ReGeo
ISSN: 2177-3246

OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE FÁRMACOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS DE UMA BACIA URBANA NO SUL DO BRASIL

OCCURRENCE AND SPATIOTEMPORAL DISTRIBUTION OF PHARMACEUTICALS IN SURFACE AND GROUNDWATER OF AN URBAN WATERSHED IN SOUTHERN BRAZIL

OCURRENCIA Y DISTRIBUCIÓN ESPACIO-TEMPORAL DE FÁRMACOS EN AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS DE UNA CUENCA URBANA EN EL SUR DE BRASIL

10.56238/revgeov17n3-048

Luiza Teodoro Leite
Doutorando em Sustentabilidade Ambiental e Urbana
Instituição: Universade Tecnologica Federal do Paraná (UTFPR)
E-mail: luiza.teodorol@gmail.com

Marcia Cristiane Kravetz Andrade
Doutorando em Sustentabilidade Ambiental e Urbana
Instituição: Universade Federal do Paraná (UFPR)
E-mail: MARCIA.K@uninter.com

Edson Fontes de Oliveira
Doutor em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais
Instituição: Universade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
E-mail: edsfontes@gmail.com

Mauricio Moreira dos Santos
Doutor em Geociências e Meio Ambiente
Instituição: Universade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
E-mail: mmsantos@utfpr.edu.br

Julio Cesar Rodrigues de Azevedo
Doutor em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais
Instituição: Universade Tecnologica Federal do Paraná (UTFPR)
E-mail: jcrazevedo@utfpr.edu.br

RESUMO
Considerando a crescente ocorrência de contaminantes emergentes, especialmente fármacos, em ambientes aquáticos urbanos e sua ainda limitada inclusão em programas de monitoramento ambiental, torna-se necessária a investigação de sua ocorrência em águas superficiais e subterrâneas associadas a pressões antrópicas. Objetiva-se avaliar a ocorrência, a distribuição espacial e a variação temporal de fármacos na bacia do ribeirão Cambé, em Londrina (PR), bem como analisar sua relação com

nutrientes e carbono orgânico dissolvido (COD). Para tanto, foram coletadas amostras em pontos distribuídos ao longo do gradiente longitudinal urbano do ribeirão e em poços representativos de aquíferos rasos e profundos, com posterior determinação de nutrientes nitrogenados, COD e contaminantes emergentes. A análise considerou diferentes períodos amostrais, permitindo avaliar padrões espaciais e sazonais. Desse modo, observou-se incremento das concentrações de nitrato, COD e diversidade de fármacos em direção à foz, além de maior frequência e variabilidade de compostos nos aquíferos rasos, indicando maior vulnerabilidade à infiltração de fontes urbanas difusas. Também foi constatada influência de contaminação temporal nas concentrações detectadas. Isso permite concluir que a presença de fármacos está associada às pressões antrópicas e à dinâmica urbana da bacia, reforçando a necessidade de monitoramento contínuo de contaminantes emergentes integrado à avaliação de nutrientes e matéria orgânica dissolvida.

Palavras-chave: Sustentabilidade. Água Subterrânea. Contaminação.

ABSTRACT

Considering the increasing occurrence of emerging contaminants, especially pharmaceuticals, in urban aquatic environments and their still limited inclusion in environmental monitoring programs, it becomes necessary to investigate their presence in surface and groundwater associated with anthropogenic pressures. The objective is to evaluate the occurrence, spatial distribution, and temporal variation of pharmaceuticals in the Ribeirão Cambé watershed, in Londrina (PR), as well as to analyze their relationship with nutrients and dissolved organic carbon (DOC). To this end, water samples were collected at points distributed along the longitudinal gradient of the stream and from wells representing shallow and deep aquifers, followed by the determination of nitrogenous nutrients, DOC, and emerging contaminants. The analysis considered different sampling periods, allowing the evaluation of spatial and seasonal patterns. Thus, an increase in nitrate concentrations, DOC, and pharmaceutical diversity was observed toward the downstream area, in addition to a higher frequency and variability of compounds in shallow aquifers, indicating greater vulnerability to the infiltration of diffuse urban sources. Temporal influence on the detected concentrations was also verified. This allows the conclusion that the presence of pharmaceuticals is associated with anthropogenic pressures and the urban dynamics of the watershed, reinforcing the need for continuous monitoring of emerging contaminants integrated with the assessment of nutrients and dissolved organic matter.

Keywords: Sustainability. Groundwater. Contamination.

RESUMEN

Considerando la creciente presencia de contaminantes emergentes, especialmente fármacos, en ambientes acuáticos urbanos y su aún limitada inclusión en programas de monitoreo ambiental, se hace necesaria la investigación de su presencia en aguas superficiales y subterráneas asociadas a presiones antrópicas. El objetivo es evaluar la ocurrencia, distribución espacial y variación temporal de fármacos en la cuenca del Ribeirão Cambé, en Londrina (PR), así como analizar su relación con nutrientes y carbono orgánico disuelto (COD). Para ello, se realizaron muestreos en puntos distribuidos a lo largo del gradiente longitudinal del arroyo y en pozos representativos de acuíferos someros y profundos, con la posterior determinación de nutrientes nitrogenados, COD y contaminantes emergentes. El análisis consideró diferentes períodos de muestreo, permitiendo evaluar patrones espaciales y estacionales. De este modo, se observó un incremento en las concentraciones de nitrato, COD y diversidad de fármacos hacia la zona aguas abajo, además de una mayor frecuencia y variabilidad de compuestos en los acuíferos someros, lo que indica mayor vulnerabilidad a la infiltración de fuentes urbanas difusas. También se verificó influencia temporal en las concentraciones detectadas. Esto permite concluir que la presencia de fármacos está asociada a las presiones antrópicas y a la dinámica urbana de la cuenca,

reforzando la necesidad de un monitoreo continuo de contaminantes emergentes integrado a la evaluación de nutrientes y materia orgánica disuelta.

Palabras clave: Sostenibilidad. Agua Subterránea. Contaminación.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil destaca-se entre os países com elevado consumo de contaminantes emergentes (CEs), especialmente fármacos (Aragão et al., 2020), o que favorece sua ampla disseminação no meio ambiente (Marson et al., 2022). As principais fontes desses compostos incluem o descarte inadequado de medicamentos, efluentes hospitalares, atividades de criação animal, esgotos domésticos e industriais, além da limitada eficiência das estações de tratamento de esgoto na remoção dessas substâncias (Stefanakis; Becker, 2016). Adiconalmente, processos como o escoamento superficial agrícola e a lixiviação de solos contaminados intensificam a mobilização dos CEs no ambiente, ampliando o risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas (Lee et al., 2019).

Embora os aquíferos apresentem maior capacidade de atenuação química e biológica em comparação aos corpos hídricos superficiais (Peixoto et al., 2019), diversos estudos têm reportado a presença recorrente desses compostos nesse compartimento ambiental (Lee et al., 2019; Marsala et al., 2020; Dodgen et al., 2019), indicando que os processos naturais de atenuação não são, em muitos casos, suficientes para impedir sua persistência e dispersão.

A ocorrência de CEs compromete a qualidade dos recursos hídricos (Zhou et al., 2019; Richardson; Ternes, 2018; Liu et al., 2020; Wilkinson et al., 2022) e reflete pressões antrópicas associadas à urbanização acelerada, à industrialização e à expansão do agronegócio (Bellón et al., 2020). Tais pressões têm contribuído para a degradação progressiva dos ecossistemas aquáticos (Sundar et al., 2020), com registros de efeitos biológicos adversos potencialmente relacionados à presença desses compostos (Sposito et al., 2018; 2019). Nesse contexto, o monitoramento da ocorrência e da distribuição espacial e temporal dos CEs assume papel estratégico como indicador da sustentabilidade ambiental, permitindo avaliar a eficiência dos sistemas de saneamento, as práticas de uso e descarte de produtos químicos e a vulnerabilidade dos corpos hídricos frente às atividades humanas.

Sob essa perspectiva, a sustentabilidade ambiental consolida-se como eixo estruturante da gestão ambiental contemporânea, transcendendo uma abordagem meramente normativa e assumindo papel central na formulação de políticas públicas, no planejamento territorial e na gestão dos recursos naturais (Barbieri, 2020; Chen et al., 2022; Khizar et al., 2023). Pressões institucionais e regulatórias reforçam a necessidade de coerência entre o discurso ambiental e as práticas efetivamente adotadas, especialmente no que se refere à proteção dos recursos hídricos e ao controle da poluição (Hatmanu et al., 2019; OECD, 2021).

Nesse sentido, a presença de contaminantes emergentes em corpos hídricos pode ser interpretada não apenas como um problema ambiental isolado, mas como evidência empírica de fragilidades nos sistemas de saneamento, na gestão de resíduos e nas práticas institucionais relacionadas ao uso, consumo e descarte de produtos químicos, com implicações diretas para a

sustentabilidade hídrica (Zhang et al., 2020; Eerkes-Medrano; Thompson; Alvarez, 2015). Estudos recentes evidenciam lacunas críticas no entendimento do comportamento ambiental e na caracterização desses compostos, destacando que sua ocorrência em diferentes compartimentos aquáticos ainda não é plenamente compreendida nem monitorada de forma integrada (Zhang et al., 2020; Eerkes-Medrano; Thompson; Alvarez, 2015).

Apesar do crescente interesse científico, ainda são escassos os estudos sobre a ocorrência de produtos farmacêuticos ativos e outros CEs em corpos hídricos no Brasil, especialmente no estado do Paraná. No contexto nacional, as pesquisas voltadas às técnicas de remoção e ao monitoramento desses compostos em diferentes matrizes aquáticas encontram-se em desenvolvimento, o que limita a compreensão das pressões antrópicas sobre os recursos hídricos e dificulta a formulação de estratégias de gestão ambiental alinhadas aos princípios da sustentabilidade (Pereira et al., 2024).

Diante desse cenário, o presente estudo tem como objetivo investigar a presença de fármacos em amostras de água da bacia do Ribeirão Cambé, localizada em área predominatemente urbana do município de Londrina (PR), bem como analisar seus padrões espaciais e temporais de distribuição em águas superficiais e subterrâneas selecionadas. Os resultados visam contribuir para a compreensão das pressões antrópicas sobre os recursos hídricos e fornecer subsídios técnico-científicos para o aprimoramento da gestão ambiental sustentável na região.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A crescente presença de contaminantes emergentes nos recursos hídricos tem impulsionado o desenvolvimento de estudos voltados à compreensão de sua origem, comportamento ambiental e potenciais impactos ecotoxicológicos. Entre esses compostos, os produtos farmacêuticos ativos destacam-se em função do consumo contínuo, da excreção parcial na forma inalterada e da limitada remoção em sistemas convencionais de tratamento de esgoto (Aus der Beek et al., 2016; Zhou et al., 2019).

Embora detectados em concentrações-traço, frequentemente na ordem de ng L^{-1} a µg L^{-1} (Luo et al., 2014; Montagner et al., 2017), esses compostos apresentam atividade biológica e podem desencadear efeitos adversos mesmo em exposições crônicas a baixas concentrações (Sposito et al., 2018; 2019). A ocorrência recorrente em águas superficiais e subterrâneas tem sido associada a pressões antrópicas como urbanização, industrialização e expansão do agronegócio (Bellón et al., 2020; Lee et al., 2019), configurando-se como um indicador relevante da sustentabilidade dos sistemas hídricos (Richardson; Ternes, 2018; Wilkinson et al., 2022).

Nesse contexto, torna-se fundamental compreender os fundamentos teóricos relacionados à definição, classificação e dinâmica ambiental dos contaminantes emergentes, com ênfase nos fármacos, bem como sua relação com parâmetros de qualidade da água e com a vulnerabilidade de

aquíferos. O presente referencial teórico organiza essas discussões em eixos temáticos que sustentam a análise proposta neste estudo.

2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES: DEFINIÇÃO, CLASSES E RELEVÂNCIA AMBIENTAL

Os contaminantes emergentes (CEs), também denominados micropoluentes, correspondem a substâncias químicas detectadas no ambiente em concentrações-traço, geralmente na ordem de ng L^{-1} a µg L^{-1} (Luo et al., 2014; Montagner et al., 2017). O termo "emergente" refere-se à crescente preocupação científica e regulatória associada aos potenciais impactos ambientais desses compostos, e não necessariamente à sua recente introdução no mercado (Aquino et al., 2013).

Entre as principais classes destacam-se os produtos farmacêuticos ativos, hormônios, filtros UV e produtos de cuidado pessoal. Os fármacos assumem papel central nesse grupo devido ao elevado consumo global, à excreção significativa na forma inalterada ou como metabólitos ativos e à resistência parcial à degradação ambiental.

O Chemical Abstracts Service (CAS) registra mais de 219 milhões de substâncias químicas, incluindo compostos orgânicos e inorgânicos, com milhares de novos registros adicionados diariamente. Parte significativa desses compostos, especialmente medicamentos de uso humano e veterinário, alcança os corpos hídricos por meio de esgotos domésticos, efluentes hospitalares e descarte inadequado, reforçando sua relevância ambiental (Aragão et al., 2020; Marson et al., 2022).

2.2 PRINCIPAIS CLASSES DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM AMBIENTES AQUÁTICOS

Os fármacos constituem uma das classes mais investigadas de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos. Analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos, antidepressivos e hormônios são frequentemente detectados em rios, lagos e aquíferos, refletindo padrões de consumo e eficiência limitada dos sistemas de tratamento (Zhou et al., 2019; Richardson; Ternes, 2020).

As estações de tratamento de esgoto convencionais não foram projetadas para remover micropoluentes, resultando em remoções parciais e lançamento contínuo dessas substâncias nos corpos receptores (aus der Beek et al., 2016). Além disso, características físico-químicas como solubilidade, coeficiente de partição octanol-água (log Kow) e constante de dissociação (pKa) influenciam sua mobilidade, persistência e potencial de bioacumulação.

Estudos internacionais têm demonstrado que mesmo concentrações muito baixas podem provocar alterações fisiológicas e comportamentais em organismos aquáticos (Sposito et al., 2018; Sundar et al., 2020), evidenciando a necessidade de monitoramento sistemático e integrado.

2.2.1 Cafeína como indicador de impacto antrópico

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é amplamente utilizada como marcador químico de contaminação por esgoto doméstico. Presente em bebidas, alimentos e medicamentos, apresenta elevada solubilidade e origem predominantemente antrópica.

Após o consumo, parte é excretada inalterada e introduzida nos sistemas de esgotamento sanitário (Tang-Liu et al., 1983). Sua detecção em corpos hídricos urbanos tem sido utilizada como indicador indireto da presença de outros fármacos e micropoluentes (Gardinali & Zhao, 2002; Knee et al., 2010), contribuindo para a interpretação de fontes de contaminação.

2.3 CONTAMINANTES EMERGENTES, QUALIDADE DA ÁGUA E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

A dinâmica ambiental dos fármacos está diretamente relacionada às condições físico-químicas da água. Parâmetros como pH, temperatura, oxigênio dissolvido e concentração de matéria orgânica influenciam processos de sorção, degradação e transporte desses compostos (Silveira, 2004; Setti et al., 2001).

Nutrientes como nitrogênio e fósforo, tradicionalmente associados à eutrofização (Carmouze, 1994), também refletem pressões antrópicas que podem estar associadas à introdução de fármacos nos sistemas aquáticos. Assim, a análise integrada entre parâmetros convencionais e contaminantes emergentes permite compreender padrões espaciais e temporais de distribuição e identificar fontes potenciais de poluição.

2.4 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR CONTAMINANTES EMERGENTES

As águas subterrâneas representam importante fonte de abastecimento público, embora sua contaminação seja frequentemente subestimada (Hirata, 1993). Nesse contexto, a recarga aquífera, principalmente por infiltração de águas pluviais, pode transportar contaminantes através da zona não saturada (Foster et al., 2002). Embora apresentem maior potencial de atenuação em comparação às águas superficiais (Peixoto et al., 2019), estudos recentes têm registrado a ocorrência de fármacos em aquíferos (Marsala et al., 2020; Dodgen et al., 2019), evidenciando que esses sistemas também estão sujeitos às pressões antrópicas e à dinâmica de uso e ocupação do solo.

2.5 PRESSÕES ANTRÓPICAS E CONTEXTO URBANO: O CASO DE LONDRINA (PR)

A urbanização acelerada tem promovido alterações significativas no uso e ocupação do solo, intensificando o escoamento superficial, a impermeabilização e o lançamento de efluentes nos corpos hídricos (Bellón et al., 2020). Em Londrina (PR), a expansão urbana e as transformações na bacia do Ribeirão Cambé e no sistema do Lago Igapó ampliaram as pressões sobre os recursos hídricos locais.

Esse contexto favorece a introdução contínua de fármacos e outros contaminantes emergentes nos ambientes aquáticos, tornando a região um cenário relevante para investigação integrada da qualidade da água, vulnerabilidade aquífera e sustentabilidade ambiental (Barbieri, 2020; OECD, 2021; Pereira et al., 2024).

3 METODOLOGIA

As amostragens foram realizadas ao longo do ano de 2024 na bacia hidrográfica do ribeirão Cambé, que tem sua nascente no município de Cambé e escoa no sentido noroeste–sudeste através da cidade de Londrina, localizada na região norte do estado do Paraná, sul do Brasil (Figura 1). A bacia possui uma área de drenagem aproximada de 76 km², dos quais cerca de 50 km² correspondem à área urbana e 26 km² à área rural. A bacia é composta por diversos afluentes, incluindo os córregos Leme e Água Fresca, nos quais também foram definidos pontos de amostragem. O ribeirão Cambé percorre uma sequência de barragens, formando um sistema em cascata de reservatórios ao longo de seu gradiente longitudinal. Na foz da microbacia localiza-se a Estação de Tratamento de Esgoto Sul (ETE Sul), operada pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), com capacidade de tratamento de 1.110 $m^3\ h^{-1}$ de esgoto bruto.

O clima predominante na região norte do estado Paraná, segundo a classificação de Köppen (citado em Nimer, 1989), é subtropical úmido com verões quentes (Cfa), com altitudes inferiores a aproximadamente 850–900 metros, abrangendo também o município de Londrina. De acordo com Mendonça (1995), o verão é a estação mais chuvosa na região, concentrando a maior parte da precipitação anual, com médias mensais próximas a 200 mm e temperaturas máximas em torno de 28 °C. O inverno, por sua vez, apresenta condições relativamente secas, especialmente nos meses de julho e agosto, os mais secos do ano, com médias em torno de 50 mm. Nesse período, a temperatura média situa-se em torno de 18 °C, podendo ocorrer geadas, especialmente em julho, quando as temperaturas mínimas podem atingir aproximadamente 10 °C.

Na área estudada, as águas subterrâneas ocorrem em dois tipos de aquíferos: o aquífero freático e o Sistema Aquífero Serra Geral. O aquífero freático é constituído por camadas de solo e rocha alterada, formando um meio poroso, heterogêneo e de pequena espessura, com nível freático raso, caracterizando-se como um aquífero livre ou não confinado. Sua recarga ocorre diretamente pela infiltração das águas pluviais principalmente em áreas topograficamente mais elevadas, o que o torna mais vulnerável à contaminação por compostos orgânicos e inorgânicos que percolam pela zona não saturada (Santos, 2005).

O Sistema Aquífero Serra Geral é constituido por rochas ígneas pertencentes geologiamente ao Grupo Serra Geral e apresenta características heterogêneas e anisotrópicas nas quais a circulação da água é restrita a descontinuidades estruturais, como fraturas e falhas tectônicas (Santos, 2005). Por sua

vez, o Grupo Serra Geral é constituído por sucessivos derrames basálticos de idade mesozoica, caracterizados por textura maciça a vesicular. Destacam-se as fraturas de resfriamento e juntas colunares, resultantes do processo de contração térmica durante a solidificação magmática. (Lastoria, 2002).

No que se refere às potenciais fontes de contaminação das águas subterrâneas associadas ao uso e ocupação do solo, destaca-se a presença dos cemitérios São Pedro (1932) e João XXIII (1964). À época de sua implantação, ambos se localizavam fora do perímetro urbano do município de Londrina. Com o avanço da urbanização, esses cemitérios foram incorporados à zona urbana, passando a ser circundados por áreas residenciais e estabelecimentos comerciais, encontrando-se atualmente na região central da cidade (Stipp; Arfelli-Silva; Bertachi, 2011).

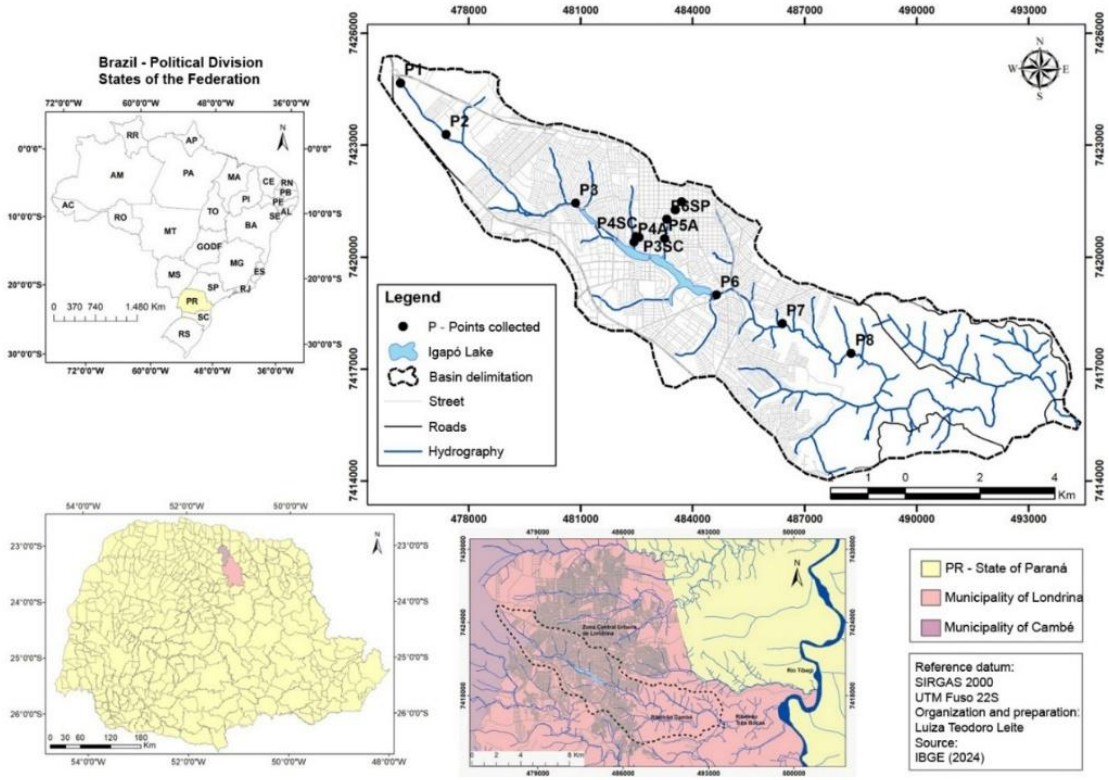
A relevância desses cemitérios para o presente estudo decorre de sua localização em área densamente urbanizada da bacia estudada, poços de monitoramento instalados em aquífero freático raso e da existência, em seu entorno, de poços tubulares profundos destinados ao consumo humano.

3.1 AMOSTRAGEM DE DADOS

As amostras foram coletadas trimestralmente ao longo de 2024, abrangendo as quatro estações do ano (verão, outono, inverno e primavera). Para as águas superficiais, foram utilizados oito pontos de amostragem: no ribeirão Cambé (P1, P2, P3, P6, P7 e P8) e nos afluentes Córrego do Leme e Córrego Água Fresca (P4A e P5A). Para as águas subterrâneas, foram amostrados três poços de monitoramento localizados nos cemitérios São Pedro (P1SC) e João XXIII (P2SC e P3SC), com profundidade aproximada de 12 m, além de dois poços tubulares profundos em propriedades privadas, com profundidade aproximada de até 180 m (P5SP e P6SP) (Quadro 1). A localização dos pontos de amostragem é apresentada na Figura 1.

Para a coleta de águas superficiais, utilizou-se uma garrafa Van Dorn, previamente enxaguada com água ultrapura em cada ponto de amostragem. Para a coleta de águas subterrâneas, foram utilizados bailers descartáveis em cada um dos três pontos localizados nos cemitérios. Nas propriedades privadas, os poços estavam equipados com bomba, permitindo a coleta direta em frascos de vidro âmbar. Em cada ponto, foi coletado um litro de amostra, armazenado em frascos de vidro âmbar previamente descontaminados com Extran e lavados com solução de solventes mistos. As amostras foram devidamente vedadas e transportadas ao laboratório em caixas térmicas para posterior quantificação dos compostos.

Figura 1. Localização dos pontos de amostragem ao longo da bacia do ribeirão Cambé (Londrina, Paraná).



Fonte: Elaborada pelos próprios autores.

Quadro 1. Classificação dos poços.

Código	Tipo de Aquíferos	Profundidade	Observação
P1SC	Aquífero freático raso	11m	Poço de monitoramento cemitério São Pedro
P3SC	Aquífero freático raso	12m	Poço de monitoramento cemitério João XXIII
P4SC	Aquífero freático raso	12m	Poço de monitoramento cemitério João XXIII
P5SP	Aquífero confinado	180m	Poço de uma propriedade particular
P6SP	Aquífero confinado	180m	Poço de um estabelecimento particular

Fonte: Elaborada pelos próprios autores.

3.2 EXTRAÇÃO E CROMATOGRAFIA

Para a extração dos contaminantes emergentes presentes na água, foi adaptada a metodologia desenvolvida por Kramer (2012). As amostras coletadas em campo foram filtradas por meio de membrana de acetato de celulose de 0,45 µm e, em seguida, acidificadas com HCl 6,0 mol L^{-1} até que o pH fosse ajustado entre 3,0 e 3,5. A extração dos fármacos a partir das amostras com pH ajustado foi realizada por extração em fase sólida (SPE), utilizando cartuchos C18 (Chromabond). Os cartuchos foram previamente condicionados com uma sequência de 6 mL de hexano, acetona e metanol, finalizando com água acidificada. As amostras foram percoladas a uma vazão de 8 a 10 mL min^{-1}. Após a percolação, os cartuchos foram secos a vácuo e submetidos à eluição.

Os analitos foram eluídos por imersão dos cartuchos em 12 mL de acetonitrila. O material eluído foi seco ao ar e reconstituído em 1 mL de água ultrapura, sendo posteriormente filtrado em filtro de seringa de PTFE de 0,22 µm para detecção e quantificação no cromatógrafo.

As análises foram realizadas por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (UHPLC-MS/MS), utilizando um sistema Shimadzu modelo 8045, equipado com coluna Shim-pack XR-ODS III (2,2 µm; 150 mm × 2,0 mm), mantida à temperatura de 40 °C. As análises de filtros solares e hormônios foram conduzidas no modo MRM, sob as seguintes condições operacionais: nitrogênio como gás de colisão; temperatura de 350 °C; vazão de gás de 12 L min^{-1}; temperatura da coluna de 40 °C; volume de injeção de 10 µL; pressão do nebulizador de 35 psi; e voltagem do capilar de +3000 V/-3000 V.

3.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A análise teve como objetivo avaliar possíveis diferenças sazonais na qualidade da água entre os meses de setembro e dezembro. Para a visualização espacial e comparação temporal das variáveis analisadas, foram elaborados gráficos do tipo heatmap (mapas de calor), representando as concentrações ao longo do gradiente longitudinal do rio (P1 a P8) e nos poços de monitoramento de água subterrânea.

Os nutrientes — ortofosfato (Orto-P), amônio ($N\text{-}NH_4^+$), nitrito ($N\text{-}NO_2^-$) e nitrato ($N\text{-}NO_3^-$) — bem como o carbono orgânico dissolvido (COD), foram expressos em mg L^{-1}. Já os contaminantes emergentes, incluindo fármacos e cafeína, foram quantificados em ng L^{-1}, refletindo suas concentrações traço no ambiente aquático.

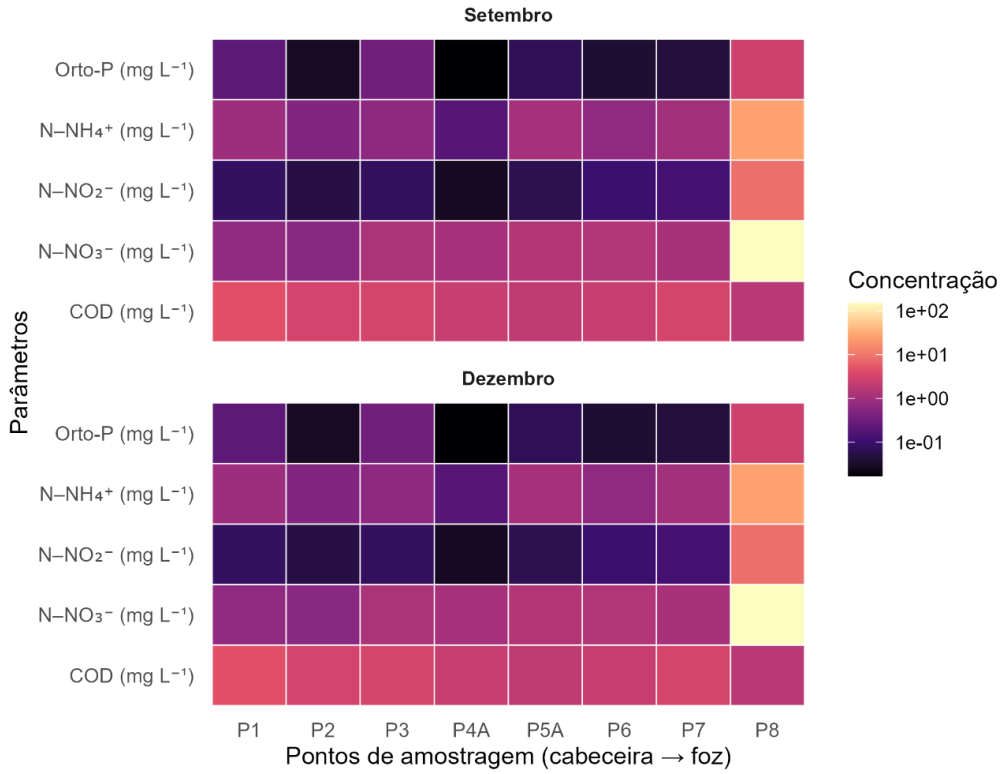
Os heatmaps foram construídos separadamente para os meses de setembro e dezembro, utilizando escala de cores proporcional à magnitude das concentrações. Essa abordagem permitiu a identificação visual de padrões espaciais ao longo do gradiente do rio, bem como a comparação sazonal entre os pontos amostrais superficiais e subterrâneos, evidenciando possíveis áreas de maior aporte de nutrientes e contaminantes emergentes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise espacial dos nutrientes e fármacos ao longo do gradiente longitudinal do rio (P1 – nascente – a P8 – foz) evidencia um sistema fortemente influenciado por pressões antrópicas distribuídas ao longo de toda a bacia urbana, incluindo as áreas de cabeceira. Diferentemente do padrão clássico de rios com cabeceiras preservadas, os pontos a montante (P1–P3) já apresentam concentrações detectáveis de nutrientes e ocorrência de fármacos, conforme pode ser observado nas Figuras 2 e 3, indicando que as nascentes se encontram inseridas em contexto urbano impactado. A presença de $N\text{–}NH_4^+$, nitrato e COD nesses pontos, associada à detecção de compostos emergentes,

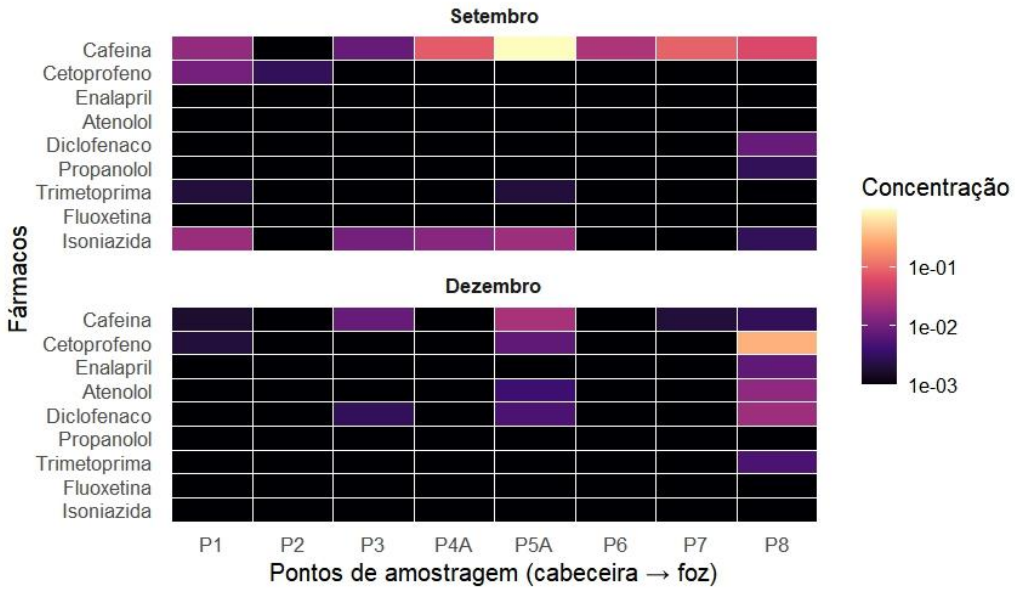
sugere contribuição difusa de esgoto doméstico, ocupação irregular e drenagem urbana mesmo nos trechos iniciais do curso hídrico.

Figura 2. Heatmaps das concentrações de nutrientes e COD ao longo do gradiente longitudinal do rio (P1 – nascente; P8 – foz) nos meses de setembro e dezembro. As variáveis analisadas foram ortofosfato (Orto-P), amônio (N-NH4⁺), nitrito (N-NO2⁻), nitrato (N-NO3⁻) e Carbono orgânico dissolvido (COD), expressas em mg L^{-1}. A escala de cores representa a magnitude das concentrações, variando de menores (tons mais escuros) a maiores valores (tons mais claros/amarelados)



Fonte: Elaborada pelos próprios autores.

Figura 3. Heatmaps das concentrações de contaminantes emergentes - Farmácos, expressas em ng L^{-1} no gradiente longitudinal do rio (P1 nascente – P8 foz). A escala de cores representa a magnitude das concentrações, variando de menores (tons mais escuros) a maiores valores (tons mais claros/amarelados)



Fonte: Elaborada pelos próprios autores.

Ao longo do gradiente longitudinal do rio, observa-se tendência consistente de incremento nas concentrações de $N–NO_3^-$ e COD em direção a jusante, com valores máximos registrados em P8 (sendo para $N–NO_3^-$ 8,957 mg L^{-1} para setembro e150,91 mg L^{-1} para o mês de dezembro e COD 6,410 mg L^{-1} para o mês de setembro). Esse comportamento evidencia o acúmulo progressivo de cargas ao longo do sistema fluvial. A presença de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) a montante de P8 constitui elemento central para o aumento das concentrações. Embora o tratamento reduza significativamente a carga orgânica e microbiológica, efluentes tratados podem ainda apresentar concentrações residuais de nitrato e compostos farmacêuticos, sobretudo aqueles de maior persistência ambiental. Dessa forma, os valores elevados de $N–NO_3^-$ e a maior diversidade e concentração de fármacos observados em P8 (Figura 3) indicam influência direta do lançamento do efluente tratado, somada ao efeito cumulativo das contribuições difusas e pontuais ao longo do curso do rio.

Os afluentes P4A e P5A desempenham papel relevante na dinâmica espacial da qualidade da água. Em ambos os períodos analisados (setembro e dezembro), esses pontos apresentaram concentrações expressivas de nutrientes e detecção recorrente de fármacos (com destaque para COD no P4A 2,940 mg L^{-1} em setembro), evidenciando que atuam como vetores de aporte adicional ao canal principal. A correspondência espacial entre elevação de COD, nitrogênio reativo e cafeína(com destaque para P5A 0,896 ng L^{-1} de cafeína no mês de setembro) nesses tributários sugere drenagem de áreas urbanas densamente ocupadas, com contribuição de fontes difusas e possíveis lançamentos irregulares de esgoto. Esse padrão reforça o caráter incremental do enriquecimento observado a jusante.

Outro componente estrutural determinante é a barragem que forma o Lago Igapó, localizada a montante de P6. O ponto P6, imediatamente após o barramento, reflete os efeitos da retenção hidráulica promovida pelo ambiente lêntico. Sistemas represados favorecem a sedimentação de material particulado, a degradação de matéria orgânica e transformações biogeoquímicas do nitrogênio, incluindo nitrificação e desnitrificação parcial. O comportamento observado em P6 sugere que o lago atua como zona de modulação da qualidade da água, promovendo retenção de frações particuladas e matéria orgânica, ao mesmo tempo em que pode favorecer a formação de nitrato por oxidação do amônio acumulado no sistema.

4.1 COMPORTAMENTO DOS FÁRMACOS AO LONGO DO GRADIENTE LONGITUDINAL

A distribuição espacial dos contaminantes emergentes revelou padrão coerente com a influência antrópica urbana ao longo de toda a bacia. De modo geral, observou-se maior frequência de detecção e maiores concentrações nos pontos a jusante e nos tributários urbanos.

O atenolol foi detectado apenas em P5A (0,004 ng L^{-1}) e apresentou maior concentração em P8 em setembro (0,016 ng L^{-1}). Esse comportamento pode refletir tanto padrões locais de consumo quanto variações temporais nos processos de diluição e eficiência de remoção na ETE.

A cafeína foi detectada em diversos pontos amostrais, com destaque para P5A em dezembro (0,896 ng L^{-1}). Considerada marcador clássico de contaminação por esgoto doméstico, sua ocorrência reforça a influência de lançamentos de águas residuárias, especialmente nos tributários urbanos. A associação espacial entre cafeína, COD e nitrogênio reativo sugere origem antrópica comum e contribuição significativa de esgoto não tratado ou parcialmente tratado.

O cetoprofeno (KET) foi identificado em P1, P2, P3, P5A, P6 e P8, com maiores concentrações em P8 em setembro (0,297 ng L^{-1}) e em P1 em dezembro (0,01 ng L^{-1}). Os anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs), como cetoprofeno (KET) e diclofenaco (DCF), estão entre os fármacos mais amplamente utilizados mundialmente (Elshikh et al., 2022; Mohd et al., 2022), sendo empregados no tratamento de doenças reumáticas e não reumáticas, osteoartrite e dor pós-operatória (Musa et al., 2007). Estudos indicam que a remoção desses compostos em estações de tratamento convencionais é frequentemente limitada (Vieno et al., 2007; Zheng et al., 2021), favorecendo sua persistência no ambiente aquático.

Após ingestão, parcela significativa do KET é excretada inalterada, alcançando corpos hídricos principalmente via esgoto doméstico. A baixa eficiência de remoção por tratamento biológico convencional pode resultar em permanência ambiental e potencial bioacumulação (Broseus et al., 2009). O aumento contínuo na produção e consumo global desses fármacos reforça sua relevância como contaminantes emergentes (Mackay e Barnthouse, 2010; Wang et al., 2022). O diclofenaco apresentou padrão semelhante, sendo detectado principalmente em P1, P3, P5A e P8, com concentrações mais elevadas em dezembro (até 0,02 ng L^{-1}), corroborando sua persistência ambiental.

O enalapril foi detectado exclusivamente em setembro em P8 (0,007 ng L^{-1}), reforçando a influência da ETE no trecho final do rio. Estudos internacionais relatam a ocorrência recorrente de ingredientes farmacêuticos em efluentes municipais tratados (Sengar e Vijayanandan, 2022), o que sustenta essa interpretação.

A fluoxetina foi detectada apenas em dezembro em P2 (0,001 ng L^{-1}), indicando ocorrência pontual possivelmente associada ao consumo local. Já a isoniazida (ISN) foi detectada em diversos pontos em dezembro, com maiores concentrações em P5A (0,02 ng L^{-1}) e P1 (0,019 ng L^{-1}). Aproximadamente 75% da ISN é excretada sem modificações (Guelfi et al., 2019), favorecendo sua entrada no ambiente aquático. A presença desse composto em águas superficiais reforça a necessidade de monitoramento ambiental contínuo (Coronado-Castaneda et al., 2020; Alshaikheid et al., 2020; Sivaranjanee et al., 2022), considerando também sua relevância ecotoxicológica (Fick et al., 2010).

O propranolol foi detectado exclusivamente em P8 em dezembro (0,003 ng L^{-1}), enquanto a trimetoprima apresentou maior frequência em dezembro (P1, P2, P3, P4A e P5A, até 0,002 ng L^{-1}) e foi registrada em setembro em P8 (0,005 ng L^{-1}), evidenciando tendência de maior acúmulo no trecho a jusante.

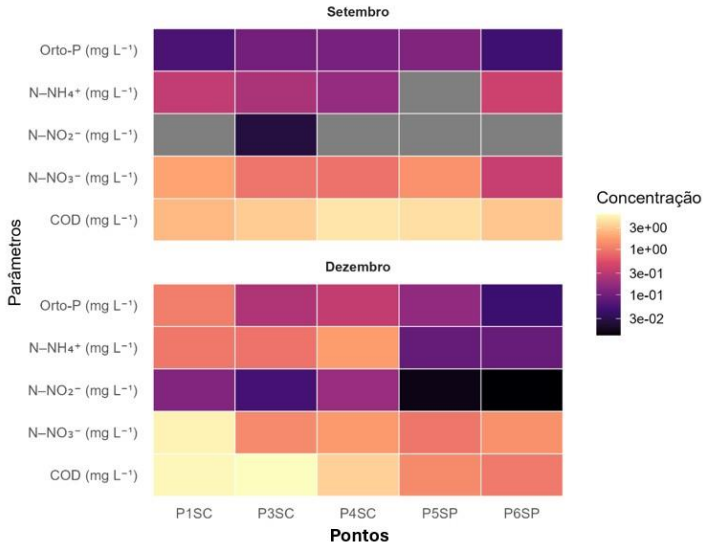
Comparativamente entre setembro e dezembro, o gradiente longitudinal manteve-se evidente, com intensificação geral das concentrações em dezembro, particularmente para nitrato e alguns fármacos. Esse comportamento pode estar associado a variações temporais nos processos de transformação do nitrogênio, bem como a mudanças nos padrões de consumo e descarte de medicamentos.

De forma integrada, os resultados caracterizam o rio como um sistema urbano intensamente modificado, no qual as cabeceiras já apresentam sinais de impacto, os afluentes contribuem com cargas adicionais, o lago atua como zona de retenção e transformação biogeoquímica, e a ETE exerce influência direta sobre o trecho final. A associação espacial entre nitrato, COD, cafeína e AINEs reforça que as principais fontes de contaminação estão relacionadas ao esgotamento sanitário urbano, tratado ou não tratado, evidenciando o papel do rio como integrador das pressões antrópicas distribuídas na bacia.

4.2 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

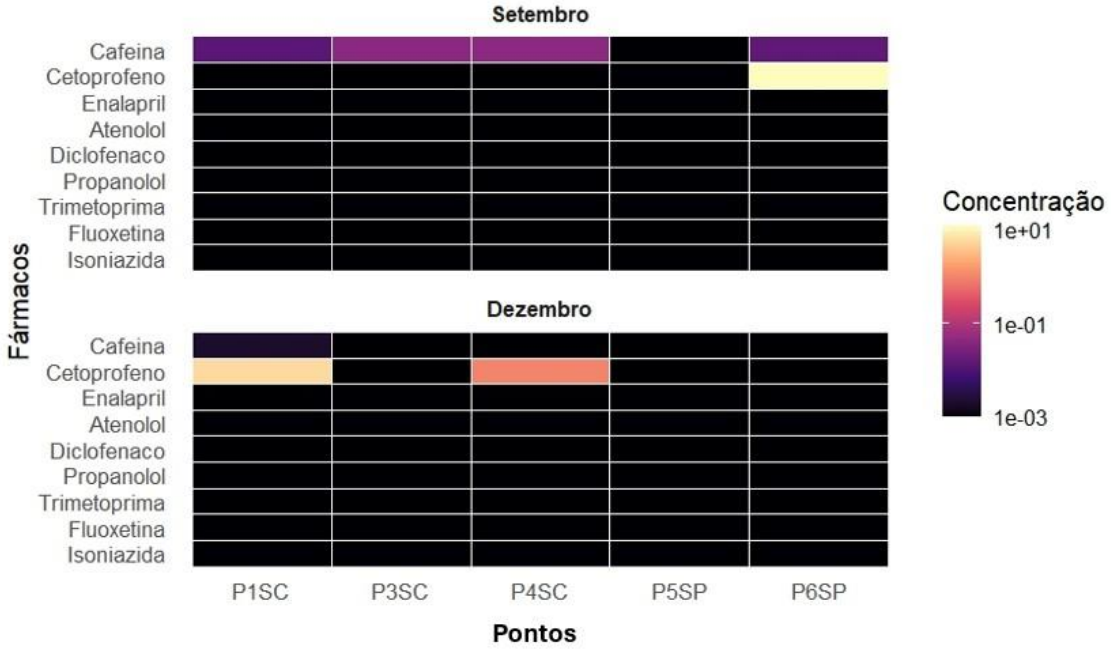
A distribuição espacial e temporal dos nutrientes e fármacos nos poços de água subterrânea evidenciou diferenças marcantes entre o aquífero superficial e o aquífero profundo, refletindo distintos graus de vulnerabilidade à influência antrópica urbana.

Figura 4. Heatmaps das concentrações de nutrientes e COD nos pontos de água subterrânea, nos meses de setembro e dezembro. As variáveis analisadas foram ortofosfato (Orto-P), amônio (N-$NH4^+$), nitrito (N-$NO2^-$), nitrato (N-$NO3^-$) e Carbono orgânico dissolvido (COD), expressas em mg L^{-1}. A escala de cores representa a magnitude das concentrações, variando de menores (tons mais escuros) a maiores valores (tons mais claros/amarelados)



Fonte: Elaborada pelos próprios autores.

Figura 5. Heatmaps das concentrações de contaminantes emergentes - Farmácos, expressas em ng L^{-1} nos poços de água subterrânea. A escala de cores representa a magnitude das concentrações, variando de menores (tons mais escuros) a maiores valores (tons mais claros/amarelados)



Fonte: Elaborada pelos próprios autores.

Os poços rasos (P1SC, P3SC e P4SC), com profundidade aproximada de 12 m e inseridos no aquífero superficial, apresentaram maiores concentrações e maior variabilidade de compostos nitrogenados e Carbono Orgânico Dissolvido (COD) em comparação aos poços profundos (P5SP e P6SP), localizados abaixo da camada rochosa e com cerca de 135 m de profundidade. Esse padrão indica elevada vulnerabilidade do aquífero superficial à infiltração de fontes antrópicas difusas, típicas de áreas urbanizadas, como vazamentos na rede de esgoto, fossas antigas, sistemas individuais de saneamento e infiltração de escoamento superficial urbano.

Em setembro, observou-se nos poços rasos a presença de $N–NH_4^+$ (como exemplo para o P3SC concentração de 0,237 mg L^{-1}) associada a valores mais elevados de COD (como exemplo para o P4SC concentração de 4,42 mg L^{-1}), sugerindo aporte recente de matéria orgânica e condições geoquímicas localmente mais redutoras. A detecção concomitante de cafeína (concentração de 0,043 ng L^{-1} para P4SC) nesses pontos reforça a hipótese de influência de esgoto doméstico recente, uma vez que esse composto é amplamente reconhecido como marcador de contaminação urbana. A associação espacial entre $N–NH_4^+$, COD e cafeína indica origem antrópica comum e transporte relativamente rápido através da zona não saturada até o aquífero superficial.

Em dezembro, verificou-se a presença de concentrações de $N–NO_3^-$ em todos os poços, incluindo os profundos. Esse comportamento sugere intensificação dos processos de nitrificação ao longo do tempo, favorecida por condições mais oxidadas e por maior tempo de residência da água no sistema subterrâneo. A predominância de nitrato em detrimento do amônio indica transformação progressiva do nitrogênio reduzido infiltrado no aquífero superficial. A presença de nitrato também

nos poços profundos sugere transporte vertical mais eficiente desse íon, cuja mobilidade é elevada em meios porosos, especialmente quando comparada à de compostos orgânicos e fármacos.

A detecção de fármacos ocorreu predominantemente nos poços rasos, especialmente em dezembro, evidenciando resposta mais imediata do aquífero superficial às pressões urbanas. Compostos como cafeína e cetoprofeno apresentaram maior frequência nesses pontos, reforçando a conexão entre contaminação superficial e infiltração direta. Em contraste, os poços profundos apresentaram baixa frequência ou ausência de fármacos detectáveis, mesmo na presença de nitrato, indicando maior capacidade de atenuação natural. Processos como adsorção no meio poroso, degradação biogeoquímica, diluição e maior tempo de residência da água podem explicar essa diferença de comportamento entre contaminantes orgânicos e espécies nitrogenadas inorgânicas.

De forma integrada, os resultados revelam um claro gradiente vertical de contaminação no sistema aquífero urbano de Londrina. O aquífero superficial responde rapidamente às pressões antrópicas, apresentando associação entre nitrogênio amoniacal, COD e fármacos em setembro, enquanto em dezembro predomina nitrato, indicando transformação e maturação geoquímica do sistema. O aquífero profundo, por sua vez, demonstra maior resiliência e capacidade de atenuação, embora não esteja totalmente isolado das influências superficiais.

Esses achados ressaltam a importância da avaliação conjunta de parâmetros convencionais de qualidade da água (nutrientes e COD) e contaminantes emergentes para a compreensão integrada dos impactos da urbanização sobre sistemas aquíferos. Mesmo na ausência de eventos de precipitação imediatos às coletas, observa-se influência significativa de fontes urbanas, evidenciando a vulnerabilidade do sistema hidrogeológico em contexto urbano consolidado.

5 CONCLUSÃO

O presente estudo teve como objetivo investigar a ocorrência de fármacos e analisar seus padrões espaciais e temporais de distribuição em águas superficiais e subterrâneas da bacia do ribeirão Cambé, em Londrina (PR), buscando compreender sua relação com parâmetros de qualidade da água e com as pressões antrópicas associadas à dinâmica da bacia.

Os resultados evidenciaram que o sistema hídrico da bacia apresenta influência antrópica ao longo de todo o gradiente longitudinal, incluindo as áreas de cabeceira. Nas águas superficiais, observou-se incremento consistente de nitrato, COD e diversidade de fármacos em direção à foz, com destaque para o ponto a jusante da Estação de Tratamento de Esgoto, indicando contribuição cumulativa de fontes difusas urbanas e influência de efluente tratado. A presença recorrente de cafeína, anti-inflamatórios não esteroidais e outros compostos reforça o papel do rio como integrador das pressões relacionadas ao consumo, descarte e tratamento de medicamentos no contexto urbano.

A dinâmica sazonal indicou intensificação geral das concentrações em dezembro, especialmente para nitrato e determinados fármacos, sugerindo influência de variações temporais nos processos biogeoquímicos e nos padrões de consumo. A associação espacial entre nitrato, COD e compostos farmacêuticos demonstrou coerência entre indicadores convencionais de qualidade da água e contaminantes emergentes, fortalecendo a abordagem integrada adotada neste estudo.

Nas águas subterrâneas, verificou-se clara distinção entre o aquífero superficial e o profundo. Os poços rasos apresentaram maior frequência e variabilidade de fármacos e nitrogênio amoniacal, indicando resposta mais imediata às pressões urbanas e maior vulnerabilidade à infiltração de fontes difusas. Em contraste, os poços profundos demonstraram maior capacidade de atenuação natural, com predominância de nitrato e baixa detecção de compostos orgânicos, embora não totalmente imunes às influências superficiais. Esses resultados evidenciam um gradiente vertical de contaminação e destacam a importância da proteção das áreas de recarga aquífera em ambientes urbanos consolidados.

De forma integrada, os achados confirmam que a presença de fármacos em águas superficiais e subterrâneas não constitui fenômeno isolado, mas reflete fragilidades estruturais nos sistemas de saneamento, na gestão de resíduos e no planejamento territorial. A pesquisa contribui ao demonstrar que a análise conjunta de parâmetros físico-químicos tradicionais e contaminantes emergentes amplia a compreensão das pressões antrópicas sobre os recursos hídricos, fornecendo subsídios técnico-científicos para o aprimoramento das estratégias de monitoramento e gestão ambiental sustentável.

Assim, o estudo reforça a necessidade de políticas públicas voltadas ao controle de micropoluentes, à melhoria da eficiência dos sistemas de tratamento de esgoto e à implementação de programas de monitoramento contínuo que considerem tanto águas superficiais quanto subterrâneas, especialmente em bacias hidrográficas urbanas.

REFERÊNCIAS

ARAGÃO, R. B. A. et al. Mercado farmacêutico, políticas públicas ambientais e qualidade da água: o caso da Região Metropolitana de São Paulo, Brasil. Cadernos de Saúde Pública, Rio de Janeiro, v. 36, n. 11, e00192319, 2020. DOI: https://doi.org/10.1590/0102-311x00192319.

AUS DER BEEK, T. et al. Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. Environmental Toxicology and Chemistry, Hoboken, v. 35, n. 4, p. 823–835, 2016.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.

BARBIERI, J. C. Desenvolvimento sustentável: das origens à Agenda 2030. 4. ed. São Paulo: Saraiva, 2020.

BELLÓN, B. et al. Análise integrada de mudanças na paisagem de áreas protegidas e suas paisagens circundantes: aplicação no Cerrado brasileiro. Remote Sensing, Basel, v. 12, n. 1413, p. 2–36, 2020. DOI: https://doi.org/10.3390/rs12091413

BROSEUS, R. et al. Ozonation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. Water Research, Oxford, v. 43, n. 18, p. 4707–4717, 2009.

CARMOUZE, J. P. O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. São Paulo: Edgard Blücher, 1994.

DODGEN, L. K. et al. Characterizing pharmaceutical, personal care product, and hormone contamination in a karst aquifer of southwestern Illinois, USA. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 578, p. 281–289, 2019.

EERKES-MEDRANO, D.; THOMPSON, R. C.; ALVAREZ, L. Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats. Water Research, Oxford, v. 75, p. 63–82, 2015.

ELSHIKH, M. S. et al. Removal of diclofenac from wastewater using activated sludge. Environmental Research, New York, v. 208, 112723, 2022.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'ELIA, M.; PARIS, M. Proteção da qualidade da água subterrânea: um guia para empresas de abastecimento de água, órgãos municipais e agências ambientais. Washington, DC: Banco Mundial, 2002.

GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. Trace determination of caffeine in surface waters by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry (LC-APCI-MS). Environment International, Oxford, v. 28, n. 6, p. 521–528, 2002.

HIRATA, R. C. A. Fundamentos e estratégias de proteção e controle da qualidade das águas subterrâneas. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, v. 14, p. 39–49, 1993.

KNEE, K. L. et al. Nutrient inputs to a tropical watershed in São Paulo, Brazil. Environmental Monitoring and Assessment, Dordrecht, v. 160, p. 117–128, 2010.

LASTORIA, G. Águas subterrâneas no Brasil: ocorrência, disponibilidade e uso. Brasília: CPRM, 2002.

LEE, H. J. et al. Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products in groundwater from an agricultural area in Korea. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 659, p. 168–176, 2019.

LIU, N. et al. Ecological risk assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Chinese surface waters. Environment International, Oxford, v. 136, 105454, 2020.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

MACKAY, D.; BARNTHOUSE, L. Integrated risk assessment of household chemicals. Integrated Environmental Assessment and Management, Pensacola, v. 6, n. 3, p. 390–392, 2010.

MARSON, E. O. et al. A review of contaminants of emerging concern in Brazil. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 836, 155605, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155605.

MARSALA, R. Z. et al. First evaluation of pesticides occurrence in groundwater. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 736, 139730, 2020.

MENDONÇA, F. Clima e planejamento urbano em Londrina. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 1995.

MOHD, H. et al. Occurrence of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in urban domestic wastewater from Malaysia. Chemosphere, Oxford, v. 287, 132134, 2022.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos. Química Nova, São Paulo, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

NIMER, E. Climatologia do Brasil. IBGE, Rio de Janeiro, 1989.

OECD. Pharmaceutical residues in freshwater: hazards and policy responses. Paris: OECD Publishing, 2019.

PEIXOTO, F. S.; CAVALCANTE, I. N. Vulnerabilidade aquífera e risco de contaminação da água subterrânea em meio urbano. Revista do Instituto de Geociências – USP, São Paulo, v. 19, n. 2, p. 29–40, 2019.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water analysis: emerging contaminants and current issues. Analytical Chemistry, Washington, v. 90, n. 1, p. 398–428, 2018.

SANTOS, A. C. Noções de hidroquímica. In: FEITOSA, F. A. C. et al. (org.). Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 3. ed. Rio de Janeiro: CPRM, 2005. p. 325–357.

SETTI, A. A.; LIMA, J. E. F. W.; CHAVES, A. G. M.; PEREIRA, I. C. Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos. Brasília: Agência Nacional de Águas, 2001.

STEFANAKIS, A. I.; BECKER, J. A. A review of emerging contaminants in water: classification, sources and potential risks. Impact of Water Pollution on Human Health and Environmental Sustainability, IGI Global, 2015/2016. Discussão de contaminantes emergentes e suas características em águas superficiais e subterrâneas.

STIPP, M. E. F.; ARFELLI-SILVA, M.; BERTACHI, M. H. Caracterização de impactos ambientais causados por cemitérios em cidades de médio porte: estudo de caso do cemitério São Pedro na cidade de Londrina-PR. Revista Geografia & Pesquisa, v. 5, n. 2, p. 99–118, 2011.

SILVEIRA, L. Ciclo hidrológico e bacia hidrográfica. In: TUCCI, C. E. M. (org.). Hidrologia: ciência e aplicação. Porto Alegre: UFRGS, 2004. p. 35–51.

TANG-LIU, D. D.; WILLIAMS, R. L.; RIEGELMAN, S. Disposition of caffeine and its metabolites in man. Journal of Pharmacokinetics and Biopharmaceutics, New York, v. 11, n. 2, p. 219–238, 1983.

WILKINSON, J. L. et al. Pharmaceutical pollution of the world's rivers. Proceedings of the National Academy of Sciences, Washington, v. 119, n. 8, e2113947119, 2022.

ZHANG, Y. et al. Occurrence and ecological risk assessment of pharmaceuticals in surface waters: a global review. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 708, 134 666, 2020.

ZHOU, A.; CHEN, W.; LIAO, L.; XIE, P.; ZHANG, T. C.; WU, X.; FENG, X. Comparative adsorption of emerging contaminants in water by functional designed magnetic poly(N-isopropylacrylamide)/chitosan hydrogels. Science of the Total Environment, v. 671, p. 377–387, 2019. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.03.183.