



CONTAMINANTES EMERGENTES NO RIO BARIGUI – CURITIBA (PR)

Tais Cristina Filipe – taisfilipe@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, DAQBI
Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000
81280-340 – Curitiba – Paraná

Franciane de Almeida Brehm – fran_brehm90@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, DAQBI

Alinne Mizukawa – alimizu@gmail.com
Universidade Federal do Paraná, DHS

Júlio César Rodrigues de Azevedo – jcrazevedo@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, DAQBI

Resumo: Os estudos de contaminantes emergentes estão cada vez mais presentes no meio científico, pois estes compostos ainda não são considerados pela legislação ambiental. Nos ambientes aquáticos, esses produtos podem causar efeitos negativos à biota e ao ser humano, como é o caso dos interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos. Atualmente a cafeína também tem sido estudada como um indicador de atividade antrópica, por ser de uso exclusivamente humano. Desse modo este trabalho teve por finalidade verificar a presença e determinar a concentração de um indicador de atividade antrópica (cafeína); quatro produtos farmacêuticos (ácido salicílico, ácido acetilsalicílico, cetoprofeno e naproxeno) e três hormônios sexuais femininos (estradiol, etinilestradiol e estrona) no Rio Barigui. As amostras coletadas foram submetidas ao processo de extração em fase sólida e posteriormente foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência. A cafeína foi o composto mais presente nas análises com a concentração variando de 0,09 a 1,59 $\mu\text{g L}^{-1}$. Quanto aos produtos farmacêuticos, o ácido salicílico foi o analgésico detectado em concentrações mais elevadas comparado aos demais fármacos estudados. Em relação aos hormônios sexuais femininos, o estradiol foi o único detectado com concentração de até 0,74 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados deste estudo indicam grande influência antrópica no rio Barigui, devido principalmente à presença de esgoto doméstico.

Palavras-chave: Ambientes aquáticos, Rio Barigui, Impactos ambientais, Efluentes Domésticos



EMERGING CONTAMINANTS IN THE BARIGUI RIVER - CURITIBA (PR)

Abstract: Emerging contaminants are increasingly present in the scientific community, because these compounds are still not considered by environmental legislation. In aquatic environments, these products can cause adverse effects to biota and to human being, as is the case of endocrine disruptors and drugs. Nowadays caffeine has also been studied as an indicator of human activity, to be exclusively human use. Thus this work aimed to verify the presence and determine the concentration of an indicator of human activity (caffeine); four drugs (salicylic acid, acetylsalicylic acid, Cetoprofen and naproxen) and three female sex hormones (estradiol, estrone and ethinyl estradiol) in Barigui River. The samples were subjected to the extraction process in the solid phase and were then analyzed by high-performance liquid chromatography. Caffeine was the main compound present with the concentration ranging from 0.09 to 1.59 $\mu\text{g L}^{-1}$. As for pharmaceuticals, the salicylic acid was the painkiller detected in higher concentrations compared to the other drugs studied. In relation to female sex hormones, estradiol was the only detected with concentrations of up to 0.74 $\mu\text{g L}^{-1}$. The results of this study indicate great anthropic influence in Barigui River, mainly due to the presence of domestic sewage.

Keywords: Aquatics environments, Barigui river, Environmental impacts, Domestic effluent

1. INTRODUÇÃO

Principalmente durante o século XX, o homem desenvolveu uma extensa gama de produtos químicos que tem impactado diretamente a qualidade dos ambientes aquáticos. Atualmente, existem mais de 100 milhões de substâncias químicas registradas na *Chemical Abstracts Service* (CAS) sendo atualizadas diariamente cerca de 15.000 substâncias.

É possível relacionar aos problemas de degradação da qualidade dos recursos hídricos o alto consumo de novos produtos que são constantemente lançados no mercado e o aumento na demanda de outros, como os produtos farmacêuticos. A ocorrência desse tipo de composto nos corpos hídricos e na água potável tem levantado a questão sobre os impactos que este tipo de contaminação pode causar (DE JESUS GAFFNEYA *et al.*, 2014; KRAMER *et al.*, 2015).

Assim, substâncias químicas novas que não eram detectadas ou, não eram consideradas como um risco ambiental, como os compostos emergentes, tem sido assunto de pesquisas sobre a contaminação ambiental, com o objetivo de fazer uma relação da presença desses compostos com os despejos domésticos em corpos aquáticos (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2009).

Segundo Bila e Dezotti (2003) várias dessas substâncias parecem ser persistentes no meio ambiente e acabam chegando aos ecossistemas aquáticos através de efluentes domésticos. Esses compostos não são completamente removidos nas estações de tratamento de esgoto e podem sofrer processos de biotransformação no meio.

Em águas naturais estas substâncias são encontradas em concentrações de ng L^{-1} e segundo alguns estudos (GHISELLI & JARDIM, 2007; RICHARDSON & TERNES, 2014; SODRÉ *et al.*, 2010) mesmo em concentrações baixas, podem provocar algum efeito nocivo em organismos vivos.

Os ecossistemas aquáticos recebem alta quantidade de esgoto, problema que é agravado pelas ligações clandestinas realizadas, causando a degradação do ambiente, como também efluentes das estações de tratamento de esgoto que apresentam inadequada eficiência de tratamento (FARIA *et al.*, 2015; FEITOSA *et al.*, 2013). Em Curitiba e região metropolitana, é observado cada vez mais um cenário com ocupações irregulares e crescimento desordenado no entorno dos rios, como é o caso do Rio Barigui.



Com a preocupação da comunidade científica com os danos que os contaminantes emergentes podem provocar, principalmente em ambientes aquáticos, vem sendo propostos novos métodos analíticos mais sensíveis e precisos, possibilitando assim o avanço em pesquisas relacionadas com a avaliação da qualidade dos recursos hídricos destinados ao consumo humano (SUI *et al.*, 2010).

Dessa forma, o presente estudo tem como objetivo determinar a concentração de alguns contaminantes emergentes no Rio Barigui, por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). E também, observar se há contaminação por águas residuárias domésticas neste ambiente.

2. METODOLOGIA

2.1. Área de estudo

O Rio Barigui é um dos afluentes da margem direita do Rio Iguaçu; sua nascente está localizada no município de Almirante Tamandaré e sua foz situa-se em Araucária, no Rio Iguaçu. A extensão do Rio Barigui é de 67 km e a área total de drenagem da Bacia do Rio Barigui é de 279 km² (IDE, 2014). Este rio atravessa a região metropolitana de Curitiba e percorre cerca de 18 bairros dentro da cidade de Curitiba sendo um típico exemplo de ambiente contaminado devido ao lançamento de esgotos domésticos e industriais (SILVA & TOLEDO, 1997; IDE, 2014), motivo que o leva a ser uma área de interesse para estudos.

Na região média da Bacia, área escolhida para o presente estudo, que contém parte do município de Curitiba, a ocupação urbana é preponderante. Áreas residenciais e comerciais são predominantes nesta região, justificando assim a quantidade de lançamentos de esgoto *in natura* nesta parte do rio (FROEHNER & MARTINS, 2008).

No percurso do Rio, foram coletadas amostras de água superficial em 7 pontos de amostragem, os quais estão apresentados na Tabela 1, com suas respectivas coordenadas:

Tabela 1- Latitude e Longitude dos pontos de coleta

Pontos	Rio	Latitude (Sul)	Longitude (Oeste)	Região
BA1	Barigui	25°37'82.92"	49°29'80.85"	Curitiba
BA2	Barigui	25°41'47.12"	49°30'71.19"	Curitiba
BA3	Barigui	25°42'61.85"	49°30'69.21"	Curitiba
BA4	Barigui	25°43'12.67"	49°31'32.91"	Curitiba
BA5	Barigui	25°45'93.80"	49°31'87.77"	Curitiba
BA6	Barigui	25°46'50.44"	49°32'03.02"	Curitiba
BA7	Barigui	25°51'48.58"	49°33'84.13"	Curitiba

O ponto BA1 localiza-se na região do parque Tingui, o ponto BA2 localiza-se próximo a Avenida Manoel Ribas. O ponto BA3 e BA4 localizam-se, respectivamente, na entrada e na saída do parque Barigui. Já o ponto BA5 fica próximo a avenida Iguaçu, a montante da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Santa Quitéria e o ponto BA6 localiza-se a jusante da ETE Santa Quitéria. O último ponto, BA7, está localizado na Cidade Industrial de Curitiba (CIC).

2.2. Coleta de amostras

Foram realizadas três campanhas amostrais em sete pontos do Rio Barigui. A primeira (C1) em julho de 2014, a segunda (C2) em outubro de 2014, e a terceira (C3) em fevereiro de 2015. Foram coletados um litro de amostra de água em cada ponto de amostragem para a extração dos micropoluentes em garrafas tipo âmbar, previamente descontaminadas com solução de detergente extran 5%. Todas as amostras foram armazenadas em caixas térmicas com gelo até a chegada ao laboratório onde foram mantidas sob refrigeração até sua análise.

2.3. Extração dos contaminantes emergentes

Os contaminantes emergentes analisados nesse trabalho estão presentes na Tabela 2, com suas respectivas classes.

Tabela 2 - Compostos orgânicos emergentes estudados

Compostos	Sigla	Classe
Cafeína	CAF	Estimulante
Ácido acetilsalicílico	AAS	Analgésico
Ácido salicílico	AS	Metabólito
Cetoprofeno	CET	Analgésico
Naproxeno	NAP	Analgésico
Estradiol	E1	Interferente endócrino
Etinilestradiol	EE1	Interferente endócrino
Estrona	E2	Interferente endócrino

Fonte: IDE (2014)

A metodologia utilizada foi adaptada de Ide (2014). Primeiramente as amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose 0,45 μm para a retirada de material particulado. Em seguida o pH das amostras foram ajustados para 3 por meio da adição de HCl 6 mol L^{-1} . Para a extração dos compostos, foram realizadas extrações em fase sólida utilizando-se cartuchos C18 pré-condicionados com 6 mL de hexano, 6 mL de acetona, 6 mL de metanol e 6 mL de água ultra pura. As amostras passaram pelos cartuchos em um fluxo contínuo de 10 a 12 mL min^{-1} e na sequência foram secos por 10 minutos. A eluição dos analitos foi realizada utilizando 6 mL de acetonitrila e 6 mL de acetona, recolhidos em balões de fundo redondo. As amostras foram levadas para secar em rotaevaporador e em seguida reconstituídas com 1 mL de acetonitrila, sendo a seguir submetidas ao equipamento de ultra-som.

2.4. Análise Cromatográfica

Para a análise dos oito contaminantes emergentes extraídos das amostras de água foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em um aparelho Agilent modelo 1260, bomba quaternária de 600 bar, equipado com uma coluna de octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com 5 μm de diâmetro de poro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno e um detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260.

A fase móvel empregada foi uma mistura isocrática de acetonitrila-água numa proporção 50:50 com pH da água ajustado para 3 (HCl 6 mol L^{-1}), vazão de 1,0 mL min^{-1} e volume de injeção de 5 μL . Os comprimentos de onda monitorados (λ) para a análise de cada interferente e seus respectivos tempo de retenção (Tr) encontram-se na Tabela 3:

Tabela 3 - Comprimento de onda e tempo de retenção dos analitos estudados

Analito	Comprimento de onda - λ (nm)	Tr (min)
Cafeína	273	2,54
Ácido acetilsalicílico	230	3,68
Ácido salicílico	230	4,24
Cetoprofeno	230	8,01
Naproxeno	254	8,39
17 β -Estradiol	280	7,56
17 α -Etinilestradiol	280	8,88
Estrona	280	10,31

Fonte: IDE (2014)

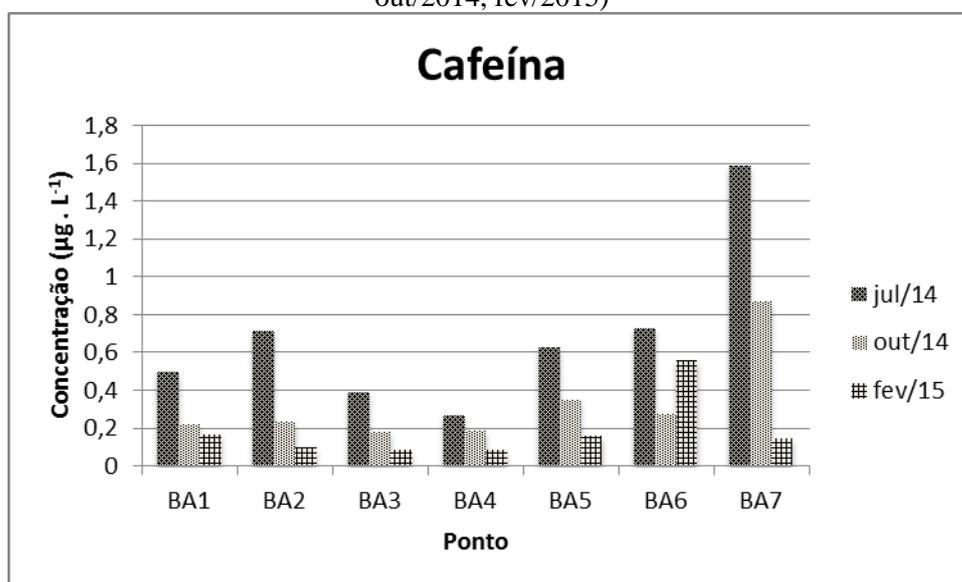
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cafeína

Dos 8 compostos analisados, a cafeína foi o contaminante emergente detectado com maior frequência, estando presente nas 3 coletas e em todos os pontos amostrados. A concentração de cafeína encontrada, nos pontos amostrados do Rio Barigui, variou de 0,09 a 1,59 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Na Figura 1 estão representadas as concentrações de cafeína nos pontos amostrados ao longo do Rio Barigui. Observou-se que os pontos com maiores concentrações foram os três últimos, BA5, BA6 e BA7. Isto ocorre pelo fato destes pontos de coleta estarem localizados em uma região com elevada densidade populacional e também devido a influência de uma Estação de Tratamento de Esgoto nas proximidades dos locais amostrados.

Figura 1 - Concentrações de CAF ao longo do Rio Barigui nas três coletas realizadas (jul/2014, out/2014, fev/2015)



Por ser um traçador eficaz de atividade antrópica, a cafeína tem sido pesquisada em diferentes locais (CHEN *et al.*, 2002; FERREIRA, 2005; GARDINALI & ZHAO, 2002; KURISSERY *et al.*, 2012; PELLER *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2014). Raimundo (2007), em seu estudo realizado na Bacia do Rio Atibaia, encontrou concentrações máximas de 127 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor superior aos obtidos neste estudo.

Linden *et al.* (2015), em estudo realizado no Rio dos Sinos, no estado do Rio Grande do Sul, encontrou concentrações de cafeína na faixa de 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 16,72 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ide (2014), especificamente no Rio Barigui, obteve concentrações variando de 0,88 $\mu\text{g L}^{-1}$ até aproximadamente 19 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Em estudos fora do Brasil a cafeína também já foi detectada como mostram Gardinali e Zhao (2002), os quais detectaram uma concentração de 0,41 $\mu\text{g L}^{-1}$ no Rio Miami, na Flórida. Em efluentes de ETE's de Portugal, Silva *et al.* (2014) detectou concentrações de cafeína que variaram entre 0,17 e 0,92 $\mu\text{g L}^{-1}$.

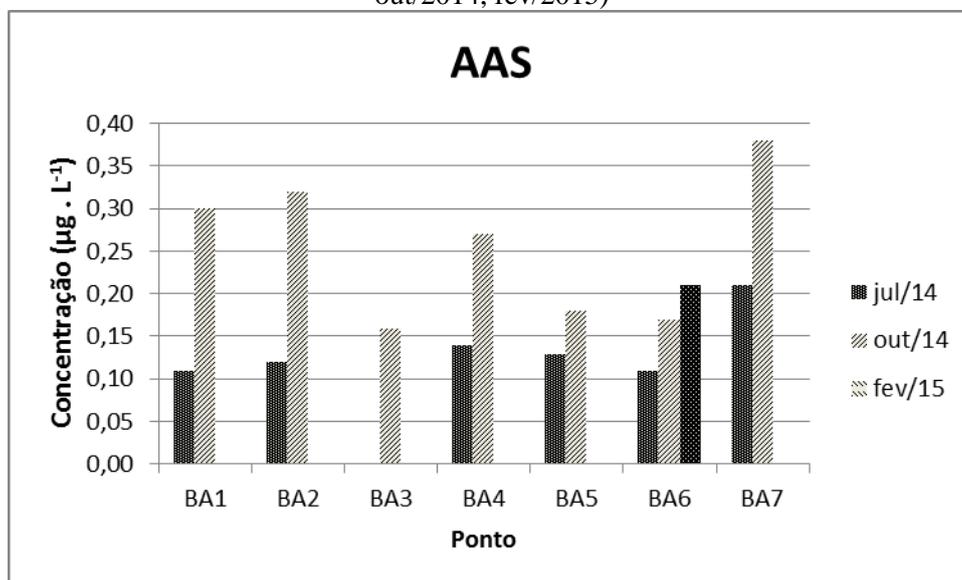
3.2 Produtos farmacêuticos

Ácido acetilsalicílico (AAS)

O ácido acetilsalicílico foi detectado nas duas primeiras coletas realizadas (jul/2014 e out/2014) com concentrações variando de 0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0,38 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ao contrário da cafeína, o AAS foi quantificado em maiores concentrações na coleta realizada em outubro de 2014 (C2).

Na Figura 2 estão representadas as variações de concentração do ácido acetilsalicílico nos pontos amostrados ao longo do Rio Barigui.

Figura 2 - Concentrações de AAS ao longo do Rio Barigui nas três coletas realizadas (jul/2014, out/2014, fev/2015)



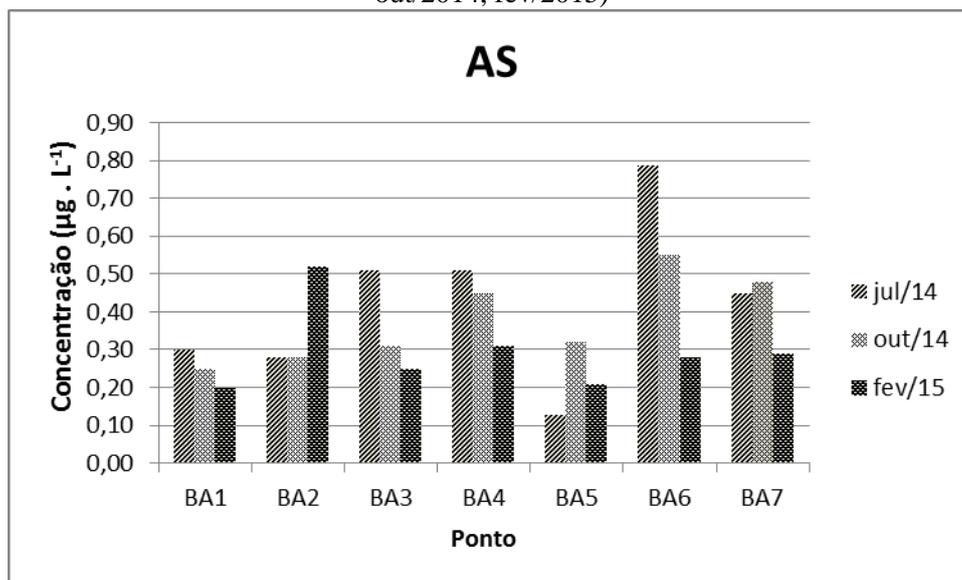
É possível observar pela Figura 2 que apenas no ponto BA6 foi detectado AAS na terceira campanha amostral (fev/2015) em uma concentração de $0,21 \mu\text{g L}^{-1}$. Este ponto encontra-se após a estação de tratamento de esgoto (ETE) do Sta. Quitéria. Esse aumento na concentração de ácido acetilsalicílico pode ser devido a uma ineficiência no processo de tratamento de esgoto, aumentando assim a quantidade desse composto nesse ponto do rio. Nos demais pontos não foram obtidas concentrações de AAS superiores a $0,036 \mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido como limite de detecção para este método (IDE, 2014), possivelmente, devido a este fármaco ser um composto de fácil degradação no meio ambiente.

Ide (2014) estudou a presença do AAS na Bacia do Rio Iguazu e seus afluentes, incluindo o Rio Barigui e obteve concentrações variando de $0,19 \mu\text{g L}^{-1}$ a $2,26 \mu\text{g L}^{-1}$ para este rio. Os resultados obtidos no presente estudo são comparáveis com os obtidos por Ide (2014).

Ácido Salicílico

O AS foi detectado em todas as coletas, com concentrações variando de $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BA5 em jul/2014 a $0,79 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BA6 na mesma coleta. Este resultado revela uma possível influência da ETE Sta. Quitéria. A Figura 3 mostra as concentrações de ácido salicílico obtidas nas amostras coletadas no Rio Barigui.

Figura 3 - Concentrações de AS ao longo do Rio Barigui nas três coletas realizadas (jul/2014, out/2014, fev/2015)



Concentração semelhante de AS foi detectada na Polônia, porém em afluentes de estações de tratamento de esgoto (MIGOWSKA *et al.*, 2012). Em águas superficiais, o AS foi quantificado por Verenitch, Lowe e Mazumder (2006), no Canadá, em concentração máxima de 0,37 µg L⁻¹. Kasprzyk-Hordern *et al.* (2008), na Inglaterra, obtiveram concentrações máximas de 0,30 µg L⁻¹ de AS no Rio Taff e 0,23 µg L⁻¹ no Rio Ely.

Cetoprofeno e Naproxeno

Tanto o cetoprofeno como o naproxeno não foram detectados nos pontos amostrados em concentrações superiores aos seus limites de quantificação (LQ), sendo 0,016 µg L⁻¹ e 0,031 µg L⁻¹, respectivamente (IDE, 2014). Isto se deve, possivelmente, ao fato destes fármacos serem pouco consumidos pela população local.

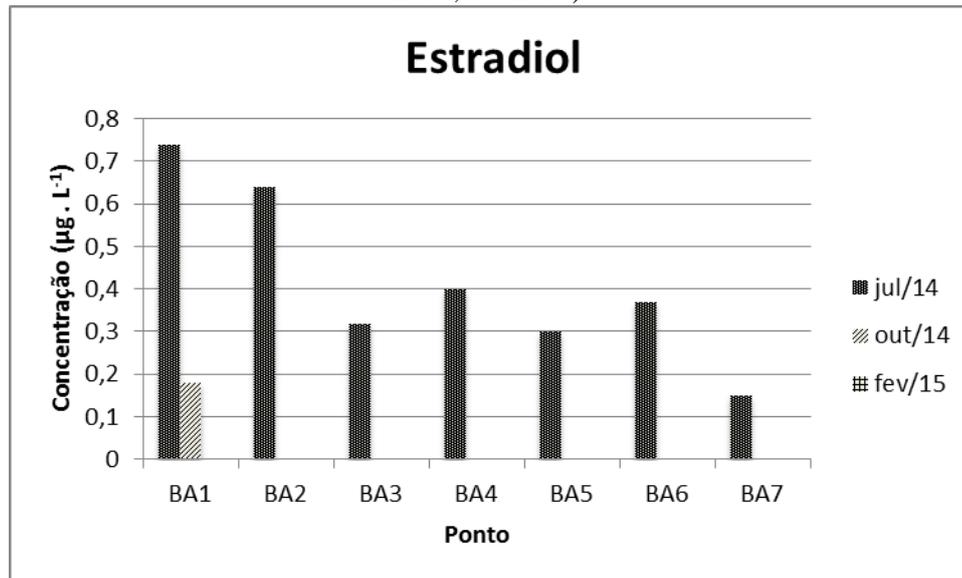
Estudos realizados em outros países, o cetoprofeno foi detectado também em concentrações baixas, com máxima de 0,014 µg L⁻¹ no Rio Taff e 0,012 µg L⁻¹ no Rio Ely (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2008). Migowska *et al.* (2012), na Polônia, obtiveram concentração máxima de 0,025 µg L⁻¹ no Rio Wierzyca. O naproxeno, em um dos primeiros estudos sobre ocorrência de produtos farmacêuticos no Brasil, foi quantificado por Stumpf *et al.* (1999) no Rio Paraíba do Sul, no Rio de Janeiro, em concentrações variando de 0,01 a 0,05 µg L⁻¹.

3.3 Hormônios Sexuais Femininos

Estradiol

O estradiol é um hormônio produzido naturalmente pelo corpo e também encontrado em fármacos para reposição hormonal. Este composto foi encontrado em todos os pontos de amostragem apenas na coleta de julho de 2014, sendo que a concentração deste hormônio variou de 0,15 µg L⁻¹ a 0,74 µg L⁻¹. Nas demais coletas, o estradiol foi detectado apenas no ponto BA1 com concentração de 0,18 µg L⁻¹ como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Concentrações de E1 ao longo do Rio Barigui nas três coletas realizadas (jul/2014, out/2014, fev/2015)



Ide (2014) em seu estudo detectou este hormônio em todos os rios analisados, em pelo menos um ponto, com concentrações chegando até $5,88 \mu\text{g L}^{-1}$. Especificamente no Rio Barigui, Ide encontrou uma concentração de $1,53 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo plausíveis comparações. Estudos feito por Guimarães (2008) determinou concentração de até $2,43 \mu\text{g L}^{-1}$ em rios na cidade de São Carlos - São Paulo.

Machado (2010), na Bacia do Alto Iguaçu, encontrou uma faixa de concentração de estradiol de $0,1$ a $13,45 \mu\text{g L}^{-1}$. Já Otomo (2010) estudou a região do Rio Paraíba do Sul em quatro cidades (Pindamonhangaba, Taubaté, São José dos Campos e Guararema) e detectou concentração inferior a $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$ nas quatro cidades.

Etinilestradiol e Estrona

O hormônio etinilestradiol não foi quantificado em nenhuma coleta acima do seu LQ ($0,16 \mu\text{g L}^{-1}$). Otomo (2010), na região do Rio Paraíba do Sul também não determinou concentrações deste hormônio, já Raimundo (2007), em Campinas, encontrou concentração máxima de $4,39 \mu\text{g L}^{-1}$ deste hormônio. Ide (2014) detectou em 19% das amostras analisadas, no Rio Iguaçu e seus afluentes, com uma concentração variando de $0,67$ até $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$, mas na análise dos pontos no Rio Barigui não houve quantificação do etinilestradiol.

Assim como o etinilestradiol, a estrona também não foi detectada. Este resultado era esperado, pois, a estrona, é um estrógeno de ocorrência natural. Ide (2014) determinou este hormônio em apenas um ponto dos quatorze analisados na Bacia do Rio Iguaçu, e detectou concentração de $0,95 \mu\text{g L}^{-1}$. No Rio Barigui, Ide (2014) não detectou este hormônio em nenhum ponto analisado. Otomo (2010) também não detectou em nenhuma das quatro cidades com rios analisados, assim como neste trabalho.

4. CONCLUSÃO

Dentre os oito compostos estudados, a cafeína foi o contaminante que mais chamou a atenção devido a sua presença em todos os pontos amostrados nas coletas. A concentração deste contaminante variou de $0,09$ a $1,59 \mu\text{g L}^{-1}$. Quando comparados à outros estudos realizados em rios de Curitiba e Região Metropolitana, observa-se que o Rio Barigui não encontra-se em um estado tão crítico, quando se tratando de contaminação por micropoluentes. Entretanto, como a cafeína foi detectada, é possível verificar que há uma influência antrópica neste rio, provavelmente proveniente de esgoto doméstico.



Para os fármacos estudados, o ácido salicílico foi o contaminante mais presente nas amostras coletadas, sendo detectado nas três coletas realizadas. As concentrações de AS foram ligeiramente superiores às do AAS. Isto se justifica pelo fato do AS ser o metabólito principal do AAS. Tanto o cetoprofeno como o naproxeno não foram detectados em concentrações superiores aos seus limites de quantificação.

Em relação aos hormônios o único encontrado foi o estradiol, o qual é de origem natural e sintético, sendo mais fácil a detecção. Já para o etinilestradiol e a estrona não houve detecção, sendo compatível com análises feitas, neste mesmo rio, em anos anteriores. Entretanto, como outros estudos detectaram a presença destes estrógenos é importante a realização de trabalhos com testes ecotoxicológicos, pois estes compostos possuem um possível potencial de toxicidade para a biota. É válido também o estudo em águas utilizadas para o consumo humano, pois existem pesquisas comprovando a contaminação com vários contaminantes emergentes não legislados.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo financiamento, à CAPES pelo apoio através de bolsa de estudos, à UTFPR e ao CT-Infra 2010/FINEP pelos Recursos FNDCT, subprojeto NIPTA –Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais.

REFERÊNCIAS

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p.523-530, 2003.

CAS, **Chemical Abstracts Service**, News Releases, Chemical Abstracts Service, 2015

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. 39, p. 4830-4838, 2002.

DE JESUS GAFFNEYA, V.; CARDOSO, V. V.; RODRIGUESB, A.; FERREIRAB, E.; BENOLIELB, M. J.; ALMEIDAA, C. M. Análise de fármacos em águas por spe-uplc-esi-ms/ms. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. S1-S5, 2014

FARIA, E. D.; LIMA, D. R. D. S.; XAVIER, L. P. D. S.; AQUINO, S. F. D.; AFONSO, R. J. D. C. F.; CHERNICHARO, C. A. D. L. Use of UV photoreactors to remove diclofenac, bezafibrate and ethynylestradiol from sewage treated in UASB-TF system. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 493-502, 2015.

FEITOSA, R. S.; SODRÉ, F. F.; MALDANER, A. O. Drugs of abuse in waters and wastewaters: occurrence, analytical determination and forensic applications. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 291-305, 2013.

FERREIRA, A. P. Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.21, n. 6, p. 1884-1892, 2005.

FROEHNER, S.; MARTINS, F. M. Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigui na Região Metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2020-2026, 2008.

GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (LCAPCI-MS). **Environment International**, n. 28, p. 521-528, 2002.



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

GUIMARÃES, T. S. **Deteção e quantificação dos hormônios sexuais 17 BETA-estradiol (E2), Estriol (E3), Estrona (E1) e 17 ALFA-etinilestadiol (EE2) em água de abastecimento: Estudo de caso da cidade de São Carlos, com vistas ao saneamento ambiental.** São Carlos, 2008. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos.

IDE, A. H. **Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal no Rio Iguaçu e seus Afluentes.** Curitiba, 119 p., 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY A. J. Illicit drugs and pharmaceuticals in the environment—forensic applications of environmental data, Part 2: Pharmaceuticals as chemical markers of fecal water contamination. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 6, p. 1773-1777, 2009.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A., IDE, A. H.; MARCANTE, L. O.; DOS SANTOS, M. M.; AZEVEDO, J. C. R. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 3, p. 657 – 667, 2015.

KURISSERY, S.; KANANILLIL, N.; VERENITCH, S.; MAZUMDER, A. Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. **Ecological Indicators**, v. 23, p. 501-508, 2012.

LINDEN, R.; ANTUNES, M. V.; HEINZELMANN, L. S.; FLECK, J. D.; STAGGEMEIER, R.; FABRES, R. B.; SPILKI, F. R. Caffeine as an indicator of human fecal contamination in the Sinos River: a preliminary study. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, n. 2, p. 81-84, 2015.

MACHADO, K. S. **Determinação de hormônios sexuais femininos na Bacia do Alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba-PR.** Curitiba, 116 p., 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Paraná.

MIGOWSKA, N.; CABAN, M.; STEPNOVSKI, P.; KUMIRSKA, J. Simultaneous analysis of non-steroidal anti-inflammatory drugs and estrogenic hormones in water and wastewater samples using gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography with electron capture detection. **Science of the Total Environment**, v. 441, p. 77-88, 2012.

OTOMO, JULIANA IKEBE. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hormônios, considerados disruptores endócrinos, nas águas destinadas ao abastecimento público na região do rio Paraíba do Sul, SP.** São Paulo, 198 p., 2010. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

PELLER, K. A.; OPSAHL, S. P.; CHANTON, J. P. Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine systems. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 24, p. 7616-22, 2006.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da Bacia do Rio Atibaia.** Campinas, 108 p., 2007. Dissertação (Mestrado em Química Ambiental) - Universidade Estadual de Campinas.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 6, p. 2813–2848, 2014.



SILVA, C. P.; LIMA, D. L.; SCHNEIDER, R. J.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I. Evaluation of the anthropogenic input of caffeine in surface waters of the north and center of Portugal by ELISA. **Science of the Total Environment**, v. 479, p. 227-232, 2014.

SILVA, I. S.; TOLEDO, M. C. M. Distribuição e fracionamento químico de fósforo em sedimentos do rio Tietê-região de Pirapora do Bom Jesus. **Geochimica Brasiliensis**, v. 11, n. 3, p. 243-259, 1997.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. F.; JARDIM, W. F. Sistema Limpo em Linha para Extração em Fase Sólida de Contaminantes Emergentes em Águas Naturais. **Química Nova**, Vol. 33, n. 1, p. 216 - 219, 2010.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 135-141, 1999.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G.; FAN, Q. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. **Water Research**, n. 44, p. 417-426, 2010.

TIBURTIUS, E. R. L.; SCHEFFER, E. W.; SUPPLY, P. W. Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no Tratamento de Águas de Abastecimento Público. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1144-1159, 2014.

VERENITCH, S. S.; LOWE, C. J.; MAZUMDER, A. Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, p. 193-203, 2006.