

MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA E POLUENTES EMERGENTES NA BACIA DO RIO PIRAI

Sandro Pereira Ribeiro¹
Luiz Felipe Leal da Cunha Souza²

Ações Antrópicas sobre o Meio Ambiente

Resumo

Os poluentes emergentes (hormônios, pesticidas entre outros) são definidos como compostos químicos que apresentam potencial de causar efeitos adversos ao meio ambiente e aos seres humanos. Diante da importância deste tema, objetiva-se realizar o monitoramento da qualidade da água da Bacia do Pirai a fim de se reconhecer a situação atual deste corpo hídrico com relação aos principais impactos causados por estes poluentes. Para o desenvolvimento desta pesquisa, foi realizado um mapeamento presencialmente e por meio do aplicativo *Google maps* da área para identificar possíveis hormônios contaminantes na região por técnicas espectrométricas e cromatográficas, além de verificar parâmetros físico-químicos de potabilidade da água. Para os parâmetros físico-químicos, a Cor apresentou valores superiores do valor médio padrão, assim como a turbidez e o fosfato. Todavia, ressalta-se que a análise da água foi realizada de sua forma bruta, ou seja, não ocorreu procedimento de tratamento. Como as coletas foram realizadas e avaliadas em diferentes momentos, a sazonalidade pluviométrica, bem como as diferentes estações do ano podem ter ocasionado as variações nos resultados. Na análise por técnicas espectrométricas e cromatográficas, observou-se a presença e a similaridade em dois hormônios na água bruta. A ordem de eluição, comprovada pela análise de solução padrão individual de cada esteroide aponta para a natureza hidrofóbica da Fase Estacionária Monolítica e o analito mais apolar foi a progesterona.

Palavras-chave: qualidade da água; parâmetros físico-químicos; emergentes; hormônios sexuais; água bruta.

¹Prof. Dr. Universidade de Vassouras – Mestrado Profissional em Ciências Ambientais, sandropribeiro@yahoo.com.br.

²Aluno do Curso (mestrado profissional em ciências ambientais,), Universidade de Vassouras, Mestrado Profissional em Ciências Ambientais, nutrileal@gmail.com

INTRODUÇÃO

O Brasil é dotado de uma vasta e densa rede hidrográfica, e os recursos naturais têm importância decisiva no plano econômico. De acordo com o Relatório do Plano Estratégico de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Guandu, da Guarda e Guandu-Mirim, a Área de Estudo do PERH-Guandu está localizada na Região Hidrográfica Atlântico Sudeste, conforme a Divisão Hidrográfica Nacional instituída pela Resolução nº 32/2003 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), ocupando 1,7% da unidade nacional (BRASIL, 2003).

Destacando-se a problemática a ser analisada, os poluentes emergentes na água são constituídos, principalmente, por resíduos de pesticidas, hormônios e fármacos, e estes afetam os corpos hídricos de todo o planeta. O termo emergente se deve ao fato de que as pesquisas na área são recentes e não há legislação específica que regule a presença destes compostos nos corpos d'água, na qual estão presentes em concentrações extremamente baixas na água (na ordem de microgramas ou nanogramas por litro). A presença destes pode ocasionar um desequilíbrio na fauna e na flora dos ecossistemas, além dos mesmos serem ingeridos através do consumo de água potável sem tratamento adequado. Normalmente nas estações de tratamento da água não ocorrem os devidos tratamentos e controles das concentrações dos hormônios sexuais excretados.

A escassez e o uso intensivo da água resultam na necessidade do gerenciamento dos recursos hídricos com o controle ambiental, de forma a impedir que problemas decorrentes de poluição da água venham comprometer seu aproveitamento múltiplo e integrado. Dessa forma os dados obtidos em atividades de monitoramento, por meio da utilização de indicadores de qualidade da água bruta podem indicar quanto os ecossistemas aquáticos podem estar sendo afetado, além do risco ao desenvolvimento de doenças para a saúde humana por meio do consumo dessa água.

No Brasil, os parâmetros de potabilidade da água são determinados pela portaria nº 2.914 (12 de dezembro de 2011) publicada pelo Ministério da Saúde. Essa norma

Realização



Apoio



prevê, entre outras questões, as características aceitáveis da água para consumo humano, porém, não existe regulamentação específica para fármacos ou hormônios (BRASIL, 2011)

O rio Piraí nasce no distrito de Lídice (município de Rio Claro-RJ) percorrendo as cidades de Rio Claro, Piraí e Barra do Piraí até desaguar no Rio Paraíba do Sul. Apresenta uma área de drenagem de 1.034km² inserida na região do bioma Mata Atlântica. Entre seus afluentes cita-se o Rio das Pedras, Parado, Braço, Claro e o Rio das Canoas. O curso deste rio possui duas alterações significativas no seu percurso, sendo a primeira, o desvio de suas águas por uma barragem construída em Tócos (município de Rio Claro-RJ) para alimentar a represa de Ribeirão das Lajes; e a segunda, uma inversão do curso do rio seguida da transposição de parte das águas do Rio Piraí (CABRAL, 2006).

De acordo com o Plano Municipal de Saneamento Básico do Município de Piraí (2014), um fato importante que ocorre na região desta bacia é a existência da elevatória de Santa Cecília, localizada no Rio Paraíba do Sul em Barra do Piraí, responsável pela derivação de uma vazão de até 160 m³/s para geração de energia pelo Sistema Light. Esta vazão, posteriormente, atinge a Bacia do Rio Guandu e é utilizada pela Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro (CEDAE), para o abastecimento de cerca de 10 milhões de pessoas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (PMSB. PIRAÍ, 2014).

Apesar da importância do tema, as informações e os estudos científicos na área e na região de estudo são escassos e/ou inexistentes desta forma. Com isso, espera-se que os resultados obtidos no presente estudo apresentem bom potencial de impacto na literatura, assim como novas medidas a serem tomadas para minimizar tal problema.

Diante do exposto, objetiva-se com esse trabalho realizar o monitoramento da qualidade da água da Bacia do Piraí por meio do desenvolvimento de uma Fase Estacionária, utilizada em Eletrocromatografia Capilar acoplada a Espectrometria de Massas, capaz de identificar e quantificar poluentes emergentes (hormônios), além de avaliar parâmetros físico-químicos de qualidade a fim de se reconhecer a situação atual deste corpo hídrico.

Realização

Apoio

METODOLOGIA

Para o desenvolvimento dessa pesquisa, a metodologia empregada foi desenvolvida de forma a avaliar a concentração dos poluentes emergentes, especificamente dos hormônios estrogênicos e a dispersão destes na bacia do rio Piraí. Foi realizada a coleta das amostras em um dos trechos da Bacia do rio Piraí. Com um trecho de aproximadamente 16 km de extensão (figura 1.), o início e final do monitoramento proposto (figura 2.) possuem as seguintes coordenadas respectivamente: Latitude 22°32'13.74''S e Longitude 43°49'1.83'' e Latitude 22°37'34.02''S e Longitude 43°53'37.41''O.



Figura 1. Trecho do Rio Piraí proposto para o monitoramento.

Fonte. Google Earth Pro. 2021.

Ponto 1 *Lat: 22°31'26.1"S **Long: 43°49'18.0"W



Ponto 2 Lat: 22°33'37.3"S Long: 43°49'18.0"W



Realização

Apoio

Ponto 3 Lat: 22°33'51.6"S Long: 43°49'25.0"W



Ponto 4 Lat: -22.6299 Long: -43.8956



Lat:** Latitude *Long:** Longitude

Figura 2. Pontos de coleta das amostras do Rio Pirai.

Fonte. Elaborado pelos autores. 2021.

A pesquisa desta primeira etapa do estudo se fundamentou nos parâmetros: cor, turbidez, pH, fosfato e cromo hexavalente Cr(VI). As análises foram realizadas baseadas na norma *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (CLESCERI *et al.*, 1999).

Para análise da Temperatura (°F) foi utilizado um termômetro flutuante com medição em temperatura em Fahrenheit (°F) e Celsius (°C), respectivamente valor máxima: 120 graus Fahrenheit e 50 ° C.

Foi realizada a coleta das amostras das águas com o auxílio de uma vara de pesca e acoplada nela, garrafas PET de 500 mL, sendo 3 amostras por ponto de coleta, totalizando 12 amostras. Para cada garrafa PET, foi preenchido 350 a 450 mL da amostra e acondicionada em uma bolsa térmica sem gelo. As garrafas foram classificadas em: A1, A2 e A3 (ponto1); B1,B2 e B3 (ponto 2); C1,C2 e C3 (ponto 3); D1,D2 e D3 (ponto 4). As amostras foram coletadas em um único momento em cada estação do ano, iniciando no Inverno/2021, onde foram classificadas em: coleta 1 (Inverno); coleta 2 (Primavera); coleta 3 (Verão) e coleta 4 (Outono). Das 3 amostras, 2 foram separadas para análise-físico química e 1 para análise de hormônio.

Realização

Apoio

A primeira etapa para a produção das colunas ou Fases Estacionárias é o preparo da solução monomérica através do processo sol-gel. O reagente empregado como monômero precursor é o PTMS que é misturado com HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na razão de 1/4. A mistura se mantém agitada por 10 minutos em um agitador magnético, com a ocorrência de hidrólise e a condensação do PTMS formando dímeros e trímeros e a liberação de metanol no meio reacional (KATO, 2005; SCHUBERT, 2005).

Em seguida, foi adicionada ao oligômero condensado a mistura do reagente porogênico (Tolueno) 8 mL, que solubiliza os reagentes e tem o papel de servir como modelador dos mesos e macroporos, e o fotoiniciador, óxido de fenil-bis (2,4,6-trimetilbenzoi)-fosfina (FMBF) 0,55 g previamente misturados durante cinco minutos em um agitador magnético. A finalidade do pré-tratamento da superfície interna do capilar de sílica é aumentar a concentração de grupos silanóis em sua parede interna, o que representa o principal sítio de ligações e permite que a fase estacionária criada esteja mais fortemente ligada ao suporte.

O tratamento empregado seguiu a metodologia apresentada no trabalho de Vaz, (2008), que consistiu na passagem de fluxo de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para ativação da sílica (-Si-O-Si-). Em seguida, por HCl $0,12 \text{ mol.l}^{-1}$ para remoção de excesso de NaOH, onde íons Na^+ são substituídos por íons H^+ , formando-se grupos (Si-O-H) chamados de grupos silanóis, por um período de 30 minutos cada um.

Por fim, foram executados a limpeza, flush com metanol- (MeOH) e flush com passagem de ar por mais 30 minutos para assepsia e retirada de água do material, seguidos por secagem do material com ar pressurizado através do dispositivo manual a alta pressurização (DMPA), por um tempo igual a 30 minutos (RIBEIRO, 2015).

Com o auxílio do dispositivo DMAP a vácuo foi inserido a solução monomérica denominada de sol. A injeção do sol pode ser feita por sucção do líquido contido em seu recipiente diretamente para o tubo capilar. O procedimento fez com que ocorra a formação dos poros e a posteriori, o polímero que forma a FE, depois de inserido no capilar e exposto a luz ultravioleta em uma câmara de fotopolimerização por 20 minutos.

Realização

Apoio



O polímero formado apresentou características apolares, devido à característica da fase reversa na eletrocromatografia capilar eficiente na separação dos hormônios.

O pós-tratamento foi realizado para remover os resíduos da polimerização, assim como, lavar os poros da FE e consiste em fazer percolar por 5 minutos metanol com o auxílio também do DMAP. Depois desta etapa a coluna se encontra propícia a ser condicionada e testada no equipamento de EC.

Para quantificação e identificação de micropoluentes em amostras ambientais existem diversas técnicas disponíveis, dentre elas, a mais utilizada é a técnica analítica de Cromatografia. Os métodos cromatográficos de separação têm se destacado pela eficiência e versatilidade na análise de quantificação e identificação de micropoluentes. O procedimento foi realizado com o preparo das amostras, extração e concentração, resultando a detecção da amostra nos equipamentos. Os micropoluentes, por HPLC, CG e ECC-MS, foram estudados, determinando os hormônios em escala nanométrica. Os equipamentos utilizados foram disponibilizados para utilização nos departamentos de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (MG).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O quadro e figura abaixo apresentam os resultados da presente pesquisa referente às análises dos parâmetros físico químicos encontrados nas amostras de água bruta dos 4 pontos de coleta estabelecidos.

Realização



Apoio





Quadro 1. Parâmetros físico-químicos analisados. Vassouras - RJ. 2021

Coleta 1	pH	*Cor	**Turbidez	****Fosfato	***Cr(VI)	*****°C
Ponto 1	6,75	29,0	1,82	-	-	20
Ponto 2	6,45	22,9	3,11	-	-	24
Ponto 3	6,84	23,4	2,03	-	-	25
Ponto 4	6,84	23,4	2,03	-	-	22
Coleta 2	pH	Cor	Turbidez	Fosfato	Cr(VI)	Temperatura
Ponto 1	7,09	28,5	5,83	0,1	0,07	22
Ponto 2	6,86	49,5	3,96	0,2	0,05	24
Ponto 3	6,80	78,1	7,99	1,1	0,09	25
Ponto 4	6,99	24,5	7,98	0,2	0,07	22
Coleta 3	pH	Cor	Turbidez	Fosfato	Cr(VI)	Temperatura
Ponto 1	7,11	72,7	18,0	1,6	0,11	22
Ponto 2	6,65	77,9	6,60	1,3	0,08	24
Ponto 3	7,22	59,3	7,70	0,5	0,07	25
Ponto 4	7,03	68,5	7,98	1,2	0,12	22
Coleta 4	pH	Cor	Turbidez	Fosfato	Cr(VI)	Temperatura
Ponto 1	7,10	72,7	15,0	1,3	0,10	23
Ponto 2	6,63	78,0	5,60	1,0	0,05	25
Ponto 3	7,23	59,0	7,90	0,9	0,09	24
Ponto 4	7,00	67,0	7,65	1,0	0,10	22

* uH: unidades Hazen ** NTU: Unidade de *Turbidez* Nefelométrica ***mg/L: miligramas por litro **** ppm: partes por milhão *****°C: Celsius - não realizado
Fonte. Elaborado pelos autores. 2021.

Quadro 2. Valores máximos permissíveis das características físicas e organolépticas e químicas da água potável.

Parâmetros	Valor Médio Padrão
pH	6,0 a 9,5.
Cor	15 uH
Turbidez	1 uH
Fosfato	0,030 ppm
Cr(VI)	0,05 mg/dl
Temperatura	24 a 25 °C

Fonte. Brasil (2004)

Realização

Apoio

Em comparação dos resultados obtidos do presente estudo com o quadro 2., observa-se que o parâmetro Cor apresentou valores superiores do valor médio padrão, assim como a turbidez e o fosfato. Todavia, ressalta-se que a análise da água foi realizada de sua forma bruta, ou seja, não ocorreu procedimento de tratamento. Como as coletas foram realizadas e avaliadas em diferentes momentos, a sazonalidade pluviométrica, bem como as diferentes estações do ano podem ter ocasionado as variações nos resultados.

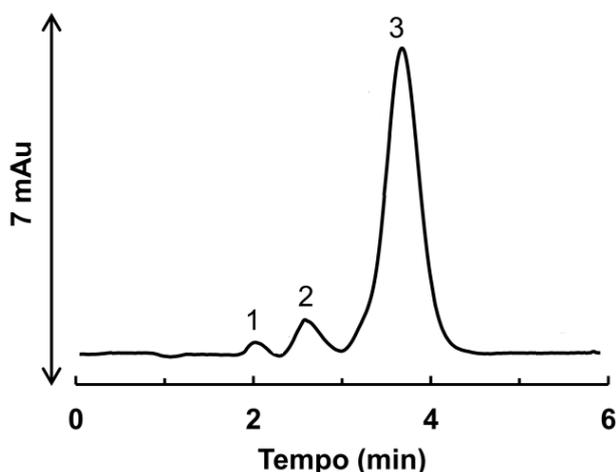


Figura 3. Eletrocromatogramas obtidos na injeção de mistura de estriol $1,20 \text{ mmol L}^{-1}$, estradiol $1,52 \text{ mmol L}^{-1}$ e progesterona $1,14 \text{ mmol L}^{-1}$ em metanol. Picos: 1, 2 e 3 - analitos. FM: $\text{NH}_4\text{Ac } 16,7 \text{ mmol L}^{-1}$ (60% v/v) e acetonitrila (40% v/v); voltagem: -20 kV; temperatura: 20°C ; injeção: -25 mbar por 5 s; detecção: 247 nm. Capilar TSU.

Fonte. Elaborado pelos autores. 2021.

A análise acima mostra uma possível separação com a FE construída dos padrões de hormônios estriol, estradiol e progesterona, hormônios sexuais femininos no equipamento de eletrocromatografia capilar- CEC.

Nessa corrida eletrocromatográfica, foi observado a migração diferenciada das três espécies de hormônios. No pico de número um, temos a possível presença do estriol, no pico de número dois o estradiol e em número três a progesterona. A diferença nos tempos de retenção se baseia na interação das substâncias com a FE e com a Fase móvel-FM. O estriol apresenta a fórmula molecular $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3$ com estrutura bem semelhante à

do estradiol com fórmula molecular $C_{18}H_{24}O_2$, no caso desses dois analitos, a presença de um grupo hidroxila a mais na estrutura do estriol possibilita a espécie ser mais hidrofílico e com isso tenha a sua eluição primeiro por interagir mais com a fase móvel aquosa (MARQUES, 2013). Esses picos um e dois precisam ser otimizados pois podem ser confundidos pelo pico do Fluxo eletroosmótico- FEO. O pico número três da progesterona de fórmula molecular $C_{21}H_{30}O_2$ apresenta a saída por último devido maior massa, por ser mais hidrofóbico e com isso apresentar maior interação com a FE, também hidrofóbica em sistema de fase reversa. A ordem de separação vai de acordo com a literatura em separações desses hormônios com o uso da cromatografia à líquido- HPLC em fase reversa (BOCIAN et al., 2012).

A ordem de eluição, comprovada pela análise de solução padrão individual de cada esteroide aponta para a natureza hidrofóbica da Fase Estacionária Monolítica construída e para a atuação do sistema como fase reversa, em que o analito mais apolar, a progesterona, elui por último. Cabe ressaltar que o pKa do estriol e do estradiol são 10,4 e 10,7; respectivamente, e no pH da fase móvel (pH 7,0) essas substâncias encontram-se não ionizadas, bem como a progesterona, naturalmente neutra. Assim, a separação ocorre estritamente pela interação da Fase Estacionária Monolítica com os analitos, não sendo necessária a ionização.

CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível reproduzir o processo de produção de Fases estacionárias com o monômero metacriolóxi-propiltrimetóxisilano- MPTMS desenvolvido também pelo Grupo de Química Analítica e Quimiometria – GQAQ da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Dessa forma, o preparo da FEM se mostrou prático, rápido e com potencial para separação dos padrões de hormônios.

Através da FE construída foi possível obter uma prévia separação dos hormônios

Realização

Apoio

sexuais femininos. Diante do potencial da FE nessa separação, a posteriori será realizada análise em amostra real da água coletada nos pontos determinados do Rio Guandu para observação da presença desses poluentes emergentes.

Foi possível observar que os hormônios estudados são compostos complexos. Em se tratando dos parâmetros físico-químicos, a sazonalidade pluviométrica, bem como as diferentes estações do ano são fatores muito importantes na região de estudo, na qual é possível observar claramente as variações que ocorrem em diferentes períodos.

O desenvolvimento desta pesquisa é importante levando em consideração a necessidade de se verificar a exposição e toxicidade dos poluentes emergentes. Além disso, há necessidade de se estudar o comportamento destas substâncias no meio ambiente e aprimorar as técnicas analíticas, objetivando-se facilitar monitoramento destas substâncias.

REFERÊNCIAS

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em:
<https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em 07 ago. 2021.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE. BOCIAN, S.; SOUKUP, J.; MATYSKA, M. influence of the organic modifier in hydro-organic mobile phase on separation selectivity of steroid hormones separation using cholesterol-bonded stationary phases. *Journal of Chromatography A*, v. 1245, p. 90-97, 2012.

COORDENAÇÃO-GERAL DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE AMBIENTAL. Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005. 28 p. – (Série E. Legislação em Saúde).
<https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 04 ago. 2021.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. Resolução nº 32, de 15 de outubro de 2003. Disponível em:
<<https://www.ceivap.org.br/ligislacao/Resolucoes-CNRH/Resolucao-CNRH%2032.pdf>>. Acesso em: 04 ago. 2021.

Realização

Apoio

CABRAL, E.M.G. Rio Piraí: Mudanças Ambientais e Transformações Socio-Culturais- Curso, Percurso e Transcurso de um Corpo D'Água. 117f. Dissertação (Mestrado) - Serviço Social PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, 2006. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=9551@1>>. Acesso em: 06 de agosto de 2021.

KATO, M.; SAKAI-KATO, K.; TOYO'OKA, T. Silica sol-gel monolithic materials and their use in a variety of applications. *Journal of Separation Science*, vol. 28, p. 1893 - 1908, 2005.

MARQUES, RAFAEL.; Avaliação de Fase estacionária Monolítica fotopolimerizada em capilar revestido externamente por fluorpolímero para uso em eletrocromatografia capilar. Dissertação Mestrado; Universidade federal de juiz de fora-MG. 2013

PMSB. PIRAÍ. Plano Municipal de Saneamento Básico do Município de Piraí, incluindo a caracterização Municipal, diagnóstico, prognóstico, programas, pesquisas e ações dos serviços de abastecimento de água, esgotamento sanitário, drenagem e manejo de águas pluviais urbanas. Piraí, 2014. Disponível em: <<https://ceivap.org.br/saneamento/pmsb-fluminenses/pmsb-pirai.pdf>>. Acesso em: 06 ago. de 2021.

RIBEIRO, C.B.M.; SILVA, D.D.; SOARES, J.H.P.; GUEDES, H.A.S. Warning system based on theoretical-experimental study of dispersion of soluble pollutants in rivers. *Engenharia Agrícola*, vol. 31, n. 5, p. 985 - 997, 2011.

SCHUBERT, U.; HUSING, N. *Synthesis of inorganic materials*. Wiley: weinheim, 2005.

VAZ, F. A.; CASTRO, P.; MOLINA, C. External polyacrylate-coating as alternative material for preparation of photopolymerized sol-gel monolithic column. *Talanta*, vol. 76, p. 226 - 229, 2008.

Realização

Apoio