

IV-056 - IDENTIFICAÇÃO DE FTALATOS EM CORPOS RECEPTORES DE EFLUENTES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO DA REGIÃO METROPOLITANA DE FORTALEZA

Neyliane Costa de Souza

Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental pela Universidade de Federal do Ceará (UFC). Doutoranda em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental pela UFC.

Joana Angélica Correia Alves

Aluna de graduação do curso de Engenharia Química (UFC). Bolsista IC-CNPQ.

Germana de Paiva Pessoa

Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental pela Universidade de Federal do Ceará (UFC). Doutoranda em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental pela UFC.

Elisângela Maria Rodrigues Rocha

Engenheira Sanitarista. Mestre em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Doutora em Saneamento Ambiental pela UFC. Professora Adjunto I do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

André Bezerra dos Santos⁽¹⁾

Doutor em Saneamento Ambiental pela Wageningen University - Holanda. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Endereço⁽¹⁾: Campus do Pici, bloco 713. Pici. Fortaleza-Ceará-Brasil. CEP: 60.455-900 - Tel: (85) 3366-9490 - e-mail: andre23@ufc.br

RESUMO

Há um crescente interesse na identificação de micropoluentes em matrizes ambientais por causarem sérios problemas ambientais e de saúde pública, muitos deles apresentando a propriedade de desregulação endócrina. Neste estudo, desenvolveu-se um método analítico para concentração e detecção do micropolvente ftalato em corpos receptores de duas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) da Região Metropolitana de Fortaleza: Rio Maranguapinho da ETE SIDI (Sistema Integrado do Distrito Industrial), em Maracanaú e o Riacho Paupina da ETE HGWA (Hospital Geral Waldemar de Alcântara), em Messejana. Alguns parâmetros físico-químicos foram selecionados para caracterização das amostras dos corpos receptores, a citar: temperatura, pH, oxigênio dissolvido (OD), alcalinidade, turbidez, sólidos suspensos e totais. A identificação dos ftalatos foi realizada pela análise qualitativa, sendo desenvolvida uma metodologia de extração em fase sólida (SPE) para concentração das amostras e subsequente detecção em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (GC/MS). Foram identificados compostos ftálicos nas amostras do rio Maranguapinho e do riacho Paupina. Observou-se que o lançamento dos efluentes das ETE's contribuiu notoriamente na contaminação dos corpos receptores a jusante por ftalatos. O ponto situado a jusante do rio Maranguapinho foi o que apontou a maior quantidade de ftalatos, devido ao caráter industrial do efluente da ETE-SIDI.

PALAVRAS-CHAVE: Ftalatos, corpos receptores, micropoluentes, desreguladores endócrinos.

INTRODUÇÃO

Os micropoluentes ftalatos são os plastificantes mais utilizados industrialmente e estão disseminados em todos os ecossistemas do mundo, podendo ser encontrados em águas superficiais e subterrâneas. Atualmente, há uma preocupação com a presença destes compostos no meio ambiente, pois podem causar sérios problemas ambientais e de saúde pública.

De acordo com Ferguson *et al.* (2011), os ftalatos são usados na fabricação de materiais poliméricos. Os ftalatos de alto peso molecular, como di (2-etil) ftalato (DEHP) agem como plastificantes na produção de PVC, pisos e revestimentos de parede e é usado em materiais de construção, embalagens para alimentos, brinquedos, instrumental médico e filme plástico. Os ftalatos de baixo peso molecular, como o dietil ftalato (DEP) e o

dibutil ftalato (DBP) podem ser usados em produtos de higiene pessoal, esmaltes, vernizes e alguns produtos farmacêuticos. Esses compostos alcançam as águas superficiais via lançamento de esgotos ou descargas diretas nas águas superficiais.

Os ftalatos são classificados como desreguladores endócrinos, que são substâncias químicas antropogênicas que causam alterações no sistema endócrino, encontradas normalmente na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L . Estudos publicados na literatura mostraram que os desreguladores endócrinos podem aumentar a incidência de câncer de testículo, ovário e de mama, bem como reduzir o número de espermatozoides e a fertilidade, além de promover a feminização de peixes (MANIERO *et al.*, 2008). Embora a toxicidade aguda dos ftalatos seja relativamente baixa, estudos revelam que seus metabólitos podem apresentar efeitos tóxicos em bioensaios (ROSLEV *et al.*, 2007). Os ftalatos podem entrar no ambiente através de perdas durante a fabricação e lixiviação do produto final, já que não são quimicamente ligados a matriz polimérica.

O desenvolvimento analítico observado nas últimas décadas, não somente em relação às técnicas de concentração dos analitos, como também nas técnicas cromatográficas de detecção, fez com que muitos micropoluentes emergentes fossem detectados em matrizes ambientais como corpos de água, afluentes e efluentes a ETE's, sedimentos e mesmo nas estações de tratamento de água.

Neste estudo, desenvolveu-se um método analítico para concentração e detecção do micropolvente ftalato em corpos receptores de duas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) da Região Metropolitana de Fortaleza: Rio Maranguapinho da ETE SIDI (Sistema Integrado do Distrito Industrial), em Maracanaú e o Riacho Paupina da ETE-HGWA (Hospital Geral Waldemar de Alcântara), em Messejana.

MATERIAIS E MÉTODOS

Local e coleta das amostras

As amostras foram coletadas em dois corpos receptores de duas ETE's: 1) Sistema Integrado do Distrito Industrial (SIDI) e 2) Hospital Geral Waldemar de Alcântara (HGWA).

A ETE-SIDI localiza-se em Maracanaú na RMF, e atende a sete conjuntos habitacionais e a mais de oitenta empresas implantadas no Distrito Industrial, executando o tratamento de esgoto através de cinco lagoas de estabilização, sendo uma anaeróbia, uma facultativa e três de maturação, as quais ocupam uma área de aproximadamente 82 hectares. O efluente tratado é lançado no rio Maranguapinho.

A ETE-HGWA localiza-se no bairro de Messejana em Fortaleza e o tratamento dos despejos sanitários do hospital é realizado por um reator anaeróbio (UASB) e um aeróbio (Lodos Ativados), sendo o efluente tratado lançado no riacho Paupina próximo a ETE.

As coletas foram feitas de forma pontual em pontos a montante e a jusante do lançamento das ETE's. As amostras foram coletadas em baldes de alumínio com volume de 10 litros, a partir dos quais eram distribuídas em frascos de vidro âmbar para análises cromatográficas e físico-químicas, que foram realizadas no Laboratório de Saneamento (Labosan), do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

O período das coletas foi de junho a agosto para a ETE-HGWA e de julho a setembro de 2009 para a ETE-SIDI, no total de quatro coletas para cada ETE. As amostras eram acondicionadas em gelo durante o transporte até o laboratório e o tempo limite de preservação das amostras era de 48 horas sob refrigeração.

Caracterização físico-química

Foram selecionados alguns parâmetros físico-químicos para caracterização das amostras dos corpos receptores, a citar: temperatura, pH, oxigênio dissolvido (OD), alcalinidade, turbidez, sólidos suspensos e totais de acordo com a metodologia descrita no *Standard Methods* (APHA, 2005).

Extração em fase-sólida

Após a coleta, o pH da amostra era ajustado para 3,0 com gotas de ácido clorídrico concentrado e depois filtradas com membranas de fibra de vidro (0,45 µm). A pré concentração dos analitos por extração em fase sólida (SPE) foi realizada de acordo com adaptação da metodologia de outros trabalhos (TERNES, 2001; QUEIROZ *et al.*, 2001; BILA, 2005; YANG, 2006). O cartucho utilizado foi o C18 - Octadecil silano – DSC 18 de 500 mg e 6 mL, condicionado com hexano, acetona, metanol e água miliQ acidificada. Um volume de 1 L de amostra foi extraída em aparelho *Vacuum Manifold da VisiprepTM* e, após a extração, o cartucho secou a vácuo por 30 minutos. Os cartuchos foram eluídos com 2 mL de metanol e 2 mL de acetona, sendo o extrato final evaporado em estufa a 60° C, derivatizado com 100 µL do derivatizante MBTSTFA com 1% TBDMCS (N-ter-butildimetilsilil N-trimetilfluoroacetamida com 1% ter-butildimetilclorosilano), sendo finalmente colocado em banho-maria a 75°C por 3 horas.

Análise no GC-MS

A análise qualitativa dos ftalatos foi desenvolvida utilizando um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS 2010 Plus, SHIMADZU) com programação de temperatura em condições específicas para o método usado “HormFarmMS.qgm”, apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Condições operacionais do GC/MS para ftalatos.

Parâmetros do GC/MS	Programa HormfarmMS.qgm
Temperatura do Injetor	280° C
Temperatura inicial coluna	80° C
Temperatura da fonte íons	200° C
Temperatura da interfase	290° C
Tempo de corte do solvente	3 min
Volume de injeção	1 µL
Modo de injeção	Split 1:50
Gás de arraste	Hélio
Coluna	RTX- 5MS
Fluxo da coluna	1,93 mL/min
Rampa de aquecimento da coluna	80°C Tx: 40°C/min a 130°C Tx: 10°C/min à 280° C (4 min) Tx 10° C à 300° C (1 min)
Pressão	130 kPa/min
Método de ionização	EI
Modo de aquisição	SCAN
m/z inicial	40
m/z final	450

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização físico-química

As temperaturas médias das amostras do rio Maranguapinho ficaram em torno de 28,7°C, com um intervalo de variação de 25,8 a 32,3° C. Já para o riacho Paupina a temperatura média foi de 27,9° C, com variação de 26,4 a 30,2° C.

O pH médio das amostras do riacho Paupina ficou em média de 7,1 a montante e 7,3 a jusante, sendo que para o rio Maranguapinho a média foi de 8,2 a montante e 8,5 a jusante. O pH médio dos locais amostrados esteve dentro da faixa (entre 6 e 9) definida na Resolução CONAMA nº 357/05 para rios de classe 2. Foram verificados resultados de pH mais elevados no rio Maranguapinho (8,2 e 8,5), muito provavelmente devido ao despejo de efluente da série de lagoas de estabilização da ETE-SIDI, que tem pH entre 8 e 9.

A alcalinidade obtida para as amostras do rio Maranguapinho a jusante da ETE-SIDI ficou entre 254-427 mg CaCO₃/L e a montante entre 100-119 CaCO₃/L, percebendo-se assim que o efluente da ETE-SIDI contribui notoriamente no aumento da alcalinidade. Para os sólidos totais obteve-se a montante 100-900 mg/L e a jusante 260-600 mg/L.

A alcalinidade para o riacho Paupina ficou 270-363 mg CaCO_3/L a montante e 248-290 mg CaCO_3/L a jusante. Os sólido totais ficaram em torno de 670 mg/L a montante e 500 mg/L a jusante e para os sólidos suspensos na média de 260 mg/L a montante e 760 mg/L a jusante. A elevada alcalinidade assim também como os sólidos totais a montante pode devido o riacho Paupina receber uma grande contribuição de esgotos clandestinos e depósitos de resíduos sólidos às margens do rio.

Os valores de oxigênio dissolvido (OD) para as amostras a montante e jusante da ETE-HWGA no riacho Paupina ficaram em torno de 9 mg/L, sendo que para o rio Maranguapinho o OD médio foi de 8 mg/L a montante e 6 mg/L a jusante. Portanto, todos os valores de OD encontrados são superiores a 5 mg/L, o que atende à recomendação do CONAMA 357/05 para rios de classe 2.

A turbidez das amostras dos dois corpos d'água receptores analisados variou de 16 a 25 NTU para as amostras coletadas a montante do lançamento, sendo que para as amostras a jusante a turbidez do riacho Paupina variaram de 25 a 30 NTU, sendo uma maior variação observada no rio Maranguapinho (25 a 95 NTU). Portanto, em todas as amostras a turbidez se situou abaixo de 100 NTU definidos na Resolução CONAMA nº 357/05 para rios de classe 2.

Identificação de ftalatos nos corpos receptores

As análises cromatográficas qualitativas realizadas no GC/MS em sua maioria foram comparativas usando dados da biblioteca NIST/2005, considerando um percentual de similaridade confiável de 70 a 100%. Na Tabela 3 são mostrados os ftalatos identificados nas amostras dos corpos d'água receptores em estudo.

A presença de ftalatos nas amostras a montante e jusante do riacho Paupina, corpo receptor da ETE-HGWA, não pode ser relacionada diretamente com a contribuição do efluente da ETE no corpo receptor, pois este recebe também outras contribuições de esgotos desconhecidas, além da grande quantidade de resíduos sólidos existentes no entorno das margens do riacho que aumenta sua poluição (Figura 1A), justificando assim a alta concentração de sólidos totais suspensos encontrados. Segundo Pam (2011) os ftalatos possuem uma baixa solubilidade em água e alta hidrofobicidade e, portanto, tem uma tendência para se adsorverem aos sedimentos e sólidos em suspensão.

Na Tabela 3, é observada a presença do dietil ftalato (DEP) e dibutil ftalato (DBP), no corpo receptor a jusante do HGWA. Lehmann et al. (2004) investigaram as relações de exposição-resposta para o efeito de dibutilftalato sobre a esteroidogênese em testículos fetais de ratos. A exposição ao dibutil ftalato resultou em reduções significativas de concentração de proteína e de mRNA para proteínas e enzimas envolvidas no transporte do colesterol e síntese de testosterona. Alguns ftalatos são utilizados no polímero plastificado do revestimento de medicamentos ingeridos, incluindo suplementos da enzima pancreática. Após a ingestão, DEP e DBP são metabolizados para seus metabólitos e excretados na urina, o que justifica sua presença em efluentes de ETE's hospitalares (Sathyanarayana, 2008).

Na amostras do rio Maranguapinho a jusante do lançamento da ETE-SIDI foi identificada uma maior variedade de ftalatos, quando comparado com a amostra a montante do lançamento, devido ao caráter industrial do efluente lançado.

Tabela 3 : Identificação de ftalatos nos corpos d'água receptores.

CORPO RECEPTOR	AMOSTRA	COMPOSTOS IDENTIFICADOS
Riacho paupina	A montante da ETE- HGWA	Diisobutil ftalato (DIBP) Isobutil octil ftalato Di (2-etil hexil) ftalato (DEHP)
	A jusante da ETE-HGWA	Mono 2-etilhexil ftalato – MEHP Diisobutil ftalato (DIBP) Dietil ftalato (DEP) Dinonil ftalato Dibutil ftalato (DBP) Di (2-etil hexil) ftalato (DEHP)
Rio maranguapinho	A montante da ETE-SIDI	Mono 2-etilhexil ftalato – MEHP Diisobutil ftalato (DIBP) Dipropil ftalato Di-n pentil ftalato
	A jusante da ETE-SIDI	Mono 2-etilhexil ftalato – MEHP Diisobutil ftalato (DIBP) Dipropil ftalato Etil pentadecil ftalato Iso butil octil ftalato Dinonil ftalato Hexil propil ftalato n-Butil ftalato Di-n pentil ftalato



Figura 1 : Locais de amostragem: (a) Riacho Paupina, Messejana e (b) Rio Maranguapinho, Maracanaú- CE.

A presença de interferentes endócrinos como os ftalatos em corpos receptores de efluentes demonstra que é necessária uma avaliação dos processos de tratamento envolvidos com respeito à eficiência de remoção dessas substâncias. De acordo com Casas (2011) vários estudos em seres humanos relataram associações adversas e efeitos significativos entre a exposição a alguns ftalatos sobre a saúde reprodutiva. Por exemplo, a exposição gestacional a alguns ftalatos foi associada com efeitos reprodutivos em meninos recém-nascidos, tais como distância anogenital reduzida com inconsistentes resultados sobre a idade gestacional e com um efeito potencial sobre o neurodesenvolvimento.

A identificação e quantificação destes poluentes em corpos receptores é fundamental pela possibilidade dos corpos receptores serem interligados aos mananciais de abastecimento, gerando assim um problema de saúde pública, além dos efeitos adversos que podem causar aos organismos aquáticos presentes.

CONCLUSÕES

Os métodos desenvolvidos de concentração do ftalato por meio da SPE e a detecção/quantificação por meio de GC/MS mostraram-se satisfatórios.

Foram identificados por análise em GC-MS ftalatos nas amostras do rio Maranguapinho e riacho Paupina.

O lançamento dos efluentes das ETE's contribuiu notoriamente na contaminação dos corpos receptores a jusante por ftalatos, em especial atenção para o rio Maranguapinho que teve uma maior quantidade de ftalatos por receber efluente industrial da ETE-SIDI.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Processo nº. 577000/2008-2) e à Companhia de Água e Esgotos do Ceará (CAGECE) pelo apoio financeiro para realização da pesquisa, a CAPES e à FUNCAP, pela concessão das bolsas de doutorado, e ao CNPq pela concessão da bolsa IC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, 21th, 2005.
2. BILA, D. M. Degradação e Remoção da Atividade Estrogênica do Desregulador Endócrino 17 β -Estradiol pelo Processo de Ozonização. Engenharia Química, Tese, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005, 281p.
3. BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N.; Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Process, 1 ed., Lewis Publishers, 2003.
4. CASAS, L. et al. Urinary concentrations of phthalates and phenols in a population of Spanish pregnant women and children. Environment International, v. 37, n. 5, p. 858-866, 2011.
5. CONAMA: <http://189.28.128.179:8080/518/legislacoes/resolucao-35.705/view> Acesso: 30 de janeiro de 2010.
6. FERGUSON, K. K.; LOCH-CARUSO, R.; MEEKER, J. D. Urinary phthalate metabolites in relation to biomarkers of inflammation and oxidative stress: NHANES 1999-2006. Environmental Research, v. In Press, 2011.
7. YANG, L.; LUAN, T.; LAN, C. Solid-phase microextraction with on-fiber silylation for simultaneous determinations of endocrine disrupting chemicals and steroid hormones by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, v. 1104, n. 1-2, p. 23-3, 2006.
8. LEHMANN, K.; PHILLIPS, S.; SAR, M.; FOSTER, P.; GAIDO, K. Dose-dependent alterations in gene expression and testosterone synthesis in the fetal testes of male rats exposed to di (n-butyl) phthalate. Toxicol. Sci. 81, 60-68, 2004.
9. PHAM, T. T. H. TYAGI, R. D.; BRAR, S. K.; SURAMPALLI, R. Y. Effect of ultrasonication and Fenton oxidation on biodegradation of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in wastewater sludge. Chemosphere, v. 82, n. 6, p. 923-928, 2011.
10. QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. Química Nova, v.24, n.1, 2001, p. 68-76.
11. ROSLEV, P.; VORKAMPB, K.; AARUPA, J.; FREDERIKSENA, K. ; NIELSENA, P. H. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. water research , n.41, 969 – 976, 2007.
12. SATHYANARAYANA, S. Phthalates and Children's Health. Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care, v. 38, n. 2, p. 34-49, 2008.
13. TERNES, T.A. Analytical methods for the determination of pharmaceutical in aqueous environmental samples. Elsevier Science, trends in anal. chem., v.20, n.8, 2001.