



## VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA E DE FÁRMACOS NO RIO ATUBA

Mônica Gulczynski<sup>2</sup>, Luana Mayumi Takahasi Marques<sup>2</sup>, Maurici Luzia Charnevski Del Monego<sup>2</sup>, Júlio Cesar Rodrigues de Azevedo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Estudos Avançados de Química Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, [jcrazevedo@hotmail.com](mailto:jcrazevedo@hotmail.com)

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, [monica.1982@alunos.utfpr.edu.br](mailto:monica.1982@alunos.utfpr.edu.br); [luanam@alunos.utfpr.edu.br](mailto:luanam@alunos.utfpr.edu.br); [mauriciluzia@gmail.com](mailto:mauriciluzia@gmail.com)

### RESUMO

Localizado entre os municípios de Almirante Tamandaré e Pinhais, o rio Atuba faz parte da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu. A expansão urbana desordenada tem gerado preocupações quanto ao risco ocasionado a qualidade das águas superficiais. Neste estudo, foram amostrados seis pontos em três coletas, analisados a cafeína, o cetoprofeno e o naproxeno por cromatografia líquida de alta eficiência. Na coleta 2, foram encontrados os três compostos em todos os pontos analisados. O rio Atuba sofre influência antrópica, provavelmente devido a influência de despejos de efluentes domésticos *in natura*.

**Palavras-Chave:** contaminantes emergentes; cafeína; fármacos.

### 1. INTRODUÇÃO

A água é uma substância essencial à vida, mas fatores como o desenvolvimento desenfreado da população urbana, a carência de sistemas adequados para coleta de esgotos e a ineficiência dos processos de tratamento de efluentes, têm exposto o ambiente aquático a riscos (Kramer, 2016). A frequência de detecção dos contaminantes emergentes vem sendo mais frequente atualmente (Montagner, 2017). Esta situação exige pesquisa em áreas relacionadas com a proteção da saúde humana e o uso sustentável de recursos naturais, como os recursos hídricos (Andreoli, 2000).

Os contaminantes emergentes são compostos orgânicos sintéticos ou naturais que não são comumente monitorados no meio ambiente, mas tem potencial de causar efeitos conhecidos ou suspeitos na biota ou na saúde humana (Zenker, 2014). São compostos químicos sem regulamentação jurídica, encontrados em baixas concentrações, cujos impactos ao ambiente e à saúde humana são pouco conhecidos, dificultando a previsão de efeitos em seres humanos e organismos aquáticos (Dallegrave, 2012).

A cafeína, 1,3,7-trimetilxantina, é utilizada como indicador de atividade humana. É encontrada em alimentos consumidos diariamente pela maior parte da população, como cafés, chocolates, refrigerantes, chás e também em diversos medicamentos (Chen et al., 2002; Ferreira, 2005). A presença a cafeína nos corpos d'água é, sobretudo de origem antrópica e pode indicar a presença de outros contaminantes.

A falta de necessidade de prescrição médica e o baixo custo para compra auxiliaram o aumento no padrão do consumo, principalmente dos anti-inflamatórios (LUO, 2014). Uma rota de entrada destes contaminantes no ambiente aquático pode ser iniciada com o enriquecimento do esgoto bruto a partir da excreção pela urina após o consumo humano. Após o seu lançamento pode ser direcionado para estações de tratamento de esgoto (ETE), ou ainda, contaminar diretamente os rios possibilitando a entrada dos contaminantes nos sistemas de tratamento de água (ETA). Assim como nas ETEs, os processos convencionais de tratamento nas ETAs não são eficientes para a eliminação de contaminantes emergentes (INCTAA 2014).

Este trabalho teve o objetivo de determinar a concentração de cafeína, como indicador antrópico e a concentração dos fármacos cetoprofeno e naproxeno, em alguns pontos do rio Atuba, nos períodos de maio de 2017 a novembro de 2017.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Área de Estudo

O rio Atuba é pertencente à Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu. Está localizado nos municípios de Almirante Tamandaré, Colombo, Curitiba e Pinhais. A bacia do rio Atuba possui cerca de 127 km<sup>2</sup> de extensão territorial (SUDERHSA, 2002). As áreas de entorno apresentam grande densidade populacional da sua nascente até a sua foz. O presente estudo foi realizado no rio Atuba, um dos afluentes do rio Iguaçu.

As amostragens foram realizadas em 6 pontos do rio Atuba (Tabela 1), em três coletas no período de maio a novembro de 2017 (outono, inverno, primavera). O ponto AT1 está localizado no município de Colombo, este com menor influência urbana. Os pontos AT2 e AT3, localizados no município de Curitiba, encontram-se na região com as menores taxas médias de coleta de esgotos sanitário. Os pontos AT4, AT5 e AT6 estão situados mais ao sul da bacia, com a maior densidade populacional, sendo o ponto AT5 localizado à montante da estação de tratamento de esgoto (ETE) Atuba Sul e o AT6 à jusante da ETE.

Tabela 1. Localização dos pontos amostrados no rio Atuba.

Fonte: A autora.

Ponto	AT1	AT2	AT3	AT4	AT5	AT6
Latitude S	-25.341868	-25.367751	-25.390246	-25.429249	-25.465009	-25.478576
Longitude O	-49.237454	-49.220155	-49.193564	-49.201019	-49.190406	-49.186948

### 2.2 Amostragem

As amostras foram coletadas em garrafas tipo âmbar de 1,0 L previamente descontaminadas com solução de detergente extran 5% v/v. As amostras foram armazenadas em caixas térmicas com gelo e transportadas para o laboratório.

### 2.3 Análise dos Contaminantes Emergentes

As amostras coletadas para a análise dos contaminantes emergentes foram extraídas de acordo com Ide (2014). Após a filtração com membranas de acetato de celulose de 0,45 µm, as amostras foram acidificadas (pH 3,0 a 3,5) e extraídas por separação em fase sólida em cartuchos C18 com fluxo de 12 a 15 mL min<sup>-1</sup> e secas com nitrogênio gasoso por 10 min. Após extração realizou-se a eluição dos analitos, com 12,0 mL de acetonitrila e, reconstituição das amostras com 1,0 mL de acetonitrila. As amostras recuperadas foram transferidas para vials, para posterior análise cromatográfica.

Para a análise, foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) da marca Agilent, modelo 1260, com bomba quaternária de 600 bar, e equipado com uma coluna de octadecilsilano (Eclipse Plus C18) de 5,0 µm de diâmetro de poro, 250,0 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. O HPLC estava acoplado a um detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260. Os compostos foram separados por comprimento de onda e o tempo de retenção monitorados.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 2 constam os valores das concentrações obtidas para a cafeína nas três coletas, variando de 0,185 a 2,850 µg L<sup>-1</sup>.

Tabela 2. Concentrações obtidas de cafeína, nos pontos amostrados do rio Atuba, em µg L<sup>-1</sup>.

Coletas/Pontos	AT1	AT2	AT3	AT4	AT5	AT6
C1	0,238	0,349	0,185	0,224	0,463	0,587
C2	0,238	0,321	1,273	0,816	1,305	2,850
C3	0,516	0,351	1,015	0,987	1,001	2,692

Na tabela 3 constam os valores das concentrações obtidas para o cetoprofeno e o naproxeno. O cetoprofeno apresentou concentração máxima de  $0,505 \mu\text{g L}^{-1}$  e o naproxeno apresentou variações de  $0,130$  a  $2,472 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Tabela 3. Concentrações obtidas dos fármacos cetoprofeno e naproxeno nos pontos amostrados no rio Atuba ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Fármacos	Cetoprofeno			Naproxeno		
	Pontos	C1	C2	C3	C1	C2
AT 1	< LD	0,066	0,019	0,164	0,219	0,130
AT 2	< LD	0,072	0,016	0,185	0,289	0,131
AT 3	0,000	0,112	0,018	0,356	0,500	0,375
AT 4	< LD	0,108	< LD	0,522	0,221	< LD
AT 5	< LD	0,079	0,020	0,483	1,800	< LD
AT 6	< LD	0,505	< LD	0,774	2,472	< LD

LD ( $\text{ng.L}^{-1}$ ): Cet 1,0; Nap 2,3. LQ ( $\text{ng.L}^{-1}$ ): Cet 3,5; Nap 7,6.

O ponto AT6, localizado à jusante da ETE, foi o que apresentou maior concentração de cafeína nas três coletas (Figura 1). Observou-se que na C1 (Figura 1A) houve menor concentração de cafeína, exceto pelo ponto AT2, que obteve concentração menor que na coleta 2. Observou-se as maiores concentrações de cafeína na C2 nos pontos AT3, AT5 e AT6, e na coleta 3 nos pontos AT1, AT2 e AT4.

Com relação aos fármacos (Figuras. 2B e 2C), as maiores concentrações encontradas foram na coleta 2, exceto pelo naproxeno no ponto AT4, que obteve maior concentração na coleta 1. O ponto AT6 foi o que apresentou maior concentração para os dois fármacos. Também foi observado, no mesmo período, concentração alta de naproxeno no ponto AT5. O cetoprofeno não foi detectado na coleta 1.

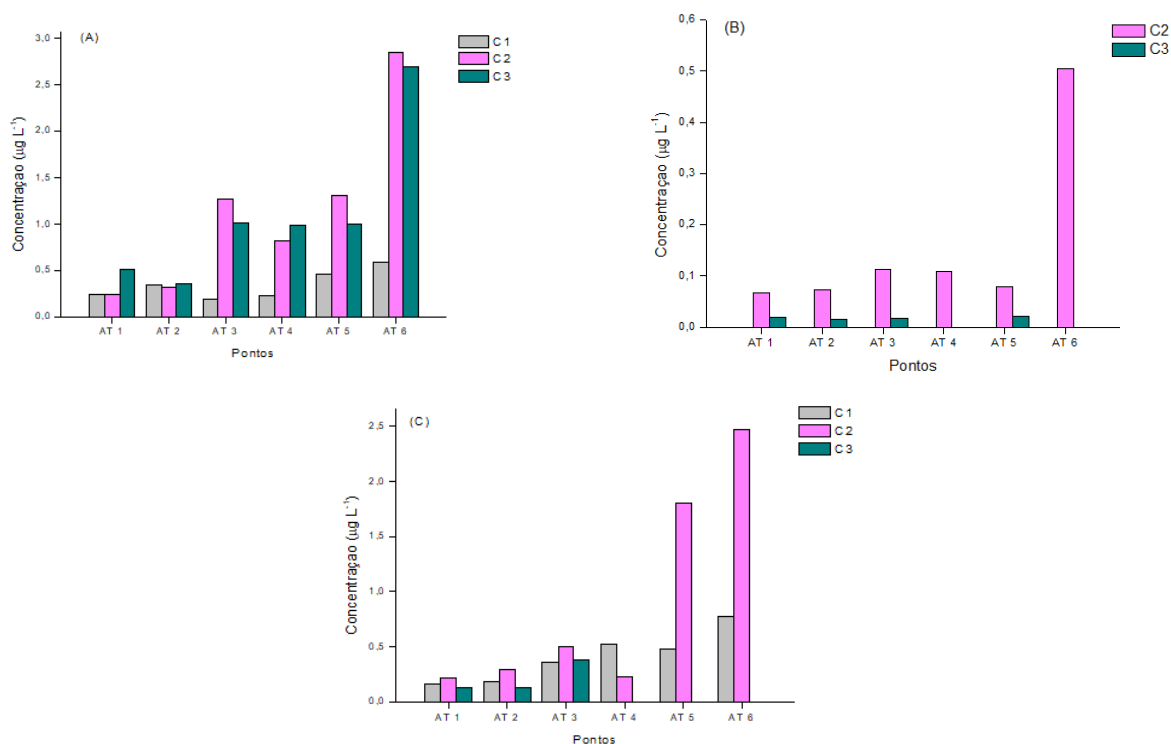


Figura 1. Variação das concentrações de (A) Cafeína, (B) Cetoprofeno e (C) Naproxeno nos pontos amostrados no rio Atuba, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

## 4. CONCLUSÕES

O rio Atuba recebe forte carga orgânica proveniente de efluentes domésticos, o que se confirma pelas concentrações dos contaminantes emergentes encontrados, principalmente nas regiões de maior densidade populacional, o que mostra a influência antrópica na qualidade do rio. A presença da ETE tem influência negativamente a qualidade das águas do rio Atuba, mostrando que o tratamento de esgotos não está sendo satisfatório. À medida que a foz se aproxima, ocorre o aumento da degradação, sendo que a carga de contaminação presente no rio Atuba, desagua no rio Iguaçu, prejudicando a qualidade de todo o ecossistema aquático na bacia.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à CAPES e à Secretaria da Ciência Tecnologia e Ensino Superior/Fundação Araucária pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andreoli C V, Dalarmi O, Lara A I, Andreoli F N (2000) Limites ao Desenvolvimento da Região Metropolitana de Curitiba, Impostos pela Escassez de Água. 9º SILUBESA - Simpósio Brasileiro De Engenharia Sanitária E Ambiental. Porto Seguro, abr. p.185-195.
- Chen Z, Pavelic P, Dillon P, Naidu R (2002) Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. *Water Research*, n. 36, 4830–4838.
- Dallegre A. (2012) Determinação de hormônios e progestágenos em amostras ambientais por GC-MS. 2012. 112 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Ferreira A P (2005) Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 21, n. 6, 1884-1892.
- Gardinali P R, Zhao X (2002) Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry (LC–APCI–MS). *Environment Internacional*, n. 28, 2002, 521-528.
- INCTAA, Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (2014). *Caféina em águas de abastecimento público no Brasil*. São Carlos. Editora Cubo.
- Knapik, H. G. Reflexões sobre monitoramento, modelagem e calibração na gestão de recursos hídricos: estudo de caso da qualidade da água da Bacia do Alto Iguaçu. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, 2009.
- Kramer R D (2016) Avaliação do desempenho ambiental de uma ETE considerando a presença dos contaminantes. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná. – Curitiba.
- Luo Y, Guo W, Ngo H H, Ngihim L D, Hai F I, Zhang J, Liang S, Wang X C (2014) A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. Elsevier Ltd. 619-641
- Mizukawa A (2016) Avaliação de Contaminantes Emergentes na Água e Sedimento na Bacia do Alto Iguaçu/Pr. Tese de Doutorado. Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2016.
- Montagner C C, Vidal C, Acayaba R D (2017) Contaminantes Emergentes Em Matrizes Aquáticas Do Brasil: Cenário Atual E Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos E Regulatórios. *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 9, 1094-1110
- SUDERHSA, Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Plano Diretor de Drenagem para a Bacia do Rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba (2002). Ed. final. Curitiba: SUDERHSA, v. 4 (Capacidades do Sistema Atual e Medidas de Controle de Cheias), tomo 4.4 (Modelagem das Linhas de Inundação da Bacia do Rio Atuba).
- Zenker A, Cicero M R, Prestinaci F, Bottoni P, Carere M (2014) Bioaccumulation and biomagnification potential of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment. *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd. 378-387