

IV-097 - OCORRÊNCIA DE POLUENTES EMERGENTES NA ÁGUA DE ABASTECIMENTO DA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO

Juliana Gonçalves Fernandes⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa. Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais e Doutora em Ciências pela Universidade de São Paulo. Diretora de Recursos Hídricos da AGEVAP (Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul).

Luiz Eduardo Thans

Químico pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Mestre em Biotecnologia pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho e Doutorando em Biotecnologia Industrial pela Universidade de São Paulo.

Lucas Gonçalves Queiroz

Biólogo pela Universidade Federal de Uberlândia. Mestre em Ciências pela Universidade de São Paulo Doutorando em Biotecnologia Industrial pela Universidade de São Paulo.

Flávio Teixeira da Silva

Químico pela Universidade Estadual de Campinas. Mestre em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas. Doutorado em Ciências (Química Orgânica) pela Universidade Estadual de Campinas. Professor Associado da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

Teresa Cristina Brazil de Paiva

Engenheira de Alimentos pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica pela Universidade de São Paulo. Doutorado em Ciências (Química Orgânica) pela Universidade Estadual de Campinas. Professora Titular da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

Endereço⁽¹⁾: Estrada Municipal do Campinho, s/n, Campinho- Lorena, SP - Brasil - e-mail: jfernandes@usp.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi verificar a qualidade da água, através de um perfil anual da água tratada pela ETA Guandu e distribuída para abastecimento da população da Região Metropolitana do Rio de Janeiro com foco nos poluentes emergentes estrona, 17 β -estradiol, estriol, progesterona, testosterona, 17 α -etinilestradiol, bisfenol A e cafeína, empregando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas (LC-MS/MS).

Nas 12 amostras analisadas de agosto de 2016 a julho de 2017, a cafeína foi detectada em 100% das amostras de água tratada. As concentrações dos poluentes emergentes na água tratada variaram para cafeína de 191,30 a 1.190,94 ng L⁻¹, bisfenol A de 122,28 a 1.354,86 ng L⁻¹, 17 α -etinilestradiol e 17 β -estradiol que foram quantificados em uma única amostra com concentrações de 221,43 e 125,99 ng L⁻¹. A grande quantidade de esgoto sem tratamento lançado nos mananciais de água bruta da ETA Guandu, ou seja, os rios Guandu e Paraíba do Sul contribuem de forma significativa para a detecção dos poluentes emergentes estudados neste trabalho. Essa situação é alarmante, tendo em vista o número de pessoas que são abastecidas com essas águas e que as estações de tratamento de água não foram projetadas para remoção destes poluentes.

PALAVRAS-CHAVE: Poluentes emergentes, rio Guandu, rio Paraíba do Sul, Região Metropolitana do Rio de Janeiro, água tratada.

INTRODUÇÃO

A qualidade da água é uma crescente preocupação da comunidade científica, dos legisladores e da sociedade. É evidente que houve uma evolução no número de substâncias, objeto de legislação ao longo do tempo no Brasil e no mundo, como os parâmetros de potabilidade de água. Entretanto, apesar da evolução, é impraticável contemplar em legislações todas as substâncias que possam trazer algum risco à saúde, uma vez que a síntese, produção e lançamento de novos produtos têm uma dinâmica muito maior do que a elucidação de efeitos deletérios por meio de avaliações toxicológicas (INCTAA, 2014).

As substâncias, de origem natural ou sintética, quando não inseridas em programas de monitoramento oficial, mas suspeitas de potencialmente produzirem efeitos adversos, são denominadas poluentes emergentes ou poluentes de preocupação emergente, estes poluentes são encontrados em concentrações traço na ordem de ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$ (SILVA; COLLINS, 2011). São exemplos de poluentes emergentes agrotóxicos, fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, plastificantes, entre outros.

Os efeitos adversos podem ocorrer tanto em seres humanos quanto em micro-organismos e animais selvagens expostos a esses poluentes. A exposição pode se dar por dois meios distintos: eventos isolados, em altas doses, que provocam efeitos imediatos, denominado efeito agudo; ou eventos contínuos, de baixa dose, que provocam efeitos notáveis apenas após longos períodos de exposição, denominados eventos crônicos (NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

Estudos indicam que os recursos hídricos podem ser contaminados tanto por águas residuárias descartadas diretamente, sem o devido tratamento de origem doméstica, hospitalar ou industrial, quanto por efluentes de estações com baixa ou moderada eficiência de remoção (LIMA et al., 2014). De uma forma geral, as plantas convencionais de tratamento de efluentes domésticos, compostas por tratamento secundário, são incapazes de remover adequadamente os poluentes emergentes (RIBEIRO et al., 2015).

No entanto, no Brasil a situação é alarmante, apenas 44,9% de todo o esgoto doméstico gerado é tratado (BRASIL, 2018), ou seja, todo o restante é lançado in natura nos rios que são os principais mananciais de abastecimento da população, contribuindo assim para o aporte em maiores concentrações destes poluentes. Starling, Leão e Amorim (2018), compilaram informações da ocorrência de poluentes emergentes em águas do território brasileiro que demonstram a presença principalmente de cafeína, fármacos, hormônios e bisfenol A na água superficial.

O manancial de água para o abastecimento de 80% da população da Região Metropolitana do Rio de Janeiro é o Rio Guandu (COPPETEC, 2014). Este rio, que naturalmente possuía baixas vazões, recebe a transposição das águas do Rio Pirai e do Rio Paraíba do Sul para suprir a demanda.

A bacia do Rio Guandu possui 1% de esgoto tratado (PROFILL ENGENHARIA, 2017), a bacia do Rio Pirai, 0%, e a bacia do Rio Paraíba do Sul, 39% (COHIDRO ENGENHARIA, 2014). Ou seja, o monitoramento e identificação de poluentes emergentes são de extrema importância para a saúde ambiental desta região, além de ações para melhoria da infraestrutura sanitária.

Esse estudo avaliou a ocorrência, na água de abastecimento da região metropolitana do Rio de Janeiro, dos seguintes poluentes emergentes: hormônios, estrona, 17β -estradiol, estriol, progesterona, testosterona e 17α -etilestradiol; bisfenol A e cafeína.

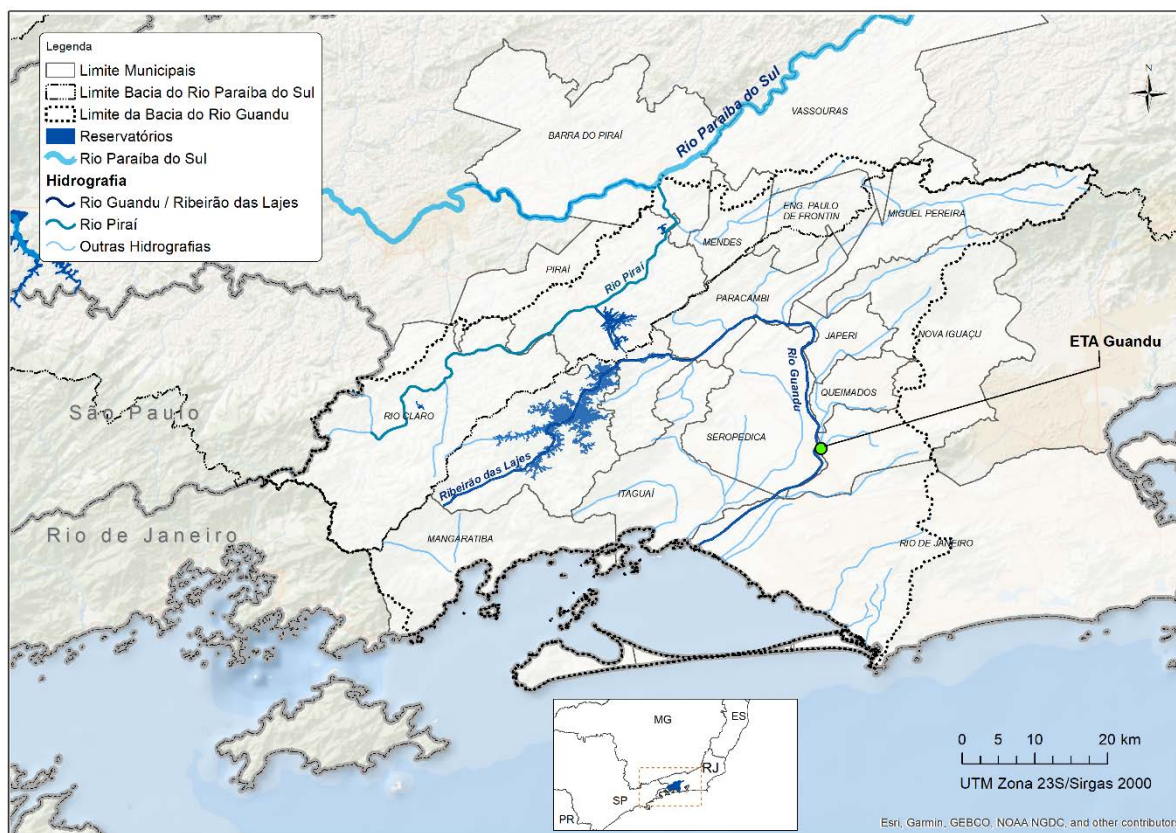
METODOLOGIA

Os poluentes de interesse geralmente são encontrados em concentrações traço nas matrizes ambientais, tais como água superficial e de abastecimento humano. Portanto, a limpeza e preparo de recipientes foi de extrema importância para impedir a introdução de contaminantes nas amostras que pudessem interferir nos resultados.

Assim, para a limpeza e preparo de recipientes foram utilizados os procedimentos definidos no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011). Os materiais e vidrarias foram lavados em água corrente, posteriormente foram colocados de molho em solução do detergente alcalino Extran® 0,1% por 24 horas. Em seguida, foram enxaguados com água destilada e, finalmente, colocados em estufa a 100°C durante duas horas. Ao final os materiais e vidrarias foram cobertos por papel alumínio para evitar contaminação.

O ponto de amostragem de água de abastecimento público tratada pela ETA Guandu está localizado nas proximidades da ETA na Estrada Rio - São Paulo, BR 465, no município de Nova Iguaçu. Na Figura 1 pode ser observada a bacia hidrográfica do rio Guandu e a localização da ETA.

Figura 1 – Mapa da bacia do Rio Guandu indicando a localização da ETA Guandu



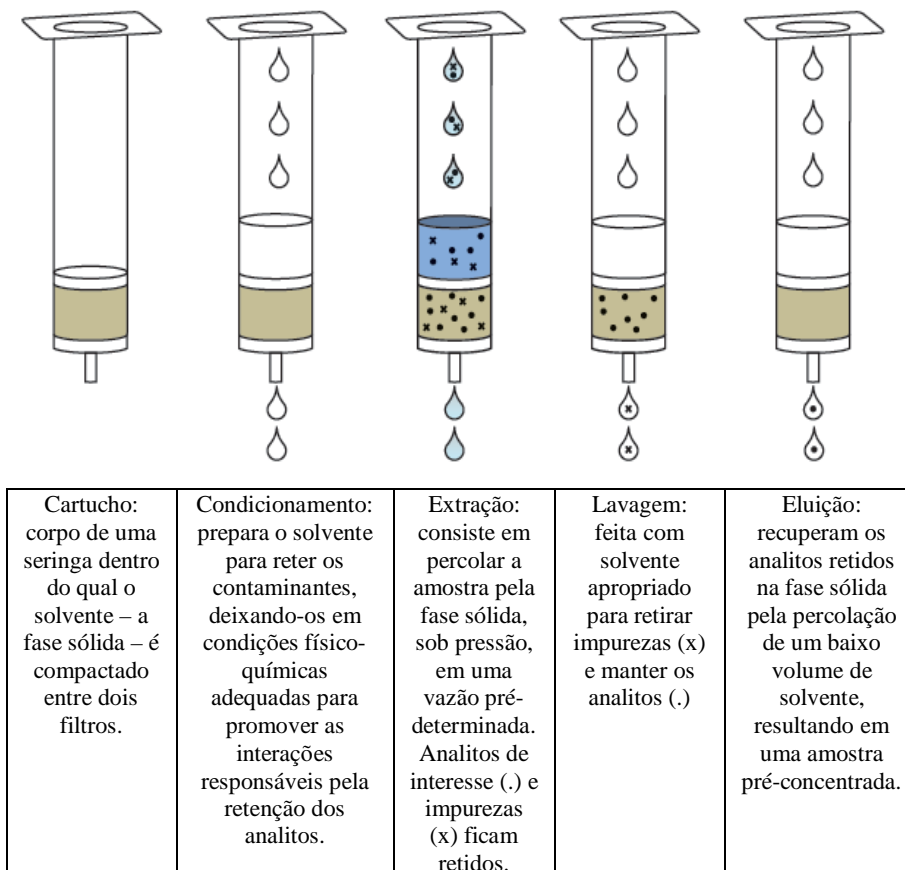
Fonte: Arquivo pessoal.

Foram realizadas 12 coletas, mensalmente, entre agosto de 2016 e julho de 2018.

O tratamento da amostra mais utilizado para análise da água na determinação de poluentes emergentes em concentrações traço, da ordem de picograma (10^{-12} g) a miligrama (10^{-3} g), é a extração em fase sólida conhecido pelo sigla SPE (do inglês, solid phase extraction) (INCTAA, 2014). Este consiste em utilizar um material sorvente que tem a capacidade de extrair os contaminantes, transferindo da amostra para esse material, onde as substâncias ficam retidas.

Posteriormente à extração, foi realizada a lavagem do material com solvente apropriado para retirar as impurezas e manter os analitos de interesse. Finalmente é realizada a eluição, etapa em que se recuperam os analitos retidos na fase sólida pela percolação de um solvente, resultando em uma amostra pré-concentrada. A Figura 2 ilustra as etapas do procedimento de extração em fase sólida.

Figura 2 - Principais etapas da extração em fase sólida (SPE)



Fonte: INCTAA (2014).

Todos os compostos foram extraídos através da técnica de extração em fase-sólida. Previamente à extração, 500 mL das amostras foram filtradas com auxílio de bomba a vácuo em membrana de microfibras de vidro de 1,2 µm de porosidade da marca Membrane Solutions®.

A extração foi realizada utilizando cartuchos Oasis® HLB (Hydrophilic-lipophilic-balance) com 500 mg de fase sólida. O condicionamento do cartucho foi realizado com 5 mL de acetonitrila, 5 mL de metanol e 5 mL de água ultrapura.

O cartucho utilizado foi escolhido com base em técnicas já empregadas que obtiveram resultados eficientes para os analitos de interesse (RAIMUNDO, 2011; INCTAA, 2014).

A extração foi realizada utilizando a técnica desenvolvida por Sodré, Locatelli e Jardim (2010). Esta técnica permite a extração de grandes volumes em tempos menores por ser contínua e ininterrupta, além de possuir menor risco de contaminação. Por se tratar de uma técnica limpa, o sistema foi construído apenas com tarugos de Teflon® (PTFE - polytetrafluoroethylene) e conexões de latão e aço inox.

O sistema proposto baseia-se na passagem da amostra por um cartucho em sistema fechado e sob vácuo. O vácuo é criado com o auxílio de uma bomba peristáltica da marca Ismatec® tipo MC-MS/CA4/6 a uma vazão de sucção de 7 mL por minuto.

A eluição, etapa posterior à extração, foi realizada em um manifold (Supelco®) de 12 portas a vácuo, por meio da adição de 4 mL de metanol e 4 mL de acetonitrila em cada cartucho. O eluato de cada amostra foi colocado em um tubo de ensaio e passaram pelo processo de secagem através de fluxo brando de N₂ (Air Liquid®) até a evaporação de todo o líquido restando apenas uma borra no tubo de ensaio.

O material que restou no tubo de ensaio foi ressuspensão com 500 µL da solução H₂O: MeOH 70:30 (v/v), promovendo concentração de 1.000 vezes dos analitos no extrato. O eluato foi filtrado em filtro de seringa com poro de 0,22 µm da marca Analítica® e posteriormente acondicionado em vial. Os vials contendo as amostras foram identificados e acondicionados em geladeira com temperatura inferior a 4°C.

Para a determinação dos contaminantes emergentes através de cromatografia foi utilizada a metodologia desenvolvida por RAIMUNDO (2011). Esta metodologia prevê a leitura em triplicata de cada vial com as amostras concentradas.

A técnica empregada foi a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem com analisador de massas triplo quadrupolo (QqQ) empregando-se ionização por eletronebulização (ESI, do inglês electrospray ionization) – LC-ESI-MS/MS. O cromatógrafo utilizado é da marca Agilent modelo 1220, equipado com bomba binária, injetor automático e compartimento de coluna termostaticado. A separação cromatográfica foi realizada com uma coluna Zorbax SB-C18 (30 x 2,1 mm e tamanho de partícula de 3,5 µm) a 25°C.

A identificação e quantificação dos compostos foram realizadas por espectrometria de massas em um equipamento Agilent, modelo 6410B, com triplo quadrupolo equipado com bomba de vácuo auxiliar operando na célula de colisão (Hot Box). Para avaliar a sensibilidade do método foram determinados: a linearidade, os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para cada composto estudado.

RESULTADOS

Dos 8 poluentes emergentes analisados 5 foram detectados. As concentrações detectadas estão apresentadas na Tabela 1.

Ponto de Coleta	Coleta	E1	E2	E3	EE2	PROG	TTN	BPA	CAF
Água tratada (P5)	C1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	122,28	363,49
	C2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	178,03	317,13
	C3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	191,3
	C4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	1.190,94
	C5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	10.03,05
	C6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	294,54
	C7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	272,98
	C8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	729,2
	C9	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	229,4
	C10	<LQ	125,99	<LD	221,43	<LD	<LD	1.354,86	282,37

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : E1:Estrona; E2: 17β-estradiol; E3: Estriol, EE2: 17α-etinilestradiol; PROG: Progesterona; TTN: Testosterona; BPA: Bisfenol A; CAF: Cafeína; <LD: menor que o limite de detecção; <LQ: menor que o limite de quantificação.

Os mais frequentes foram a cafeína, presente em 100% das amostras e bisfenol A em 58%. Os hormônios femininos tiveram frequência de detecção menor, 17α-etinilestradiol e 17β-estradiol com 17% e estrona – 8%. Os hormônios estriol, progesterona e testosterona não foram detectados. Na Tabela 2, são apresentadas as frequências de detecção, concentrações máximas e mínimas dos poluentes.

Tabela 2 - Frequência de detecção e concentrações dos poluentes emergentes analisados em água de abastecimento público tratada pela ETA Guandu

Classe	Composto	AP	AQ	N	F	Concentração (ng L ⁻¹)		
						Min	Max	Média
Farmacêutico	Cafeína	12	12	12	100%	191,30	1.190,94	491,09
	17 α -etinilestradiol	2	1	12	17%	221,43	221,43	221,43
Hormônios	17 β -estradiol	2	1	12	17%	125,99	125,99	125,99
	Estriol	0	0	12	0%	-	-	-
	Estrona	1	0	12	8%	-	-	-
	Progesterona	0	0	12	0%	-	-	-
	Testosterona	0	0	12	0%	-	-	-
Compostos Industriais	Bisfenol A	7	3	12	58%	122,28	1.354,86	551,72

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota : AP - amostras positivas; AQ - amostras quantificadas; N - número de amostras analisadas; F - frequência de detecção em %; Min – mínimo; Max – máximo; (-) não detectado e/ou quantificado

As maiores concentrações quantificadas foram de bisfenol A, com valor máximo de 1.354,86 ng L⁻¹ e médio de 551,72 ng L⁻¹, seguido das concentrações de cafeína, valor máximo de 1.190,94 ng L⁻¹ e médio de 491,09 ng L⁻¹.

Em estudos realizados no Brasil, foram detectados em água tratada a concentração de bisfenol A variando entre 1,20 a 2.549,1 ng L⁻¹, sendo o valor médio de 3,30 \pm 754,4 ng L⁻¹. No caso de 17 α -etinilestradiol os valores mínimos e máximos foram 4,6 e 623,0 ng L⁻¹, respectivamente. O 17 β -estradiol apresentou concentração variando entre 4,40 a 43,5 ng L⁻¹ e valores médios de 10,8 \pm 16,9 ng L⁻¹ (LIMA et al., 2017).

A frequência de ocorrência da cafeína foi de 100% na água tratada, que está diretamente relacionado ao manancial de água bruta, ou seja, o rio Guandu. Em um estudo sobre a cafeína nas águas de abastecimento do Brasil, realizado em 22 capitais dos estados, foram analisadas 100 amostras de água tratada, nas quais 93 tiveram cafeína detectada. Ainda, esse estudo mostrou que os resultados de cafeínas detectados nas águas de abastecimento no Brasil foram superiores aos determinados em estudos similares realizados na China e na Espanha, cujas ocorrências não ultrapassaram 88% (INCTAA, 2014).

No que tange à remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas contaminadas, a revisão dos estudos feitos no Brasil por Lima et al. (2017) mostra que as operações unitárias de separação sólido-líquido, comumente adotadas nas estações de tratamento de água, são via de regra, ineficientes (<50%) para a remoção da maioria dos poluentes emergentes. A ETA Guandu possui o processo convencional de tratamento de água: coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção (CEDAE, 2017). A última etapa da ETA Guandu é a desinfecção que ocorre com a aplicação do cloro. O emprego de cloro na etapa de desinfecção apresenta eficiência variável na remoção de fármacos e desreguladores endócrinos, mesmo não sendo a ação finalística prevista para a utilização de cloro, esta eficiência parece depender da dose de cloro e da estrutura do contaminante alvo. No entanto, vários estudos já demonstraram que a cloração de águas contendo fármacos e desreguladores endócrinos leva à formação de subprodutos cuja toxicidade, principalmente crônica, é pouco conhecida, o que indica a necessidade da aplicação e esforços no conhecimento dos subprodutos gerados na ETA e as toxicidades relativas (LIMA et al., 2017).

CONCLUSÕES

Nas amostras de água de abastecimento público tratada pela ETA Guandu foram detectados cafeína e bisfenol A com frequência de detecção de 100% e 58%, e concentrações máximas de 1.190,94 e 1.354,86 ng L⁻¹, respectivamente. Também foram detectados em menor concentração 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e estrona.

Devido à precariedade do esgotamento sanitário na bacia do Rio Guandu, o uso de tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes, em especial o esgoto doméstico, é essencial para melhoria da qualidade dos mananciais de abastecimento da população da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

Os resultados obtidos nesse estudo evidenciam a necessidade de ampliação dos parâmetros monitorados nos rios e nas águas de abastecimento público tratadas pelas ETAs, incluindo poluentes emergentes que causam risco a vida aquática e a população humana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. Ministério das Cidades. **Diagnostico dos Serviços de Água e Esgoto - 2016**. 220 f. Brasília, DF, 2018. Disponível em: < <http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos> >. Acesso em: 12 jun. 2018.
2. COHIDRO ENGENHARIA. **Relatório de Diagnóstico do Plano integrado de recursos hídricos da bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul**. Rio de Janeiro: COHIDRO ENGENHARIA, 2014, 241f. Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br/plano-de-bacia.php>>. Acesso em: 04 ago. 2017.
3. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (CETESB) **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras - Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos**. São Paulo: CETESB, 2011, 326 f.
4. COMPANHIA ESTADUAL DE ÁGUA E ESGOTO. (CEDAE). **Folheto Institucional-ETA Guandu**. Rio de Janeiro, [201?]. Disponível em: <http://www.cedae.com.br> Acesso em: 14 nov. 2017.
5. FUNDAÇÃO COORDENAÇÃO DE PROJETOS, PESQUISAS E ESTUDOS TECNOLÓGICOS. (COPPETEC). **Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Rio de Janeiro: Relatório Gerencial**. Rio de Janeiro: COPPETEC, 2014, 70 f.
6. INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS ANALÍTICAS AVANÇADAS. (INCTAA). **Caféina em águas de abastecimento público no Brasil**. São Carlos: Cubo, 2014, 96 f.
7. LIMA, D. R. S.; AFONSO, R.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 783–788, 2014.
8. LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 2017.
9. 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**, v. 316, p. 242–251, 2016.
10. PROFILL ENGENHARIA. **Diagnóstico do plano estratégico de recursos hídricos da região hidrográfica Guandu**. Porto Alegre: PROFILL ENGENHARIA, 2017, 567 f. Disponível em: < <http://54.94.199.16:8080/siga-guandu/publicacoes> >. Acesso em: 04 ago. 2017.
11. RAIMUNDO, C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 203 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
12. RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R. SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.
13. SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.
14. 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**, v. 206, n. 1–4, p. 57–67, 2010.
15. STARLING, M. C. V. M.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, 2018. No prelo. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>>