

## CONTAMINANTES EMERGENTES CAFEÍNA E AMOXICILINA NA MICROBACIA DO RIO BRANCO EM BOA VISTA, RORAIMA, EXTREMO NORTE DA AMAZÔNIA

## CONTAMINANTS EMERGING CAFFEINE AND AMOXICILLIN IN THE RIO BRANCO WATERSHED IN CAPITAL BOA VISTA, RORAIMA, EXTREME NORTH OF THE AMAZON

## CONTAMINANTES EMERGENTES: CAFEÍNA Y AMOXICILINA EN LA MICROCUENCA DEL RÍO BRANCO EN BOA VISTA, RORAIMA, EXTREMO NORTE DE LA AMAZONÍA

### **Leovergildo Rodrigues Farias**

Doutor em Recursos Naturais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Roraima, Brasil

E-mail: [leovergildofarias@yahoo.com.br](mailto:leovergildofarias@yahoo.com.br)

### **Jordana Souza Paula Riss**

Doutora em Recursos Naturais, Colégio de Aplicação - Universidade Federal de Roraima, Brasil

E-mail: [jordana.riss83@gmail.com](mailto:jordana.riss83@gmail.com)

### **Ana Paula Folmer Correa**

Doutora em Microbiologia Agrícola e do Ambiente, Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais da Universidade Federal de Roraima, Brasil

E-mail: [folmercorrea@gmail.com](mailto:folmercorrea@gmail.com)

### **Wilson Botelho do Nascimento Filho**

Mestre em Química, Escola Agrotécnica - Universidade Federal de Roraima, Brasil

E-mail: [wilson.botelho@ufr.br](mailto:wilson.botelho@ufr.br)

### **Francisco dos Santos Panero**

Doutor em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia, Departamento de química da Universidade Federal de Roraima, Brasil

E-mail: [francisco.panero@ufr.br](mailto:francisco.panero@ufr.br)

### **Marcos José Salgado Vital**

Doutor em Ciências, Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais da Universidade Federal de Roraima, Brasil

E-mail: [marcos.vital@ufr.br](mailto:marcos.vital@ufr.br)

### **Karla Dalila Pereira de Souza Matos**

Mestranda em Recursos Naturais, Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais da Universidade Federal de Roraima, Brasil

E-mail: [karladalilaps@gmail.com](mailto:karladalilaps@gmail.com)

**RESUMO:** A presente pesquisa teve como objetivo investigar a ocorrência dos contaminantes emergentes cafeína e amoxicilina nas águas superficiais da microbacia do Rio Branco na área adjacente à capital do Estado de Roraima, Boa Vista. Para investigar a ocorrência desses contaminantes emergentes, foram realizadas duas campanhas compreendendo o período seco e chuvoso em sete pontos de coleta, sendo cinco pontos localizados no Rio Branco, um ponto na foz do Igarapé Mirandinha e outro ponto na foz do Igarapé Grande. A detecção e a quantificação dos contaminantes foram realizadas empregando a cromatografia líquida de alta eficiência com detector por absorção de radiação ultravioleta com arranjo de diodos (HPLC-UV-DAD). Os resultados revelaram a presença de cafeína na faixa de 97 a 198  $\mu\text{g L}^{-1}$  e de amoxicilina na faixa de 69 a 130,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  na microbacia do Rio Branco, sendo a cafeína quantificada com maior frequência. Os resultados indicaram ainda, que os contaminantes foram quantificados em concentrações mais elevadas nos pontos de coleta P1 e P2, que recebem o efluente do sistema de tratamento de esgoto do município e, ponto P5 que recebe por vezes o esgoto bruto originário de uma estação elevatória de esgoto. Esse estudo é pioneiro em Roraima e demonstra que esses pontos são impactados pelo descarte desses e de outros possíveis contaminantes não estudados, sugerindo a necessidade de se investigar esses e outros contaminantes emergentes nos rios e igarapés de Roraima, extremo norte da Amazônia.

**Palavras-chave:** contaminantes emergentes; cromatografia; esgoto; recursos hídricos.

**ABSTRACT:** This study aimed to investigate the occurrence of the emerging contaminants caffeine and amoxicillin in surface waters of the Rio Branco watershed, in the area adjacent to the capital of the State of Roraima, Boa Vista. To evaluate the presence of these contaminants, two sampling campaigns were conducted during the dry and rainy seasons at seven sampling sites, five located along the Rio Branco River, one at the mouth of the Igarapé Mirandinha, and one at the mouth of the Igarapé Grande. Detection and quantification were performed using high-performance liquid chromatography with ultraviolet diode array detection (HPLC-UV-DAD). The results revealed caffeine concentrations ranging from 97 to 198  $\mu\text{g L}^{-1}$  and amoxicillin concentrations ranging from 69 to 130.4  $\mu\text{g L}^{-1}$  in the Rio Branco watershed, with caffeine being more frequently quantified. Higher concentrations were observed at sampling sites P1 and P2, which receive effluent from the municipal wastewater treatment system, and at site P5, which occasionally receives untreated sewage from a wastewater pumping station. This study is the first conducted in Roraima and demonstrates that these sites are impacted by the discharge of these and other potential contaminants not evaluated in this research, highlighting the need for further investigation of emerging contaminants in rivers and streams in Roraima, in the extreme north of the Amazon.

**Keywords:** emerging contaminants; chromatography; sewage; water resources.

**RESUMEN:** El presente estudio tuvo como objetivo investigar la ocurrencia de los contaminantes emergentes cafeína y amoxicilina en aguas superficiales de la microcuenca del Río Branco, en el área adyacente a la capital del Estado de Roraima, Boa Vista. Para evaluar la presencia de estos contaminantes, se realizaron dos campañas de muestreo durante los períodos seco y lluvioso en siete puntos de recolección, cinco ubicados en el Río Branco, uno en la desembocadura del Igarapé Mirandinha y otro en la desembocadura del Igarapé Grande. La detección y cuantificación se realizaron mediante cromatografía líquida de alta eficiencia con detector de arreglo de diodos por absorción ultravioleta (HPLC-UV-DAD). Los resultados revelaron concentraciones de cafeína entre 97 y 198  $\mu\text{g L}^{-1}$  y de amoxicilina entre 69 y 130,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  en la microcuenca del Río Branco, siendo la cafeína el compuesto cuantificado con mayor frecuencia. Las concentraciones más elevadas se observaron en los puntos P1 y P2, que reciben el efluente del sistema municipal de tratamiento de aguas residuales, y en el punto P5, que ocasionalmente recibe aguas residuales sin tratamiento provenientes de una estación elevadora. Este estudio es pionero en Roraima y demuestra que estos sitios están impactados por la descarga de estos y otros posibles contaminantes no evaluados, lo que resalta la necesidad de investigar otros contaminantes emergentes en ríos y arroyos de Roraima, en el extremo norte de la Amazonía.

**Palabras clave:** contaminantes emergentes, cromatografía, aguas residuales, recursos hídricos.  
Palabras clave: Separadas por punto y coma.

## 1. INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes são substâncias químicas, de ocorrência natural ou antrópica, além desses, alguns microrganismos e toxinas produzidas por algas também são considerados contaminantes emergentes. Estes compostos tendem a apresentar algum risco ao ecossistema, e não estão incluídos nos programas de monitoramento de rotina, ou seja, não são legislados. São substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas, compreendendo os contaminantes orgânicos globais, bem como interferentes endócrinos (EPA, 2018).

Pesquisadores de diferentes países têm estudado a presença de contaminantes emergentes em diferentes matrizes ambientais como solos e

sedimentos (KASPRZYK-HORDERN et al., 2008; KIM et al., 2007; ROBERTS et al., 2006; ZUCCATO et al., 2010), em esgotos domésticos, efluentes de Estação de Tratamento de Esgotos (ETE), em águas subterrâneas, em mananciais superficiais, em água do mar ( FEKADU et al., 2019; BALAKRISHNA et al., 2017; ZHOU et al., 2016; RIVERA-JAIMES et al., 2018; FERNANDES et al., 2020; KOREKAR et al., 2020; MACHADO et al., 2016) e, ainda, em água potável destinada ao consumo humano (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Na classe dos contaminantes emergentes, os fármacos são os mais pesquisados no mundo, pois são constantemente lançados no ambiente em quantidades elevadas. Muitos deles possuem persistência e alguns são lipofílicos, tornando possível a sua bioacumulação, outros, são geralmente metabolizados pelo organismo e seus metabólitos lançados no ambiente, podendo causar efeitos à biota aquática e ao homem (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Os contaminantes emergentes cafeína e amoxicilina têm sido alvo de várias pesquisas no Brasil e no mundo, por seu alto consumo, por possuírem baixa biodegradabilidade e por não se conhecer o efeito crônico da exposição em seres humanos e animais (COSTA JUNIOR; PLETSCHE, 2014).

A cafeína, detectada nos corpos d'água têm sido relacionada mundialmente como indicador de contaminação por esgoto doméstico não tratado (BEGA et al., 2021). Atualmente, esse composto tem sido descrito como o contaminante emergente de maior ocorrência em amostras de águas superficiais coletadas em rios que formam o estuário do Rio Amazonas e seus manguezais (CHAVES et al., 2020). Essa substância está presente em muitas espécies vegetais, consumida na região Amazônica especialmente no café, cacau, açaí e guaraná (BERNEGOSSI et al., 2021; KOREKAR et al., 2020).

Conforme o relatório sobre vigilância do consumo de antibiótico da Organização Mundial da Saúde, a amoxicilina é o fármaco mais utilizado no mundo, deixando evidente a continuidade da utilização desse composto (WHO, 2018). Tal consumo resulta na constante frequência com que a amoxicilina tenha sido detectada em países como os Estados Unidos, Brasil, Itália e em toda a

Europa, em matrizes ambientais aquáticas como: águas residuais de estações de tratamento de esgotos, (MINH et al., 2009; WATKINSON et al., 2009), efluentes hospitalares (LIEN et al., 2016), em águas superficiais (LOCATELLI; SODRE; JARDIM, 2011; YIN et al., 2010), em águas do mar (MINH et al., 2009) e até mesmo em água destinada ao consumo humano (MINH et al., 2009).

A região Norte do país detém 45,3% do território brasileiro, possuindo cerca de 18,6 milhões de habitantes, onde a maioria da população está concentrada nas capitais (IBGE, 2021). Contudo, essa região, possui as menores taxas de saneamento básico do país. Tal fato favorece a contaminação dos recursos hídricos, principalmente pelo tratamento de esgoto ineficiente e da exploração desordenada dos recursos naturais (BERNEGOSSI et al., 2021).

O Norte do Brasil dispõe também de uma abundância de recursos naturais, principalmente de recursos hídricos, o que torna essa região uma grande detentora de mananciais superficiais constituídos, principalmente, pelo Rio Amazonas, Rio Negro, Rio Solimões e o Rio Branco. Esse último perpassa pelo Estado de Roraima, o mais importante manancial e corpo receptor da Estação de Tratamento de Esgoto do Município de Boa Vista, capital do Estado (SATELLES et al., 2018).

Segundo Nascimento e Araújo (2014), há uma necessidade de se desenvolver estudos sobre contaminantes em diferentes ambientes aquáticos, principalmente, na região Norte do Brasil. A realização desses estudos promoverá o monitoramento e regulamentações desses contaminantes emergentes pelos órgãos competentes (MONTAGNER et al., 2017), pois conforme Sehonova et al. (2018), esta categoria de monitoramento em ambientes aquáticos tem se tornado uma prioridade para órgãos governamentais e agências reguladoras.

Segundo Singh et al. (2019), existe uma lacuna no conhecimento científico que requer uma necessidade de atenção imediata, que é a dispersão dos resíduos de antimicrobianos e outros contaminantes emergentes, principalmente de produtos farmacêuticos que estão sendo descartados das estações de tratamentos de esgotos e não são monitorados por meio da identificação e

quantificação desses compostos.

Alguns métodos de separação, como cromatografia em fase gasosa e a cromatografia líquida acoplada a diferentes detectores, como espectrometria de massas, fluorescência e ultravioleta, possibilitaram a quantificação de muitos contaminantes emergentes no ambiente, mesmo em baixas concentrações, para monitorar esses contaminantes (LIMA et al., 2017; NOGUERA-OVIEDO e AGA, 2016).

Formado pela confluência dos Rios Tacutu e Uraricoera, o Rio Branco está localizado no Estado de Roraima, extremo norte da região Amazônica Ocidental, com a capital Boa Vista estrategicamente estabelecida às suas margens (PEREIRA et al., 2010). Boa Vista é o município mais populoso do Estado. Dos aproximados 613 mil habitantes, 419.652 mil estão na capital conforme estimativa do IBGE (2020). O Rio Branco é o responsável por abastecer uma parte da cidade e atualmente é o corpo receptor do efluente da Estação de Tratamento de Esgoto (SATELLES et al., 2018).

Dos recursos hídricos que formam a microbacia do Rio Branco, na área urbana da cidade de Boa Vista, destacam-se o Igarapé Grande e o Igarapé Mirandinha. O Igarapé Grande, ainda recebe parte do efluente gerado no tratamento do esgoto pelo sistema de lagoas de estabilização; o Igarapé Mirandinha, percorre alguns bairros da capital e deságua no Rio Branco, cuja sua foz se localiza à montante do ponto de captação da água feito pela Companhia de Água e Esgoto de Roraima (CAER). Após o tratamento a água é distribuída para o consumo humano. Em grande parte de seu curso, o Mirandinha encontra-se canalizado, e isso vem ocasionando problemas como o acúmulo de lixo, lançamento de esgoto e o assoreamento (TONELLO et al., 2010).

Assim, considerando a problemática atual dos contaminantes emergentes na Amazônia e a importância do Rio Branco e dos igarapés para a população do Estado de Roraima, especialmente para a capital Boa Vista, o objetivo deste trabalho foi investigar a ocorrência dos contaminantes emergentes, cafeína e amoxicilina no Rio Branco, no Igarapé Mirandinha e no Igarapé Grande, na área adjacente a capital Boa Vista.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Os contaminantes emergentes (CEs) constituem um grupo diversificado de substâncias químicas naturais ou sintéticas que, embora não sejam necessariamente novos no ambiente, passaram a ser detectados com maior frequência nas últimas décadas em virtude do avanço das técnicas analíticas. Esses compostos incluem fármacos, produtos de cuidados pessoais, hormônios, interferentes endócrinos, drogas ilícitas e outros poluentes orgânicos persistentes que, em sua maioria, não são contemplados pelos programas convencionais de monitoramento ambiental nem possuem limites estabelecidos em legislações específicas (EPA, 2018; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). A presença desses contaminantes tem sido relatada em diferentes matrizes ambientais, como solos, sedimentos, águas superficiais, águas subterrâneas, efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs) e até mesmo em água potável destinada ao consumo humano (FEKADU et al., 2019; BALAKRISHNA et al., 2017; MACHADO et al., 2016; ZHOU et al., 2016), evidenciando sua ampla dispersão e a complexidade de sua dinâmica ambiental.

Entre os contaminantes emergentes, os fármacos destacam-se como uma das classes mais investigadas, em razão do seu elevado consumo, uso contínuo e lançamento constante no ambiente por meio da excreção humana, descarte inadequado e efluentes hospitalares (FERNANDES et al., 2020; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Os sistemas convencionais de tratamento de esgoto não foram projetados para remover completamente esses compostos, permitindo que parte significativa dessas substâncias alcance os corpos hídricos receptores (SILVA; WOLFF; CARISSIMI, 2022; HIJOSA-VALSERO et al., 2011). Ademais, a persistência ambiental, a estabilidade química e, em alguns casos, o potencial de bioacumulação ampliam as preocupações relacionadas aos efeitos ecotoxicológicos e à exposição crônica de organismos aquáticos (SEHONOVA et al., 2018). Singh et al. (2019) ressaltam que ainda existem lacunas relevantes quanto à padronização global de métodos de monitoramento e à avaliação

integrada do risco ambiental desses compostos, especialmente em países em desenvolvimento.

A cafeína tem sido amplamente utilizada como marcador químico de contaminação por esgoto doméstico, devido ao seu elevado consumo pela população e à sua ocorrência predominante em áreas urbanas (BEGA et al., 2021; GONÇALVES et al., 2017). Sua presença em águas superficiais está associada, principalmente, ao lançamento de efluentes domésticos e à ineficiência dos sistemas de saneamento. Estudos realizados no Brasil e em diferentes regiões do mundo demonstram concentrações significativas desse composto em rios urbanos, lagos e estuários (ARCHANA et al., 2017; FABREGAT-SAFONT et al., 2021). Wilkinson et al. (2022), ao avaliarem 258 rios em 104 países, identificaram a cafeína entre as substâncias mais frequentemente detectadas globalmente, reforçando sua relevância como indicador ambiental. No entanto, embora seu uso como parâmetro de monitoramento já seja adotado por órgãos ambientais em algumas regiões do país, como no Estado de São Paulo (CETESB, 2018), essa prática ainda não é amplamente incorporada em estados da região Norte, evidenciando desigualdades regionais na vigilância da qualidade da água.

No que se refere aos antibióticos, a amoxicilina figura entre os fármacos mais consumidos mundialmente, conforme relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS, 2018). Sua ampla utilização na medicina humana contribui para sua frequente detecção em efluentes hospitalares, estações de tratamento de esgoto e corpos hídricos superficiais (LIEN et al., 2016; LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011; MINH et al., 2009). A presença ambiental de antibióticos é particularmente preocupante devido ao potencial de seleção de bactérias resistentes e à disseminação de genes de resistência antimicrobiana, configurando um problema que extrapola a dimensão ambiental e alcança a saúde pública (SEHONOVA et al., 2018). Estudos desenvolvidos em diferentes regiões brasileiras confirmam a ocorrência de amoxicilina em águas superficiais (OLIVEIRA et al., 2015; LIMA et al., 2017), porém a literatura ainda é limitada quanto à região amazônica, especialmente no extremo norte do país.

A Amazônia brasileira, embora detenha a maior disponibilidade hídrica

superficial do território nacional, apresenta baixos índices de coleta e tratamento de esgoto, sobretudo em áreas urbanas (IBGE, 2011). Rico et al. (2021) estimam que grande parte das águas residuárias geradas nos centros urbanos amazônicos é lançada nos ecossistemas de água doce sem tratamento adequado. Estudos recentes realizados ao longo do Rio Amazonas e de seus principais afluentes demonstraram a presença de diversos contaminantes emergentes, incluindo cafeína e antibióticos, com concentrações mais elevadas em córregos urbanos quando comparados aos grandes rios (FABREGAT-SAFONT et al., 2021). Entretanto, rios localizados no Estado de Roraima não foram contemplados nessas investigações, o que evidencia uma lacuna científica regional.

Considerando a importância do Rio Branco como principal manancial do Estado de Roraima e corpo receptor de efluentes urbanos, bem como sua função no abastecimento público da capital Boa Vista, a escassez de dados sobre a ocorrência de contaminantes emergentes nessa microbacia limita a compreensão dos potenciais impactos ambientais e sanitários associados. Assim, a investigação da presença de cafeína e amoxicilina nesse sistema hídrico contribui para o preenchimento de lacunas científicas regionais, subsidiando futuras estratégias de monitoramento e gestão ambiental no extremo norte da Amazônia.

### 3. METODOLOGIA

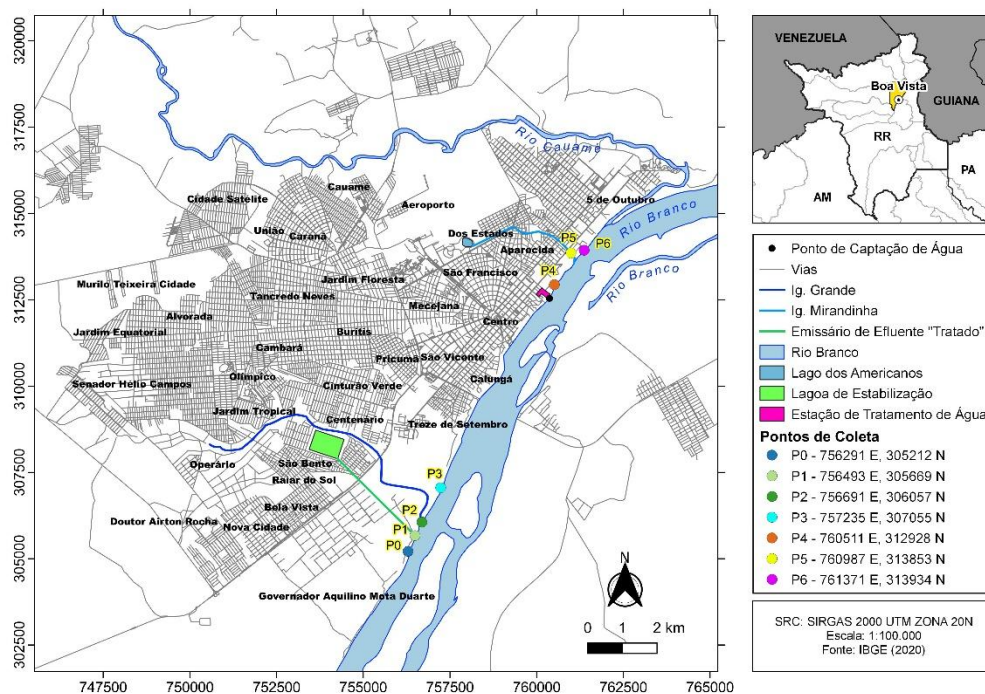
#### 3.1 ÁREA DE ESTUDO E PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM

O estudo foi desenvolvido na microbacia do Rio Branco, sendo os pontos de coleta caracterizados das seguintes formas: ponto 0, situado a 800 metros a jusante do deságue do efluente da estação de tratamento de esgoto (ETE), no Rio Branco; Ponto 1, localizado no deságue do efluente da ETE no Rio Branco; Ponto 2, situado na foz do Igarapé Grande; Ponto 3, sito a cerca de 500 metros à montante do deságue do efluente da ETE; ponto 4, situado a cerca de 2 metros acima do ponto de captação da água que após tratamento pela CAER é destinada ao abastecimento de uma parte da população de Boa Vista; Ponto 5, situado na

Foz do Igarapé Mirandinha e Ponto 6, situado a cerca de 800 metros à montante da foz do Igarapé Mirandinha com o Rio Branco. Os pontos de coleta, Figura 1, foram escolhidos de tal modo que este estudo avalie a presença dos contaminantes emergentes, cafeína e amoxicilina, de forma que possibilite prever a dispersão desses e de outros contaminantes na microbacia.

As amostras foram coletadas em águas superficiais, a uma profundidade de cerca de 30 cm abaixo da superfície, utilizando-se frascos estéreis âmbar de 1 L. Após a coleta, os frascos foram armazenados e transportados sob refrigeração, até o momento das análises (NBR 9897), no Laboratório de Ecotoxicologia do Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais da Universidade Federal de Roraima. Foram realizadas duas coletas, uma, no mês de setembro (período de chuvas) e outra no mês de dezembro (período de estiagem).

Figura 1- Localização dos pontos de coleta na microbacia do Rio Branco, RR.



Fonte: Farias *et al.* (2021)

Os resultados foram analisados utilizando a estatística descritiva, com o

objetivo de sintetizar valores, permitindo alcançar uma visão global da variação desses valores. Esta estatística organiza e descreve os dados por tabelas, gráficos e de medidas descritivas.

### 3.2 SOLVENTES, PADRÕES ANALÍTICOS E PREPARO DAS AMOSTRAS

Todos os solventes utilizados nas determinações e quantificações da cafeína e da amoxicilina foram de grau de pureza analítica e apropriado para análises cromatográficas (grau HPLC-UV). A água utilizada foi a ultrapura, obtida através de um sistema Milli-Q (Millipore). Os padrões de cafeína e amoxicilina empregados foram da marca Sigma Aldrich® com 99% de pureza.

As amostras, coletadas em duplicatas para cada ponto, foram filtradas por membranas de fibra de vidro com 0,47 µm de porosidade (GF/F, Whatman) para retirada do material em suspensão. Por conseguinte, para obtenção dos extratos foi utilizada a técnica da Extração em Fase Sólida (SPE), com cartucho C18, composto por octadecil 18% e 500 mg de sílica, onde os cartuchos foram condicionados com 3 mL de metanol e 3 mL de água ultrapura. Após o condicionamento, fez-se a passagem das amostras e, em seguida, posterior a secagem dos cartuchos, realizou-se a eluição dos analitos com 1 mL de uma solução metanol/água (30:70). Para tanto, fez-se uso de um Manifold, com capacidade para doze cartuchos, acoplado a uma bomba a vácuo com o fluxo de vazão na pressão de 3 mL min<sup>-1</sup> (GONÇALVES, 2017). Os extratos finais foram filtrados com filtro de 0,45 µm e armazenados em vials para análise. Tal técnica teve o objetivo pré-concentrar os analitos (cafeína e amoxicilina) contidos em 1 litro de cada amostra de água (SODRÉ et al., 2010).

### 3.3 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

As análises quantitativas foram realizadas utilizando padrões externos e as curvas de calibração preparadas empregando concentrações de 0,05; 0,10; 0,20; 0,6; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 µg L<sup>-1</sup>, realizadas com solução metanol/água (30:70).

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram determinados baseados nos parâmetros das curvas analíticas.

Nas análises cromatográficas das amostras quanto à presença de cafeína e amoxicilina foi utilizado um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC), modelo Shimadzu Proeminence, utilizando detector por absorção ultravioleta com arranjo de diodos (UV-DAD, SPD-M20A), com bombas LC-20AT.

A separação cromatográfica foi realizada utilizando uma coluna com fase estacionária C18, modelo Shimadzu Shim-pack FC-ODS, com dimensões 150 × 4,6 mm e tamanho de partícula de 3 µm. O volume de injeção foi de 10 µL, sendo a amostra submetida a uma eluição isocrática com metanol/água na proporção 30:70 (v/v), a um fluxo de 1,0 mL.min<sup>-1</sup> e detecção nos comprimentos de onda de 230 e 273 nanômetros (GONÇALVES, 2017).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das injeções dos padrões permitiram identificar os picos cromatográficos dos contaminantes emergentes avaliados, sendo o pico da cafeína observado no tempo de retenção de 3,7 minutos e a amoxicilina 5,7 minutos.

O limite de detecção e o limite de quantificação obtidos através dos parâmetros das curvas analíticas foram respectivamente de 0,03 µg L<sup>-1</sup> e 0,064 µg L<sup>-1</sup> para a cafeína e de 0,018 µg L<sup>-1</sup> e 0,032 µg L<sup>-1</sup> para a amoxicilina. Esses valores estão compreendidos entre os valores mínimos e máximos escolhidos nas curvas de calibrações.

Para avaliar a exatidão do método empregado, uma amostra foi fortificada com padrões dos contaminantes emergentes analisados em três níveis de concentração, sendo 0,6; 1,0 e 1,5 µg L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos nas recuperações desses valores de fortificação foram de 87, 90 e 96% respectivamente para as concentrações fortificadas com padrão de cafeína e de 79; 83 e 90% para as fortificações com amoxicilina. Assim, os valores obtidos nos ensaios de recuperações foram satisfatórios, pois conforme Lanças (2004), a faixa de recuperação aceitável é de 70 a 120%.

Os resultados das análises cromatográficas realizadas nesse estudo, bem como os limites de detecção e de quantificação e as curvas de calibração ( $Y = ax + b$ ), estão dispostos na Tabela 1.

Conforme a Tabela 1, os resultados permitiram detectar e quantificar a cafeína em quase todos os pontos de coleta, em ambas as estações, com exceção do ponto P6. Tais resultados variaram de 97 a 198  $\mu\text{g L}^{-1}$  na estação seca e de 86 a 232  $\mu\text{g L}^{-1}$  (maior faixa de valores), na estação chuvosa, contrariando Wilkinson et al. (2017), os quais afirmam que as chuvas favorecem o fator de diluição, diminuindo a concentração de fármacos nos corpos d'água nos períodos chuvosos. Observa-se que os maiores valores de concentração de cafeína foram quantificados nos pontos P1, P2 e P5, nas duas campanhas realizadas.

**Tabela 1** - Resultados das identificações e quantificações de cafeína e amoxicilina.

Contaminante emergente	Pontos de coleta	Estações	
		Seco	Chuvoso
Cafeína LD = 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ LQ = 0,064 $\mu\text{g L}^{-1}$ $y = 4,956x + 1,9$ $r^2 = 0,998$	P0	ND	<LQ
	P1	140	198
	P2	108	232
	P3	97	125
	P4	<LQ	86
	P5	198	176
	P6	ND	ND
Amoxicilina LD = 0,018 $\mu\text{g L}^{-1}$ LQ = 0,032 $\mu\text{g L}^{-1}$ $y = 2,167x + 6,31$ $r^2 = 0,996$	P0	ND	ND
	P1	104	69
	P2	130,4	87
	P3	ND	ND
	P4	ND	ND
	P5	79,2	ND
	P6	ND	ND

ND = Não Detectado, LQ = Limite de Quantificação, LD = Limite de Detecção  
 Fonte: Elaborado pelos autores.

Os valores elevados quantificados nos pontos de coleta anteriormente descritos, podem ser atribuídos ao lançamento do efluente do Sistema de Tratamento de Esgotos do município de Boa Vista, visto que o ponto P1 está localizado na zona de mistura do efluente com o Rio Branco. Em relação ao ponto de coleta P2, pode-se inferir que os valores quantificados, também podem estar associados ao efluente da ETE, pois durante as coletas, foi verificado que o lançamento do efluente nesse período não era apenas no P1, mas também no P2, principalmente, quando o nível de esgoto da Lagoa de Estabilização estava elevado. Assim, foi verificada a existência de um sistema de comportas, que lançava o efluente no Igarapé Grande para diminuir, provavelmente, o nível da lagoa. Esses fatos foram fotografados e registrados, visto que a capacidade de autodepuração desse corpo hídrico é menor em relação ao Rio Branco (SATELLES et al., 2018).

Em relação ao ponto de coleta P5, foi averiguado o lançamento de esgoto bruto no Igarapé Mirandinha, próximo a sua foz, oriundo da estação elevatória do sistema de tratamento de esgoto. Segundo Gonçalves et al. (2017), a cafeína tem sido considerada um indicador de contaminação por esgotos, tendo uma relação significativa entre suas concentrações e a carga de esgotos domésticos despejadas. Assim, os resultados elevados, aqui encontrados, corroboram com os autores.

As maiores concentrações de cafeína, quantificadas nos pontos de coleta P1, P2 e P5, apoiam os autores Sehonova et al. (2018), Wilkinson et al. (2017) e Fernandes et al. (2020), onde afirmam que o surgimento de contaminantes emergentes, em especial dos fármacos nos ecossistemas, são oriundos principalmente dos sistemas de tratamento de esgotos e seus efluentes.

Ainda conforme a Tabela 1 foi quantificada a presença de cafeína no ponto de coleta P3, nas duas estações estudadas. Pode-se inferir, que a presença desse composto nesse ponto amostrado se deve, a sua localização estar abaixo do deságue do Igarapé Pricumã, fato observado após as coletas realizadas. Em visitas posteriores, ficou constatado que esse igarapé perpassa grande parte da cidade e, recebe lançamentos diretos de esgotos domésticos de residências

situadas às suas margens.

Conforme a Tabela 1, os valores da quantificação de cafeína analisada no ponto P4 foi menor que o limite de quantificação na estação seca e de  $86 \mu\text{g L}^{-1}$  na estação chuvosa. Tal observação, torna-se preocupante, pelo fato de este ponto estar situado a apenas 2 metros acima do ponto de captação da água que é destinada à parte da população de Boa Vista, após o tratamento, demonstrando a necessidade do desenvolvimento de estudos que visem avaliar a presença de cafeína nas águas destinadas ao consumo humano, nesse município.

Não foi detectada a presença de cafeína no ponto P6 no estudo em tela. Tais resultados, podem estar associados ao fato deste ponto estar localizado no Rio Branco, onde não há lançamento direto de esgotos domésticos e redes de sistema de drenagem do município de Boa Vista (FARIAS et al., 2021).

Segundo Rico et al. (2021), cerca de 90% das águas residuárias originadas pelas áreas dos centros urbanos, são lançadas sem tratamento nos ecossistemas de água doce da região Amazônica. Tal fato, fundamenta a necessidade de melhorias nos sistemas de saneamento dos centros urbanos da Amazônia brasileira e o desenvolvimento de estudos de monitoramento que visem quantificar os níveis de concentração dos fármacos e seus riscos para a biodiversidade das águas da Amazônia (FABREGAT-SAFONT et al., 2021).

Frente o exposto, os resultados para quantificação da cafeína obtidos nesse estudo corroboram com trabalho desenvolvido por Fabregat-Safont et al. (2021) que publicaram os resultados do maior estudo de contaminantes emergentes realizado na região amazônica ao longo do Rio Amazonas e nos seus três grandes afluentes, Rio Negro, Rio Tapajós e Rio Tocantins e, ainda, em quatro metrópoles da região: Manaus, Santarém, Macapá e Belém. Os resultados revelaram que os Rios Amazonas e Tapajós, bem como seus afluentes, estão contaminados com contaminantes emergentes, principalmente por produtos farmacêuticos, sendo quantificado cafeína e a cocaína em maiores concentrações, seguidas de analgésicos, anti-hipertensivos e antibióticos. O estudo demonstrou ainda, que nos córregos urbanos, as concentrações são maiores que as encontradas nos rios, cerca de cem vezes. Nesse estudo, não

foram contemplados os rios do Estado de Roraima, extremo norte da Amazônia.

Os resultados aqui encontrados também apoiam os resultados do estudo desenvolvido por Wilkinson et al. (2022). Em sua pesquisa, os autores avaliaram a exposição ambiental a produtos farmacêuticos ativos em 258 rios de 104 países. Os resultados revelaram que a cafeína foi quantificada com frequência em mais da metade dos locais monitorados. Valores semelhantes também foram encontrados por Archana et al. (2017) que avaliaram a variação sazonal de cinco produtos farmacêuticos (acetaminofeno, ciprofloxacino, cafeína, irgasano e benzofenona) no afluente e no efluente da estação de tratamento de esgoto, em seis grandes lagos e em torno de Nagpur, na Índia central. Os resultados das análises cromatográficas revelaram concentrações na faixa de 1 a 174  $\mu\text{g L}^{-1}$  nos corpos hídricos superficiais, de 12 a 373  $\mu\text{g L}^{-1}$  no afluente e de 11 a 233  $\mu\text{g L}^{-1}$  no efluente da ETE. Entre os cinco contaminantes emergentes estudados, a cafeína foi encontrada em maior concentração em comparação com os outros.

Gonçalves et al. (2017), encontraram concentrações de cafeína de 47  $\mu\text{g L}^{-1}$  em uma pesquisa realizada no Rio Panquequer, na cidade de Teresópolis, no Rio de Janeiro. Os resultados obtidos pelos autores tiveram uma relação positiva entre as concentrações de cafeína, fosfato, nitrato e amônio e o aumento da carga de efluentes, demonstrando que a cafeína pode ser utilizada como um indicador de poluição das águas superficiais por efluentes domésticos.

É importante frisar, que a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), já realiza a determinação de cafeína em alguns pontos de monitoramentos, inclusive em rios e reservatórios (CETESB, 2020). Porém, a Companhia de Água e Esgoto de Roraima, não faz uso da determinação da cafeína como indicador de contaminação ambiental.

Para o contaminante emergente amoxicilina, os resultados da tabela 1, demonstram que esse contaminante foi quantificado apenas nos pontos de coleta P1, P2 e P3. Nos demais pontos, nas duas campanhas realizadas, a amoxicilina não foi detectada.

Verifica-se neste estudo, que as maiores concentrações foram quantificadas respectivamente nos pontos P1, P2 e P3, na estação seca. Esses

valores são considerados elevados quando comparados ao estudo realizado por Hijosa-Valsero et al. (2011) que desenvolveu sua pesquisa em um efluente de uma ETE e encontrou valores de 12 a 30  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os valores aqui encontrados contrariam o estudo de Unutkan, Bakirdere e Keyf (2018) que desenvolveram um método analítico para a determinação de amoxicilina em drogas comerciais e em amostras de águas residuárias. Em seus resultados, os autores não encontraram a amoxicilina nas amostras de águas residuárias.

Oliveira et al. (2015) desenvolveram e validaram uma metodologia analítica utilizando HPLC-UV para determinar níveis de amoxicilina nos Rios Água Fria e Verruga, situados no sudoeste da Bahia, rios Água Fria e Verruga. Segundo os autores, os resultados revelam os níveis de contaminação dos Rios por este contaminante. As concentrações mais elevadas, superiores a 11  $\mu\text{g L}^{-1}$ , foram quantificadas nas áreas que recebem os escoamentos superficiais urbanos. Esses valores, se assemelham com os valores aqui encontrados.

Para Silva, Wolff e Carissimi (2022), o aumento da poluição gerada por atividades antrópicas, o lançando de efluentes, seja in natura ou tratados parcialmente, nos recursos hídricos que são corpos receptores, têm ocasionados danos severos ao ambiente. Nesses efluentes, os produtos farmacêuticos trazem uma grande preocupação, visto que muitos são resistentes ao tratamentos convencionais, tratamento este que também é utilizado pelo Sistema de Tratamento de Esgoto do Município de Boa Vista.

Nesse tocante, os antibacterianos geram uma preocupação maior nas questões ambientais, dos quais se destaca neste estudo, a amoxicilina, que segundo a OMS é um dos mais utilizados no Brasil e no mundo (OMS, 2018).

Os resultados aqui encontrados para o contaminante emergente amoxicilina podem ser uma das razões dos resultados publicados por Farias et al. (2021) quanto perfil de susceptibilidade de bactérias na microbacia do Rio Branco, em que os autores encontraram bactérias resistentes à amoxicilina nos mesmos pontos de coleta da microbacia do Rio Branco, Roraima, extremo norte da Amazônia, revelando assim, a propagação desse contaminante emergente no local de estudo.

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir da quantificação da cafeína e da amoxicilina permitem inferir que não existem diferenças significativas nas concentrações de cafeína entre os períodos de coletas, revelando maiores concentrações para este contaminante emergente no período chuvoso, principalmente nos pontos que sofrem o impacto do efluente dos sistemas de tratamento de esgotos.

Este estudo demonstrou maior detecção e quantificação para a cafeína quando comparada à amoxicilina, fato que já era previsível, visto que a cafeína está presente na formulação de distintos produtos alimentícios e diversas bebidas que são comumente ingeridos pela população da cidade de Boa Vista. Entretanto, os dados obtidos na quantificação da concentração de amoxicilina torna-se preocupante, pois revela os impactos da microbacia do Rio Branco, nos pontos detectados e quantificados, favorecendo o fenômeno de resistência bacteriana.

Torna-se necessária a continuidade de estudos que objetivem avaliar a presença desses e de outros contaminantes emergentes na microbacia do Rio Branco, bem como, nos igarapés situados no município de Boa Vista e, ainda, fazer a associação da presença da cafeína com a determinação de parâmetros físico-químicos que se associam ao impacto gerado por esgotos domésticos na microbacia do Rio Branco e nos igarapés.

## REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R. et al. Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. **Environmental Science & Technology, Easton**, v. 38, n. 24, p. 6832-6838, 2004.

ARCHANA, G.; DHODAPKAR, R.; KUMAR, A. Ecotoxicological risk assessment and seasonal variation of some pharmaceuticals and personal care products in the sewage treatment plant and surface water bodies (lakes). **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 189, n. 446, p. 1-18, 2017.

BALAKRISHNA, K. et al. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Dordrecht, v. 137, p. 113-120, 2017.

BEGA, J. M. M. et al. Uso da cafeína como indicador de poluição por esgoto doméstico em corpos d'água urbanos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 2, p. 381-388, 2021.

BERNEGOSSI, A. C. et al. Contaminação emergente de cafeína em ambientes tropicais: aspectos ecotoxicológicos aplicados à gestão dos recursos hídricos. In: CUTRIM, A. C. (Org.). *Gestão ambiental nos trópicos úmidos: impactos das ações humanas nos recursos naturais das fronteiras amazônicas*. Guarujá: Editora Científica, 2021. p. 277-300.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2017*. São Paulo: CETESB, 2018.

CHAVES, M. J. S. et al. Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: occurrence and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 734, p. 1-11, 2020.

COSTA JUNIOR, I. L.; PLETSCH, A. L.; TORRES, Y. R. Ocorrência de fármacos antidepressivos no meio ambiente – revisão. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 5, p. 1408-1431, 2014.

FABREGAT-SAFONT, D. et al. Triagem ampla de produtos farmacêuticos, drogas ilícitas e seus metabólitos no rio Amazonas. **Water Research**, New York, v. 200, p. 117251, 2021.

FEKADU, S. et al. Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: a comparison of the African and European challenge. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 654, p. 324-337, 2019.

FERNANDES, A. S. et al. Impacts of discarded coffee waste on human and environmental health. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Dordrecht, v. 141, p. 30-36, 2017.

FERNANDES, M. J. et al. Antibiotics and antidepressants occurrence in surface waters and sediments collected in the north of Portugal. **Chemosphere**, Oxford, v. 239, p. 1-12, 2020.

GONÇALVES, E. S. et al. The use of caffeine as a chemical marker of domestic wastewater contamination in surface waters: seasonal and spatial variations in Teresópolis, Brazil. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, v. 12, n. 2, p. 192-202, 2017.

HIJOSA-VALSERO, M. et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. **Chemosphere**, Oxford, v. 83, n. 5, p. 713-719, 2011.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Censo demográfico 2010: características da população e dos domicílios – resultados do universo. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

INCTAA – INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS ANALÍTICAS AVANÇADAS. Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil. São Carlos: Editora Cubo, 2014.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. **Water Research**, Oxford, v. 42, n. 13, p. 3498-3518, 2008.

KIM, S. D. et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. **Water Research**, Oxford, v. 41, n. 5, p. 1013-1021, 2007.

KOREKAR, G.; KUMAR, A.; UGALE, C. Occurrence, fate, persistence and remediation of caffeine: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, Exeter, v. 27, n. 3, p. 34715-34733, 2020.

LIEN, L. T. Q. et al. Antibiotics in wastewater of a rural and an urban hospital before and after wastewater treatment, and the relationship with antibiotic use — a one year study from Vietnam. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Basel, v. 13, n. 6, p. 2-13, 2016.

LIMA, D. R. S. et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 6, p. 1043-1054, 2017.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 60, p. 385-393, 2011.

MACHADO, K. C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 572, p. 138-146, 2016.

MINH, T. B. et al. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 58, n. 7, p. 1052-1062, 2009.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n. 9, p. 1094-1104, 2017.

NASCIMENTO, M. R. L.; ARAÚJO, J. C. Avaliação da ocorrência de fármacos em ambientes aquáticos no Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 3, p. 273-282, 2014.

NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 316, p. 242-251, 2016.

OLIVEIRA, C. M. R. M. et al. Validação de um método prático para determinação do teor de amoxicilina em águas naturais por meio de HPLC-UV e sua aplicação na qualidade ambiental. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 74, n. 4, p. 361-370, 2015.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Relatório da OMS sobre vigilância do consumo de antibióticos: implementação inicial de 2016-2018. Geneva: OMS, 2018.

PEREIRA, R. S. et al. Caracterização hidrogeomorfológica da bacia do Rio Branco, Roraima, Manaus, v. 40, n. 2, p. 345-356, 2010.

RICO, A. et al. Pharmaceuticals and other urban contaminants threaten Amazonian freshwater ecosystems. **Environment International**, New York, v. 155, p. 106702, 2021.

RIVERA-JAIMES, J. A. et al. Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: occurrence and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 613-614, p. 1263-1274, 2018.

ROBERTS, P. H.; THOMAS, K. V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 356, p. 143-153, 2006.

SATELLES, J. L. et al. Avaliação dos impactos ambientais da estação de tratamento de esgoto doméstico sobre o Igarapé Grande em Boa Vista/RR. **Periódico Tchêquímica**, Porto Alegre, v. 15, n. 30, p. 160-175, 2018.

SEHONOVA, P. et al. Effects of waterborne antidepressants on non-target animals living in the aquatic environment: a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 631-632, p. 789-794, 2018.

SILVA, V. F.; WOLFF, D. B.; CARISSIMI, E. Contaminação de efluentes por amoxicilina: consequências ambientais e métodos de remoção. **Brazilian Journal of Science**, Rio Verde, v. 1, n. 2, p. 6-13, 2022.

SINGH, R. R. et al. Towards a harmonized method for the global reconnaissance of multi-class antimicrobials and other pharmaceuticals in wastewater and receiving surface waters. **Environment International**, New York, v. 124, p. 361-369, 2019.

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**, Dordrecht, v. 206, n. 1-4, p. 57-67, 2010.

TRAN, N. H. et al. Simultaneous analysis of multiple classes of antimicrobials in environmental water samples using SPE coupled with UHPLC-ESI-MS/MS and isotope dilution. **Talanta**, London, v. 159, p. 163-173, 2016.

TONELLO, K. C. et al. Diagnóstico ambiental do Igarapé Mirandinha, Boa Vista – RR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 15, n. 4, p. 89-100, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Contaminants of emerging concern including pharmaceuticals and personal care products. Disponível em: <http://www.epa.gov/esd/bios/pdf/contaminants-biosolids2.pdf>  
. Acesso em: 15 mar. 2018.

UNUTKAN, T.; BAKIRDERE, S.; KEYF, S. Development of an analytical method for the determination of amoxicillin in commercial drugs and wastewater samples, and assessing its stability in simulated gastric digestion. **Journal of Chromatographic Science**, Niles, v. 56, n. 1, p. 36-40, 2018.

WAGNER, M. C. et al. Ocorrência dos fármacos amoxicilina e cafeína em esgoto doméstico e águas superficiais. In: CONGRESSO ABES/FENASAN, 2017, São Paulo. Anais do ABES/FENASAN 2017. São Paulo: ABES, 2017.

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; KOLPIN, D. W.; COSTANZO, S. D. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 407, n. 8, p. 2711-2723, 2009.

WILKINSON, J. et al. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: an overarching review of the field. **Environmental Pollution**, Barking, v. 231, p. 954-970, 2017.

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

YIN, X.; ZHANG, Y.; WU, X.; ZHANG, W. Antibiotics in surface water in Beijing: occurrence, distribution and risk assessment. **Environmental Pollution**, Barking, v. 158, n. 3, p. 1185-1191, 2010.

ZHOU, H. et al. Occurrence and preliminary environmental risk assessment of selected pharmaceuticals in the urban rivers, China. **Scientific Reports**, London, v. 6, n. 34928, p. 1-10, 2016.

ZUCCATO, E. et al. Illicit drugs, a novel group of environmental contaminants. **Water Research**, Oxford, v. 44, n. 2, p. 363-372, 2010.