



DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUA DA CHUVA NAS CIDADES DE SÃO PAULO, CAMPINAS E BROTAS (SP)

Palavras-Chave: DEPOSIÇÃO SECA E ÚMIDA, PESTICIDAS, CAFEÍNA

Autoras:

BEATRIZ SACCARO FERREIRA (Autora) [UNICAMP]

MARIANA AMARAL DIAS (Coautora) [UNICAMP]

Prof.^a Dr.^a CASSIANA CAROLINA MONTAGNER (orientadora) [UNICAMP]

INTRODUÇÃO:

Os contaminantes emergentes são centenas de compostos que têm sido detectados nos diferentes compartimentos ambientais (solo, água e ar), sendo tanto de origem antrópica, quanto de ocorrência natural. Estes compostos podem apresentar riscos ao ecossistema e à saúde humana, porém não são legislados e monitorados pelas agências reguladoras.

As substâncias que têm sido consideradas contaminantes emergentes, são: fármacos, compostos usados em cosméticos e produtos de higiene pessoal, hormônios, alquilfenóis e seus derivados, drogas ilícitas, sucralose, adoçantes artificiais, pesticidas, subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas, retardantes de chama bromados, compostos perfluorados, siloxanos, benzotriazóis, ácidos naftênicos, percloratos, dioxinas; nanomateriais, líquidos iônicos e microplásticos.¹

O Estado de São Paulo é densamente urbanizado e com elevada atividade econômica baseada na agricultura e na indústria, sendo assim, é um cenário crítico quando se consideram os impactos da atividade antrópica ao ambiente e, conseqüentemente, a contaminação por contaminantes emergentes.¹

Portanto, o trabalho tem como objetivo determinar a presença de contaminantes emergentes em amostras de água de chuva coletadas por deposição seca e úmida, em três cidades no estado de São Paulo (São Paulo, Campinas e Brotas).

METODOLOGIA:

Os compostos de interesse que foram estudados nesse projeto são: cafeína e os pesticidas carbendazim; atrazina e seus produtos de degradação (2-Hidroxiatrazina, Deisopropilatrazina-DIA e Deetilatrazina-DEA); simazina; ametrina; imidacloprido; carbofurano; hexazinona; tebutiuron; diuron; azoxistrobina; malation; tebuconazol; 2,4-D e fipronil e seus produtos de degradação (fipronil sulfeto e fipronil sulfona). Para isso, foi utilizado um método analítico previamente desenvolvido e validado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Química Ambiental (LQA), no qual foram avaliados os parâmetros linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), exatidão, precisão e efeito matriz.

As amostras foram coletadas, nas cidades de São Paulo, Campinas e Brotas, por deposição úmida e seca. Para a coleta, foram instalados amostradores de água da chuva, no período entre agosto/2020 e julho/2021.



Figura 1. Coletor de amostras de água da chuva por deposição seca e úmida.

O amostrador, desenvolvido no LQA-IQ-UNICAMP, consiste em um funil de vidro e um frasco de vidro âmbar de 1 L, em um suporte de PVC (Figura 1).

Durante o período de estudo, os amostradores ficaram ao ar livre sem interrupção, até atingir o volume total com água da chuva, sendo trocado imediatamente por outro frasco previamente limpo e calcinado em mufla a 400 °C por 4 h. As amostras foram armazenadas em geladeira a 4 °C até a análise.

As amostras foram filtradas em um sistema a vácuo em membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm. Antes e depois da filtração o frasco foi pesado para a obtenção do volume de água da chuva. Depois, 500 mL de amostra foram destinados a extração em fase sólida (SPE) utilizando cartuchos OASIS HLB (Waters). Para o condicionamento dos cartuchos foram utilizados 5 mL de metanol e 5 mL de água ultra pura. A eluição dos analitos foi realizada com a adição de 4 mL de metanol e 4 mL de acetonitrila. O eluato foi submetido à secagem em fluxo de nitrogênio até a completa secura. Feito isso, o extrato foi ressuspendido em solução de fase móvel de composição água:metanol 70:30 (%v/v) contendo os padrões internos de 2,4-D-¹³C, atrazina-d⁵ e fipronil-¹³C. O extrato foi homogeneizado em vortex e filtrado diretamente em vial de vidro âmbar de 2,0 mL, utilizando filtro de seringa de PTFE hidrofóbico com porosidade de 0,22 µm. Brancos de laboratório foram realizados periodicamente, a fim de verificar possíveis contaminações com os analitos.

A análise dos contaminantes emergentes foi realizada através da utilização da técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem (LC-MS/MS). Para isso, utilizou-se um cromatógrafo Agilent modelo 1200, equipado com bomba binária, injetor automático e compartimento de coluna termostatizado. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna Zorbax SB-C18 (2,1 x 30 mm, tamanho de partícula de 3,5 µm) a 30 °C. A fase móvel foi constituída de água ultrapura (A) e metanol (B), previamente filtrados em membranas com 0,2 µm de porosidade, contendo 0,01% (v/v) de NH₄OH para os compostos que ionizam no modo negativo e 0,01% (v/v) de HCOOH para os compostos que ionizam no modo positivo, aditivos esses que favorecem a formação de íons.

A identificação e a quantificação dos compostos foram realizadas por espectrometria de massas em um equipamento Agilent com triplo quadrupolo (modelo 6410B). Os compostos foram ionizados em uma fonte de electrospray no modo positivo e negativo, e foram monitorados pelo modo MRM (*Multiple Reaction Monitoring*).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

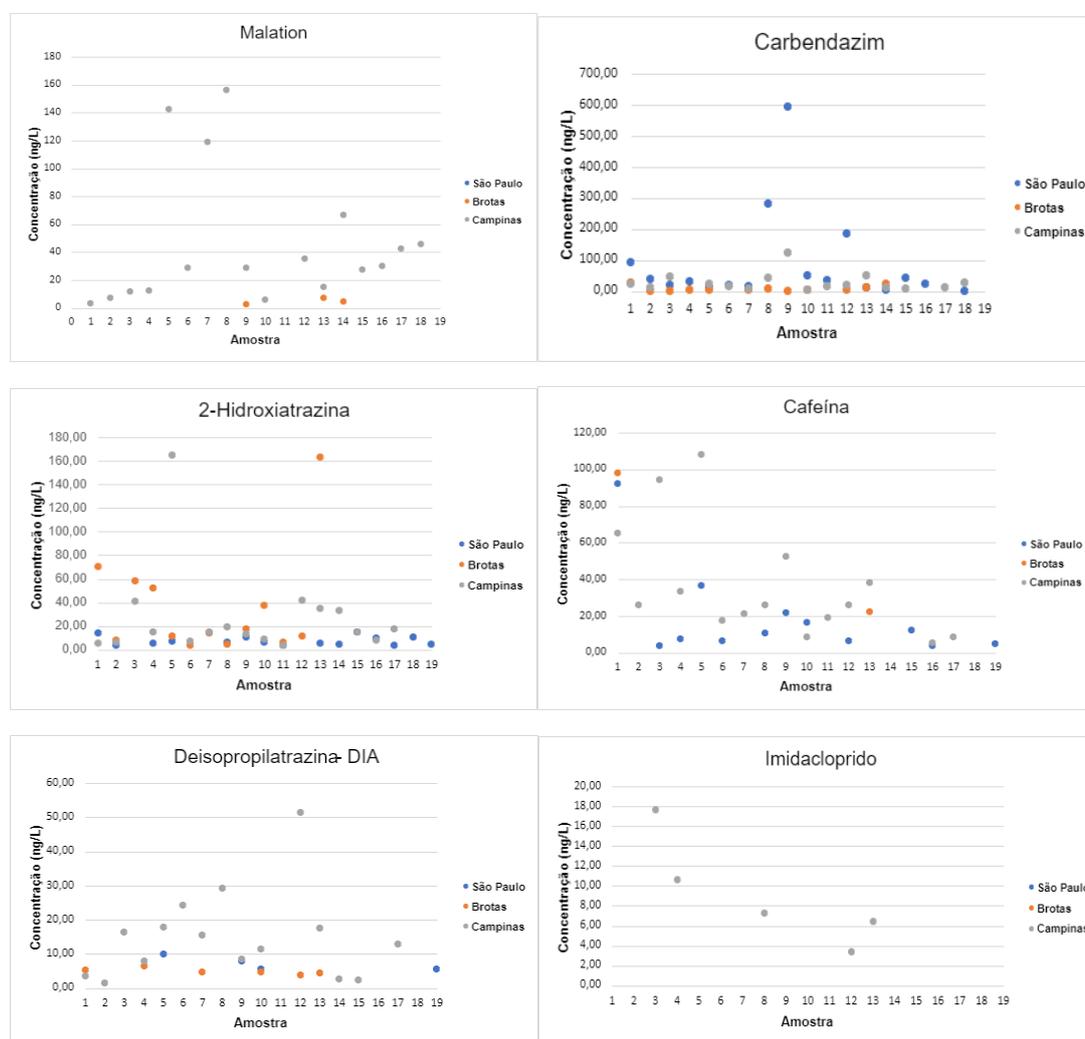
Após a coleta, as amostras foram preparadas e quantificadas conforme o método proposto. Ao todo, foram coletadas 19 amostras na cidade de São Paulo, 17 em Campinas e 13 em Brotas. O período de tempo de cada amostragem nas três cidades está descrito na Tabela 1.

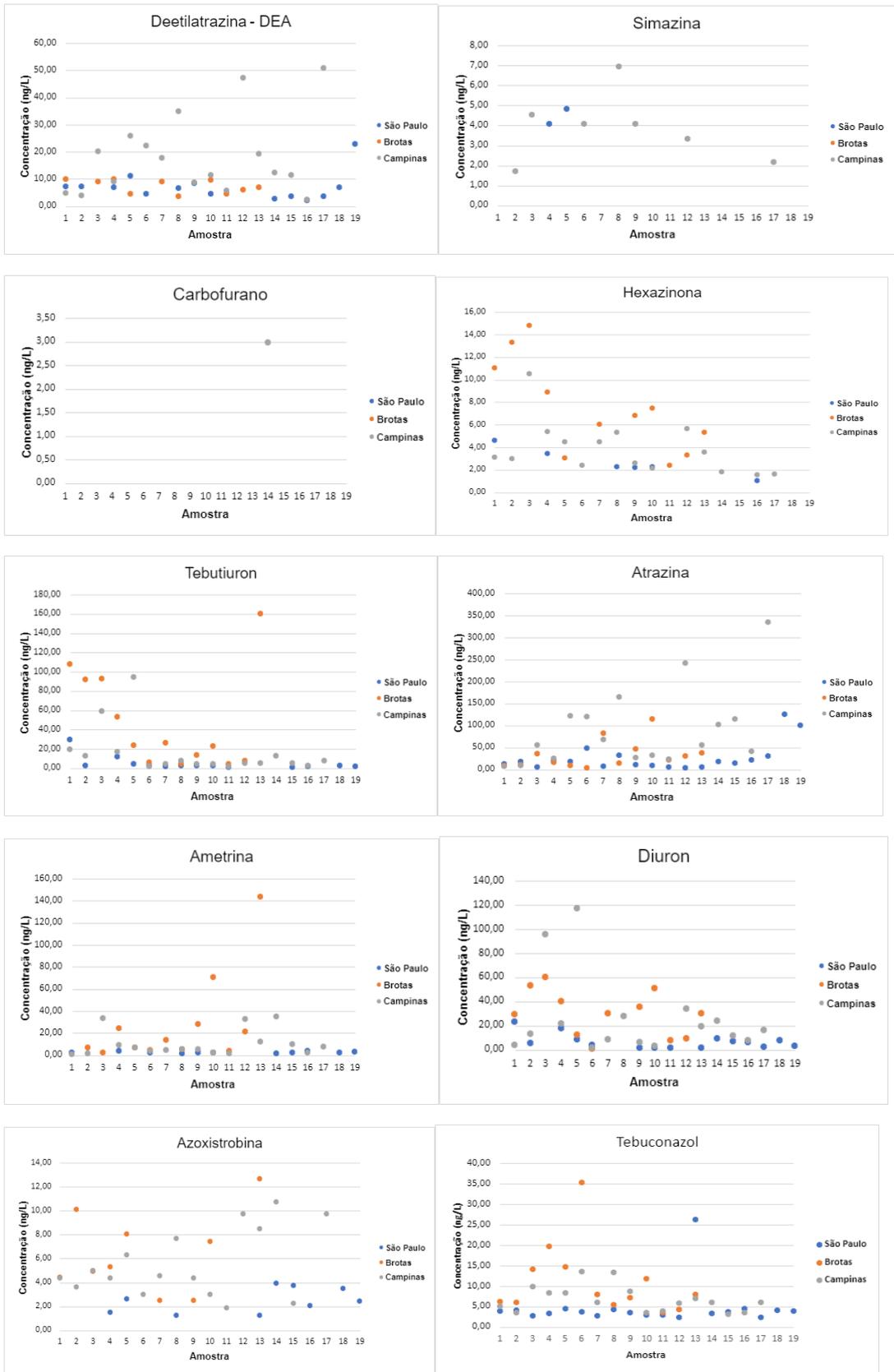
Tabela 1. Período de coleta nas três cidades de São Paulo e volume (mL) de cada amostra.

Amostra	São Paulo		Campinas		Brotas	
	Período de coleta	Volume (mL)	Período de coleta	Volume (mL)	Período de coleta	Volume (mL)
1	29/08/20 - 09/10/20	935,9	17/08/20 - 24/08/20	735,8	04/08/20 - 17/09/20	818,3
2	09/10/20 - 19/10/20	934,1	24/08/20 - 17/10/20	966,1	17/09/20 - 21/10/20	1081,1
3	19/10/20 - 25/10/20	971,8	17/10/20 - 09/11/20	1083,0	21/10/20 - 16/11/20	1086,9
4	25/10/20 - 05/11/20	930,5	09/11/20 - 18/11/20	1084,8	16/11/20 - 17/11/20	1044,4
5	05/11/20 - 17/11/20	1035,8	18/11/20 - 07/12/20	1011,7	17/11/20 - 18/11/20	1085,2
6	18/11/20 - 29/11/20	972,2	07/12/20 - 12/12/20	1000,8	18/11/20 - 19/11/20	877,0
7	30/11/20 - 07/12/20	1085,1	12/12/20 - 15/12/20	1087,0	19/11/20 - 07/12/20	1085,5
8	07/12/20 - 15/12/20	1035,0	15/12/20 - 26/12/20	1018,5	07/12/20 - 08/12/20	1046,0
9	16/12/20 - 20/12/20	959,1	26/12/20 - 31/12/20	1088,0	08/12/20 - 17/12/20	1020,5

10	21/12/20 - 29/12/20	1083,5	09/01/21 - 12/01/21	954,8	17/12/20 - 21/12/20	912,0
11	30/12/20 - 11/01/21	1079,7	12/01/21 - 15/01/21	1087,4	21/12/20 - 28/12/20	1048,7
12	11/01/21 - 13/01/21	1068,3	15/01/21 - 23/01/21	1084,1	28/12/20 - 04/01/21	1078,7
13	13/01/21 - 24/01/21	1081,2	23/01/21 - 06/02/21	1088,8	04/01/21 - 13/02/21	942,8
14	24/01/21 - 26/01/21	1084,6	06/02/21 - 24/02/21	922,6		
15	26/01/21 - 13/02/21	1082,4	24/02/21 - 26/02/21	999,3		
16	13/02/21 - 03/03/21	1086,4	26/02/21 - 06/03/21	1050,1		
17	03/03/21 - 12/03/21	1013,9	06/03/21 - 27/03/21	1070,9		
18	12/03/21 - 29/04/21	1054,1				
19	29/03/21 - 20/04/21	1084,7				

A quantificação de cada contaminante, para as três cidades amostradas, em todo o período de coleta pode ser visualizada na Figura 2. Os gráficos mostram a concentração (ng L⁻¹) em relação a cada amostragem feita, conforme mostrado anteriormente na Tabela 1.





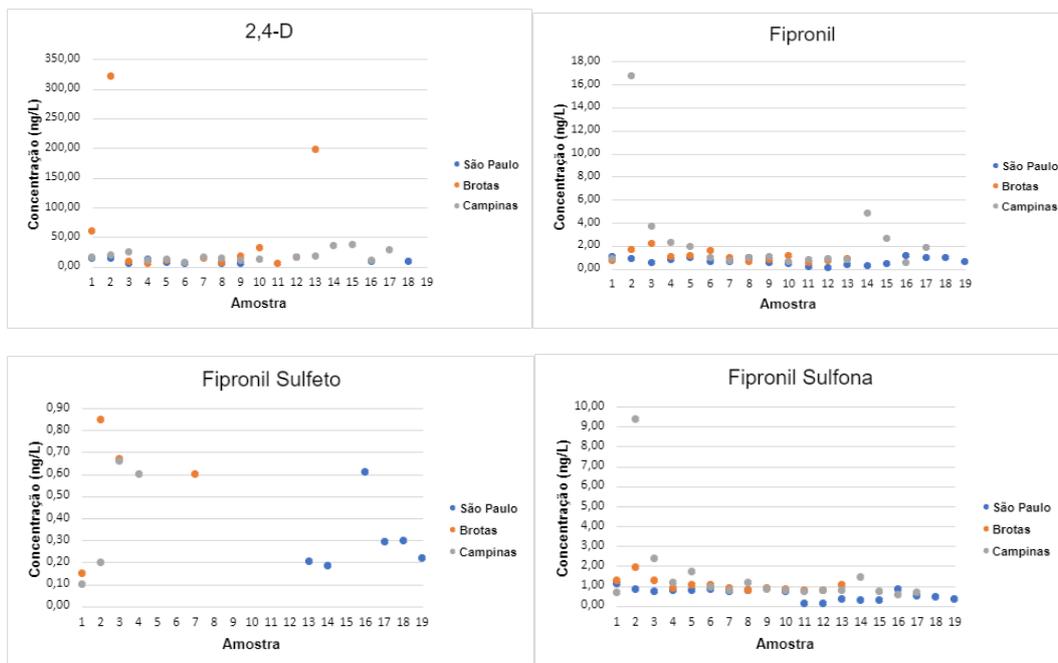


Figura 2. Gráficos da concentração (ng L^{-1}) de cada contaminante emergente nas três cidades de estudo.

A preparação das amostras e a quantificação dos contaminantes emergentes, foram realizadas pela doutoranda Mariana Amaral Dias, pois as atividades ficaram restritas aos alunos de pós graduação, devido aos protocolos de segurança e distanciamento social exigidos para controle da pandemia.

Em todos os pontos de coleta foi observada a presença de pelo menos um dos contaminantes emergentes avaliados. A detecção desses compostos na chuva é consequência da presença de contaminantes na atmosfera, tanto no material particulado quanto na fase gasosa.

Foi possível notar que alguns contaminantes estavam presentes em maior concentração nas amostras, como carbendazim, 2-hidroxiatrazina, cafeína, tebutiuron, atrazina e 2,4-D. Outro ponto é, as maiores concentrações de 2-hidroxiatrazina, atrazina, cafeína, DIA, simazina, hexazinona, tebutiuron e diuron foram encontradas no período menos chuvoso, de agosto a novembro/2020, embora os contaminantes tenham apresentado uma alta frequência de detecção durante todo o período de coleta.

Uma vez na atmosfera, alguns fatores podem influenciar na transferência de fase desses compostos, como: a volatilidade de uma substância nos corpos d'água e o coeficiente de partição octanol/ar.

CONCLUSÕES:

O resultado positivo para os contaminantes emergentes na água da chuva mostra que esses compostos estão presentes na atmosfera e, podem participar do ciclo de precipitação. Assim, mesmo apresentando concentrações em nível traço na água da chuva, podem ser um alerta ambiental.

BIBLIOGRAFIA

Montagner C.C., Vidal C., Acayaba R.D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios; Química Nova, v 40, n 9, p 1094 (2017) DOI: 10.21577/0100-4042.20170091