média			6,5	343,20	27,65
DSVP			0,0058	0,0577	0,0577	DSVP			0,0153	0,2082	0,0577	DSVP			0,0087	0,0866	0,0289
IF2	24/fev	07h	6,52	231,10	28,40	IF2	10/mar	07h	6,42	229,50	27,30	IF2	24/mar	07h	6,47	230,30	27,85
			6,52	231,20	28,40				6,42	229,40	27,30				6,47	230,30	27,85
			6,51	230,90	28,5				6,43	228,90	27,20				6,47	229,90	27,20
Média			6,52	231,10	28,40	Média			6,42	229,40	27,30	Média			6,47	230,30	27,85
DSVP			0,0058	0,1528	0,0000	DSVP			0,0058	0,3215	0,0577	DSVP			0,0000	0,2309	0,3753
IF1	24/fev	09h	6,61	373,30	29,30	IF1	10/mar	09h	6,61	373,30	29,30	IF1	24/mar	09h	6,61	373,30	29,30
			6,62	373,50	29,30				6,62	373,35	29,35				6,62	373,20	29,40
			6,60	373,40	28,40				6,615	373,40	28,85				6,63	373,40	29,30

Média			6,61	373,40	29,30	Média			6,615	373,35	29,30	Média			6,62	373,30	29,30
DSVP			0,0100	0,1000	0,5196	DSVP			0,0050	0,0500	0,2754	DSVP			0,0100	0,1000	0,0577
IF2	24/fev	09h	6,52	273,20	29,30	IF2	10/mar	09h	6,52	273,20	29,35	IF2	24/mar	09h	6,52	273,20	29,40
			6,52	273,30	29,40				6,52	273,20	29,45				6,52	273,10	29,50
			6,51	273,00	29,40				6,52	273,10	29,30				6,53	273,20	29,20
Média			6,52	273,20	29,40	Média			6,52	273,20	29,35	Média			6,52	273,20	29,40
DSVP			0,0058	0,1528	0,0577	DSVP			0,0000	0,0577	0,0764	DSVP			0,0058	0,0577	0,1528
IF1	24/fev	11h	6,65	356,60	27,10	IF1	10/mar	11h	6,85	340,60	28,10	IF1	24/mar	11h	6,75	348,60	27,60
			6,66	356,30	27,00				6,87	340,80	28,30				6,765	348,55	27,65
			6,68	356,20	27,10				6,81	340,90	28,50				6,745	348,55	27,80
Média			6,66	356,30	27,10	Média			6,85	340,80	28,30	Média			6,75	348,55	27,65
DSVP			0,0153	0,2082	0,0577	DSVP			0,0306	0,1528	0,2000	DSVP			0,0104	0,0289	0,1041
IF2	24/fev	11h	6,42	229,50	27,30	IF2	10/mar	11h	6,12	230,50	27,80	IF2	24/mar	11h	6,27	230,00	27,55
			6,42	229,40	27,20				6,13	230,90	27,90				6,275	230,15	27,55
			6,43	229,20	27,10				6,15	230,20	28,00				6,29	229,70	27,55
Média			6,42	229,40	27,20	Média			6,13	230,50	27,90	Média			6,275	230,00	27,55
DSVP			0,0058	0,1528	0,1000	DSVP			0,0153	0,3512	0,1000	DSVP			0,0104	0,2291	0,0000
IAC	24/fev	09h	5,82	70,50	27,30	IAC	10/mar	09h	5,75	63,50	27,80	IAC	24/mar	09h	5,785	67,00	27,55
			5,82	70,40	27,20				5,76	63,90	27,90				5,79	67,15	27,55
			5,81	70,20	27,10				5,77	63,20	28,00				5,79	66,70	27,55
Média			5,82	70,40	27,20	Média			5,76	63,50	27,90	Média			5,79	67,00	27,55
DSVP			0,0058	0,1528	0,1000	DSVP			0,0100	0,3512	0,1000	DSVP			0,0029	0,2291	0,0000

APÊNDICE B – GRÁFICOS DADOS FÍSICO-QUÍMICOS

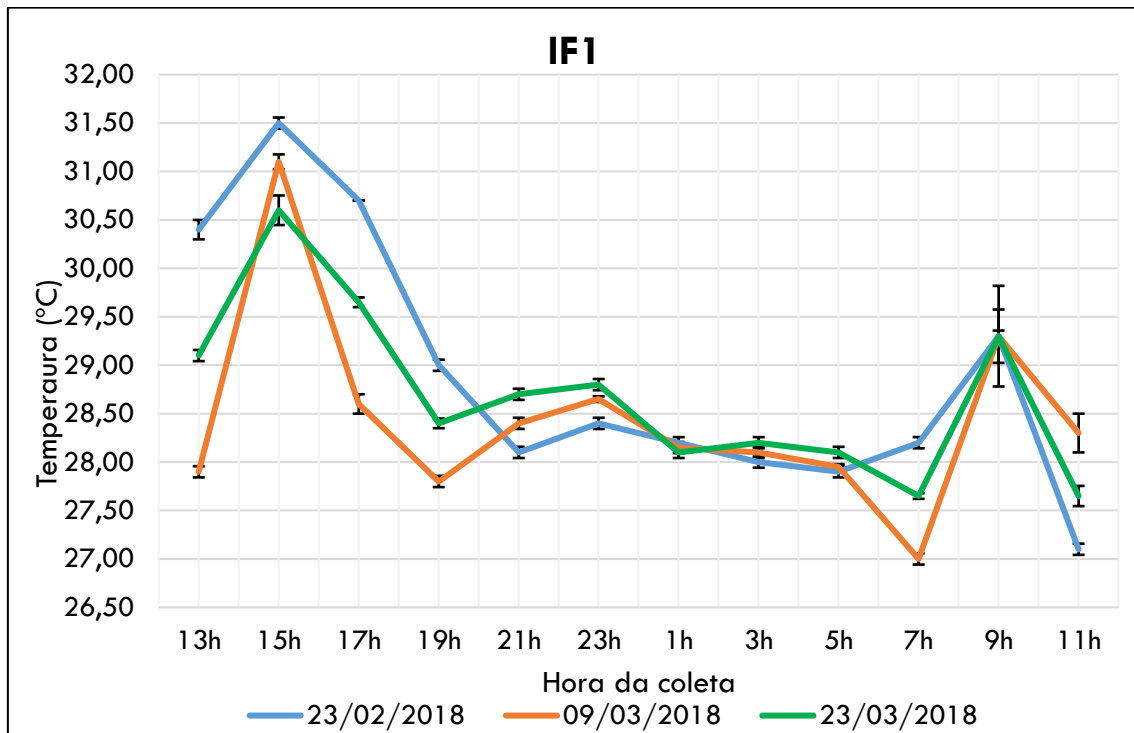


Figura 55 - Temperatura IF1

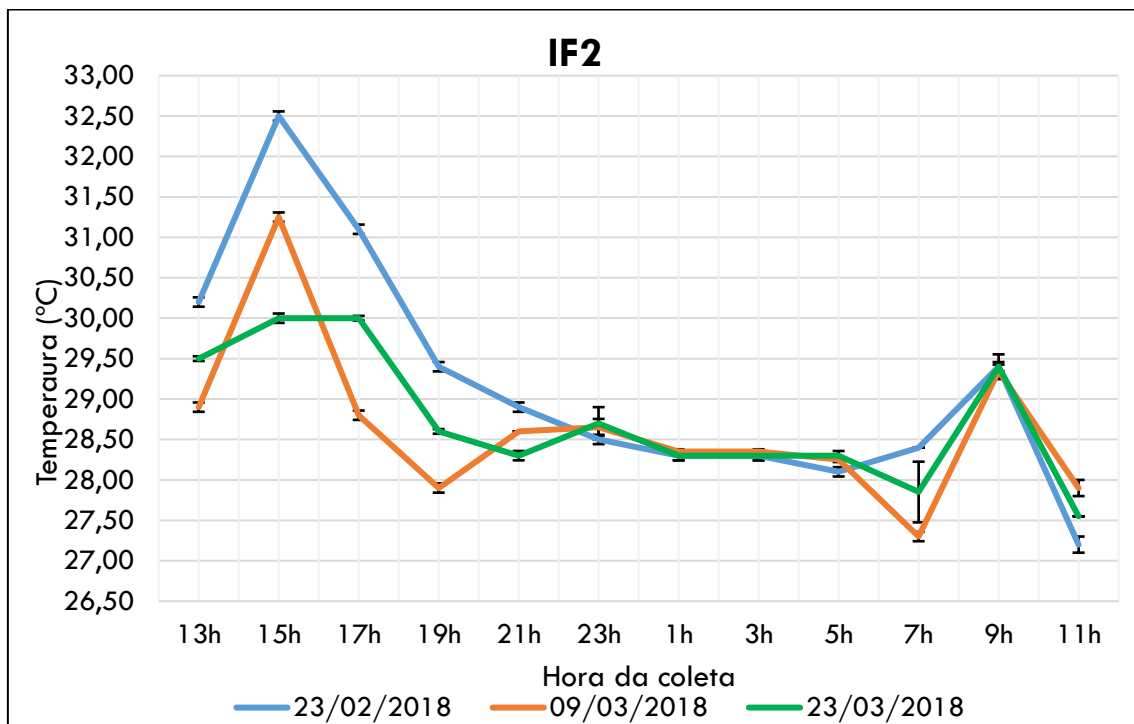


Figura 56 - Temperatura IF2

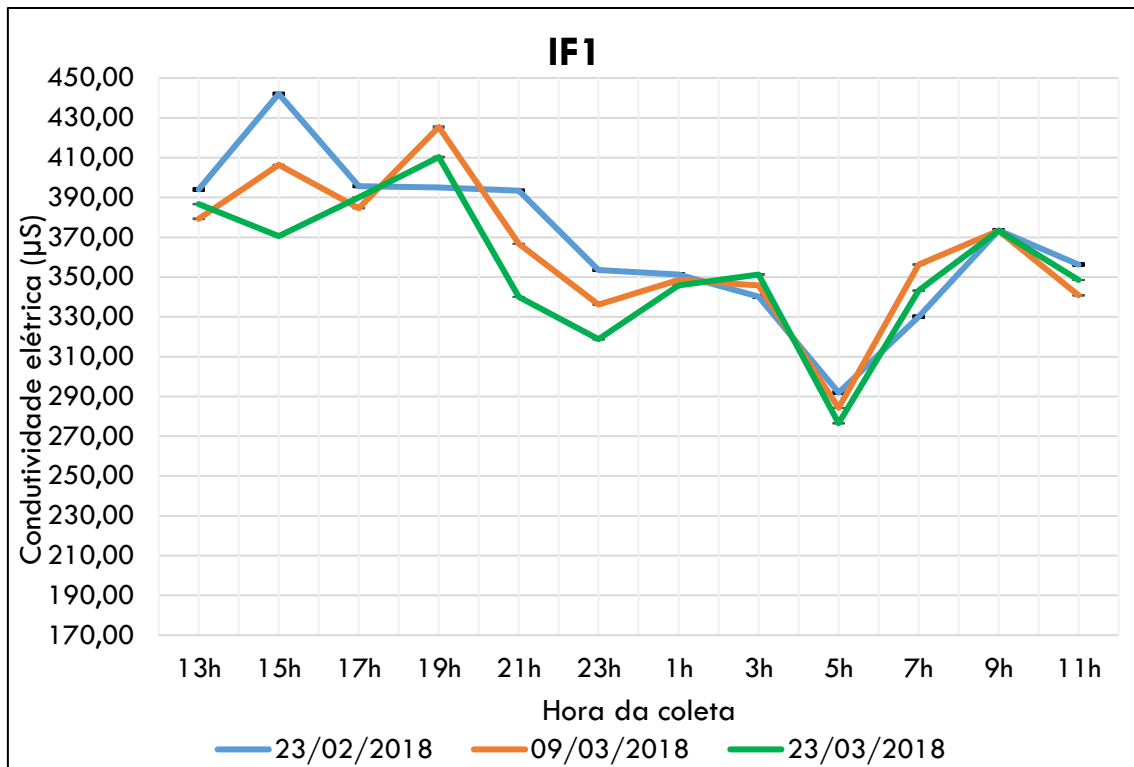


Figura 57 - Condutividade elétrica IF1

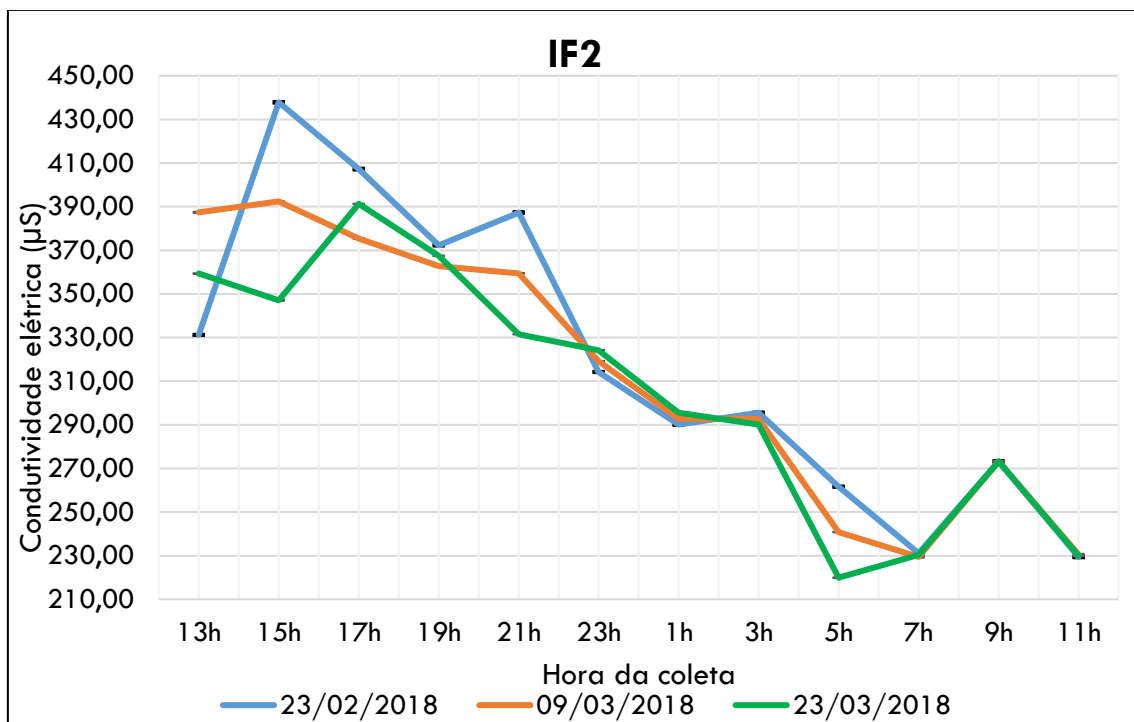


Figura 58 - Condutividade elétrica IF2

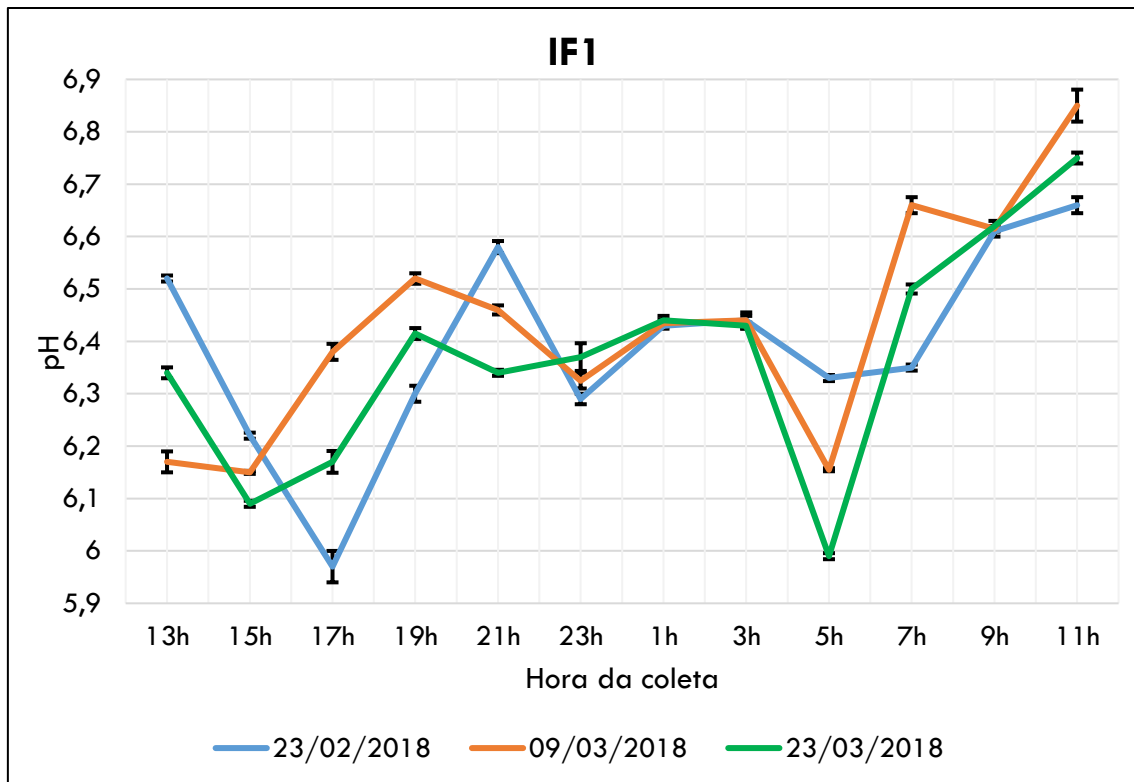


Figura 59 - pH IF1

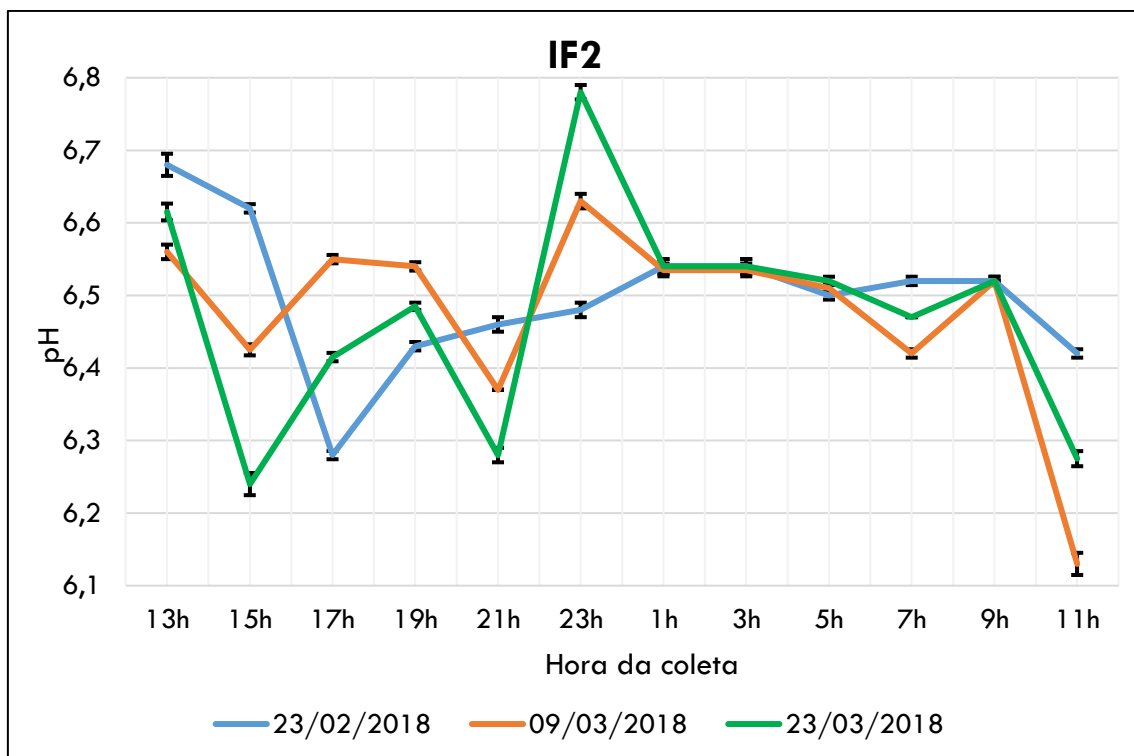


Figura 60 - pH IF2

APÊNDICE C – DADOS DAS CURVAS ANALÍTICAS

Tabela 15 - Dados da curva analítica COC e BE

Padrão COC (ng L ⁻¹)	AREA 1	AREA 2	AREA 3	Média	DP	RT	Padrão Interno (BE-D3 PPB)	AREA	RT	Curva Analítica COC
5	216,18	214,73	217,70	216,18	1,00	5.56	170	280,98	6,29	0,769367927
15	948,53	944,18	953,09	948,53	2,99	5.56	170	271,53	6,29	3,49328251
50	2.390,82	2.387,16	2.397,23	2.390,82	3,66	5.56	170	275,02	6,29	8,69324231
100	4.038,65	4.023,79	4.024,30	4.024,30	6,49	5.56	170	277,36	6,29	14,509311
170	6.545,31	6.533,54	6.536,51	6.536,51	4,57	5.56	170	283,83	6,29	23,0296586
200	7.043,70	7.045,80	7.046,66	7.045,80	1,13	5.56	170	260,73	6,29	27,02335941
500	17.449,89	17.437,75	17.430,68	17.437,75	6,97	5.56	170	291,09	6,29	59,90500876

LDcal	3,90	LD	1,73
LQcal	6,75	LQ	3,03

COC	Intercepção	2,18863227	b
	Inclinação	0,11740654	a

$$x = \frac{y - b}{a}$$

Padrão BE (ng L ⁻¹)	AREA 1	AREA 2	AREA 3	Média	DP	RT	Padrão Interno (BE-D3 PPB)	AREA	RT	Curva Analítica BE
5	62,66	62,24	63,10	62,66	0,29	6.18	170	270,34	6,29	0,2317822
15	187,98	186,72	189,30	187,98	0,87	6.18	170	252,25	6,29	0,745213082
50	692,99	691,93	694,85	692,99	1,06	6.18	170	281,84	6,29	2,458806415
100	1.199,61	1.195,30	1.195,45	1.195,45	1,88	6.18	170	268,32	6,29	4,45531455
170	1.897,19	1.893,78	1.894,64	1.894,64	1,32	6.18	170	254,09	6,29	7,456570507
200	2.183,68	2.184,29	2.184,54	2.184,29	0,33	6.18	170	270,47	6,29	8,075904906
500	5.057,94	5.054,42	5.052,37	5.054,42	2,02	6.18	170	231,90	6,29	21,7956878

LDcal	1,14	LD	22,27
LQcal	1,97	LQ	39,03

BE	intercepção	0,049248158	b
	inclinação	0,043148598	a

$$x = \frac{y - b}{a}$$

APÊNDICE D – CURVAS ANALÍTICAS

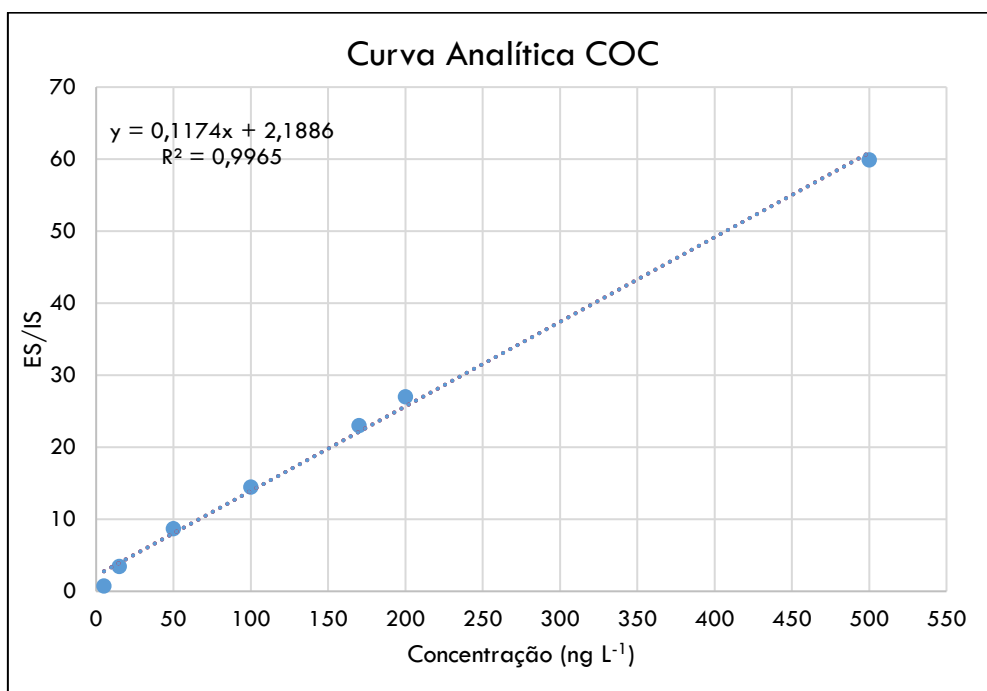


Figura 61 - Curva analítica COC

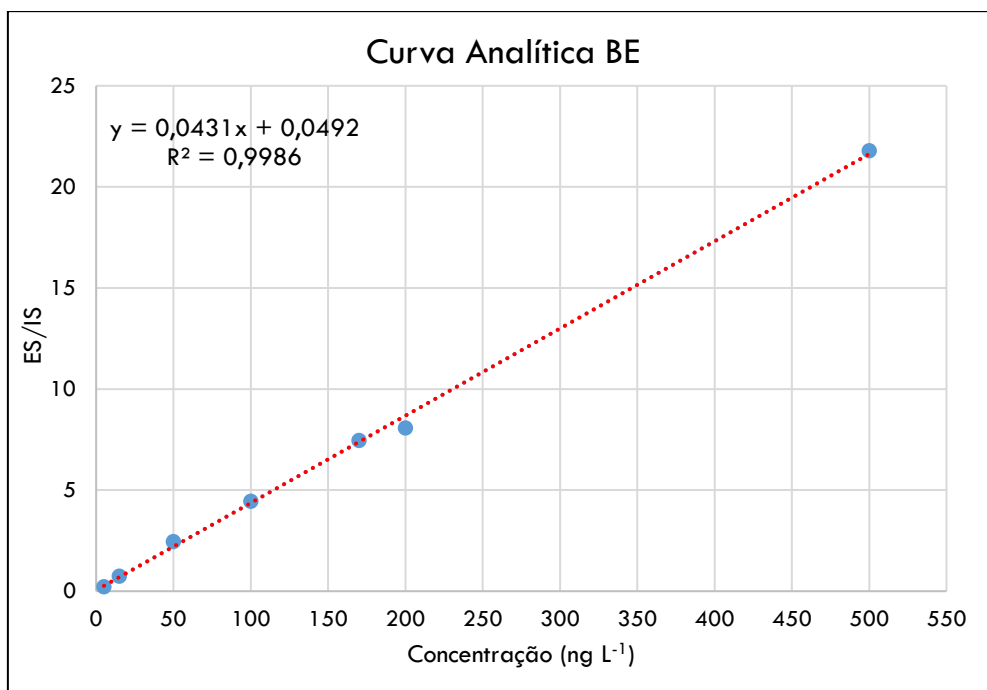


Figura 62 - Curva analítica BE

APÊNDICE E – DADOS DA QUANTIFICAÇÃO COC E BE

Tabela 16 - Dados de quantificação COC e BE

		Amostra	COC	BE-D3 (IS)	ES/IS	RT	Equação da Reta e R ²	Quantificação (ng L ⁻¹)
1º SEMANA	IF1	1_IF1_TD	1.754,00	260,33	6,74	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	38,75
		1_IF1_NT	13.492,00	240,82	56,03	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	458,57
		1_IF1_MD	3.975,00	295,96	13,43	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	95,76
		1_IF1_MN	4.548,00	274,20	16,59	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	122,64
	IF2	1_IF2_TD*	37.854,00	268,45	141,01	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	1182,46
		1_IF2_NT	8.244,00	280,34	29,41	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	231,84
		1_IF2_MD	5.782,00	247,66	23,35	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	180,22
		1_IF2_MN	3.841,00	270,87	14,18	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	102,14
2º SEMANA	IF1	2_IF1_TD*	347.645,00	303,45	1.145,64	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	9739,81
		2_IF1_NT*	28.387,00	254,73	111,44	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	930,59
		2_IF1_MD*	47.829,00	250,21	191,16	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	1609,60
		2_IF1_MN*	581.475,00	239,43	2.428,58	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	20667,73
	IF2	2_IF2_TD	4.843,00	312,04	15,52	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	113,56
		2_IF2_NT	6.429,00	299,71	21,45	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	164,07
		2_IF2_MD*	100.353,00	273,58	366,81	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	3105,84
		2_IF2_MN*	91.275,00	259,30	352,01	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	2979,70
3ª SEMANA	IF1	3_IF1_TD	2.173,00	322,79	6,73	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	38,70
		3_IF1_NT	2.046,00	285,88	7,16	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	42,32
		3_IF1_MD	5.042,00	245,34	20,55	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	156,41
		3_IF1_MN	1.882,00	296,55	6,35	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	35,41
	IF2	3_IF2_TD	2.841,00	277,06	10,25	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	68,70

		3_IF2_NT	3.988,00	290,44	13,73	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	98,32
		3_IF2_MD	3.855,00	243,56	15,83	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	116,18
		3_IF2_MN	11.138,00	308,48	36,11	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	288,91
	IAC	IA_C	21,00	280,42	0,07	5.56	$y = 0,1174x + 2,1886 R^2 = 0,9965$	-18,00

		Amostra	BE	BE-D3 (IS)	ES/IS	RT	Equação da Reta e R ²	Quantificação (ng L ⁻¹)
1ª SEMANA	IF1	1_IF1_TD	7854,00	260,33	30,16940038	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	698,84
		1_IF1_NT*	47516,00	240,82	197,3091936	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	4576,80
		1_IF1_MD	6324,00	295,96	21,3677524	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	494,63
		1_IF1_MN	3584,00	274,2	13,07075128	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	302,12
	IF2	1_IF2_TD*	7458,00	268,45	27,78170982	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	643,45
		1_IF2_NT*	6544,00	280,34	23,3430834	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	540,46
		1_IF2_MD	3452,00	247,66	13,93846402	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	322,26
		1_IF2_MN	197,00	270,87	0,727286152	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	15,73
2ª SEMANA	IF1	2_IF1_TD*	45822,00	303,45	151,0034602	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	3502,42
		2_IF1_NT	1930,00	254,73	7,576649786	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	174,65
		2_IF1_MD*	8057,00	250,21	32,2009512	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	745,98
		2_IF1_MN*	67773,00	239,43	283,0597669	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	6566,37
	IF2	2_IF2_TD	930,00	312,04	2,98038713	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	68,01
		2_IF2_NT	1176,00	299,71	3,923793	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	89,90
		2_IF2_MD	4864,00	273,58	17,77907742	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	411,37
		2_IF2_MN*	6211,00	259,3	23,95295025	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	554,61
3ª	IF1	3_IF1_TD	1127,00	322,79	3,491434059	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	79,87
		3_IF1_NT	2265,00	285,88	7,922904715	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492 R^2 = 0,9986$	182,68

		3_IF1_MD	2802,00	245,34	11,4208853	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492$ $R^2 = 0,9986$	263,84	
		3_IF1_MN	2976,00	296,55	10,03540718	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492$ $R^2 = 0,9986$	231,70	
	IF2		3_IF2_TD	2912,00	277,06	10,51035877	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492$ $R^2 = 0,9986$	242,72
			3_IF2_NT	2069,00	290,44	7,123674425	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492$ $R^2 = 0,9986$	164,14
			3_IF2_MD	2535,00	243,56	10,40811299	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492$ $R^2 = 0,9986$	240,35
			3_IF2_MN	4110,00	308,48	13,32339212	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492$ $R^2 = 0,9986$	307,99
IAC		IA_C	21,00	280,42	0,074887668	6.18	$y = 0,0431x + 0,0492$ $R^2 = 0,9986$	0,60	

APÊNDICE F – DADOS DE RECUPERAÇÃO

Tabela 17 - Dados da recuperação

		Amostra	BE-D3 (IS)	RT	Valor Real	Recuperação %	Perda %
1ª SEMANA	IF1	1_IF1_TD	260,33	5.36	280,73	92,73	-7,27
		1_IF1_NT	240,82	5.36	280,73	85,78	-14,22
		1_IF1_MD	295,96	5.36	280,73	105,43	5,43
		1_IF1_MN	274,20	5.36	280,73	97,67	-2,33
	IF2	1_IF2_TD*	268,45	5.36	280,73	95,63	-4,37
		1_IF2_NT	280,34	5.36	280,73	99,86	-0,14
		1_IF2_MD	247,66	5.36	280,73	88,22	-11,78
		1_IF2_MN	270,87	5.36	280,73	96,49	-3,51
2ª SEMANA	IF1	2_IF1_TD*	303,45	5.36	280,73	108,09	8,09
		2_IF1_NT*	254,73	5.36	280,73	90,74	-9,26
		2_IF1_MD*	250,21	5.36	280,73	89,13	-10,87
		2_IF1_MN*	239,43	5.36	280,73	85,29	-14,71
	IF2	2_IF2_TD	312,04	5.36	280,73	111,15	11,15
		2_IF2_NT	299,71	5.36	280,73	106,76	6,76
		2_IF2_MD*	273,58	5.36	280,73	97,45	-2,55
		2_IF2_MN*	259,30	5.36	280,73	92,37	-7,63
3ª SEMANA	IF1	3_IF1_TD	322,79	5.36	280,73	114,98	14,98
		3_IF1_NT	285,88	5.36	280,73	101,83	1,83
		3_IF1_MD	245,34	5.36	280,73	87,39	-12,61
		3_IF1_MN	296,55	5.36	280,73	105,64	5,64
	IF2	3_IF2_TD	277,06	5.36	280,73	98,69	-1,31
		3_IF2_NT	290,44	5.36	280,73	103,46	3,46
		3_IF2_MD	243,56	5.36	280,73	86,76	-13,24
		3_IF2_MN	308,48	5.36	280,73	109,88	9,88
IAC	IAC	280,42	5.36	280,73	99,89	-0,11	