



IV-131 - AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA E DO ÍNDICE GERAL DA CONTAMINAÇÃO HUMANA (IGCH) EM AMOSTRAS DE ÁGUA NO RIO EMBOGUAÇU, ESTUÁRIO DE PARANAGUÁ, PARANÁ/BRASIL

Samanta Teixeira Medeiros⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, Campus Curitiba.

Ludmila da Cruz Souza⁽²⁾

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, Campus Curitiba.

Gabriel Helmer Baer⁽³⁾

Graduando em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, Campus Curitiba.

Guilherme Luiz Goncalves de Souza⁽⁴⁾

Graduado em Ciências Biológicas pela Universidade Estadual do Paraná - Campus Paranaguá, mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR.

Júlio César Rodrigues de Azevedo⁽⁵⁾

Graduado em Licenciatura e Bacharelado em Química, mestrado em Química/UEM, doutorado em Ecologia de Sistemas Aquáticos Continentais/UEM. Professor titular da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Endereço⁽¹⁾: R. Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000 - Cidade Industrial, Curitiba - PR, 81280-340 - Brasil - Tel: (41) 3279-6800 - e-mail: jcravevedo@utfpr.edu.br.

RESUMO

Neste estudo constam os resultados da concentração de N-amoniaco, ortofosfato, cafeína e octacrileno em amostras de água do rio Emboguaçu, situado no município de Paranaguá, litoral do Paraná. Foram realizadas análises contaminantes emergentes (cafeína e octacrileno) com a finalidade de verificar a influência antropogênica no rio Emboguaçu, em especial, provenientes de efluentes domésticos, determinado através do Índice Geral de Contaminação Humana (IGCH), calculado através da concentração normalização (média igual zero e desvio padrão igual 1) dos parâmetros cafeína e contaminantes emergentes. Quando o valor de IGCH for 1,0 ou próximo de 1,0, o ambiente apresenta maior influência de contaminação (ou atividade antrópica). Já quando o valor se aproxima de 0,0 indica que o ambiente apresentou menor influência de contaminação humana. Através da determinação do IGCH, considerando todos os compostos emergentes quantificados, observou-se que o Rio Emboguaçu apresenta influência antropogênica ao longo do rio, da nascente (P15 à sua foz (P1). A nascente tem maior influência de fármacos, hormônios e algumas substâncias da composição de protetores solares. Já sua foz, apresentou maiores concentrações de algumas substâncias da composição de protetores solares.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminantes emergentes; efluentes domésticos; cafeína, estuário.

INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos é um problema não só relacionado ao meio ambiente, mas está diretamente ligada a saúde pública e os impactos ambientais decorrentes das ações antrópicas podem determinar o desequilíbrio nos ecossistemas aquáticos. A amplitude desse desequilíbrio depende do grau de interferência que o meio sofre. A qualidade da água é tão importante quanto à quantidade, entretanto, as atividades humanas, assim como os processos naturais, podem alterar as características físicas, químicas e biológicas da água (TAYLOR, 2014; CARVALHO et. al., 2015).

Os rios urbanos são um dos recursos ambientais mais utilizados, sendo submetidos a insumos tratados e não tratados de descargas de águas residuais, pluviais e esgoto combinado. Assim, os rios urbanos são sistemas



complexos, onde a qualidade da água emerge como resultado de inúmeros processos, incluindo contaminantes emergentes de interesse (BAUDISCH, 2017).

Contaminantes emergentes de interesse são novos compostos químicos, sintéticos ou naturais, detectados atualmente devido aos avanços nos métodos analíticos. Produtos farmacêuticos (analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos de uso humano e veterinário), produtos de higiene pessoal (PCPs) (protetores solares, sabonetes, hidratantes), desreguladores endócrinos (EDCs), hormônios sintéticos e entre outros compostos (GOGOI et al., 2018; RICHARDSON & KIMURA, 2020), são alguns desses contaminantes que podem apresentar ameaças aos ecossistemas aquáticos, tornando-se importante, entender a rota de inserção, seus efeitos e destino nos diferentes ambientes aquáticos, sua toxicidade a biota aquática e sua bioacumulação (LUO et al, 2014; LIMA et al, 2017; LONG et al., 2023; RIUS-AYRA et al., 2023).

Conforme constatação de Filippe (2018), o mais preocupante é que os contaminantes emergentes ainda não são regulamentados, ou seja, não há uma legislação que determina limites de lançamento para este tipo de substância. Entretanto, com a realização de vários estudos na área este cenário tem mudado.

O estudo sobre a presença de cafeína em ambientes aquáticos é justificado pela possibilidade de ser traçador químico devido ao seu uso e descarte contínuo em esgotos domésticos, ou seja, a presença de cafeína em corpos d'água pode ocorrer a partir do lançamento de esgotos in natura ou tratado, já que estações de tratamento de esgotos podem remover parcialmente a cafeína e outras substâncias emergentes (CETESB (2009) apud Sodré et. al. 2010; MIZUKAWA et. al. 2019).

Esta pesquisa visou avaliar a qualidade da água do Rio Emboguaçu através de parâmetros físicos, químicos, de contaminantes emergentes e pela determinação do Índice Geral de Contaminação Humana (IGCH).

MATERIAIS E MÉTODOS

O rio Emboguaçu, afluente do Rio Itiberê, localiza-se no município de Paranaguá, região litorânea do Paraná (Figura 1). A cidade ocupa uma área de 826,431 km², com uma população estimada de 157.378 habitantes e densidade de 169,92 hab./km² (IBGE 2022). O município está a apenas 5 metros acima do nível do mar, tendo uma temperatura média anual de 21,5 °C, também se localiza entre três ambientes de fragilidade ambiental extrema, sendo estes: Serra do Mar, Planície de Restinga e Manguezal (CANEPARO; BRANDALIZE, 2008).

O rio Emboguaçu possui cerca de 10 km de extensão e seu leito percorre a porção oeste da cidade, onde, às suas margens, encontram-se manguezais e intensa urbanização. Conforme a Resolução do CONAMA n° 357 o rio Emboguaçu está classificado como um corpo d'água de classe 3.

Para a análise de contaminantes emergentes presentes na água, foram avaliadas as concentrações de cafeína, fluoxetina, propanolol, assim como a presença de hormônios, como a progesterona, o estradiol (E1), estrona (E2) e etinil estradiol (EE2), bem como compostos provenientes de filtros solares, como a benzofenona-1, o octil metoxicinamato e o octocrileno e fármacos como o ácido salicílico, atenolol, nicotina, omeprazol, cetoprofeno, diazepam e demais. Para tanto, foi empregada a extração em fase sólida – SPE, de acordo com o fluxograma da Figura 4. Nesta etapa foi realizado também um isolamento, pré-concentração do analito e separação do composto de interesse. Para a extração foi utilizado 1,0 L da amostra de água superficial filtrada (membrana 0,45 µm). Após a filtração, o pH foi ajustado para 3 com a finalidade de protonar os grupos carboxílicos dos analitos e melhor sua extração por cartucho C18.

Para o processo de extração, aplicou-se um cartucho de octadecilsilano, C18, pré-condicionado com 6 mL de hexano, 6 mL de acetato de etila, 6 mL de metanol e 6 mL de água mili-Q com o pH 3. A etapa de condicionamento dos cartuchos teve como objetivo disponibilizar os sítios ativos da fase sólida para adsorver os analitos da amostra. Após a filtração e acidificação, as amostras foram passadas nos cartuchos condicionados com fluxo de 12 a 15 mL min⁻¹ e secadas a vácuo.

A eluição dos analitos foi realizada com uma porção de 4 mL de acetonitrila e outra de 4 mL de acetona, recolhidos em balões de fundo redondo. Após este processo de eluição, as amostras foram submetidas a secura

em rotaevaporador e reconstituídas com 1 mL de acetonitrila, passando pelo ultrassom por 30 segundos. A partir deste extrato, foi realizada a análise cromatográfica em fase líquida com detector massa (LC/MSMS).

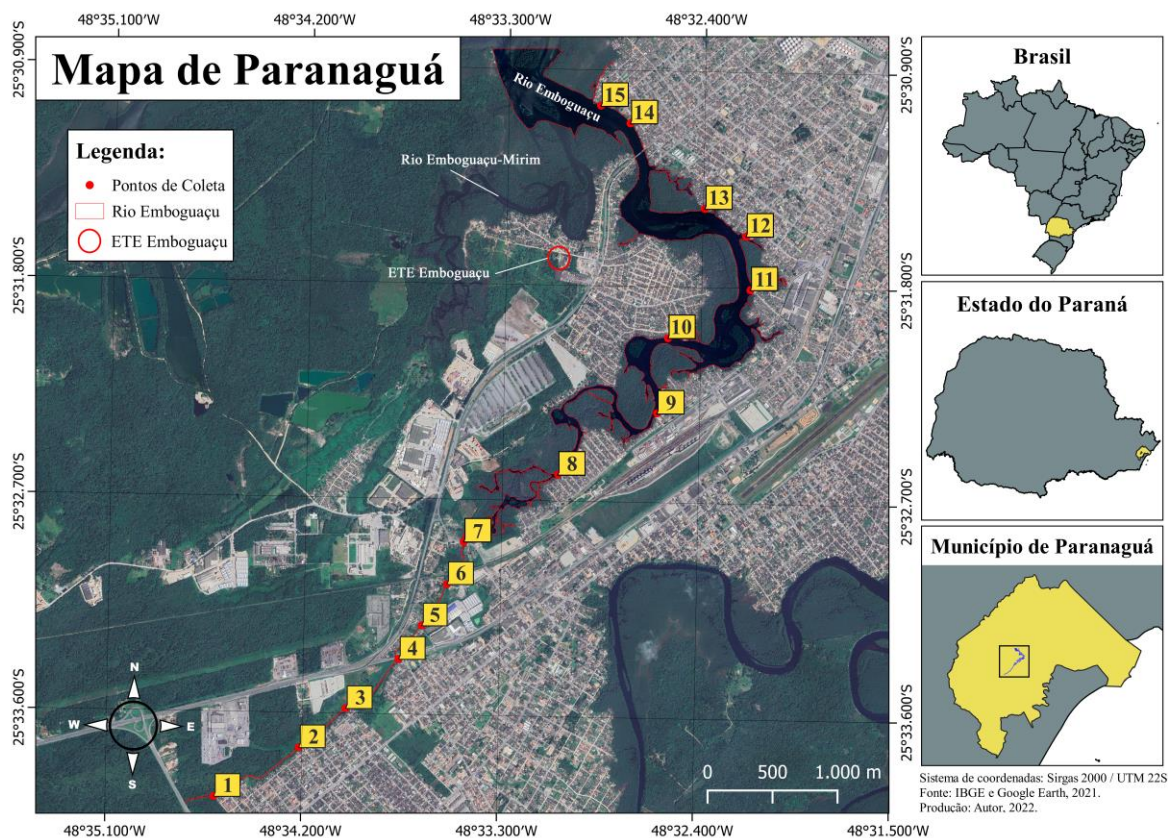


Figura 1: Pontos amostrados no rio Emboguaçu, região do estuário do Município de Paranaguá.

O Índice Geral de Contaminação Humana (IGCH) foi calculado através da concentração normalização dos compostos emergentes quantificados. Foi considerado a média igual zero e desvio padrão igual 1 (IDE, et. al., 2017) e transformado em vetor igual 1. Após a normalização, os dados foram separados por pontos e assim, divididos pelo maior valor daquele parâmetro. Quando o valor de IGCH for 1,0 ou próximo de 1,0 o ambiente apresentou maior influência de contaminação (ou atividade antrópica), em comparação aos demais pontos. Já quando o valor se aproxima de 0,0 o ponto amostrado apresentou menor influência de contaminação humana em relação aos demais pontos. Este índice pode ser considerado como proveniente de atividade antropogênica pois está sendo baseado na concentração de contaminantes emergentes, principalmente de uso humano.

RESULTADOS

As análises de alguns nutrientes (N-amoniaco e ortofosfato) e de alguns compostos emergentes de interesse (cafeína e octacrilato) constam na Figura 2. O nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$), apresentou variação de 0,23 a 0,66 mg L^{-1} (Figura 2A). Já a concentração do ortofosfato (Figura 2B) variou de 0,09 até 1,45 mg L^{-1} , com maiores concentrações sendo observada na nascente do rio.

A cafeína (Figura 2C) teve um valor mínimo de 20,67 e máximo de 403,26 ng L^{-1} , apesar de aparecer em mais pontos ao longo do rio, o seu maior valor foi observado na região próxima da nascente.

A detecção de compostos de filtros solares também foi um forte indício positivo na caracterização da entrada de esgotos clandestinos ou não no rio Emboguaçu, pois trata-se de substância que faz parte da composição de filtros solares uso humano. A concentração do octacrileno (Figura 2D) variou de 0,55 ng L^{-1} e máxima de



175,73 ng L^{-1} , sendo sua maior concentração encontrada mais próximo da foz do rio, indicando um provável acúmulo na coluna da água devido a sua persistência e baixa degradabilidade.

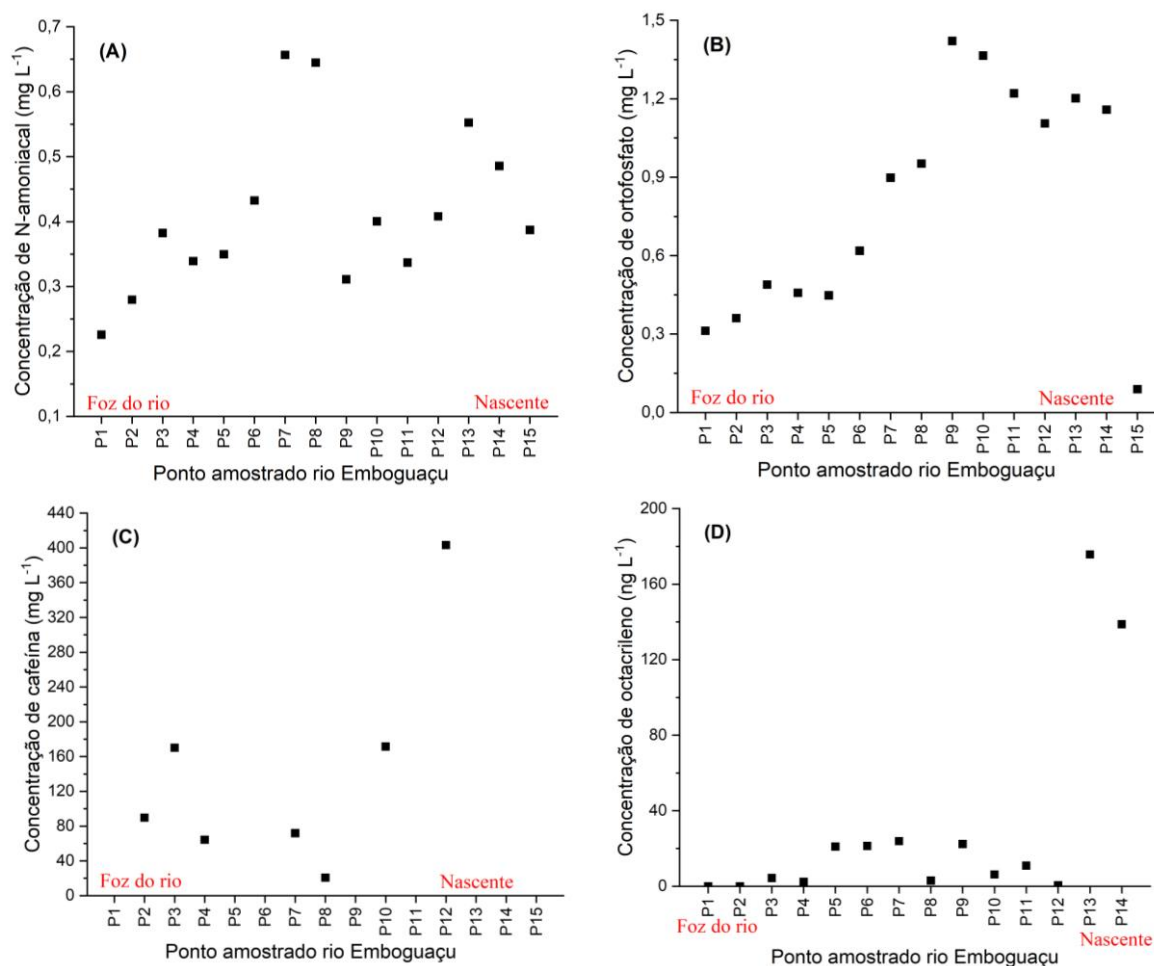


Figura 2: Variação da concentração de N-amoniaco (A), ortofosfato (B), cafeína (C) e octacrilato (D) quantificados na água coletada nos 15 pontos amostrados no rio Emboguaçu. Obs.: as concentrações dos nutrientes N-amoniaco e ortofosfato são em mg L^{-1} e a de cafeína e octacrilato são em ng L^{-1} .

Em termos de N-amoniaco foi observado maiores concentrações nos pontos P7 e P8, que podem estar relacionados a retenção dos contaminantes, provenientes da nascente (P15) até estes pontos, pelas marés, que pode ser comprovada pela variação da salinidade (Figura 3). As concentrações observadas nos pontos P11 a P15 (Figura 2A) estão relacionadas a entrada de nutrientes pelas atividades antropogênicas, como também, pela decomposição de plantas aquáticas (macrófitas) observadas nesta região.

Já a variação de ortofosfato, entre os pontos P9 a P15, está relacionada tanto a entrada de efluentes domésticos, pela degradação das macrófitas aquáticas e menor influência das marés (menor diluição). Já os pontos P1 a P8 apresentam efeito da diluição pelas marés.

O efeito da atividade antropogênica na região pode ser confirmado pela variação da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), onde foi observado valor mínimo de carbono orgânico dissolvido (COD) próximo da foz que foi de 8,59 mg L^{-1} e máximo de 34,63 mg L^{-1} próximo da nascente.

Dos quatro hormônios analisados foi observada variações nas concentrações do Etinilestradiol (EE1), e da Estrona (E2), sendo as maiores concentrações do EE1 determinadas nos pontos P11 e P12 (valores próximos

de 140 ng L⁻¹). Já a estrona foi quantificada em todos os pontos, com maiores concentrações observadas na região da nascente (valores próximos de 2 ng L⁻¹).

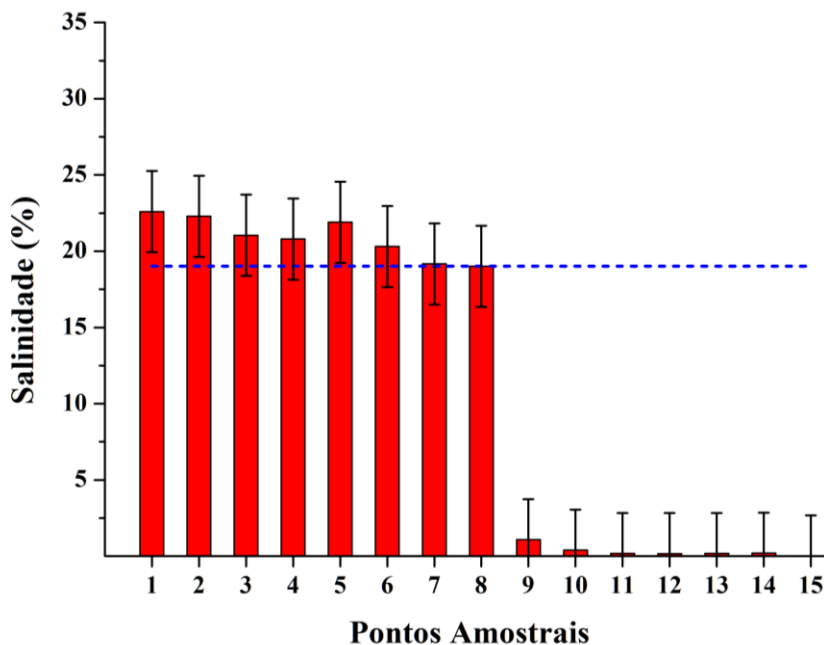


Figura 3: Variação da salinidade observada nos 15 pontos amostrados no Rio Emboguaçu. Obs.: O ponto P15 é a nascente do rio Emboguaçu e ponto P1 é sua foz.

As variações das concentrações dos compostos presentes na composição dos protetores solares (octacrileno e ocitlmetoxicinamato) pode estar relacionada ao maior uso de protetores solares em determinadas locais, regiões com possibilidade de uso de balneabilidade pelos moradores (P1 ao P5), flutuações da composição dos protetores solares (diferentes marcas) e pela própria acumulação destes compostos ao longo do rio.

Na Figura 4 consta o gráfico da variação do Índice Geral de Contaminação Humana (IGCH) calculado, considerando as concentrações de todos os compostos emergentes analisados (etinilestradiol, estrona, estradiol, progesterona, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, atenolol, bromoprida, cetoprofeno, cotinina, diazepam, fluoxetina, haloperidol, isoniazida, lansoprazol, nicotina, omeprazol, pantoprazol, propranolol, trimetropima, benzofenona-1, ocitlmetoxicinamato, octocrileno e cafeína). Destes compostos, não foram detectados: isoniazida, lansoprazol, omeprazol, pantoprazol e trimetropima. Os demais compostos foram utilizados no calculados o IGCH.

Através da Figura 4, considerando todos os compostos emergentes quantificados, observou-se que o Rio Emboguaçu apresenta influência antropogênica ao longo do rio, da nascente à sua foz, onde a região da nascente tem influência de fármacos, hormônios e alguns compostos de protetores solares. Já sua foz, apresentou maiores concentrações de ocitl metoxicinamato e benzofenona-1, que foram os principais responsáveis pelos valores altos do IGCH na região da sua foz (pontos P1 ao P3).

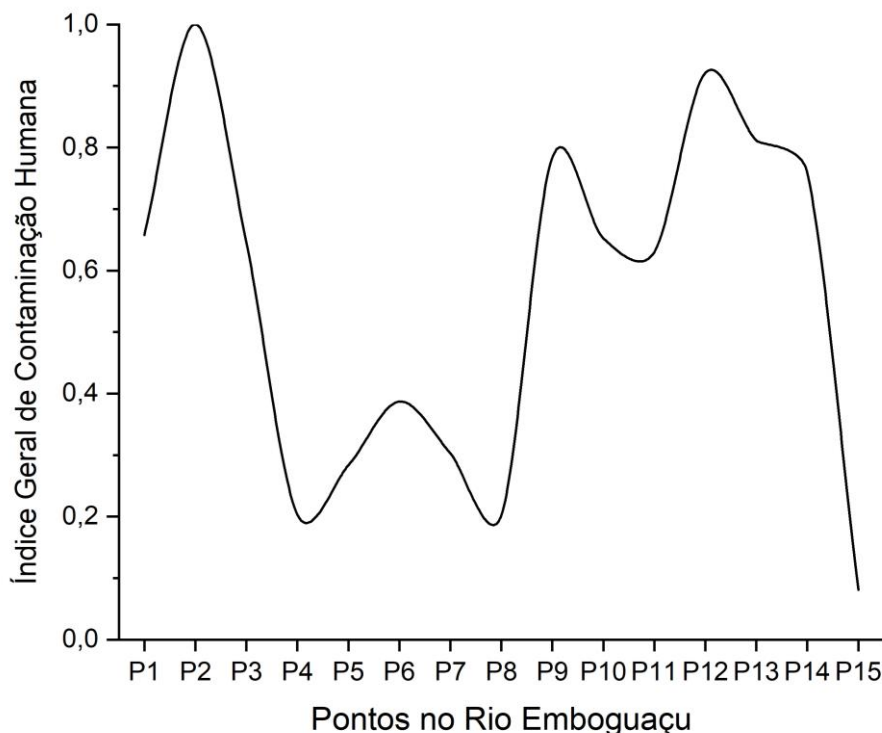


Figura 4: Variação do Índice Geral de Contaminação Humana, calculado através das concentrações de contaminantes emergentes quantificados nos 15 pontos amostrados no rio Emboguaçu. Obs.: O ponto P15 é a nascente do rio Emboguaçu e ponto P1 é sua foz.

CONCLUSÕES

Os resultados das variações das concentrações no Rio Emboguaçu podemos observar a influência antropogênica na região amostrada, sendo necessário continuar o monitoramento em diferentes períodos para avaliar a qualidade da água e a influência nos períodos de verão, onde a população aumenta consideravelmente. Esse monitoramento, precisa ser periódico, pois a cada dia novos compostos são lançados ou são descobertos como contaminantes emergentes e não sabemos seus efeitos nos ecossistemas aquáticos.

Ao analisar os pontos amostrados, a região da nascente (Pontos do 12 ao 15) apresentaram maiores concentrações para alguns parâmetros e contaminantes emergentes de interesse, indicando assim grande influência antropogênica. Estas maiores concentrações também podem ser que nesta região a vazão do rio é menor e não apresenta efeito da diluição pela maré.

A região da foz do Rio Emboguaçu apresentou menores concentrações para a maioria dos compostos analisados, com exceção para os compostos existentes em filtros solares (octacrileno e ocitlmetoxicinamato) que apresentaram elevadas concentrações em relação aos demais pontos, elevando assim o valor do IGCH nesta região, indicando elevada influência antropogênica. Estes valores mais elevados podem estar relacionados a acumulação ao longo do rio e por ser uma região de possível uso de balneabilidade pelos moradores da região.

Compreender toda a dinâmica do ecossistema, juntamente com determinação de diferentes contaminantes podem ser aplicadas na avaliação da qualidade da água e auxiliar no planejamento e gestão dos recursos hídricos, bem como avaliar as eficiências dos tratamentos de efluentes despejados nos ambientes aquáticos.



AGRADECIMENTOS

A Bolsa de Produtividade em Pesquisa CNPq (processo 312478/2022-4) e a Chamada Pública FA 07/2023 - Programa Bolsa-Sênior da Fundação Araucária e do Programa de Permanência de Docentes e Pesquisadores Sêniores da UTFPR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAUDISCH, S. K. Quantificação de contaminantes emergentes e biomonitoramento da macrofauna bêntica em rios de mananciais da bacia do altíssimo Iguaçu. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental – Curitiba, 2017
2. CARVALHO, W. S.; DOURADO, J. D. A.; FERNANDES, P. S. R.; BERNARDES, B. O.; MAGALHÃES, C. R. Consumo e perda de água potável na região metropolitana do Rio de Janeiro. *Revista Produção e Desenvolvimento*, v. 1, n. 3, p. 80–89, 2015.
3. FILIPPE, T.C. Cafena, fármacos, hormônios e produtos de cuidados pessoais no Rio Palmital – PR. Dissertação (mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Curitiba, 2018.
4. GOGOI, A., MAZUMDER, P., TYAGI, VK, TUSHARA Chaminda, GG, An, AK e Kumar, M. Ocorrência e destino de contaminantes emergentes em ambiente aquático: uma revisão. *Águas Subterrâneas para o Desenvolvimento Sustentável*, 6, 169-180, 2018.
5. LONG, Y., SONG, L., SHU, Y., LI, B., PEIJENBURG, W., ZHENG, C., 2023. Evaluating the spatial and temporal distribution of emerging contaminants in the Pearl River Basin for regulating purposes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 257,114918, 2023.
6. LUO, Y. GUO, H. NGO, H. HAI, I.F. Science of the Total Environment A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, The, v. 473-474, p. 619–641, 2014.
7. MIZUKAWA, A. et al. Caffeine as a chemical tracer for contamination of urban rivers. *Rbrh*, v. 24, n. 0, 2019.
8. RICHARDSON, SD E KIMURA, YS. Análise da água: contaminantes emergentes e questões atuais. *Química Analítica*, 92(1), 473-505, 2020.
9. RIUS-AYRA, O., BISEROVA-TAHCHIEVA, A., LLORCA-ISERN, N. Removal of dyes, oils, alcohols, heavy metals and microplastics from water with superhydrophobic materials. *Chemosphere*, 311, 137148, 2023.
10. 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 and Soil Pollution*, n. 206, p. 57-67, 2010.
11. TAYLOR, R. When wells run dry. *Nature*, v. 516, p. 179180, dez. 2014.