

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO EFLUENTE GERADO PELAS ETE DO ESTADO DE PERNAMBUCO EM RELAÇÃO AOS CONTAMINANTES EMERGENTES

R. F. SILVA¹, P.T.S. SILVA² e V. L. SILVA³

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química

² Empresa Brasileira de Agropecuária, Centro de Pesquisa Agropecuária Trópico Semiárido

³ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: rogerio1986@gmail.com

RESUMO – Existem alguns compostos orgânicos presentes na água que ainda não são investigados pelas legislações ambientais brasileiras, mas que estão presentes mesmo em baixas concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1}) e causam efeitos adversos à saúde humana e dos animais, denominados contaminantes emergentes. Estes compostos são introduzidos no meio ambiente através de esgoto doméstico e efluentes de ETE. As classes de substâncias que são consideradas persistentes são: fármacos, produtos de cuidado pessoal e limpeza, interferentes endócrinos e subprodutos da desinfecção de água potável. O derramamento de esgoto sem tratamento é um grave problema ambiental, pois ocasiona poluição em rios, águas represadas, abastecimento de cidades e irrigação de plantações, e mesmo que as ETE disponham de diversas formas de tratamento, estas são insuficientes para garantir a ausência de poluição. Neste trabalho foi realizado um monitoramento em quatro estações de tratamento de esgoto (ETE) da Região Metropolitana do Recife, a saber: Caçote, Mangueira, Jardim Paulista e Cabanga. Foram quantificados cinco contaminantes classificados como interferentes endócrinos, foram selecionados para quantificação: progesterona e 17α -etinilestradiol (hormônios), dibutilftalato e dietilftalato (plastificantes) e nonilfenol (surfactantes). Para a identificação e quantificação foi empregado LC/MS-MS de alta resolução e os dados tratados por análise por componentes principais e constatado a ineficiência da remoção dos micropoluentes do tratamento empregado pelas estações de tratamento de esgoto estudadas.

1. INTRODUÇÃO

O estudo de micropoluentes orgânicos presentes em ambientes aquáticos é um dos campos mais proeminentes da área ambiental (Zafra-Gómez *et al.*, 2008). Esse estudo mostra que alterações estão ocorrendo na reprodução de animais e humanos e que compostos como progesterona, 17α -etinilestradiol, dibutilftalato, dietilftalato e nonilfenol (Figura 1), pertencentes às classes dos hormônios, plastificantes e surfactantes, estão provocando efeitos adversos no sistema endócrino dos seres vivos. Esses micropoluentes muitas vezes são conhecidos como desreguladores endócrinos (DE), perturbadores endócrinos, interferentes endócrinos e, por último, estrogênio ambientais (Bila e Dezotti, 2007; Ghiselli e Jardim, 2007).

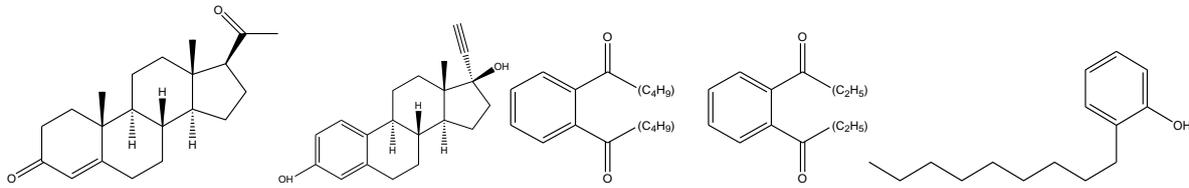


Figura 1 - Fórmulas estruturais da progesterona, 17 α -etinilestradiol, dibutilftalato, dietilftalato e nonilfenol, respectivamente, da esquerda para direita.

Os contaminantes emergentes, em especial a classe dos desreguladores endócrinos, vêm trazendo preocupações devido a sua interferência no sistema endócrino. Segundo a União Europeia (UE), os DE podem: danificar diretamente um órgão endócrino, alterar diretamente a função de um órgão endócrino, interagir com um receptor de hormônio ou alterar o metabolismo de um hormônio e um órgão endócrino (Belgiorno *et al.*, 2007).

Diversos estudos envolvendo moluscos, crustáceos, peixes, répteis, pássaros e alguns mamíferos têm sugerido que possíveis alterações de saúde humana envolvendo o sistema reprodutivo como, por exemplo, cânceres de mama e testículo, podem estar relacionados à exposição a tais substâncias (Sodré *et al.*, 2007).

O derramamento de esgoto sem tratamento é um grave problema ambiental, pois ocasiona poluição em rios, águas represadas, abastecimento de cidades e irrigação de plantações, e mesmo que as ETE disponham de diversas formas de tratamento, estas são insuficientes para garantir a ausência de poluição, sendo necessário muitas vezes recorrer a um tratamento de polimento como, por exemplo, os Processos Oxidativos Avançados (POA) (Leite *et al.*, 2010). Isso corrobora para a necessidade de atualização da legislação nacional é o fato de que os processos convencionais de tratamento de água e esgoto não conseguem remover totalmente substâncias prejudiciais aos organismos como, por exemplo, os contaminantes classificados como interferentes endócrinos, que podem estar presentes nas águas, mas não são abrangidos pelas leis vigentes (Bila, 2005).

Diante desse cenário, é notória a gravidade da situação com relação à disponibilidade e qualidade das águas, proveniente de lançamentos nos cursos d'água, de cargas poluidoras provenientes de esgotos urbanos e industriais. No Brasil, estão sendo realizados estudos ainda preliminares e vem sendo desafiante a identificação e o monitoramento desses compostos que geralmente se apresentam em baixas concentrações (na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}) em águas naturais, ETE, estações de tratamento de água (ETA), solos e sedimentos, pois exigem métodos analíticos de elevada sensibilidade e resolução. Em São Paulo, já foram constatados avançados estágios de degradação de mananciais. Em Pernambuco, somente 30% dos esgotos gerados possuem rede coletora pública, sendo geralmente restrita a capital, Recife, e bairros onde reside a população de maior poder aquisitivo (Montagner, 2007).

Neste trabalho foi avaliada a presença desses contaminantes em quatro ETE do estado de Pernambuco utilizando a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa de alta resolução com analisadores de massa por tempo de voo e armadilha de íons (LC-MS-MS/IT-TOF). As quatro ETE que foram estudadas são: Cabanga (responsável por grande parte do esgoto da zona sul do Recife), Caçote (responsável pelo Complexo Condominial Ignez

Andreazza), Mangueira (responsável pelo bairro da Mangueira, Zona Oeste do Recife) e Jardim Paulista (responsável pelo bairro de Jardim Paulista, pertencente ao município do Paulista, Região Metropolitana de Recife), sendo que cada uma delas apresentam processos de tratamentos de efluentes diferentes, tratamento primário, lodo ativado, reator anaeróbio de fluxo ascendente mais lagoa de estabilização e lagoa aerada, respectivamente.

2. METODOLOGIA

2.1. Amostragem

As amostras de esgoto foram coletadas no período de agosto de 2010 a março de 2011 nos pontos de entrada e saída de quatro Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) da Região Metropolitana do Recife, nos bairros: Cabanga, Caçote, Mangueira e Jardim Paulista. As amostras foram coletadas em garrafas de polietileno, e mantidas a temperatura aproximada de 4°C. Foram coletados dois litros e congeladas a fim de preservá-las até o momento da filtração e extração. Os materiais e vidrarias utilizados na coleta e extração das amostras foram lavados com água, detergente, deixados por 24h em HNO₃(10%) e em seguida água deionizada. Na Tabela 1, encontram-se os pontos de amostragem e os tratamentos com as respectivas ETE.

Tabela1: Pontos de amostragem e seus respectivos tratamentos de esgoto

ETE	Tipo de tratamento
ETE Cabanga	Tratamento primário
ETE Mangueira	Reator anaeróbio de fluxo ascendente mais Lagoa de estabilização
ETE Caçote	Lodo ativado
ETE Jardim Paulista	Lagoa Aerada

2.2. Extração dos Contaminantes Emergentes por Extração Líquido-Líquido (ELL)

As amostras foram inicialmente filtradas em membranas de 0,45µm para remoção de partículas em suspensão. Em seguida, foram transferidas para funis de separação com volume de 2 L e adicionou-se 60 mL de diclorometano (Merck). A mistura foi agitada vigorosamente por cerca de 2 minutos e deixada em repouso até a separação completa das fases. A fase orgânica foi passada por um funil contendo lã de vidro e sulfato de sódio anidro e recolhida em um balão de fundo chato e boca esmerilhada de 250 mL, adicionaram-se mais 60 mL de diclorometano e o procedimento foi repetido por mais uma vez totalizando um volume de 180 mL de extrato orgânico. O volume final de extrato obtido foi concentrado em rota-evaporador a 40 ± 1°C. O extrato concentrado foi transferido para um balão de 5 mL e o volume foi aferido com metanol.



2.3. Análise por LC-MS-MS/IT-TOF

A amostra obtida após extração e concentração foi submetida à análise no LC-MS-MS/IT-TOF (*Shimadzu*). As condições cromatográficas estabelecidas foram: coluna Phenomenex Gemini C18, 3 μm , 50 x 2,1 mm, fase móvel (água e metanol grau HPLC), vazão da fase móvel 0,2 mL/min e volume de injeção 5 μL . Em relação ao espectrômetro de massa, a fonte de ionização utilizada foi ESI, fluxo de gás de nebulização N_2 igual a 1,5L/min, pressão do gás de secagem N_2 igual a 100 kPa, temperatura de interface - *curved dissolvation time* (CDL) igual a 200°C, tempo de acumulação dos íons no octopolo de 50 ms, os espectros de massa foram adquiridos no modo negativo e positivo com varredura na faixa de 100-500 m/z. Inicialmente, injetava-se alguns padrões para saber o m/z do íon precursor e, com isso, pôde-se identificar a presença do contaminante na amostra.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, encontram-se as razões m/z dos padrões, calculado pelo programa *Formula Predictor* e só através deles pode-se iniciar o processo de identificação e caracterização dos esgotos. Dentre os compostos analisados, só o nonilfenol apresentou uma grande diferença entre as massas, mas mesmo assim está dentro do erro aceitável do equipamento que é 20 mDa.

Tabela 2: Resultados do m/z medido dos contaminantes emergentes

Composto	m/z medido	m/z calculado	Diferença (mDa)	Ionização
Dibutilftalato	279,1563	279,1597	3,4	+
Dietilftalato	245,0747	245,0750	0,3	+
Nonilfenol	219,1777	219,1574	20,0	-
Progesterona	315,2263	315,2319	5,6	+
17 α – etinilestradiol	295,1712	295,1704	0,8	-

As Figuras 2-5 apresentam os cromatogramas e os espectros de massa referente aos contaminantes emergentes quantificados das amostras coletadas. Tais cromatogramas e espectros foram obtidos pela injeção dos efluentes coletados nas ETE, logo após tratamento analítico, no equipamento LC-MS-MS/IT-TOF. Inicialmente, injetaram-se os padrões para verificação da massa e dos tempos de retenção dos compostos e, em seguida, as massas encontradas eram utilizadas para identificação.

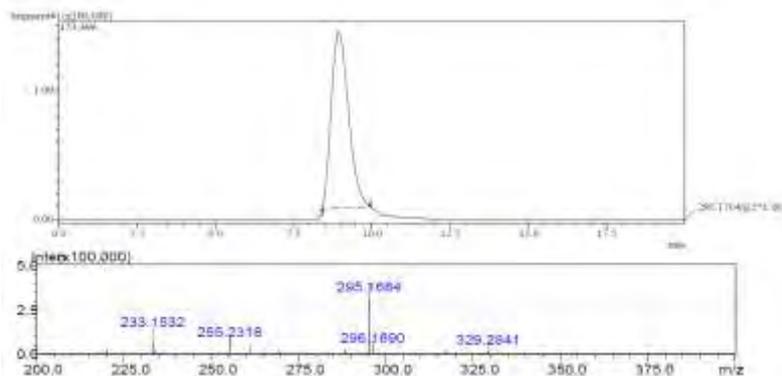


Figura 2: Cromatograma e espectro de massa do 17 α -etinilestradiol

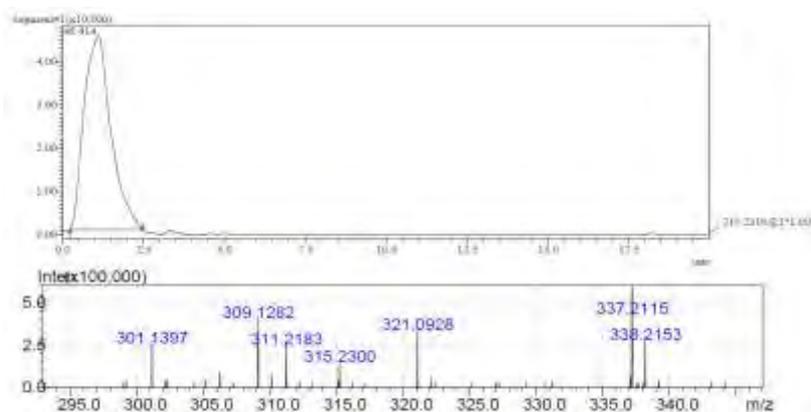


Figura 3: Cromatograma e espectro de massa do progesterona

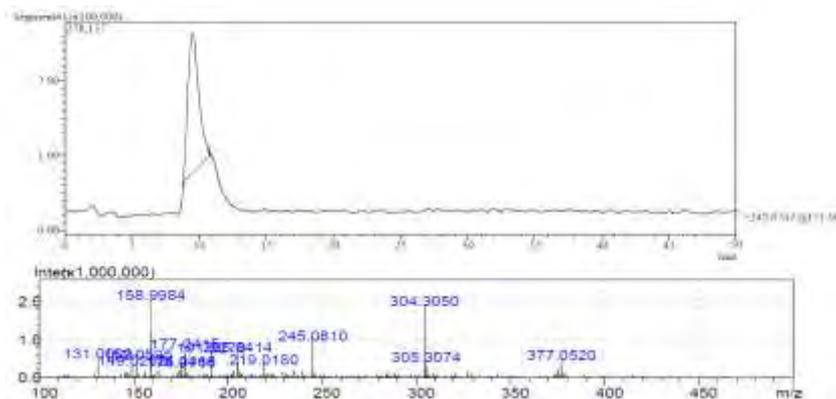


Figura 4: Cromatograma e espectro de massa do dietilfitalato

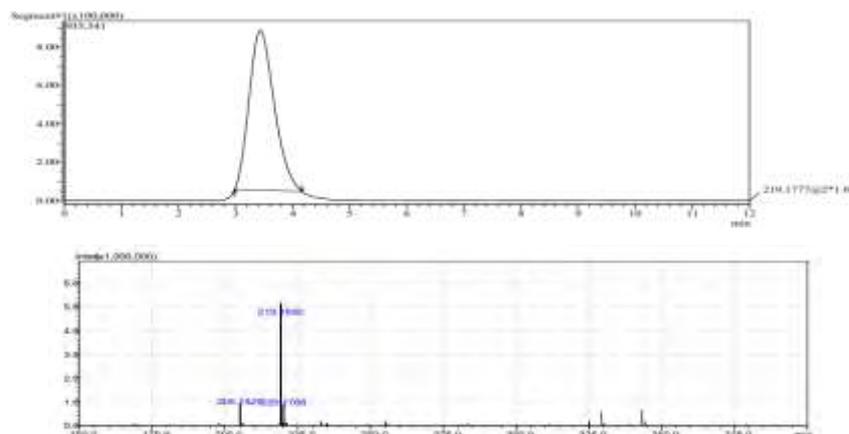


Figura 5: Cromatograma e espectro de massa do nonilfenol

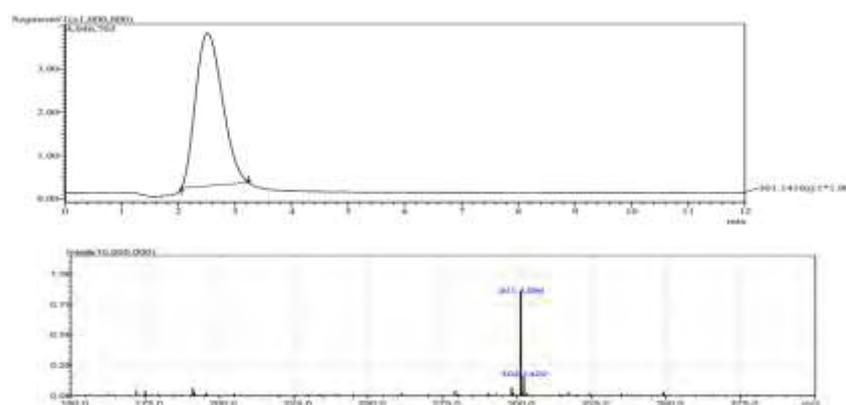


Figura 6: Cromatograma e espectro de massa do dibutilftalato

3.1. Dados analíticos e teste de recuperação

Na Tabela 3 encontram-se os dados analíticos das curvas de calibração os contaminantes emergentes quantificados e seus respectivos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), calculados por $LD = 3,3 \times (s/S)$ e $LQ = 10 \times (s/S)$, onde s é o desvio padrão da resposta da menor concentração e S é o coeficiente angular da curva de calibração.

Tabela 3: Dados analíticos para os contaminantes quantificados

Hormônio	Equação da reta	Regressão	LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
17 α - etinilestradiol	$A=3.10^6 C - 337684$	0,99	0,021	0,064
Progesterona	$A=4.10^7 C - 3.10^6$	0,99	0,027	0,082
Dibutilftalato	$A=1.10^8 C + 2.10^7$	0,96	0,014	0,042
Dietilftalato	$A=1.10^8 C + 2.10^7$	0,95	0,026	0,079
Nonilfenol	$A=3.10^7 C - 1.10^6$	0,99	0,021	0,063

As curvas de calibração para todos os compostos foram preparadas em metanol e os pontos considerados foram: 0,05; 0,08; 0,1; 0,3; 0,5; 0,8 e 1 mg.L⁻¹. A Figura 7 apresenta todas as curvas de calibração dos compostos escolhidos para quantificação.

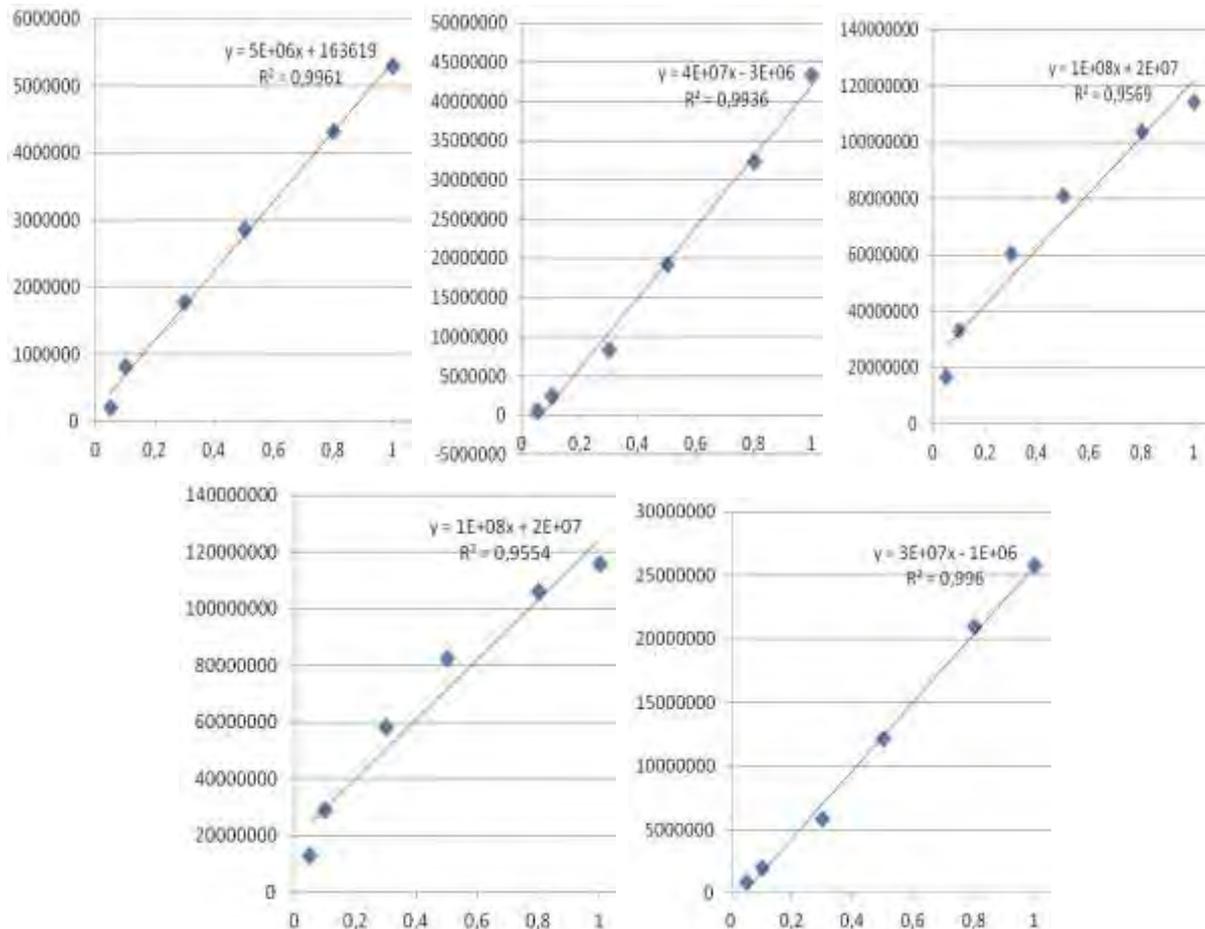


Figura 7: Curvas de calibração da progesterona, 17 α -etinilestradiol, dibutilftalato, dietilftalato e nonilfenol, respectivamente.

As curvas apresentam coeficiente de correlação linear de acordo com o recomendado pelo (INMETRO, 2011), o qual indica valores maiores que 0,90.

A Tabela 4 apresenta os valores de quantificação dos contaminantes emergentes obtidos através do LC-MS-MS. As estações de tratamento estão representadas pelas letras “M”- Mangueira, “C” – Cabanga, “J”- Jardim Paulista e “CO” – Caçote, as letras “E” e “S”, representam se o efluente estudado é de entrada ou saída, e as letras “SF” aplicam-se somente a ETE Mangueira, pois se trata da saída final, uma vez que esta ETE possui duas saídas. A análise da tabela mostra que os plastificantes (dibutilftalato e dietilftalato) e o surfactante (nonylfenol) foram mais frequentes que os hormônios (progesterona e 17 α – etinilestradiol) nos meses estudados, de agosto de 2010 (1^a campanha) a janeiro de 2011 (6^a campanha).



Tabela 4: Valores obtidos para quantificação dos contaminantes emergentes ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

		Progesterona	Etinilestradiol	Dibutilftalato	Dietilftalato	Nonilfenol
1 ^a Campanha	ME	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MSF	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	CE	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	CS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	JE	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	JS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	COE	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,66
	COS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
2 ^a Campanha	ME	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MSF	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	CE	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,71
	CS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	JE	< LQ	38,81	< LQ	< LQ	16,68
	JS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	COE	37,5	< LQ	< LQ	< LQ	16,66
	COS	37,5	< LQ	< LQ	< LQ	16,66
3 ^a Campanha	ME	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,68
	MS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	MSF	< LQ	37,5	< LQ	< LQ	16,68
	CE	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	CS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	JE	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	JS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	JS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4 ^a Campanha	ME	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,68
	MS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	MSF	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,68
	CE	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	CS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	JE	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	JS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
5 ^a Campanha	ME	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MSF	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	CE	< LQ	37,51	< LQ	< LQ	16,67
	CS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	JE	< LQ	40,15	< LQ	< LQ	16,66
	JS	< LQ	39,18	< LQ	< LQ	16,67
6 ^a Campanha	ME	< LQ	37,5	< LQ	< LQ	< LQ
	MS	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MSF	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	CE	< LQ	37,5	< LQ	< LQ	< LQ
	CS	< LQ	37,5	< LQ	< LQ	< LQ
	JE	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	JS	42,87	8,40	< LQ	< LQ	< LQ

3.2. Análise dos Contaminantes Emergentes por Componentes Principais

A Tabela 5 apresenta a legenda do gráfico dos *scores* utilizado para análise por componentes principais (CP). Os símbolos representam a ETE, o ponto de amostragem, e a campanha.

Tabela 5: Legenda dos símbolos utilizados para explicar as ACP.

Símbolos	Significado
1ME, 1MS e 1MSF	ETE Mangueira – entrada, saída e saída final – 1ª campanha
2 CE e 2 CS	ETE Cabanga – entrada e saída – 2ª campanha
3JE e 3 JS	ETE Jardim Paulista – entrada e saída – 3ª campanha
1 COE e 1 COS	ETE Caçote – entrada e saída – 1ª campanha

Utilizou-se a análise por componentes principais (CP) para tratamento dos dados. Analisando as Figuras 8 e 9 dos *scores* e *loadings*, respectivamente, percebe-se que a CP1 e CP2 explica 100% das informações dos dados, sendo 94% da PC1 e 6 % da PC2. Mas, um fato importante pode ser levado em consideração no gráfico dos *scores*, que é a baixa eficiência dos tratamentos de esgoto adotados, constatou-se isto pela proximidade que existe entre entrada e saída das ETE de um modo geral.

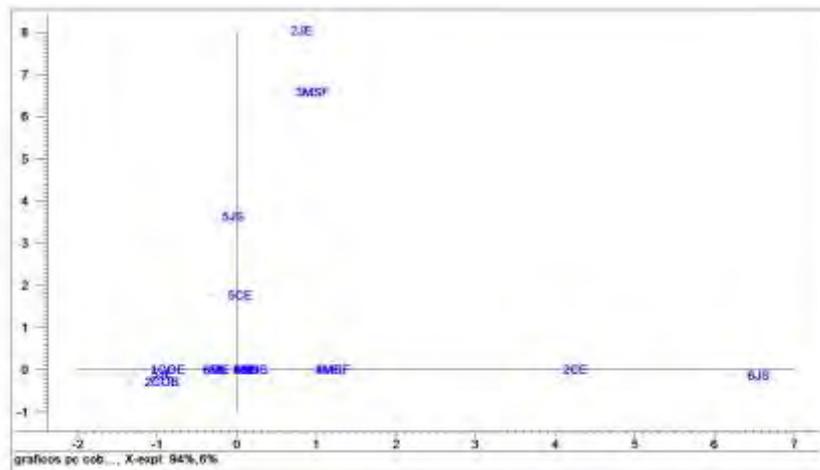


Figura 8: Análise de componentes principais *scores* das ETE estudadas

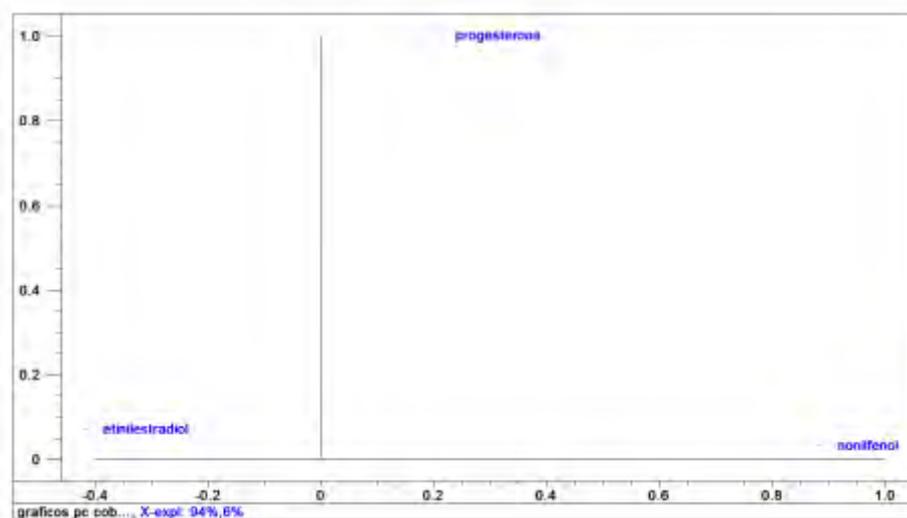


Figura 9: Análise de componentes principais *loadings* das ETE estudadas

Pode-se observar, ao comparar o gráfico dos *scores* com o gráfico dos *loadings*, que o 17α -etinilestradiol, hormônio sintético encontrado em pílulas anticoncepcionais, e o nonilfenol, surfactante amplamente utilizado em detergentes, influenciaram mais no estudo quimiométrico dos efluentes das ETE, pois estes dois compostos foram detectados mais frequentemente e com maior concentração. Pode-se observar ainda que os plastificantes, dibutilftalato e dietilftalato, foram detectados e não quantificados por possuírem concentração abaixo do limite de quantificação, sendo assim, excluídos do gráfico dos *loadings*.

4. CONCLUSÃO

Como pode ser observado, foram quantificados em maior concentração os hormônios (progesterona e 17α – etinilestradiol) e com maior frequência como, por exemplo, o nonilfenol. Embora, outros compostos também foram identificados com menor concentração como: dibutilftalato e dietilftalato. Vale salientar que todos os contaminantes foram quantificados tanto na entrada quanto na saída de cada ETE, a análise por componentes principais (PCA) ajudou a concluir que o tratamento de cada ETE estudada não é eficiente para remover os contaminantes emergentes objetos da pesquisa. Quantificaram-se cinco dos dezesseis contaminantes encontrados no esgoto, os níveis encontrados estão numa faixa prejudicial aos organismos vivos. Com a técnica empregada pode-se realizar o primeiro trabalho de identificação e quantificação dos contaminantes emergentes no estado de Pernambuco.

5. AGRADECIMENTOS

CNPQ/INCTAA

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELGIORNO, V.; RIZZO, L.; FATTA, D.; DELLA ROCCA, C.; LOFRANO, G.; NIKOLAOU, A.; NADDEO, V.; MERIC, S. Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination*, 215, 166-176, 2007.

BILA, D. M. Degradação e Remoção da Atividade Estrogênica do Desregulador Endócrino 17 β -Estradiol pelo Processo de Ozonização, Tese de Doutorado, UFRJ/COPPE, 2005

BILA, D; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. *Química Nova*, v.30, n.3, p.656-666, 2007.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. Interferentes Endócrinos no ambiente. *Química Nova*, 30, 695-706, 2007.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2011.

LEITE, G. S.; AFONSO, R. J.; AQUINO, S. F. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em alta resolução. *Química Nova*, v.33, p. 734-738, 2010.

MONTAGNER, C. C.; Ocorrência de disruptores endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais na bacia do Rio Atibaia. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 140, 2007.

SODRÉ, F. F.; MONTAGNER, C. C.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). *J. Braz. Soc. Ecotoxicol*, v.2, n.2, p. 187-196, 2007.

ZAFRA-GÓMEZ, A.; BALLESTEROS, O.; NAVALÓN, A.; VÍLCHEZ, J. L.; "Determination of some endocrine disrupter chemicals in urban wastewater samples using liquid chromatography-mass spectrometry." *Microchemical Journal*, 88(1), 87-94, 2008.