

Variação da concentração de cafeína e de fármacos no rio Atuba, Paraná, Brasil

Variation in the concentration of caffeine and drugs in the river Atuba, Paraná, Brazil

RESUMO

Mônica Gulczynski
monica.1982@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Maurici Luzia Charnevski Del Monego
mauriciluzia@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Júlio Cesar Rodrigues de Azevedo
jcrazevedo@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

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

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 à qualidade das águas superficiais. Neste estudo, foram realizadas três coletas em seis pontos do rio Atuba, e foram analisados a cafeína, o cetoprofeno e o naproxeno por cromatografia líquida de alta eficiência nas amostras coletadas. Na coleta 2, os três compostos foram encontrados em todos os pontos analisados. O rio Atuba sofre influência antrópica, provavelmente devido a influência de despejos de efluentes domésticos *in natura*, confirmada pelas concentrações de fármacos obtidas.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminantes emergentes. Cafeína. Cetoprofeno. Naproxeno.

ABSTRACT

Located between the municipalities of Almirante Tamandaré and Pinhais, the River Atuba is part of the Alto Iguaçu Hydrographic Basin. The disorderly urban expansion has generated concerns about the risk caused by the quality of surface water. In this study, three samples were collected in six points of the river Atuba, and caffeine, ketoprofen and naproxen were analyzed by high performance liquid chromatography in the samples collected. In collection 2, the three compounds were found in all the analyzed points. The Atuba River suffers anthropic influence, probably due to the influence of *in natura* domestic wastewater dumps, confirmed by the concentrations of drugs obtained.

KEYWORDS: Emerging contaminants. Caffeine. Ketoprofen. Naproxen.

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.



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).

Os contaminantes emergentes são compostos orgânicos sintéticos ou naturais, não comumente monitorados no meio ambiente, mas com 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 encontrada em alimentos consumidos diariamente pela maior parte da população, como cafés, chocolates, refrigerantes, chás e também em diversos medicamentos, é utilizada como indicador de atividade humana (CHEN et al., 2002; FERREIRA, 2005). A presença da cafeína nos corpos d'água é, sobretudo de origem antrópica e pode indicar a presença de outros contaminantes no meio.

Em relação aos fármacos, houve um aumento significativo do seu consumo em todo o mundo, principalmente aos medicamentos vendidos sem prescrição médica. Entre as principais fontes dos produtos farmacêuticos nos ambientes aquáticos estão os processos de eliminação animal e humano, efluente da indústria farmacêutica, os resíduos hospitalares e a disposição inadequada dos medicamentos vencidos e não utilizados (MIZUKAWA, 2016).

Os anti-inflamatórios são uma das classes de produtos farmacêuticos mais frequentemente utilizados. Esses compostos tem a ação comum analgésica, anti-inflamatória e antipiréticos (não sendo utilizado especificamente neste último caso) (MIZUKAWA, 2016). Dentre os principais fármacos, estão o AS (ácido salicílico), o AAS (ácido acetilsalicílico), o ibuprofeno, o cetoprofeno e o naproxeno.

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 a novembro de 2017.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado no rio Atuba, pertencente à Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu e localizado nos municípios de Almirante Tamandaré, Colombo, Curitiba e Pinhais. A bacia do rio Atuba possui cerca de 127 km² de extensão territorial (SUDERHSA, 2002). As áreas de entorno apresentam grande densidade populacional da sua nascente até a sua foz.

As amostragens foram realizadas em 6 pontos do rio Atuba (Tabela 1), em coletas realizadas em maio, julho e novembro de 2017. O ponto AT1 localiza-se no município de Colombo, ponto 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 situam-se 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.

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

Fonte: A autoria própria (2019).

A extração dos contaminantes emergentes foi realizada 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^{-1} e secas com nitrogênio gasoso por 10 minutos. 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 dos compostos 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 octadecilisiano (Eclipse Plus C18) de 5,0 μm de diâmetro de poro, 250,0 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, e acoplado a um detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260.

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 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 2 – Concentrações obtidas de cafeína, nos seis pontos amostrados do rio Atuba, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

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

Fonte: A autoria própria (2019).

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 seis pontos amostrados do rio Atuba, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Pontos	Cetoprofeno			Naproxeno		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
AT1	< LD	0,066	0,019	0,164	0,219	0,130
AT2	< LD	0,072	0,016	0,185	0,289	0,131
AT3	< LD	0,112	0,018	0,356	0,500	0,375
AT4	< LD	0,108	< LD	0,522	0,221	< LD
AT5	< LD	0,079	0,020	0,483	1,800	< LD
AT6	< LD	0,505	< LD	0,774	2,472	< LD

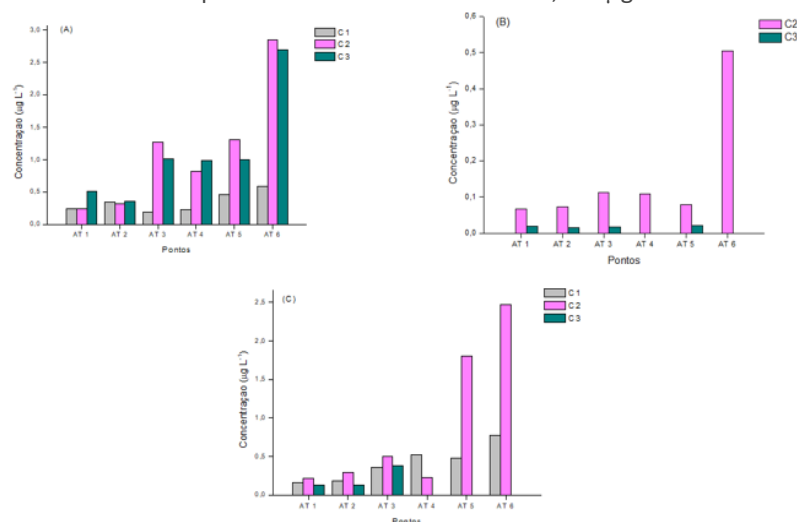
Fonte: Autoria própria (2019).

Nota: LD (ng.L^{-1}): Cet 1,0; Nap 2,3. LQ (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 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria (2019).

CONCLUSÃO

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

- CHEN, Z.; PAVELIC, P.; DILLON, P.; NAIDU, R. **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, p. 4830–4838, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00221-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00221-X). Acesso em: 11 abr. 2019.
- DALLEGRAVE, A. **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, 2012. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/66440>. Acesso em: 12 abr. 2019.
- FERREIRA, A. P. **Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems.** *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 21, n. 6, 1884-1892, 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2005000600038. Acesso em: 11 abr. 2019.
- GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. **Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry (LC–APCI–MS).** *Environment International*, n. 28, 2002, 521-528, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00080-6](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00080-6). Acesso em: 12 abr. 2019.
- 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.

INCTAA, Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil.** São Carlos. Editora Cubo, 2014. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=62433&opt=1>. Acesso em: 13 abr. 2019.

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.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009. Disponível em: https://docs.ufpr.br/~bleninger/dissertacoes/154-Heloise_Garcia_Knapik.pdf. Acesso em: 13 abr. 2019.

KRAMER, R. D. **Avaliação do desempenho ambiental de uma ETE considerando a presença dos contaminantes emergentes.** 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/46424>. Acesso em: 12 abr. 2019.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de Contaminantes Emergentes na Água e Sedimento na Bacia do Alto Iguaçu/Pr.** 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em: <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/trabalhoConclusaoWS?idpessoal=1120&idprograma=40001016021P0&anobase=2016&idtc=1274>. Acesso em: 11 abr. 2019.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. **Contaminantes Emergentes Em Matrizes Aquáticas Do Brasil: Cenário Atual E Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos E Regulatórios.** Quim. Nova, Vol. 40, No. 9, 1094- 1110, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v40n9/0100-4042-qn-40-09-1094.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2019.

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.** 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), 2002.

ZENKER, A.; CICERO, M. R.; PRESTINACI, F.; BOTTONI, P.; CARERE, M. **Bioaccumulation and biomagnification potential of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment.** Journal of Environmental Management. Elsevier Ltd. 378-387, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.017>. Acesso em: 10 abr. 2019.