

## Artigo Técnico

# Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatórios

*Occurrence of diclofenac and naproxen in surface water in the Três Lagoas (MS) city and water temperature influence in the detection of these anti-inflammatories*

**Juliana Heloisa Pinê Américo-Pinheiro<sup>1</sup>, William Deodato Isique<sup>2</sup>,  
Nádia Hortense Torres<sup>3</sup>, Angela Aparecida Machado<sup>4</sup>, Sérgio Luís de Carvalho<sup>5</sup>,  
Walter Veriano Valério Filho<sup>6</sup>, Luiz Fernando Romanholo Ferreira<sup>7</sup>**

## RESUMO

Os objetivos deste trabalho foram avaliar a presença e a concentração dos anti-inflamatórios diclofenaco e naproxeno em um córrego urbano localizado no município de Três Lagoas, Mato Grosso do Sul, que recebe efluente de uma estação de tratamento de esgoto; e verificar a influência da temperatura da água na ocorrência dos fármacos em águas superficiais. Foi realizado monitoramento dos anti-inflamatórios e dos parâmetros temperatura, pH e oxigênio dissolvido na água durante 12 meses consecutivos (outubro de 2008 a setembro de 2009). Foram coletadas amostras de água mensalmente em seis pontos, representando diferentes seções do córrego. As amostras foram submetidas ao processo de extração em fase sólida e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência. Para verificar a influência da temperatura da água na ocorrência dos anti-inflamatórios diclofenaco e naproxeno nos ambientes aquáticos, utilizou-se um modelo de regressão logística do *Statistical Analysis System* versão 9.0. Os anti-inflamatórios diclofenaco e naproxeno foram detectados nos diferentes pontos monitorados no Córrego da Onça. Os demais parâmetros avaliados neste estudo foram comparados com os padrões de qualidade de água estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005. A maior concentração do diclofenaco foi detectada no ponto localizado à jusante da estação de tratamento de esgoto do município, enquanto a maior concentração de naproxeno foi registrada na foz do córrego. A temperatura da água influencia de forma inversamente proporcional a ocorrência dos dois anti-inflamatórios no córrego, ou seja, quanto maior a temperatura do corpo hídrico, menor a probabilidade de detecção dos fármacos diclofenaco e naproxeno.

**Palavras-chave:** fármaco; estação de tratamento de esgoto; corpo hídrico.

## ABSTRACT

The aims of this study were to evaluate the presence and concentration of the anti-inflammatory drugs diclofenac and naproxen in an urban stream located in Três Lagoas, Mato Grosso do Sul, Brazil, that receives effluent from a wastewater treatment plant; and to evaluate the influence of water temperature in the occurrence of these drugs into surface waters. Monitoring of both anti-inflammatory and the parameters temperature, pH and dissolved oxygen was held in this water body during 12 consecutive months (October 2008 to September 2009). Water samples were collected monthly at six points representing different sections of the stream. The samples were subjected to solid phase extraction procedure and analyzed by high performance liquid chromatography. To check the influence of water temperature on the occurrence of the anti-inflammatory drugs diclofenac and naproxen in aquatic environments, it was used a logistic model of regression, the Statistical Analysis System version 9.0. The anti-inflammatory drugs diclofenac and naproxen were detected at different points in the Stream of Onça. The other parameters evaluated in this study were compared with the water quality standards established by the CONAMA Resolution 357/2005. The highest concentration of diclofenac was detected in the point located downstream of the wastewater treatment plant of the city, while the largest concentration of naproxen was recorded at the mouth of the stream. The water temperature influence, in an inversely proportional way, the occurrence of both anti-inflammatory in the stream, the higher the temperature the lower the water body probability of detection of drug diclofenac and naproxen.

**Keywords:** drug; wastewater treatment plant; water body.

Trabalho realizado na Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP) - Ilha Solteira (SP), Brasil.

<sup>1</sup>Doutora em Aquicultura com Ênfase em Biologia Aquática pelo Centro de Aquicultura da UNESP. Professora da Fundação Educacional de Andradina (FEA) - Andradina (SP), Brasil.

<sup>2</sup>Pós-doutorando em Engenharia Civil pela UNESP - Ilha Solteira (SP), Brasil.

<sup>3</sup>Pós-doutoranda em Engenharia de Processos pela Universidade Tiradentes (UNIT) - Aracajú (SE), Brasil.

<sup>4</sup>Doutoranda em Agronomia pela UNESP - Jaboticabal (SP), Brasil.

<sup>5</sup>Doutor em Ecologia pela UNESP. Professor do Departamento de Biologia e Zootecnia, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da UNESP - Ilha Solteira (SP), Brasil.

<sup>6</sup>Doutor em Agronomia pela USP. Professor do Departamento de Matemática, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da UNESP - Ilha Solteira (SP), Brasil.

<sup>7</sup>Pós-doutor em Engenharia de Processos pela UNIT. Professor da UNIT - Aracajú (SE), Brasil.

**Endereço para correspondência:** Juliana Heloisa Pinê Américo-Pinheiro - Rua Amazonas, 571 - Stella Maris - 16901-160 - Andradina (SP), Brasil - E-mail: americo.ju@gmail.com

**Recebido:** 02/01/14 - **Aceito:** 28/06/16 - **Reg. ABES:** 128719

## INTRODUÇÃO

O aumento da densidade populacional, assim como a expansão dos grandes centros industriais, tem provocado progressiva degradação dos recursos hídricos através da introdução de contaminantes ambientais emergentes, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, metais pesados, produtos de higiene pessoal e farmacêuticos.

Os fármacos, devido a sua alta capacidade de persistência no meio ambiente e de seus possíveis efeitos toxicológicos em organismos não alvos e aos humanos, são um importante grupo de xenobióticos (CALISTO; DOMINGUES; ESTEVES, 2011).

Esses produtos farmacêuticos são desenvolvidos para cura e tratamento de doenças, a fim de melhorar a saúde e aumentar a expectativa de vida das pessoas. No entanto, seu uso e descarte inadequado favorecem sua introdução, e de seus metabólitos, no ambiente aquático. Alguns desses fármacos e seus metabólitos não são completamente removidos nos sistemas de tratamento de águas residuárias e podem persistir tempo suficiente para atingir os sistemas de água de abastecimento. A exposição humana pode ocorrer através do consumo de água e de organismos aquáticos contendo resíduos desses medicamentos (CUNNINGHAM; BINKS; OLSON, 2009).

A persistência de xenobióticos no ambiente depende de diversos parâmetros, tais como as condições de oxirredução, temperatura, umidade e atividade microbiana (LOKE *et al.*, 2000). Estudos anteriores detectaram diferentes concentrações de fármacos em águas superficiais (CARMONA; ANDREU; PICÓ, 2014), de consumo humano (HEBERER, 2002), subterrâneas (REDDERSEN; HEBERER; DÜNNBIER, 2002) e em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) (AMÉRICO *et al.*, 2012).

O crescente interesse na determinação desses contaminantes no ambiente é devido ao fato de que não estão inseridos na legislação que regulamenta a qualidade da água e, portanto, podem ser candidatos a futuras legislações, dependendo dos estudos sobre suas concentrações em ambientes aquáticos e de seus potenciais efeitos aos seres vivos (HERNÁNDEZ *et al.*, 2007).

Os objetivos deste trabalho foram avaliar a presença e a concentração dos anti-inflamatórios diclofenaco e naproxeno em um córrego urbano localizado no município de Três Lagoas, Mato Grosso do Sul, que recebe efluente de uma ETE; e verificar a influência da temperatura da água na detecção dos fármacos em águas superficiais.

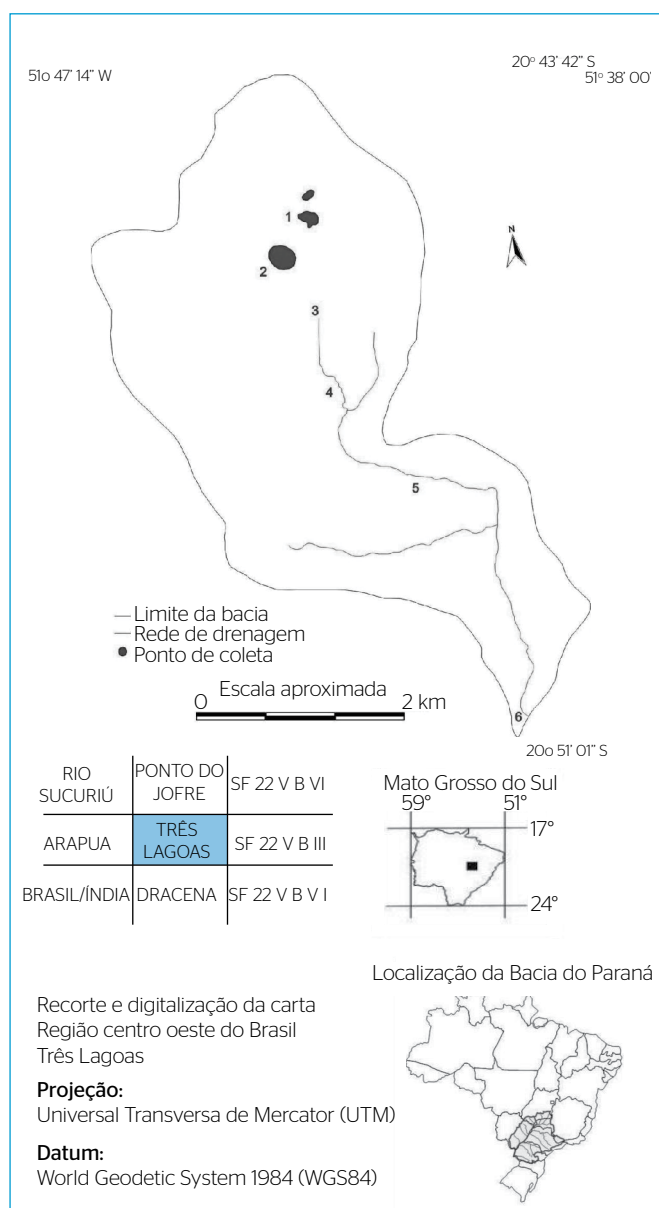
## METODOLOGIA

### Área de estudo

O Córrego da Onça, localizado no município de Três Lagoas, Mato Grosso do Sul, há anos está sujeito à intensa degradação da qualidade de sua água em função do despejo inadequado de esgoto sanitário e do aporte de substâncias provindas do sistema de drenagem urbano.

Realizou-se, nesse corpo hídrico, um monitoramento dos anti-inflamatórios diclofenaco e naproxeno durante 12 meses consecutivos, no período de outubro de 2008 a setembro de 2009, a fim de se avaliar a contaminação desse ambiente pelos fármacos.

Seis pontos devidamente georreferenciados foram amostrados, e denominados da seguinte forma: Lagoa do Meio (P1: 20°46'24"S 51°42'37"W); Lagoa Maior (P2: 20°47'12"S 51°42'56"W); Final da Canalização (P3: 20°48'16"S 51°42'15"W); Jusante da ETE (P4: 20°48'59"S 51°41'59"W); Novas Nascentes (P5: 20°49'33"S 52°41'52"S) e Foz (P6: 20°54'20"S 52°38'55"W). A Figura 1 apresenta a localização dos pontos de amostragem na Bacia Hidrográfica do Córrego da Onça, Três Lagoas, Mato Grosso do Sul, com uma área de 125 km<sup>2</sup>.



**Figura 1** - Localização dos seis pontos de coleta na Bacia Hidrográfica do Córrego da Onça, Três Lagoas, Mato Grosso do Sul.

A Lagoa do Meio (P1) recebe influência principalmente da área urbana que a cerca parcialmente, além de possuir um sistema de ducto para afluência de águas pluviais e efluência através de bombeamento para a Lagoa Maior (P2).

O P2 é completamente envolto por área urbanizada. No início da década de 1990, mais de 50% da lamina d'água estava tomada por macrófitas. Em 1998, a instalação de um empreendimento hoteleiro nas imediações do P2 motivou a prefeitura municipal a desenvolver ações para recompor a paisagem local. A lagoa foi integralmente drenada e após a remoção da vegetação e parte de seu substrato, restabeleceu-se o aporte de água e foi realizado o tratamento paisagístico (LORENZ-SILVA, 2004).

O terceiro ponto de amostragem (Final da Canalização) caracteriza-se pela presença constante de resíduos sólidos de origem doméstica e entulhos em suas margens, bem como no próprio corpo d'água. O ponto de amostragem localizado a jusante da ETE de Três Lagoas encontra-se próximo a uma área de pastagem, cujo canal sofre interferência do assoreamento, e esse, nos períodos secos do ano, é praticamente abastecido pelo efluente doméstico da ETE do município.

O ponto denominado Novas Nascentes encontra-se em afloramentos de águas que possuem em seu entorno uma escassa recomposição vegetal, sendo dominado pela pastagem, no qual, em meses chuvosos, observa-se a formação de áreas alagadas com presença de vida aquática como alevinos e girinos. No P6 (Foz), verifica-se o desague do Córrego da Onça às margens do rio Paraná, sendo um local frequentemente utilizado para atividades como pesca e recreação.

### Coleta e análise das amostras de água

Amostras de água superficial (1 L) foram coletadas em cada ponto de amostragem para posterior análise no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS). As quantificações dos parâmetros de qualidade de água — concentração de oxigênio dissolvido (OD), determinação da temperatura e pH dos pontos de amostragem foram realizadas *in situ* com auxílio de uma sonda multiparâmetro Hanna HI 9147.

Em laboratório, as amostras de água foram submetidas ao processo de extração em fase sólida com cartucho C18, e posteriormente analisadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), segundo o método proposto por Nebot, Gibb e Boyd (2007), com adaptações, representadas pelas etapas I e II.

Na etapa I, realizou-se uma pré-ativação dos cartuchos (AccuBond II ODS-C18) com 5,0 mL de metanol 100% (grau HPLC). Após a passagem desse, foram passados também 5,0 mL de metanol 50% e, na sequência, 5,0 mL de água Milli-Q (pH próximo de 3,0 com uso de ácido trifluoracético). Finalmente a amostra teve contato com cartuchos com velocidade de fluxo de 3,0 mL.min<sup>-1</sup>.

Na etapa II, o sorbente foi lavado com 5,0 mL de água Milli-Q (pH próximo de 3,0). Na sequência se secou o cartucho com nitrogênio (N<sub>2</sub>) por uma hora e foi recolhido o eluato com 5,0 mL de trietilamina (5% v/v) em metanol. Esse material foi seco em N<sub>2</sub> e, depois, ressuspenso com 1,0 mL de água Milli-Q e acetonitrila 95/5 (v/v) para realização das análises cromatográficas.

As análises em CLAE foram conduzidas com o auxílio de um cromatógrafo líquido (Shimadzu) munido de duas bombas LC-20AT e LC-20AD; CBM-20A (Prominence Communications Bus Module); injetor Rheodyne (Rohnert Park, CA, USA) equipado com válvula do tipo loop de 20 mL; detector SPD20A (Prominence Diode Array Detector); e empregando o software LCsolution. As separações dos picos cromatográficos foram realizadas com o emprego de uma coluna cromatográfica LC Column Shim-pack C18 (250 x 4,6 mm ID, partículas de 5,0 mm). As fases móveis constituíram de metanol (100%) (fase A) e água Milli-Q (fase B), ambas acrescidas de 0,1% de ácido trifluoracético (TFA).

O volume de injeção das amostras foi de 25 µL, sendo as mesmas analisadas em triplicata. De acordo com os perfis espectrofotométricos para cada fármaco analisado, constatou-se que seus lambdas máximos ( $\lambda_{max}$ ) correspondem a 274 nm para naproxeno e 280 nm para diclofenaco, sendo assim utilizados para a obtenção das respectivas áreas gaussianas.

O limite de detecção (menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada sob as condições experimentais estabelecidas) para o diclofenaco foi de 0,12 µg.L<sup>-1</sup> e para o naproxeno, de 0,07 µg.L<sup>-1</sup>, enquanto que os limites de quantificação (menor quantidade do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob condições experimentais estabelecidas) dos fármacos foram, respectivamente, 0,24 e 0,12 µg.L<sup>-1</sup>.

### Análise dos dados

Para verificar a influência da temperatura da água na ocorrência dos anti-inflamatórios diclofenaco e naproxeno nos ambientes aquáticos, utilizou-se um modelo de regressão logística do *Statistical Analysis System* versão 9.0 (SAS, 2002). Os demais parâmetros avaliados neste estudo foram comparados com os padrões de qualidade de água estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357 (CONAMA, 2005).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Parâmetros analisados no Córrego da Onça

Os valores médios dos parâmetros de temperatura, OD e pH de cada ponto de amostragem no Córrego da Onça, Mato Grosso do Sul, dos 12 meses de monitoramento estão apresentados na Tabela 1.

Os maiores valores de temperatura foram registrados no mês de dezembro (verão), sendo que a menor temperatura desse mês (32,0°C) foi encontrada no P6, enquanto que a maior (37,0°C) ocorreu no P1 e no P2. Os menores valores de temperatura ocorreram no mês de junho (inverno) e variaram de 22,3°C nas lagoas urbanas (P1 e P2) a 25,0°C na foz (P6).

Essa variação da temperatura ao longo do córrego está associada à localização de cada ponto. As lagoas P1 e P2 estão situadas em área urbana com ausência de vegetação ao seu redor, propiciando maior incidência de luz solar no corpo hídrico e consequente maior temperatura da água em relação aos demais pontos amostrais. A foz do córrego (P6) encontra-se em área com vegetação ciliar, que sombreia toda a água e dificulta a incidência de luz solar nesse ponto amostral. O OD também variou entre os pontos ao longo do Córrego da Onça. Segundo a Resolução CONAMA nº 357 (CONAMA, 2005), a concentração de OD, em qualquer amostra de água, não pode ser inferior a 5 mg.L<sup>-1</sup> em corpos d'água de classe 2, como é o caso do Córrego da Onça. As águas doces classificadas como 2 podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; proteção das comunidades aquáticas; recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho); irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e jardins; aquicultura e atividade de pesca.

Na lagoa P2, 50% das amostras se enquadraram no parâmetro de OD estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357 (CONAMA, 2005), enquanto que nos pontos amostrais P1, P3, P4, P5 e P6, apenas 33; 42; 25; 8 e 42% das amostras apresentaram concentração de OD dentro do limite determinado pela legislação, respectivamente.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 357 (CONAMA, 2005), as águas doces de classe 2 devem possuir pH entre 6,0 e 9,0. O P5 teve 75% de suas amostras com pH menor do que 6,0. Nesse local o parâmetro variou de 5,0 a 6,3 enquanto que no P1, P2, P3 e P6 todas as amostras se enquadraram no padrão estabelecido. No que diz respeito ao P4 (a jusante da ETE), 58% das amostras não se enquadraram na legislação, pois apresentaram pH inferior a 6.

**Tabela 1** - Valores médios da temperatura, oxigênio dissolvido e pH do período de outubro de 2008 a setembro de 2009, nos locais de coleta do Córrego da Onça, Mato Grosso do Sul.

Parâmetros	Pontos amostrais					
	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Temperatura (°C)	29,7	29,4	28,2	27,4	27,5	24,7
Oxigênio dissolvido (mg.L <sup>-1</sup> )	5,3	5,6	5,3	3,4	1,7	4,0
pH	6,4	6,4	6,8	6,2	5,5	6,2

P1: Lagoa do Meio; P2: Lagoa Maior; P3: Final da Canalização; P4: Jusante da estação de tratamento de esgoto; P5: Novas Nascentes; P6: Foz.

## Anti-inflamatórios estudados no Córrego da Onça

### Diclofenaco

O diclofenaco foi detectado em 100% das amostras coletadas no P3, P4 e P6. A maior concentração do fármaco foi registrada no P4, localizado a jusante da ETE. Esse resultado era esperado, pois a presença de fármacos em águas superficiais tem sido atribuída ao lançamento de esgoto bruto ou efluente de ETE (AMÉRICO *et al.*, 2012; CARMONA; ANDREU; PICÓ, 2014). Os resultados deste trabalho são similares aos encontrados por Kramer *et al.* (2015) na Bacia do Alto Iguaçu, Paraná, no qual os autores detectaram maiores concentrações de diclofenaco no ponto localizado a jusante da ETE em relação aos pontos localizados a montante.

No P5 não há evidências da presença de esgoto, entretanto, a contaminação por compostos farmacológicos desse local pode ser provinda da água que é contaminada em outros pontos do córrego e alcança esses afloramentos de água. A Tabela 2 mostra as concentrações de diclofenaco em cada ponto amostral durante o período de estudo.

Nos trabalhos de monitoramento de efluentes e águas superficiais de Berlim, na Alemanha, o diclofenaco foi identificado como sendo o composto farmacologicamente ativo mais abundante presente na água (Heberer, 2002). A presença desse fármaco também foi observada em quatro amostras de rios na Espanha com concentração máxima de 610 ng.L<sup>-1</sup> (FARRÉ *et al.*, 2001), no Lago Tegel, Alemanha, com concentração máxima de 272 ng.L<sup>-1</sup> (QUINTANA & REEMTSMA, 2004), em águas superficiais do Reino Unido, com concentração máxima de 28 ng.L<sup>-1</sup> (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2008) e na Bacia Hidrográfica

**Tabela 2** - Concentração de diclofenaco, em µg.L<sup>-1</sup>, no Córrego da Onça, Mato Grosso do Sul, no período de outubro de 2008 a setembro de 2009.

Meses	Pontos amostrais					
	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Out	0,735	0,810	0,208	0,571	<LD	<LQ
Nov	1,791	<LD	0,647	8,250	<LD	<LQ
Dez	0,442	<LD	0,120	2,008	<LD	<LQ
Jan	0,125	0,480	0,626	0,120	<LQ	0,345
Fev	1,075	0,652	0,143	0,206	<LQ	5,500
Mar	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Abr	<LD	<LD	<LQ	0,247	<LQ	<LQ
Mai	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Jun	<LQ	0,120	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Jul	0,197	0,465	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Ago	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Set	<LQ	0,163	<LQ	0,120	<LQ	<LQ

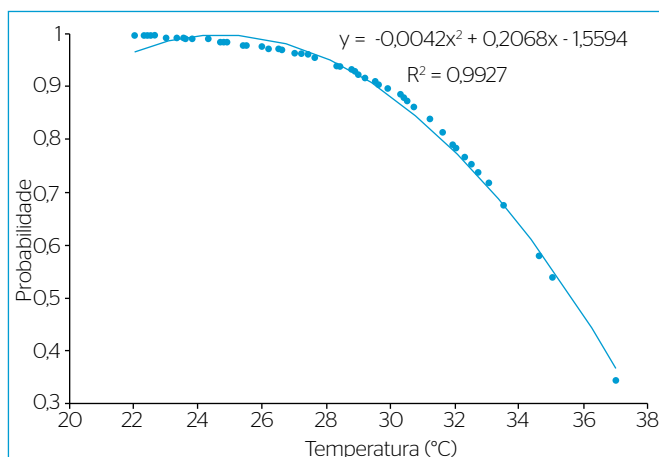
P1: Lagoa do Meio; P2: Lagoa Maior; P3: Final da Canalização; P4: Jusante da estação de tratamento de esgoto; P5: Novas Nascentes; P6: Foz; <LQ: abaixo do limite de quantificação; <LD: abaixo do limite de detecção.

do Rio Turia, na Espanha, com concentração máxima de 3.462 ng.L<sup>-1</sup> (CARMONA; ANDREU; PICÓ, 2014).

No Brasil, amostras de água da Represa Billings, São Paulo, analisadas por Almeida e Weber (2005), apresentaram concentrações médias do anti-inflamatório entre 8,1 e 394,5 ng.L<sup>-1</sup>. O diclofenaco também foi detectado em amostras de água dos ribeirões Pinheiros (96 ng.L<sup>-1</sup>) e Anhumas (115 ng.L<sup>-1</sup>) no município de Campinas, São Paulo (MONTAGNER & JARDIM, 2011), e no Rio Iguaçu (285 ng.L<sup>-1</sup>), no município de Curitiba, Paraná (KRAMER *et al.*, 2015).

Em relação à influência da temperatura da água na ocorrência do diclofenaco em ambiente aquático, observa-se na Figura 2 que, de acordo com o modelo de regressão logística aplicado, a probabilidade de se detectar o anti-inflamatório diclofenaco em água superficial diminui conforme a temperatura aumenta. A temperatura da água é um parâmetro que está intimamente relacionado com a incidência de luz solar nos corpos hídricos, que desencadeia o processo de fotodegradação de muitos compostos. Fato que pode explicar porque a probabilidade de detecção do diclofenaco em água diminui conforme a temperatura do meio aumenta. Buser *et al.* (1998) também mencionam a incidência de luz como principal fator responsável pela degradação desse anti-inflamatório em água.

De acordo com Buser, Poiger e Muller (1998), mais de 90% do diclofenaco que entra num corpo d'água é fotodegradado. De acordo com seu estudo no lago Greifensee, na Suíça, o medicamento não foi encontrado nos sedimentos do lago, e nos experimentos de laboratório a concentração de diclofenaco adsorvida nas partículas do sedimento foi considerada insignificante. Os autores realizaram experimentos nos quais a água dos rios foi enriquecida com diclofenaco e incubada em câmaras escuras. Observou-se que não houve degradação do fármaco, o que indica que a degradação biológica é também insignificante. Entretanto, quando a água que foi enriquecida foi exposta à luz solar, rápida fotodegradação foi observada com um tempo de meia-vida para o diclofenaco de 1 h.



**Figura 2** - Probabilidade de detecção do diclofenaco no Córrego da Onça, Mato Grosso do Sul, em relação à temperatura da água.

No entanto, de acordo com Boyd *et al.* (2003), o enorme consumo do anti-inflamatórios, adicionado a sua excelente solubilidade em água e incompleta remoção do esgoto durante o sistema de tratamento convencional tem causado a sua presença no ambiente aquático. Segundo Buser, Poiger e Muller (1998), a presença de diclofenaco em rios e lagos da Suíça é atribuída à contaminação da água por esgoto sanitário.

### Naproxeno

O naproxeno foi detectado em 92% das amostras do P4, que se localiza a jusante da ETE do município. Segundo Sodrê *et al.* (2007), a presença de fármacos em águas superficiais está diretamente associada à ausência de tratamento de esgoto ou à ineficiência dos processos de tratamento de efluente em países onde existe essa prática de saneamento.

Nas lagoas urbanas (P1 e P2), o fármaco foi detectado apenas nos meses de estiagem (maio a setembro), nos quais há menor incidência de radiação solar. A maior concentração de naproxeno foi detectada no P6 (Tabela 3), que se localiza em área com densa vegetação no seu entorno, que sombreia toda a superfície da água dificultando a incidência de luz solar e consequentemente não favorecendo a fotodegradação do anti-inflamatório. Segundo Isidori *et al.* (2005), a radiação solar é o principal fator que influencia o processo de degradação do naproxeno do meio ambiente. As concentrações de naproxeno encontradas neste estudo estão apresentadas na Tabela 3.

Em um estudo com 16 rios da Eslovênia, 11 deles continham naproxeno com concentrações entre 17 e 80 ng.L<sup>-1</sup> (KOSJEK; HEATH; KRBAVIC, 2005). O fármaco também foi detectado por Marchese *et al.* (2003) em águas superficiais da Itália (12 e 22 ng.L<sup>-1</sup>) que recebiam

**Tabela 3** - Concentração de naproxeno, em µg.L<sup>-1</sup>, no Córrego da Onça, Mato Grosso do Sul, no período de outubro de 2008 a setembro de 2009.

Meses	Pontos amostrais					
	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Out	<LD	<LD	<LQ	0,926	<LD	<LD
Nov	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dez	<LD	<LD	<LD	1,792	<LD	<LQ
Jan	<LD	<LD	0,208	0,428	<LD	<LD
Fev	<LD	<LD	0,264	0,451	0,080	21,285
Mar	<LD	<LD	<LD	0,080	<LD	0,080
Abr	<LD	<LD	<LD	0,167	0,121	<LQ
Mai	0,120	<LD	0,141	<LQ	<LD	<LQ
Jun	0,556	0,237	0,252	0,181	<LQ	<LQ
Jul	<LD	0,289	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Ago	<LQ	<LQ	<LQ	0,150	<LQ	0,205
Set	0,636	0,157	0,070	<LQ	<LQ	<LQ

P1: Lagoa do Meio; P2: Lagoa Maior; P3: Final da Canalização; P4: Jusante da estação de tratamento de esgoto; P5: Novas Nascentes; P6: Foz; <LQ: abaixo do limite de quantificação;<LD: abaixo do limite de detecção.

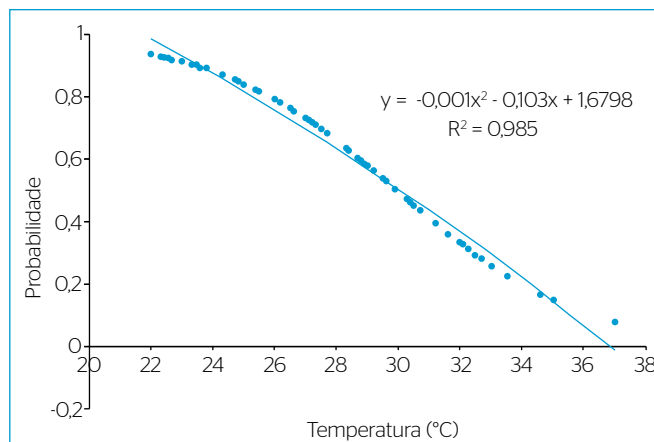
efluente de ETE; e por Farré *et al.* (2001) em amostras de rios na Espanha com concentração máxima de 2000 ng.L<sup>-1</sup>.

Kasprzyk-Hordern, Dinsdale e Guwy (2008) detectaram, no Rio Taff, Reino Unido, uma concentração máxima de de naproxeno de 50 ng.L<sup>-1</sup>. O anti-inflamatório também foi detectado no Lago Michigan, Estados Unidos, na concentração máxima de 15 ng.L<sup>-1</sup> (BLAIR *et al.*, 2013) e na Bacia Hidrográfica do Rio Turia, Espanha, na concentração máxima de 278 ng.L<sup>-1</sup> (CARMONA; ANDREU; PICÓ, 2014).

Considerando-se o modelo de regressão logística utilizado neste estudo, observa-se na Figura 3 que, assim como o diclofenaco, a probabilidade de se encontrar o naproxeno em corpos hídricos diminui conforme a temperatura desse ambiente aumenta. Isso evidência a influência da fotodegradação na eliminação do fármaco em águas superficiais, que também foi mencionada no trabalho de Isidori *et al.* (2005) como principal fator que influencia o processo de eliminação do anti-inflamatório na água.

## CONCLUSÃO

Os anti-inflamatórios diclofenaco e naproxeno foram detectados nos diferentes pontos do Córrego da Onça, Mato Grosso do Sul, durante o período monitorado. A maior concentração do diclofenaco foi detectada



**Figura 3** - Probabilidade de detecção do naproxeno no Córrego da Onça, Mato Grosso do Sul, em relação à temperatura da água.

no ponto localizado a jusante da ETE do município (P4), enquanto a maior concentração de naproxeno foi registrada na foz do córrego.

A temperatura da água influencia de forma inversamente proporcional a ocorrência dos dois anti-inflamatórios no córrego, ou seja, quanto maior a temperatura do corpo hídrico, menor a probabilidade de detecção dos fármacos diclofenaco e naproxeno.

## REFERÊNCIAS

- AMÉRICO, J.H.P.; ISIQUE, W.D.; MINILLO, A.; CARVALHO, S.L.; TORRES, N.H. (2012) Fármacos em uma estação de tratamento de esgoto na região Centro-oeste do Brasil e os riscos aos recursos hídricos. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 17, n. 3, p. 61-67.
- ALMEIDA, G.A. & WEBER, R.R. (2005) Fármacos na represa Billings. *Revista Saúde e Ambiente*, v. 6, n. 2, p.7-13.
- BLAIR, B.D.; CRAGO, J.P.; HEDMAN, C.J.; KLAPER, R.D. (2013) Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. *Chemosphere*, v. 93, n. 9, p. 2116-2123.
- BOYD, G.R.; REEMTSMA, H.; GRIMM, D.A.; MITRA, S. (2003) Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of the Total Environment*, v. 311, n. 1-3, p. 135-149.
- BUSER, H.R.; POIGER, T.; MULLER, M.D. (1998) Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. *Environmental Science & Technology*, v. 32, n. 22, p. 3449-3456.
- CALISTO, V.; DOMINGUES, M.R.M.; ESTEVES, V.I. (2011) Photodegradation of psychiatric pharmaceuticals in aquatic environments – kinetics and photodegradation products. *Water Research*, v. 45, n. 18, p.6097-6106.
- CARMONA, E.; ANDREU, V.; PICÓ, Y. (2014) Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: from waste to drinking water. *Science of the Total Environment*, v. 484, p.53-63.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. (2005) Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União; 2005.
- CUNNINGHAM, V.L.; BINKS, S.P.; OLSON, M.J. (2009) Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 53, n. 1, p. 39-45.
- FARRÉ, M.; FERRER, I.; GINEBREDÀ, A.; FIGUEIRAS, M.; OLIVELLA, L.; TIRAPU, L.; VILANOVA, M.; BARCELÓ, D. (2001) Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *Journal of Chromatography A*, v. 938, n. 1-2, p. 187-197.
- HEBERER, T. (2002) Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, v. 131, n. 1-2, p. 5-17.

- HERNÁNDEZ, F.; SANCHO, J.V.; IBÁÑEZ, M.; GUERRERO, C. (2007) Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, n. 6, p. 466-485.
- ISIDORI, M.; LAVORGNA, M.; NARDELLI, A.; PARRELLA, A.; PREVITERA, L.; RUBINO, M. (2005) Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. *Science of the Total Environment*, v. 348, n. 1-3, p. 93-101.
- KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R.M.; GUWY, A.J. (2008) Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 391, n. 4, p. 1293-1308.
- KOSJEK, T.; HEATH, E.; KRBAVIC, A. (2005) Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environment International*, v. 31, n. 5, p. 679- 685.
- KRAMER, R.D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A.H.; MARCANTE, L.O.; SANTOS, M.M.; AZEVEDO, J.C.R. (2015) Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçú, Curitiba-PR. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 20, n. 3, p. 657-667.
- LOKE, M.L.; INGERSLEV, F.; HALLING-SØRENSEN, B.; TJØRNELUND, J. (2000) Stability of Tylosin A in manure containing test systems determined by high performance liquid chromatography. *Chemosphere*, v. 40, n. 7, p. 759-765.
- LORENZ-SILVA, J.L. (2004) *O Espingilito de Três Lagoas, MS: registro e caracterização com ênfase em micropaleontologia*. Tese (Doutorado) -Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Vale do Rio Sinos.
- MARCHESE, S.; PERRET, D.; GENTILI, A.; CURINI, R.; PASTORI, F. (2003) Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in surface water and wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chromatographia*, v. 58, n. 5/6, p. 263-269.
- MONTAGNER, C.C. & JARDIM, W.F. (2011) Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 8, p. 1452-1462.
- NEBOT, C.; GIBB, S.W.; BOYD, K.G. (2007) Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 598, n. 1, p. 87-94.
- QUINTANA, J.B. & REEMTSMA, T. (2004) Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewater by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 18, n. 7, p. 765-774.
- REDDERSEN, K.; HEBERER, T.; DÜNNBIER, U. (2002) Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere*, v. 49, n. 6, p. 539-544.
- SAS - STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM. (2002) *SAS/STAT 9.0 user's guide*. Cary: SAS Publishing.
- SODRÉ, F.F.; MONTAGNER, C.C.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W.F. (2007) Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, v. 2, n. 2, p. 187-196.