

Determinação de produtos de cuidados pessoais e cafeína no rio Belém

Determination of drugs and personal care products and caffeine in the Belém River

RESUMO

Luana Mayumi Takahasi Marques
luanam@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Júlio César Rodrigues de Azevedo
jcrazevedo@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Os recursos hídricos são de suma importância para o meio ambiente e sociedade. Atualmente, este compartimento ambiental, vêm sofrendo grandes transformações e recebendo constantes cargas de poluentes. O presente estudo visou determinar a presença dos contaminantes de interesse emergentes no rio Belém. Este rio faz parte da bacia do Alto Iguaçu, e desde sua nascente até a sua foz está totalmente localizado na cidade de Curitiba. A constante urbanização deste centro urbano gera diversas preocupações, uma delas é a contaminação do meio aquático. A cafeína foi utilizada como marcador de relação antrópica. Foram determinadas as concentrações de produtos de cuidados pessoais, sendo os mesmos encontrados em pelo menos 25% dos pontos amostrados. A presença de efluentes domésticos foi confirmado pela presença de cafeína em 90% das amostras.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminantes emergentes. Efluentes domésticos. Cromatografia.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

Water resources are of paramount importance to the environment and society. Currently, this environmental compartment has been undergoing major transformations and receiving constant loads of pollutants. This study aimed to determine the presence of contaminants of interest in the Belém River. This river is part of the Alto Iguaçu basin, and from its source to its mouth is fully located in the city of Curitiba. The constant urbanization of this urban center generates several concerns, one of them is the contamination of the aquatic environment. Caffeine was used as a marker of anthropic relationship. Concentrations of personal care products were determined and found in at least 25% of the sampled points. The presence of domestic effluents was confirmed by the presence of caffeine in 90% of the samples.

KEYWORDS: Emerging contaminants. Domestic effluents. Chromatography.

INTRODUÇÃO

A detecção dos contaminantes vêm sendo cada vez mais frequentes, isto se deve a evolução tecnológica, aprimoramento das técnicas analíticas mais sensíveis e a grande gama de compostos químicos utilizados atualmente (Amaral, 2019). Dentre estes contaminantes, uma das classes estudadas que gera grande preocupação são os disruptores endócrinos. Esta classe de compostos tem a capacidade de causar alterações nos sistemas endócrinos, responsáveis pela reprodução e crescimento, afetando diretamente a reprodução de peixes e outros animais aquáticos e o meio ambiente (Bila e Adeel, 2007). Os contaminantes emergentes têm gerado grande preocupação e tem sido motivo de diferentes estudos (Kramer, 2016; Porseryd 2017).

O desenvolvimento urbano desordenado está relacionado diretamente com a degradação dos corpos hídricos, proveniente, principalmente, da deficiência dos sistemas coletores de efluentes sanitários (Jelic', 2012). Em estudo realizado por Mendonça (2004) fica reiterado que a vulnerabilidade social agrava os problemas ambientais devido aos despejos clandestinos do esgotamento doméstico na sua forma in natura. Além disso, submete a população à exposição de vetores e doenças que geram prejuízos para o setor da saúde pública.

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) pode ser considerada como contaminante emergente, mas pode ser utilizada como marcador de atividade antrópica por ser de uso exclusivo humano (SANTOS, 2015; BUERGE et. al., 2003). Seu consumo é amplamente difundido na sociedade, como cafés, refrigerantes, chás, energéticos e também fazem parte da composição de diversos medicamentos (EFSA, 2015).

O Triclosan é um antisséptico de amplo espectro presente na formulação de vários produtos de cuidados pessoais como sabonetes e desodorantes. Estudos indicaram que o Triclosan é encontrado em águas superficiais, possibilitando o desequilíbrio na cadeia trófica devido sua ação tóxica a alguns organismos.

Os parabenos estão presentes abundantemente na formulação de vários produtos da indústria cosmética, farmacêutica e alimentícia atuando como conservantes antimicrobianos (TERNES e JOSS, 2007). Estes compostos exercem atividade inibitória sobre o crescimento vegetativo de fungos e leveduras (SONI et al., 2005).

Por serem em geral de uso tópico, podem ser absorvidos, ou eliminados de forma inalterada. Em sua maioria acabam não sendo metabolizadas e transportados na sua condição fundamental até as águas superficiais, sua presença desta forma ocasiona possibilidade da contaminação dos sedimentos devido às suas características de persistência no meio ambiente (EBELE et al., 2017), isso se deve tanto pelas características físicas e químicas do composto que são dificilmente removidos pelos tratamentos convencionais de água, quanto pela entrada constante do contaminante no meio ambiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

O rio Belém é afluente da margem esquerda do rio Iguaçu. A bacia do rio Belém é totalmente urbanizada, atravessando o centro da cidade de Curitiba (SUDERHSA, 2002).

A amostragem foi realizada em quatro coletas (outono, inverno, primavera, verão) na parte superficial do rio Belém com uma garrafa de Van Dorn de capacidade para 5 L. Para análise dos contaminantes emergentes, as amostras foram armazenadas em garrafas tipo âmbar com volume de 1 L, previamente descontaminadas com solução de detergente extran 5% v/v e mufladas a 550°C.

CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS

Para a extração dos contaminantes emergentes foi utilizado 1 L da amostra, previamente filtrada em membranas de acetato de celulose 0,45 µm. O pH da amostra foi ajustado para 3 por meio de adição de HCl 6 mol L⁻¹. Para extração dos analitos foi utilizada a SPE (extração em fase sólida) de acordo com método proposto por Ide (2014). Nesta etapa os analitos foram purificados e os interferentes minimizados com etapas de pré-concentração dos analitos, separação e remoção dos compostos que possam interferir nas análises.

Na extração em fase sólida foi utilizado cartucho de octadecilsilano C18 pré-condicionados. A eluição dos analitos foi realizada com 6 mL de acetonitrila em balões de fundo chato. As amostras foram levadas à secura no rotaevaporador e reconstituídas com 1 mL de acetonitrila, sendo a seguir submetidas ao equipamento de ultrassom por 10 segundos, desta forma os analitos são pré-concentrados mil vezes.

MÉTODO CROMATOGRÁFICO

As análises foram realizadas no cromatógrafo modelo 7890A (Agilent Technologies), equipado com uma coluna capilar de sílica HP-5msi (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm), acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo modelo 7000 com amostrador automático (PAL Sampler). Foi adotado o método de determinação de acordo com Philippe (2018). As amostras analisadas por cromatografia gasosa foram submetidas ao processo de derivatização.

Foram analisados os compostos: metilparabenos, etilparabenos, propilparabenos, butilparabeno, benzilparabeno, triclosan.

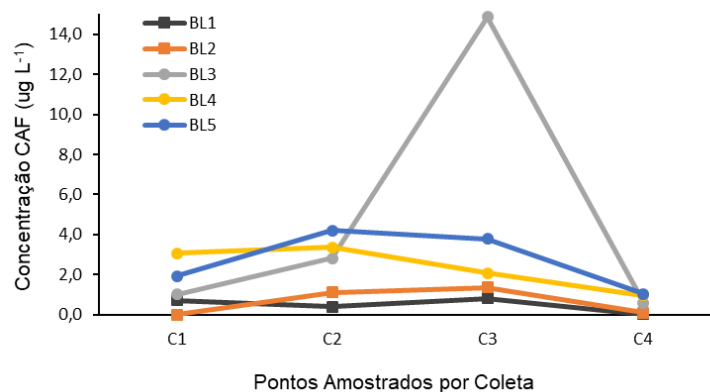
RESULTADOS E DISCUSSÕES

A concentração de cafeína em ambientes aquáticos é considerada marcador de atividade antrópica. Foi detectada em 19 dos 20 pontos amostrados, ou seja, 90% das amostras analisadas, confirmando assim a existência de efluentes

domésticos no rio Belém. As concentrações variaram entre 0,023 $\mu\text{g L}^{-1}$. até 14,86 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Na Figura 1 consta a variação da concentração da cafeína (CAF) durante as campanhas, separados por pontos amostrados. Notou-se que em geral, o ponto BL5 obteve as maiores concentrações de cafeína durante as campanhas.

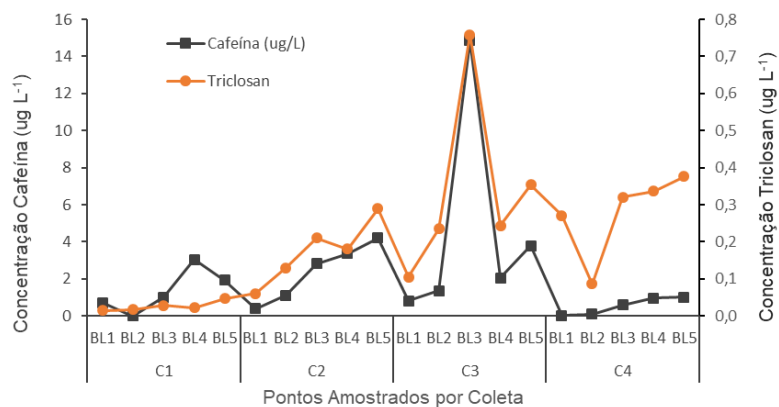
Figura 1 – Variação da concentração de cafeína (CAF) nos pontos amostrados no rio Belém.



Fonte: A autora

Em estudo no rio Palmital/PR Filipe (2018) as concentrações de PCPs foram muito próximas aos valores detectados no rio Belém. Ainda assim, em média, os valores detectados no rio Belém são ligeiramente superiores em relação ao rio Palmital. O triclosan está presente na formulação de sabonetes e outros produtos de cuidados pessoais, em geral de uso tópico. Sua presença no ambiente aquático apresenta risco à biota. A variação da cafeína e Triclosan está representada na figura 2.

Figura 2– Variação da concentração de produtos de cuidados pessoais nos pontos amostrados no rio Belém



Fonte: A autora

Na Figura 2 é possível observar o comportamento semelhante entre a cafeína e o triclosan. O ponto com as maiores concentrações foi o BL3 na C3. O ponto BL2 em geral obteve as menores concentrações. Analisando os dados obtidos no

presente estudo, é possível concluir que o rio Belém sofre forte influência antrópica.

Foram analisados seis produtos de cuidados pessoais (PCPs): a classe de parabenos conservantes e o Triclosan antimicrobiano. A frequência de detecção dos PCPs variou de 25% a 100%. O Triclosan obteve a maior concentração com $0,759 \mu\text{g L}^{-1}$ e o butilparabeno a menor com $0,052 \mu\text{g L}^{-1}$ acima do limite de detecção.

CONCLUSÕES

A variabilidade dos dados dificulta uma interpretação mais precisa do Rio Belém, mas é possível comprovar a entrada de efluentes in natura de efluentes domésticos no Rio Belém, com o aumento de poluentes a medida que o rio passa pela cidade de Curitiba. Mesmo ocorrendo variações, foi observado que as concentrações, principalmente do Triclosan apresentaram risco de dano a biota. Neste caso, torna-se necessário melhor a coleta e tratamento de efluentes domésticos na Região de Curitiba.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela Bolsa Produtividade (proc. 302736/2016-6) e Edital Universal, chamada MCTIC/CNPq Nº 28/2018 (proc. 407157/2018-2).

REFERÊNCIAS

Amaral D F, Montalvão M F, Mendes B O, Araújo A P C, Rodrigues A S L, Malafaia G. Sub-lethal effects induced by a mixture of different pharmaceutical drugs in predicted environmentally relevant concentrations on *Lithobates catesbeianus* (Shaw, 1802) (Anura, ranidae) tadpoles. 2019.

BILA, D. M. e DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Conseqüências. Química Nova. Rio de Janeiro. 2007.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MULLER, M. D.; BUSER, H. R. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contaminations as surface waters. Environ. Sci. Technol. 37; p. 691. 2003.

EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. Emerging Contaminants, 2017.

EFSA, European Food Safety Authority Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. Scientific Opinion on the safety of caffeine. EFSA Journal, v. 13, n. 5, 120 p., 2015.

Filippe T C. Análise de cafeína, fármacos, hormônios e produtos de cuidados pessoais no rio Palmital – Pr. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Programa De Pós Graduação Em Ciência E Tecnologia Ambiental. Pág. 47. 2018.

Ide A H. Ocorrência e avaliação da remoção de produtos farmacêuticos por duas estações de tratamento de esgotos. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Tecnológica) – Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2014.

Jelic A, Gros M, Petrovic M, Ginebreda A, Barceló D. Occurrence and Elimination of Pharmaceuticals During Conventional Wastewater Treatment. The Handbook of Environmental Chemistry. The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Heidelberg Dordrecht London New York. 2012.

Kramer R D. Avaliação do desempenho ambiental de uma ETE considerando a presença dos contaminantes. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná. – Curitiba. 2016.

Mendonça F. Riscos, Vulnerabilidade e abordagem socioambiental urbana: uma reflexão a partir da RMC e de Curitiba. Desenvolvimento e Meio Ambiente, n. 10, Editora UFPR. p. 139-148. 2004.

Porseryd T, Kellner M, Caspillo N R, Volkova K, Elabbas L, Ullah S, Olsén H, Dinnétz P, Hällström I P. Combinatory effects of low concentrations of 17 α -etinylestradiol and citalopram on non-reproductive behavior in adult zebrafish (Danio rerio). 2017.

SANTOS, Luma Caroline dos. Determinação de cafeína, paracetamol e ibuprofeno para identificar atividade antrópica no Rio Iguaçu. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Tecnologia em Processos Ambientais. Departamento de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

SONI, M.G.; CARABIN, I.G.; BURDOCK, G.A. Safety assessment os esters of p-hydroxybenzoic acis (parabens). Food and chemical toxicology: an internacional journal published for the british industrial biological research association, v. 43, n. 7, p. 985-1015, jul. 2005.

TERNES, T. A.; JOSS, A. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management. London. 2007.