DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM CORPOS HÍDRICOS

André Ricardo Faccini (PIBIC/CNPq/FA/UEM), José Augusto Pimenta (Coorientador), Cláudia Telles Benatti (Orientadora). E-mail: ctbenatti@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Engenharias/ Engenharia Sanitária

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; detecção e quantificação; saneamento ambiental.

RESUMO

Os contaminantes emergentes compreendem fármacos, hormônios e produtos de cuidado pessoal que alcançam os corpos hídricos em concentrações de ng L^{-1} a µg L^{-1} e não são removidos pelos processos convencionais de tratamento. Sua determinação é usualmente realizada por técnicas cromatográficas de custo elevado e com uso intensivo de solventes tóxicos, o que limita sua aplicação em laboratórios com infraestrutura reduzida. Este trabalho teve por objetivo caracterizar espectralmente seis contaminantes emergentes: paracetamol, diclofenaco, ciprofloxacino, azitromicina, 17α-etinilestradiol e triclosan e avaliar a sua determinação por espectrofotometria UV-Vis. As curvas analíticas foram construídas com leituras em triplicata, avaliando-se linearidade, limites de detecção e quantificação e precisão. Os analitos apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,99 e desvios-padrão relativos entre 0,62 e 4,86%. À exceção do paracetamol (243 nm), os máximos de absorção concentram-se entre 277 e 282 nm, evidenciando expressiva sobreposição espectral, enquanto os solventes orgânicos interferem abaixo de 210 nm. A técnica mostrou-se adequada à determinação individual nas faixas de trabalho avaliadas, enquanto a análise multicomponente requer estratégias adicionais para resolução dos sinais.

INTRODUÇÃO

A contaminação hídrica por contaminantes emergentes (CEs), como fármacos, cosméticos, pesticidas e hormônios, constitui preocupação ambiental e sanitária devido à sua ocorrência em concentrações da ordem de ng L^{-1} a µg L^{-1}. Levantamentos nacionais já demonstraram a presença dessas substâncias em mananciais e águas de abastecimento brasileiras (Machado et al., 2016).

Sua determinação é predominantemente realizada por técnicas cromatográficas, que apresentam elevada sensibilidade e especificidade, porém demandam infraestrutura especializada e maiores custos analíticos (Montagner; Vidal; Acayaba, 2017). Em contrapartida, a espectrofotometria UV-Vis constitui alternativa mais simples e

acessível, embora apresente limitações de seletividade decorrentes da sobreposição espectral (Ríos-Reina; Azcarate, 2022).
Diante do exposto, esta pesquisa teve como objetivo caracterizar espectralmente paracetamol (analgésico), diclofenaco (anti-inflamatório), ciprofloxacino e azitromicina (antibióticos), 17α-etinilestradiol (hormônio) e triclosan (produto de cuidado pessoal) e avaliar o desempenho dos métodos quantitativos univariados quanto à linearidade, aos limites de detecção e quantificação e à precisão, além da sobreposição de bandas de absorção**.**

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram empregados padrões sólidos de paracetamol (PCT, ≥ 98%), diclofenaco sódico (DCF, ≈ 100%), cloridrato mono-hidratado de ciprofloxacino (CPX, ≈ 100%), azitromicina (AZT, ≥ 98%), 17α-etinilestradiol (EE2, ≥ 97%) e triclosan (TCS, > 97%), solventes de grau analítico e água ultrapura (18,2 MΩ cm).
Prepararam-se soluções estoque de 100 mg L^{-1} em água para o PCT, álcool metílico para DCF, HCl 0,001 mol L^{-1} (pH ≈ 3,0) para o CPX e álcool etílico para AZT, EE2 e TCS. As soluções de trabalho compreenderam concentrações entre 0,025 e 6,0 mg L^{-1}. Todas foram acondicionadas em frascos âmbar e mantidas a 4 °C.
As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis Spectroquant® Prove 600 (Merck KGaAe), entre 190 e 500 nm, utilizando-se o respectivo solvente de preparo como branco. Os comprimentos de onda de máxima absorção (λmáx) foram determinados a partir de soluções individuais a 6,0 mg L^{-1}. Foram avaliados linearidade, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão e seletividade, conforme ANVISA (2017) e INMETRO (2020).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O paracetamol apresentou banda característica em 243 nm; o ciprofloxacino, máximo em 277 nm acompanhado de ombros em 315 e 330 nm; o diclofenaco e o triclosan, máximos em 282 nm; e o 17α-etinilestradiol, em 281 nm, observando-se ainda absorção intensa abaixo de 210 nm para todos os compostos. A azitromicina não exibiu banda definida em toda a faixa investigada, apenas absorção terminal abaixo de 210 nm, razão pela qual foi excluída das etapas subsequentes. A Tabela 1 reúne os parâmetros de desempenho analítico obtidos.

Tabela 1 – Parâmetros de desempenho analítico obtidos para cada composto e comprimento de onda.

Composto	λmáx (nm)	Equação da reta	r	Faixa de trabalho (mg L^{-1})	DPR (%)
PCT	195	y = 0,1845x + 0,0991	0,9939	0,25 – 6,00	0,62
PCT	243	y = 0,0647x + 0,0349	0,9917	0,10 – 6,00	0,99
DCF	210	y = 0,1139x – 0,0479	0,9806	1,00 – 10,00	4,73

Composto	λmáx (nm)	Equação da reta	r	Faixa de trabalho (mg L^{-1})	DPR (%)
DCF	282	y = 0,0588x + 0,0127	0,9920	0,10 – 6,00	1,72
CPX	277	y = 0,0887x + 0,0016	0,9997	0,10 – 6,00	1,56
EE2	205	y = 0,1125x + 0,0593	0,9979	0,05 – 6,00	1,84
EE2	282	y = 0,0100x + 0,0038	0,9977	0,10 – 6,00	1,00
TCS	208	y = 0,1634x + 0,0306	0,9989	0,10 – 6,00	1,52
TCS	282	y = 0,0233x + 0,0038	0,9961	0,05 – 6,00	4,86

Todos os analitos, exceto o diclofenaco (210 nm) apresentaram r > 0,99 nas faixas avaliadas, destacando-se o ciprofloxacino (r = 0,9997; R^2 = 0,9995).
Os comprimentos de onda abaixo de 210 nm apresentaram maiores coeficientes angulares; entretanto essa resposta não pode ser atribuída exclusivamente aos analitos, devido à possível contribuição dos solventes nessa região. Os LD e LQ estimados variaram de 5,8 a 167,6 µg L^{-1} e de 17,5 a 507,9 µg L^{-1}, respectivamente. Como os menores níveis avaliados apresentaram desvios em relação às curvas ajustadas, adotaram-se as faixas de trabalho determinadas experimentalmente (Tabela 1). Os valores médios de DPR variaram de 0,62% (PCT em 195 nm) a 4,86% (TCS em 282 nm).
A avaliação da seletividade evidenciou expressiva sobreposição espectral. À exceção do paracetamol, os máximos dos demais analitos concentram-se entre 277 e 282 nm, dificultando a atribuição do sinal a um composto específico. Os ombros do ciprofloxacino em 315 e 330 nm, nos quais os demais compostos já apresentaram absorção residual, permitem maior distinção em relação aos demais analitos, embora com menor sensibilidade. A análise conjunta de todos os compostos, contudo, não é requisito para a aplicação do método: pares com máximos suficientemente afastados, como paracetamol (243 nm) e ciprofloxacino (277 nm), apresentam potencial para determinação simultânea por leitura em dois comprimentos de onda, a ser avaliado experimentalmente em misturas. Nas situações em que a sobreposição inviabilize a discriminação direta, a calibração multivariada e a modelagem por redes neurais artificiais apresentam-se como alternativas reportadas na literatura (Rahman et al., 2023).

CONCLUSÕES

A espectrofotometria UV-Vis mostrou-se adequada à caracterização espectral e à determinação individual dos contaminantes nas faixas de trabalho avaliadas, à exceção da azitromicina. Os métodos apresentaram linearidade satisfatória, com r superior a 0,99 para a maioria dos analitos, e precisão satisfatória, avaliada pela repetibilidade instrumental, nas faixas de trabalho estabelecidas. A aplicação direta à quantificação simultânea em matrizes multicomponentes, entretanto, é limitada pela concentração dos máximos de absorção entre 277 e 282 nm e pela interferência dos solventes orgânicos abaixo de 210 nm. Pares com bandas suficientemente

afastadas apresentam potencial para determinação simultânea, ainda a ser verificada experimentalmente, enquanto misturas com maior sobreposição requerem estratégias como calibração multivariada ou outras abordagens quimiométricas. Os resultados indicam o potencial da espectrofotometria UV-Vis como alternativa rápida e de menor custo para a determinação de contaminantes emergentes, consideradas suas limitações de sensibilidade e seletividade.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao CNPq pelo apoio financeiro durante o projeto.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 166, de 24 de julho de 2017**. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União, 25 jul. 2017. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2017/rdc0166_24_07_2017.pdf. Acesso em: 29 ago. 2026.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). **DOQ-CGCRE-008: orientação sobre validação de métodos analíticos**. Revisão 09. Rio de Janeiro: INMETRO, 2020. 30 p. Disponível em: https://www.gov.br/cdtn/pt-br/centrais-de-conteudo/documentos-cgcre-abnt-nbr-iso-iec-17025/doq-cgcre-008. Acesso em: 29 ago. 2026.

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**, v. 572, p. 138-146, dez. 2016.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, jul. 2017.

RAHMAN, M. A. A. *et al.* Novel analytical method based on chemometric models applied to UV-Vis spectrophotometric data for simultaneous determination of Etoricoxib and Paracetamol in presence of Paracetamol impurities. **BMC Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 176, 7 dez. 2023.

RÍOS-REINA, R.; AZCARATE, S. M. How chemometrics revives the UV-Vis spectroscopy applications as an analytical sensor for spectralprint (nontargeted) analysis. **Chemosensors**, v. 11, n. 1, p. 8, 22 dez. 2022.