

## **I-104 - MONITORAMENTO DE 24 TIPOS DE MICROPOLUENTES DE INTERESSE EMERGENTE NA ÁGUA DE ABASTECIMENTO DA ZONA SUL DE NATAL/RN E COMPARAÇÃO COM PADRÕES INTERNACIONAIS.**

**Ana Gabriela Rodrigues de Souza<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Mestranda em Engenharia Sanitária e Ambiental pela UFRN.

**Juliana Delgado Tinôco<sup>(2)</sup>**

Engenheira Civil pela Universidade Potiguar. Mestre em Engenharia Sanitária pela UFRN. Doutora em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Civil da UFRN.

**Hélio Rodrigues dos Santos<sup>(3)</sup>**

Engenheiro Civil pela UFRN. Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Pós-Doutor pela *University of Leeds*. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Civil da UFRN.

**Ananda Lima Sanson<sup>(4)</sup>**

Farmacêutica pela Universidade Federal de Alfenas. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Doutora em Biotecnologia pela UFOP.

**Sergio Francisco de Aquino<sup>(5)</sup>**

Químico pela Universidade Federal de Viçosa. Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia da USP. Ph.D. em Engenharia Química pelo *Imperial College London*. Professor Adjunto do Departamento de Química da UFOP.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Luzia Bezerra de Lima, 750 – Rosa dos Ventos - Parnamirim - RN - CEP: 59141-710 - Brasil - Tel: (84) 99818-5999 - e-mail: [gabrielarouza@gmail.com](mailto:gabrielarouza@gmail.com)

### **RESUMO**

A lagoa do Jiqui é um manancial de abastecimento da cidade de Natal/RN vulnerável à contaminação por microcontaminantes de interesse emergente, devido, por exemplo, à baixa cobertura do sistema de esgotamento sanitário e à intensa ocupação da bacia hidrográfica. Além disso, a ETA que trata essa água (ETA Jiqui) tem capacidade limitada de remoção desses compostos (filtração direta em linha). O objetivo deste trabalho foi avaliar a ocorrência de 24 microcontaminantes emergentes, sendo dezesseis fármacos e oito desreguladores endócrinos (DEs), na água tratada da ETA Jiqui, Natal/RN. O trabalho experimental consistiu de coletas realizadas entre dezembro de 2017 e maio de 2019, sendo realizadas 12 campanhas. Os parâmetros analisados foram os fármacos Aciclovir (ACV), Bezafibrato (BZF), Cafeína (CAF), Diclofenaco (DCF), Diltiazem (DTZ), Genfibrozila (GEN), Ibuprofeno (IBU), Linezolida (LNZ), Loratadina (LRT), Losartan (LST), Metformina (MET), Naproxeno (NPX), Paracetamol (PCT), Prometazina (PTZ), Propranolol (PNL), Sulfametozaxol (SMX), e os desreguladores endócrinos 4-Octilfenol (4OP), 4-Nonilfenol (4NP), Bisfenol A (BPA), Dexametasona (DXM), Estradiol (E2), Estriol (E3), Estrona (E1) e Etinilestradiol (EE2). Dentre os microcontaminantes emergentes monitorados, foram detectados 10 fármacos e 4 desreguladores endócrinos em pelo menos uma campanha de coleta. Os fármacos detectados foram: IBU, NPX, ACV, SMX, PNL, LST, GEN, MET, PTZ e LRT. Já em relação aos DEs, foi possível observar o 4OP, 4NP, BPA e E1. As concentrações dos compostos detectados em água tratada em comparação com estudo toxicológicos e normativas internacionais avaliadas não mostraram potencial tóxico à saúde humana, devido às concentrações não ultrapassarem os limiares impostos pelos valores de referência. Portanto, foi possível concluir que as concentrações de micropoluentes de interesse emergente atualmente observadas na água tratada da ETA Jiqui não resultam em risco significativo para a saúde do consumidor.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fármacos, Desreguladores Endócrinos, Microcontaminantes Emergentes, Qualidade da Água.

### **INTRODUÇÃO**

Um número crescente de compostos orgânicos de origem natural e sintética vem sendo detectado em ambientes aquáticos nas últimas décadas. Essas substâncias incluem plastificantes, pesticidas, compostos antibacterianos, hormônios, produtos farmacêuticos, drogas ilícitas, assim como produtos para cuidados

peçoais (BENOTTI et al, 2009; LEUNG, et al, 2013; MACHADO, K. C. et al, 2016). Como resultado de seu uso generalizado e contínuo, estes compostos químicos estão sendo encontrados em fontes de água em frações vestigiais da ordem de ng/L e µg/L. Apesar das baixas concentrações, em anos recentes tem-se observado que tais compostos apresentam a capacidade potencial de produzir efeitos adversos aos organismos a eles expostos, incluindo os seres humanos, de modo que são atualmente denominados “micropoluentes de interesse emergente” (ECHA, 2016).

Os efeitos que os micropoluentes emergentes (MEs) podem ter sobre a vida selvagem e a saúde humana não são totalmente conhecidos, mas alguns estudos mostraram que eles podem atuar como substâncias químicas desreguladoras endócrinas (DEs), causando alterações no sistema imunológico de animais e feminização de peixes machos, assim como em um aumento da incidência de câncer de mama, testículo e próstata em seres humanos (WARING, R.H., HARRIS, R.M., 2005).

A descarga de esgoto bruto e tratado foi apontada como a principal fonte de microcontaminantes nas águas superficiais (ORT *et al.*, 2010). Algumas dessas substâncias podem persistir tempo suficiente para entrar nos sistemas de abastecimento de água, tendo em vista ainda que as técnicas de tratamento de água geralmente empregadas não são capazes de remover esses compostos.

No Brasil, considera-se potável a água que atenda aos requisitos estabelecidos na Portaria da Consolidação nº 5/2017, anexo XX, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017). No entanto, essa norma não relaciona microcontaminantes de interesse emergente em seus padrões. Assim, é possível que uma água considerada potável apresente contaminação por essas substâncias ainda não legisladas, as quais podem ser potencialmente nocivas. A investigação quantitativa de contaminantes emergentes na fonte e na água potável representa um aspecto fundamental para a busca de possíveis efeitos dessas substâncias devido à sua ampla distribuição e mobilidade nos ambientes aquáticos, bem como às lacunas existentes em relação com possíveis efeitos toxicológicos para a biota e para a saúde humana (MACHADO, K. C. et al, 2016).

O potencial de efeitos adversos não deve, portanto, ser negligenciado. Independentemente da ausência de riscos comprovados, a água potável será sempre um grande foco de preocupação do consumidor, por se tratar de uma rota direta para o corpo humano, para quaisquer compostos micropoluentes que possam estar presentes (JONES, O. A., LESTER, J. N., VOULVOULIS, N., 2005).

Na cidade de Natal/RN, o abastecimento de água do município é dividido em dois subsistemas: Norte e Sul. O Subsistema Sul é responsável pelo atendimento das Regiões Administrativas Sul, Leste e Oeste de Natal (denominada zona sul do município), onde residem cerca de dois terços da população. A Estação de Tratamento de Água (ETA) Jiqui fornece cerca de 30% da água distribuída pelo subsistema Sul, sendo os 70% restantes provenientes de poços artesianos (PMSB, 2015). Esta ETA trata a água proveniente de uma lagoa costeira (Lagoa do Jiqui), que é alimentada por águas superficiais (Rio Pitimbu) e subterrâneas (aquífero Dunas-Barreiras). A baixa cobertura do sistema de esgotamento sanitário (atendimento de 39% da população) e a intensa ocupação urbana da bacia comprometem os mananciais em questão, tornando-os potenciais fontes de micropoluentes emergentes (SNIS, 2018).

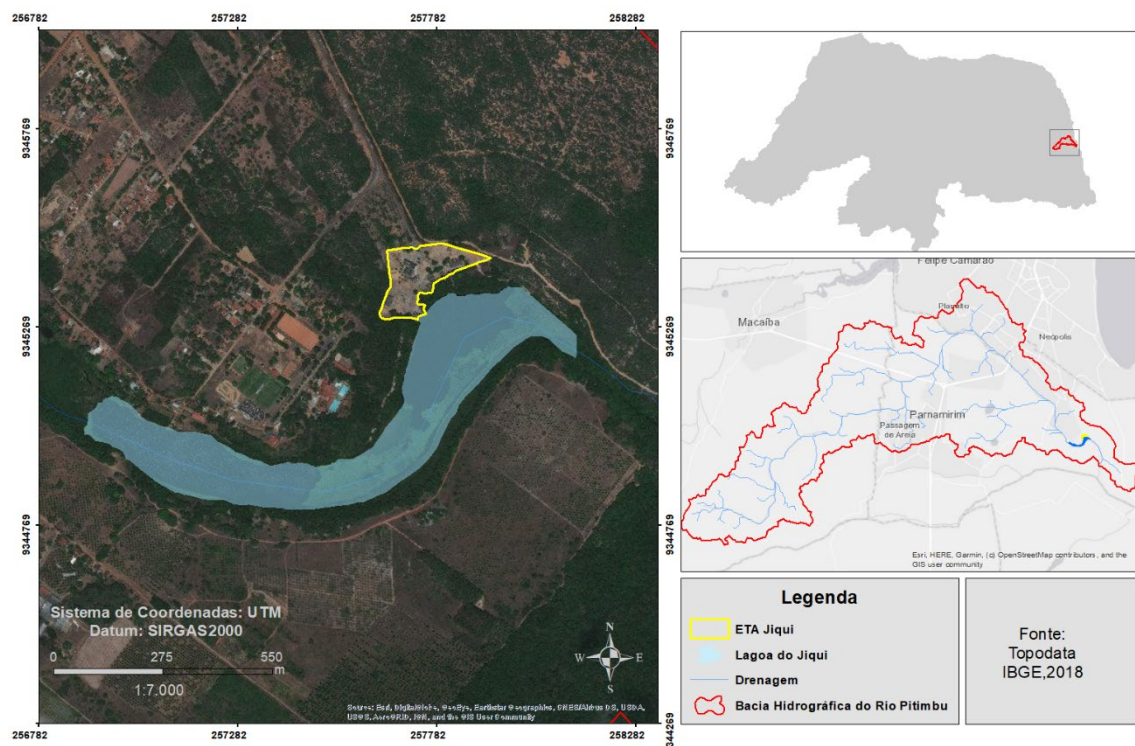
Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a ocorrência de vinte e quatro tipos de micropoluentes de interesse emergente, entre as classes de compostos desreguladores endócrinos e produtos farmacêuticos na água tratada produzida pela ETA Jiqui. Além disso, foi feita a comparação das concentrações observadas com padrões existentes em diferentes países para avaliar o risco à saúde da população.

## **METODOLOGIA**

O trabalho consistiu do monitoramento de vinte e quatro micropoluentes, sendo dezesseis da classe de produtos farmacêuticos e oito compostos desreguladores endócrinos, entre dezembro de 2017 e maio de 2019, em amostras compostas de água tratada, após desinfecção final, fornecida pela ETA Jiqui ao município de Natal/RN. Os fármacos avaliados em cada amostra coletada foram: Ibuprofeno (IBU), Paracetamol (PCT), Diclofenaco (DCF), Naproxeno (NPX), Aciclovir (ACV), Linezolida (LNZ), Sulfametoxazol (SMX), Propranolol (PNL), Diltiazem (DTZ), Losartan (LST), Genfibrozila (GEN), Metformina (MET), Cafeína (CAF), Prometazina (PTZ), Bezafibrato (BZF) e Loratadina (LRT). Já os Desreguladores Endócrinos se restringiram ao 4-Octilfenol (4OP), 4-Nonilfenol (4NP), Bisfenol-A (BPA), Estrona (E1), Estradiol (E2), Estriol (E3), Etinilestradiol (EE2) e Dexametasona (DXM).

## ÁREA DE ESTUDO

Este trabalho foi desenvolvido na ETA Jiqui, localizada em Parnamirim/RN, às margens da Lagoa do Jiqui (Figura 1), cuja concepção é do tipo filtração direta descendente em linha. O sistema de tratamento consiste basicamente de pré-oxidação com cloro (gás), coagulação com policloreto de alumínio (PAC), filtração descendente em filtro de areia e desinfecção com cloro (gás), com funcionamento de 24 horas diárias e capacidade de aproximadamente 555 L/s de água tratada (PMSB, 2015).



**Figura 1 - Mapa de Localização da ETA e Lagoa do Jiqui**

## MATERIAL E MÉTODOS

Para a avaliação da ocorrência dos micropoluentes de interesse na água potável, o trabalho experimental foi dividido em três etapas: **1ª Etapa:** Coletas das amostras; **2ª Etapa:** Preparação das amostras por filtração, quelação dos metais e posterior extração em fase sólida (SPE); **3ª Etapa:** Eluição, derivatização e análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GCMS) para quantificação dos compostos Ibuprofeno (IBU), Paracetamol (PCT), 4-octilfenol (4OP), 4-nonilfenol (4NP), Genfibroliza (GEN), Bisfenol-A (BPA), Estrona (E1), Estradiol (E2), Etinilestradiol (EE2), Estriol (E3); e análise por Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas em série (LCMS/MS) para quantificação dos fármacos Metformina (MET), Aciclovir (ACV), Cafeína (CAF), Linezolida (LNZ), Propanolol (PNL), Diltiazem (DTZ), Prometazina (PTZ), Losartan (LST), Bezafibrato (BZF), Diclofenaco (DCF), Dexametasona (DXM), Loratadina (LRT), Sulfametoazol (SMX), Naproxeno (NPX).

Para quantificação dos microcontaminantes de interesse, os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de seu respectivo analito seguem expostos nas Tabelas 1 e 2. Os valores de LD e LQ variaram na metodologia GCMS devido troca da coluna cromatográfica em que realizaram as análises. As colunas modificadas são de mesma fase estacionária, mas as condições da coluna (principalmente em relação ao desgaste ocasionado pela matriz complexa que é analisada) provocam alterações no perfil dos picos e linha de base.

**Tabela 1 – Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) do método GCMS.**

	Limites de Detecção – LD	Limites de Quantificação – LQ
--	--------------------------	-------------------------------

Compostos	<i>Campanhas de 1 a 7</i>	<i>Campanhas de 8 e 9</i>	<i>Campanhas de 10 a 12</i>	<i>Campanhas de 1 a 7</i>	<i>Campanhas de 8 e 9</i>	<i>Campanhas de 10 a 12</i>
<b>Ibuprofeno</b>	1,4	0,30	0,4	4,6	0,90	1,3
<b>Paracetamol</b>	0,4	0,20	0,8	1,3	0,70	2,5
<b>4-octilfenol</b>	0,5	0,20	0,4	1,8	0,70	1,1
<b>4-nonilfenol</b>	0,7	0,10	1,6	2,5	0,30	4,7
<b>Genfibroliza</b>	1,0	0,30	0,3	3,4	1,10	0,9
<b>Bisfenol-A</b>	0,2	0,00	0,1	0,7	0,10	0,2
<b>Estrona</b>	0,2	0,10	1,7	0,5	0,20	5,0
<b>Etradiol</b>	0,7	0,30	0,8	2,4	0,80	2,3
<b>Etinilestradiol</b>	0,6	0,40	1,7	2,1	1,30	5,2
<b>Estriol</b>	1,0	0,10	0,7	3,2	0,30	2,0

**Tabela 2 – Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) do método LCMS/MS.**

Compostos	Limite de Detecção - LD	Limite de Quantificação - LQ
<b>Metformina</b>	1,4	4,6
<b>Aciclovir</b>	0,9	3,2
<b>Cafeína</b>	162,1	540,2
<b>Linezolida</b>	1,7	5,8
<b>Propanolol</b>	8,3	27,7
<b>Diltiazem</b>	1,2	4,1
<b>Prometazina</b>	0,3	1,0
<b>Losartan</b>	1,0	3,3
<b>Bezafibrato</b>	71,7	239,1
<b>Diclofenaco</b>	118,7	395,7
<b>Dexametasona</b>	2,9	9,5
<b>Loratadina</b>	1,9	6,3
<b>Sulfametoaxol</b>	2,0	6,8
<b>Naproxeno</b>	37,5	125,0

As amostras foram coletadas no laboratório de análise da ETA Jiqui durante os 18 meses de atividade. Nesse período, foram realizadas 12 campanhas de coleta, sendo coletadas alíquotas de 85 ml em água tratada a cada 2 horas por 24 horas em cada campanha. Os fármacos Ibuprofeno, Paracetamol e Genfibrozila, assim como todos os desreguladores endócrinos (com exceção da dexametasona), obtiveram apenas 11 campanhas de coleta.

Em relação aos procedimentos experimentais, a limpeza das vidrarias e a preparação dos frascos de amostragem seguiram o método proposto por Sanson (2012). A filtração, seguindo a metodologia descrita por Quaresma (2014), é o principal procedimento que antecede a extração dos compostos com a finalidade de evitar a colmatação dos cartuchos. O processo foi realizado a vácuo com papéis de filtro de acetato de celulose, faixa branca (24 µm) e faixa azul (8 µm), respectivamente, seguidos por filtros de fibra de vidro (1,2 µm). Antecedendo o processo de filtração foi adicionado o Tiosulfato de Sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) baseado na concentração média de cloro residual livre presente nas amostras de água, com intuito de neutraliza-lo.

Após finalização da filtração, antes do processo de extração, era corrigido o pH para  $2,0 \pm 0,2$ , pela adição de solução de ácido clorídrico (HCl) a 50% v/v. Na sequência, adicionava-se ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) para a quelatação dos metais eventualmente presentes na amostra.

O método de extração adotado foi o recomendado por Sanson et al. (2014) com utilização de equipamento de baixo custo para Extração em Fase Sólida (SPE) em amostras aquosas. A metodologia descrita consiste nas etapas de: Condicionamento externo do cartucho com solventes apropriados; Conexão do Sistema com entrada do N<sub>2</sub>; Passagem do volume desejado da amostra pelo cartucho; Passagem de nitrogênio para secagem do cartucho; Descarte do material eluído e; devido acondicionamento dos cartuchos sob refrigeração (-20°C). O condicionamento dos cartuchos utilizados para extração (Strata X®) seguiu metodologias descritas por Sanson

(2012) e Quaresma (2014), através da passagem de 5 ml de acetonitrila, 5 ml de metanol e 5 ml de água ultrapura, respectivamente.

As análises cromatográficas realizadas para quantificação dos analitos seguem descritas:

**Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de Massas (GCMS):** A análise foi realizada no cromatógrafo a gás modelo GC-2010 acoplado ao espectrômetro de massas GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu) utilizando uma coluna cromatográfica Zebtron ZB-5MSi (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, Phenomenex).

**Cromatografia Líquida acoplada à espectrometria de Massas em série (LCMS/MS):** As análises foram realizadas no equipamento LCMS-8040 (Shimadzu), acoplado ao UHPLC modelo Nexera (Shimadzu) com os seguintes módulos: controladora CBM-20A, 3 bombas LC-30AD, amostrador SIL30AC, forno de coluna CTO-30A, degaseificador DGU-20As. Foi utilizada a coluna cromatográfica C18 modelo Kinetex (Phenomenex) com 100 mm × 2,1 mm × 2,6 µm.

As concentrações resultantes de Genfibrozila, Bisfenol A, Estrona e 4-octilfenol das campanhas 1 e 2, foram retiradas do trabalho de Tavares (2018). Em relação aos compostos Paracetamol, Ibuprofeno, Diclofenaco, Genfibrozila, e Naproxeno, as concentrações detectadas foram relatadas no trabalho de Pureza (2019), das campanhas 3 a 9.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

De uma forma geral, os resultados exibiram a presença de dez (10) fármacos e quatro (04) Desreguladores Endócrinos (DEs) distintos nas amostras de água tratada coletadas na ETA Jiqui, somando quatorze (14) micr contaminantes emergentes (MEs) detectados entre os vinte o quatro analisados (Tabela 3).

Em relação aos Fármacos, dos dezesseis produtos monitorados, foram detectados, em pelo menos uma campanha de coleta: IBU, NPX, ACV, SMX, PNL, LST, GEN, MET, PTZ e LRT. No entanto, nenhum dos compostos encontrados apresentou frequência de detecção superior a 50%, considerando todas as campanhas realizadas. ACV, LST, GEN e LRT foram os medicamentos com maior frequência de detecção (40 a 50% das campanhas) (ver Tabela 3).

Em relação aos compostos DEs, dos oito avaliados inicialmente, foram detectados o 4OP, 4NP, BPA e E1. O BPA apresentou a maior frequência de detecção, com presença em 91% das campanhas realizadas. O 4OP foi o segundo composto com maior frequência: 64%.

**Tabela 3 – Valor máximo, mediana, quantidade de vezes detectado, frequência de detecção e desvio padrão dos compostos farmacêuticos e DEs presentes na água tratada da ETA Jiqui (continua).**

Classes	Compostos	Máx. (ng/L)	Mediana (ng/L)	Veze detectado (n=12 <sup>(1)</sup> )	Detecção (%)
AINE	IBU <sup>(2)</sup>	64,02	43,96	2	18
	NPX	276,32	276,32	1	8
Antibióticos e Antiviral	ACV	184,06	122,77	5	42
	SMX	231,2	231,20	1	8
Anti-hipertensivos	LST	93,06	36,33	6	50
	PNL	236,76	81,96	3	25
Outros Fármacos	LRT	16,08	14,67	6	50
	GEN <sup>(2)</sup>	90,01	78,91	5	45
	PTZ	150,32	110,45	2	17
	MET	88	88,00	1	8

**Tabela 3 – Valor máximo, mediana, quantidade de vezes detectado, frequência de detecção e desvio padrão dos compostos farmacêuticos e DEs presentes na água tratada da ETA Jiqui (conclusão).**

Classes	Compostos	Máx. (ng/L)	Mediana (ng/L)	Veze detectado (n=12 <sup>(1)</sup> )	Detecção (%)
Desreguladores Endócrinos <sup>(2)</sup>	BPA	114,4	21,60	10	91
	4OP	80,83	28,32	7	64
	4NP	577,1	271,23	4	36
	E1	13	11,10	2	18

**Observações:**

<sup>(1)</sup> n = número de campanhas realizadas durante o período de pesquisa

<sup>(2)</sup> Foram realizadas apenas onze (11) campanhas de coleta para Ibuprofeno, Genfibrozila e todos os DEs detectados.

No geral, os fármacos e os compostos desreguladores endócrinos detectados em água tratada apresentaram-se em concentrações elevadas em comparação com estudos realizados na Espanha (HUERTA-FONTELA et al., 2011), Portugal (GAFFNEY et al., 2015), Estados Unidos (FURLONG et al., 2017), Itália (RIVA et al., 2018), China (LEUNG et al., 2013) e Brasil (REIS et al., 2019), com exceção da Loratadina que apresentou valores inferiores ao relatado por Reis et al. (2019) em água tratada distribuída a zona metropolitana de Belo Horizonte/MG.

Devido ausência de regulamentação destes compostos na legislação brasileira, buscou-se a regulamentação em alguns países, ou conjunto de países.

Segundo Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho 2013/39/EU no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água, encontra-se, entre os MEs detectados, a classe dos Nonilfenóis com concentração máxima permitida de 2 µg/L, porém esta regulamentação restringe-se às águas de superfície. Nessa Diretiva são apresentadas relações das substâncias que devem ser monitoradas visando o estabelecimento de prioridades futuras, substâncias essas que podem representar risco significativo para o meio aquático, bem como suas respectivas normas de qualidade ambiental. No entanto, não há orientações acerca dos riscos à saúde humana com a utilização para fins potáveis.

A UBA (Umweltbundesamt), Agência Federal do Meio Ambiente da Alemanha, disponibilizou em maio de 2019 uma lista de substâncias avaliadas quanto ao valor de orientação para a saúde cuja possível presença na água potável não é regulada por um valor limite, mas é considerada humanamente tóxica. Entre as substâncias relacionadas que foram detectadas nesta pesquisa estão os fármacos Aciclovir, Ibuprofeno e Metformina (ver tabela 4).

**Tabela 4 – Valores de Orientação à Saúde da UBA (Agência Federal do Meio Ambiente da Alemanha) referente aos micropoluentes detectados na água tratada da ETA Jiqui.**

Compostos	Concentração Máx. detectada ETA Jiqui (µg / L)	Valores de orientação à saúde da UBA (µg / L)
<b>Aciclovir</b>	0,184	0,3
<b>Ibuprofeno</b>	0,064	1,0
<b>Metformina</b>	0,088	1,0

As concentrações dos compostos detectados na água tratada distribuída pela ETA Jiqui, a qual possuem valores de orientação à saúde segundo a UBA, não obtiveram resultados acima do orientado.

O Governo Australiano desenvolveu diretrizes aplicáveis ao abastecimento de água potável por efluentes municipais tratados, a *Australian National Guidelines for Water Recycling (Phase 2)*, esta publicação inclui discussões sobre inúmeros produtos farmacêuticos, produtos de cuidado pessoal e compostos com potencial atividade desreguladora endócrina (NRMMC, EPHC, NHMR, 2008). A maioria dos compostos detectados na água tratada da ETA Jiqui encontram-se regulamentados pela normativa australiana, com exceção dos fármacos Aciclovir, Losartan, Prometazina e Loratadina (ver tabela 5).

**Tabela 5 – Diretrizes da *Australian National Guidelines for Water Recycling (Phase 2)* para os compostos detectados na água tratada da ETA Jiqui.**

Classes	Compostos	Concentração Máxima detectada ETA Jiqui (µg / L)	Diretrizes Australianas recomendadas (µg / L)
<b>AINE</b>	<b>IBU</b>	0,064	400
	<b>NPX</b>	0,276	220
<b>Antibióticos e Antiviral</b>	<b>ACV</b>	0,184	-
	<b>SMX</b>	0,231	35
<b>Anti-hipertensivos</b>	<b>LST</b>	0,093	-

	<b>PNL</b>	0,236	40
<b>Outros Fármacos</b>	<b>LRT</b>	0,016	-
	<b>GEN</b>	0,090	600
	<b>PTZ</b>	0,150	-
	<b>MET</b>	0,088	250
<b>Desreguladores Endócrinos</b>	<b>BPA</b>	0,114	200
	<b>4OP</b>	0,080	50
	<b>4NP</b>	0,577	500
	<b>E1</b>	0,013	0,03

Referente aos MEs presentes na água tratada, as diretrizes Australianas recomendadas encontram-se em valores expressivamente maiores do que as concentrações obtidas, conforme podemos observar na tabela 5, não configurando risco ao consumo humano baseado nesta normativa.

A *American Water Works Association Research Foundation* (AWWARF) encomendou um estudo para fornecer informações críticas sobre a ocorrência e avaliação de riscos de produtos farmacêuticos e potenciais desreguladores endócrinos na água tratada. Em uma abordagem conservadora, valores de ingestão diária aceitáveis (ADI) desenvolvidos para cada composto foram convertidos em níveis equivalentes de água potável (DWELs) resultando em concentrações na ordem de micrograma por litro (SNYDER et al. 2008).

Por meio dos resultados obtidos, verificou-se que nenhum dos compostos detectados na água tratada da ETA Jiqui excedeu os limiares de risco à saúde expostos pela AWWARF (ver tabela 6).

**Tabela 6 – Níveis Equivalentes de Água Tratada (DWELs) recomendadas pela *American Water Works Association Research Foundation* (AWWARF) dos compostos detectados.**

<b>Compostos</b>	<b>Concentração Máxima detectada ETA Jiqui (µg / L)</b>	<b>DWELs recomendados pela AWWARF (µg / L)</b>
<b>NPX</b>	0,276	140
<b>SMX</b>	0,231	460
<b>GEN</b>	0,090	600
<b>BPA</b>	0,114	1800
<b>4NP</b>	0,577	1800
<b>E1</b>	0,013	0,46

Em comparação com os valores de referência citados foi possível observar que apesar da comprovada ocorrência de produtos farmacêuticos e compostos desreguladores endócrinos na água tratada da ETA Jiqui, nenhuma das concentrações ultrapassaram os valores limites impostos pelos estudos e normativa, resultando em nenhum risco significativo para a saúde do consumidor durante toda a vida útil do consumo e sendo consistente com água de boa qualidade.

A detecção de compostos farmacêuticos e desreguladores endócrinos em água potável é indicativa do potencial de produtos químicos estáveis e solúveis estarem atingindo o meio ambiente. Quaisquer observações destes microcontaminantes no fornecimento de água potável suscitam preocupações quanto à possibilidade de efeitos humanos adversos decorrentes da exposição indireta. Portanto, apesar das concentrações detectadas na água tratada da ETA Jiqui não serem superiores aos valores de referência existentes em literatura, em diversos países, as circunstâncias indicam um potencial para concentrações elevadas futuramente.

## CONCLUSÕES

Dos 24 microcontaminantes emergentes analisados em água tratada, 14 foram detectados em pelo menos uma campanha de coleta, sendo 10 produtos farmacêuticos e 4 compostos desreguladores endócrinos.

Dentre os fármacos detectados o Aciclovir, Losartan, Genfibrozila e Loratadina se destacaram entre os demais, com frequência de detecção entre 40% e 50%, e concentrações máximas em torno de 184, 93, 90 e 16 ng/L, respectivamente. O Bisfenol A (91%) e 4-Octilfenol (64%) foram os desreguladores endócrinos observados com maior frequência, além de relatados com concentrações máximas em torno de 114 e 81 ng/L.

A análise dos resultados em comparação com a Diretiva Europeia 2013/39/EU, com os Valores de Orientação a Saúde da Agência Federal do Meio Ambiente da Alemanha (UBA), com as diretrizes Australianas (*Australian National Guidelines for Water Recycling (Phase 2)*) e a estudo desenvolvido pela *American Water Works Association Research Foundation (AWWARF)*, indicou que os impactos adversos à saúde humana são muito improváveis devido às concentrações vestigiais de produtos farmacêuticos e compostos desreguladores endócrinos que podem ser encontradas na água tratada da ETA Jiqui. Os dados disponíveis mostraram que, para as substâncias que foram detectadas, as concentrações estão na ordem de ng/L enquanto os valores de referência estão cerca de mil vezes maiores (µg/L).

Portanto, com base no conhecimento atual, adotando como referência os estudos de toxicidade e diretrizes analisadas, as concentrações de micropoluentes de interesse emergente atualmente observadas na água tratada da ETA Jiqui não resultam em risco significativo para a saúde do consumidor.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) pelo apoio financeiro concedido a Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) via TED 10/2014 que proporcionou este trabalho e a Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte (CAERN) que possibilitou a realização das coletas em suas dependências.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANSES. *French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety. Liste des Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) construites par l'Anses*. Outubro, 2019.
2. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria da Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, anexo XX. Define os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF. p. 432-456. Set, 2017.
3. ECHA. Agência Europeia de Produtos Químicos. Inventário do Anexo III.
4. EPA. *Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL3) and Regulatory Determination*. United States Environmental Protection Agency. 2018.
5. FURLONG, E. T. et al. *Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States: Pharmaceuticals*. *Science of The Total Environment*, v.579, 2017.
6. GAFFNEY, V. J. et al. *Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment*. *Water Research*. v.72. 2015.
7. HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. *Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment*. *Water Research*, v.45, Issue 3. 2011.
8. JONES, O. A., LESTER, J. N., VOULVOULIS, N. *Pharmaceuticals: a threat to drinking water? Trends in Biotechnology*. v.23 nº.4 Abr, 2005.
9. LEUNG, H. W. et al. *Pharmaceuticals in Tap Water: Human Health Risk Assessment and Proposed Monitoring Framework in China*. *Environmental Health Perspectives*, v.121, nº. 7. Julho, 2013.
10. 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, 2016.
11. NRMMC, EPHC, NHMR. *Natural Resource Management Ministerial Council, Environment Protection and Heritage Council, National Health and Medical Research Council. Australian Guidelines for Water Recycling - Augmentation of Drinking Water Supplies*, 2008.
12. ORT, C et al. *Sampling for pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and illicit drugs in wastewater systems: are your conclusions valid? A critical review*. *Environ. Sci. Technol.* 44 (16). 2010.
13. PARLAMENTO EUROPEU. Diretiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho.
14. PMSB. Plano Municipal de Saneamento Básico do Município de Natal/RN. Situação dos Serviços de Abastecimento de Água Potável e de Esgotamento Sanitário. Prefeitura Municipal de Natal/RN. Abr, 2015.
15. PUREZA, D. S. Ocorrência de fármacos no sistema produtor de água potável do Jiqui, Natal-RN. 2019. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.
16. QUARESMA, A. V. Monitoramento de Microcontaminantes Orgânicos por Métodos Cromatográficos Acoplados à Espectrometria de Massa e Elementos Inorgânicos por Fluorescência de Raios - X por Reflexão Total nas Águas da Bacia do Rio Doce. Dissertação de Mestrado, UFOP, Ouro Preto/MG, 2014.

17. QUEIROZ, F. B. Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas. Dissertação de Mestrado, UFOP, Ouro Preto/MG, 2011.
18. REIS, E. O. et al. *Occurrence, removal and seasonal variation of pharmaceuticals in Brazilian drinking water treatment plants*, *Environmental Pollution*. v.250, 2019, Pág. 773-781.
19. RIVA, F. et al. *Monitoring emerging contaminants in the drinking water of Milan and assessment of the human risk*. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v.221, Issue 3, 2018.
20. SANSON, A. L. Estudo da Extração e Desenvolvimento de Metodologia para Determinação Simultânea de Microcontaminantes Orgânicos em Água Superficial por GC-MS e Métodos Quimiométricos. Dissertação de Mestrado, UFOP, Ouro Preto/MG, 2012.
21. SOUZA, A. G. R. Ocorrência fármacos e compostos desreguladores endócrinos na água tratada da ETA Jiqui, Natal/RN. Monografia (graduação) - UFRN, Curso de Engenharia Ambiental, Natal, RN, 2019.
22. SANSON, A. L. et al. Equipamento de baixo custo para extração em fase sólida em amostras aquosas de grande volume utilizando pressão positiva de N<sub>2</sub>. *Química Nova*, v.37, n.1, p.150-152, 2014.
23. SNIS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Série Histórica, 2018. Disponível em: <<http://app4.mdr.gov.br/serieHistorica/>>. Acesso em 02/03/2018.
24. SNYDER, S.A. et al. *Toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in drinking water*. Denver, CO, AWWA Research Foundation. 2008.
25. TAVARES, R. N. Ocorrência de desreguladores endócrinos e fármacos na ETA do Jiqui, Natal/RN. 2018. 26 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.
26. UBA. *Umweltbundesamt. Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM). Deutschland*, 2019.
27. WARING, R.H., HARRIS, R.M. *Endocrine disruptors: a human risk?* *Mol. Cell. Endocrinol.* 244 (2), 2–9. 2005.