



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

MONITORAMENTO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES NOS PRINCIPAIS MANANCIAIS
UTILIZADOS NO DISTRITO FEDERAL.

CÍNTIA MESQUITA PINKE CAVALCANTI

Orientador: FERNANDO FABRIZ SODRÉ

Brasília, DF
(2017)

CAVALCANTI, Cínthia Mesquita Pinke.

Monitoramento comparativo da concentração de contaminantes emergentes nos principais mananciais utilizados no Distrito Federal.

Orientação: Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré

97 páginas.

Dissertação de Mestrado – Instituto de Química – Universidade de Brasília.

Brasília – DF, 2017.

1. Contaminantes emergentes – 2. Espectrometria de massa com UHPLC acoplado– 3. Atenolol; atrazina; cafeína; carbamazepina – 4. Captações para abastecimento público.

**MONITORAMENTO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES NOS PRINCIPAIS MANANCIAIS
UTILIZADOS NO DISTRITO FEDERAL.**

Cínthia Mesquita Pinke Cavalcanti

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré

Brasília – DF, 16 de agosto de 2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré (Orientador)

Instituto de Química da Universidade de Brasília

Prof. Dr. Guilherme Dotto Brand (Titular)

Instituto de Química da Universidade de Brasília

Prof. Dr. Cesar Koppe Grisolia (Titular)

Instituto de Biologia da Universidade de Brasília



"Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade"

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio e por compreender minha ausência.

Aos estimados chefes e colegas da CAESB, pela compreensão e valioso suporte.

Aos colegas do laboratório, cuja amizade amenizava os maus momentos, e tornava os bons ainda melhores.

À Central Analítica do Instituto de Química, pela estrutura que me proporcionou o aprendizado.

À Professora Cristina Brandão, por insumos fundamentais ao desenvolvimento deste projeto.

Aos colegas do LABTOX, pelo suporte em ferramentas estatísticas.

Ao Professor Fernando Sodré, pela orientação firme e oportuna.

A todos os nobres colegas de profissão e ciência que nos antecederam na jornada, servindo-nos de inspiração e exemplo.

A Deus. Por tudo.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS	IX
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	3
1.1. CAPTAÇÕES.....	3
1.1.1. LAGO DESCOBERTO	3
1.1.2. LAGO SANTA MARIA	3
1.2. ALTERNATIVAS DE ABASTECIMENTO	5
1.3. FUTURAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA	11
1.4. CONTAMINANTES - CLÁSSICOS E EMERGENTES	12
1.4.1. INTERFERENTES ENDÓCRINOS.....	18
1.5. CONTAMINANTES AVALIADOS.....	19
1.5.1. ATENOLOL	20
1.5.2. ATRAZINA	21
1.5.3. CAFÉINA.....	23
1.5.4. CARBAMAZEPINA	25
1.6. PRINCÍPIOS DO MÉTODO E DA INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA	27
1.7. OBJETIVO GERAL	30
1.7.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
2. MATERIAIS E MÉTODOS	33
2.5. DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO.....	33
2.1.1. ANÁLISE CRÍTICA PRÉVIA.....	33
2.1.2. SOLUÇÕES ANALÍTICAS	33
2.1.3. CONTROLE DOS EQUIPAMENTOS ANALÍTICOS	34
2.1.4. TUNING E CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO	34
2.1.5. AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA DETECTABILIDADE DOS ANALITOS	35
2.1.6. PARÂMETROS DE FONTE/ GASES	36
2.1.7. ELABORAÇÃO DE MÉTODOS DE AQUISIÇÃO	36
2.1.8. CROMATOGRAFIA	37
2.1.9. OTIMIZAÇÃO DA FRAGMENTAÇÃO POR MEIO DOS VALORES DE DP E CE	38
2.1.10. CONFIRMAÇÃO DOS ANALITOS E FRAGMENTOS DE INTERESSE	38
2.1.11. CURVA DE CALIBRAÇÃO	39
2.2. VALIDAÇÃO.....	40
2.3. AMOSTRAS	41
2.3.1. ÁREA DE ESTUDO	41

2.3.2.	COLETA	41
2.3.3.	PREPARO DAS AMOSTRAS	42
2.3.4.	ANÁLISES.....	43
2.3.5.	AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL	43
2.3.6.	AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA	44
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1.	DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS DESENVOLVIDOS.....	49
3.2.	CONFIRMAÇÃO DOS PICOS CROMATOGRÁFICOS	50
3.3.	FATORES DE INFLUÊNCIA NA ELABORAÇÃO DE CURVAS E LEITURA DE AMOSTRAS	52
3.4.	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA	52
3.4.1.	EFEITO DE MATRIZ.....	52
3.4.2.	LINEARIDADE, INTERVALO, LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS	58
3.4.3.	REPETIBILIDADE/ PRECISÃO INTRA-CORRIDA.....	59
3.4.4.	EXATIDÃO.....	60
3.5.	RESULTADOS ANALÍTICOS PARA AS AMOSTRAS	61
3.5.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS.....	61
4.	CONCLUSÕES	87

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

APA	Área de proteção ambiental
APCI	<i>Atmospheric pressure chemical ionization</i>
APM	Área de proteção de mananciais
ATN	Atenolol
BPA	Bisfenol-A
CAESB	Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal
CAF	Cafeína
CE	<i>Collision energy</i>
CMZ	Carbamazepina
CUR	Gás de cortina
DP	<i>Declustering potential</i>
E₁	Estrona
E₂	17- β -Estradiol
E₃	Estriol
EE₂	17- α -Etinilestradiol
ESI	<i>Electrospray ionization</i>
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgotos
FLONA	Floresta Nacional
GS1	Gás de nebulização
GS2	Gás de aquecimento
IQA	Índice da qualidade da água
IRD	Pausa no fluxo de íons
IRW	Duração da liberação de íons
ISVF	<i>Ionspray voltage floating</i>
LC	Lago Corumbá
LD	Lago Descoberto
LP	Lago Paranoá
LSM	Lago Santa Maria
MEC	Concentração ambiental medida, do inglês, <i>measured environmental concentration</i>
PNEC	Concentração em que não há efeito adverso, do inglês <i>predicted no effect concentration</i>
SPE	<i>Solid phase extraction</i>
TCS	Triclosan
TEM	Temperatura aplicada na fonte de ionização (acrônimo utilizado pelo <i>software</i>)
ToF	<i>Time-of-flight</i>
UHPLC	Cromatografia líquida de ultra alta pressão
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
VMP	Valores máximos permitidos

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Padrões utilizados	33
Tabela 2: Calibrantes para uso no espectrômetro de massa	34
Tabela 3: Parâmetros de fonte e gases para o tuning manual, ESI (-).....	34
Tabela 4: Parâmetros de fonte e gases para o tuning manual, ESI (+).....	35
Tabela 5: Planejamento de amostragem para as campanhas efetuadas.....	42
Tabela 6: Valores de PNEC utilizados para o cálculo das avaliações de risco ambiental.	44
Tabela 7: Valores de IDA e CQA para o cálculo das avaliações de risco à saúde humana.	45
Tabela 8: Parâmetros de fonte e gases	49
Tabela 9: Parâmetros DP e CE otimizados para cada analito.....	49
Tabela 10: Condições cromatográficas - polaridade negativa	49
Tabela 11: Condições cromatográficas - Polaridade positiva	49
Tabela 12: Valores de coeficiente de correlação (R ²), limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), expectativa de resultados e intervalo de concentrações para a curva analítica.	58
Tabela 13: Coeficientes de variância entre as áreas dos picos para as réplicas dos níveis de concentração da curva analítica.....	59
Tabela 14: Valores médios da recuperação de analitos em extrato de amostra, em duplicata, nas faixas baixa, média e alta do intervalo, para avaliação de exatidão:	60
Tabela 15: Valores médios da recuperação de analito em amostra (eficiência de extração) na faixa intermediária do intervalo, para avaliação de exatidão:	60
Tabela 16: Controles de contaminação, por meio de leituras de branco de extração e solvente	61
Tabela 17: Descrição das localidades, datas e número de amostras coletadas.	62
Tabela 18: Propriedades características dos contaminantes emergentes abordados	63
Tabela 19: Resultados analíticos para as amostras coletadas no Lago Santa Maria	64
Tabela 20: Resultados analíticos obtidos para a água bruta da ETA Santa Maria.	65
Tabela 21: Resultados analíticos para os tributários do Lago Santa Maria	66
Tabela 22: Resultados analíticos para as amostras coletadas no Lago Descoberto	69
Tabela 23: Resultados analíticos reportados por outros autores, para amostras de água bruta da ETA RD	70
Tabela 24: Resultados analíticos para a amostra coletada no Lago Corumbá	72
Tabela 25: Resultados analíticos para as amostras coletadas no ponto de captação emergencial do Lago Paranoá	74
Tabela 26: Resultados analíticos obtidos para o ponto de coleta situado no braço do Torto, provenientes de revisão bibliográfica.	75
Tabela 27: Resultados analíticos para as amostras coletadas no futuro ponto de captação convencional do Lago Paranoá.....	79
Tabela 28: Resultados analíticos para as amostras coletadas no futuro ponto de captação convencional do Lago Paranoá:.....	80
Tabela 29: Resultados analíticos obtidos para o ponto de coleta situado no ponto de captação convencional, provenientes de revisão bibliográfica.	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sistemas de abastecimento de água pela CAESB, com evidência para a abrangência de cada sistema e a interligação entre as unidades operacionais de tratamento de água. Fonte: CAESB – Siágua 2014 ¹	3
Figura 2: Uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica do Lago Santa Maria ¹² . Destaque para a área de contribuição da bacia que se encontra fora dos limites do Parque Nacional. Fonte: Informe Técnico no 074/2016 – PRHM/PRH/PR/CAESB ¹²	3
Figura 3: Projeção da demanda de água em relação ao ano. Fonte: CAESB - Siágua ¹	5
Figura 4: Lago Paranoá. Fonte: http://brasiliatour.com.br/?attachment_id=411 , visitado em 19/08/2017.....	6
Figura 5: Pontos de lançamento da drenagem urbana, de esgotos tratados, e de monitoramento da qualidade da água no Lago Paranoá. Fonte: CAESB – Mapas de balneabilidade.	7
Figura 6: Esquema da principal Estação de Tratamento de Esgotos do Distrito Federal – ETE Brasília Sul. Fonte: CAESB - Siesg ¹⁴	8
Figura 7: Lago Corumbá. Fonte: http://www.rivieradolago.com/historico-da-usina-corumba-iv/ . Acessado em 19/08/2017.....	9
Figura 8: Ponto de lançamento de esgotos tratados da ETE Alagado. Fonte: http://www.atlascaesb.df.gov.br . Acessado em 19/08/2017.	9
Figura 9: Pontos de lançamentos de esgotos tratados no Rio Descoberto. Fonte: SILVA, T. D. ²¹	10
Figura 10: Projeto da estação de captação de água bruta para o Lago Paranoá. Fonte: CAESB ¹³	11
Figura 11: Captação emergencial para implementação do subsistema Lago Norte. Fonte: CAESB.	11
Figura 12: Evolução do monitoramento de contaminantes clássicos em água potável no Brasil, de 1977 a 2011.....	13
Figura 13: Principais mecanismos de remoção de contaminantes emergentes (CE) em ETEs convencionais.....	16
Figura 14: Equipamento híbrido quadrupolo-ToF. Fonte: System User Guide – AB SCIEX Triple TOF 5600 Instruments ⁶⁹	27
Figura 15: Componentes do quadrupolo-ToF. Fonte: System User Guide – AB SCIEX Triple TOF 5600 Instruments ⁶⁹	27
Figura 16: UHPLC. Fonte: Ekspert Ultra LC Systems ⁷⁰	29
Figura 17: Identificação do estradiol e seus fragmentos. Fonte: Software Peak View, AB Sciex Triple TOF Instruments.....	39
Figura 18: Área de estudo, contemplando os Lagos Descoberto, Santa Maria, Paranoá e Corumbá. Fonte: www.atlascaesb.df.gov.br	41
Figura 19: Separação cromatográfica para compostos em ESI(+), com diluição em metanol + 0,1% de ácido fórmico, na concentração de 300 µg/L. Fonte: Software Analyst. AB Sciex Triple TOF 5600+ Instruments. ⁶⁹	51
Figura 20: Cromatograma de extrato de amostra de água do Lago Paranoá, adicionado de 95 µg/L. Fonte: Software Analyst – AB Sciex Triple TOF 5600+ Instruments.	57
Figura 21: Cromatograma de extrato de amostra de água do Lago Paranoá, adicionado de 190 µg/L. Fonte: Software Analyst – AB Sciex Triple TOF 5600+ Instruments.	57
Figura 22: Gráfico de resíduos da curva analítica para Carbamazepina.....	58
Figura 23: Perfis de concentração de contaminantes emergentes, nas coletas efetuadas em 24/02/17 (esquerda) e 22/03/17 (direita).....	76
Figura 24: Perfis de concentração de contaminantes emergentes, nas coletas efetuadas de 23/08/16 a 22/03/17.	82

RESUMO

No contexto da crescente escassez hídrica no Distrito Federal, a preocupação com a qualidade da água dos mananciais atuais e futuros intensifica-se e se torna mais abrangente. A presença de fontes poluidoras nas proximidades de mananciais motiva a pesquisa de contaminantes de interesse emergente, que podem acabar atingindo os corpos hídricos, comprometendo a qualidade da água disponível.

O presente estudo apresenta métodos analíticos baseados em extração em fase sólida, cromatografia líquida e espectrometria de massa *in tandem* (Q-ToF: quadrupolo - tempo de voo) para determinação dos seguintes contaminantes emergentes em amostras de águas brutas: atenolol, atrazina, bisfenol-A, cafeína, carbamazepina, 17- β -estradiol, 17- α -etinilestradiol, estrona, estriol, e triclosan. Entretanto, apenas as determinações para atenolol, atrazina, cafeína e carbamazepina puderam ser levadas a termo.

Os métodos desenvolvidos para esses contaminantes foram validados, considerando-se os seguintes parâmetros de mérito analítico: Seletividade/ efeito de matriz, linearidade, intervalo, precisão, limite de detecção, limite de quantificação, e exatidão.

Utilizando a metodologia desenvolvida e validada, foram analisadas amostras provenientes dos Lagos Descoberto, Santa Maria, Paranoá (incluindo o perfil das concentrações nas tomadas d'água) e Corumbá. Também foram analisadas amostras coletadas nos tributários do Lago Santa Maria. Obteve-se resultados quantificáveis para: cafeína, no Rio Santa Maria; atrazina e cafeína, nos Lagos Santa Maria e Descoberto, e nos tributários Vargem Grande e Milho Cozido; atenolol, atrazina, cafeína e carbamazepina nos Lagos Corumbá e Paranoá.

A análise crítica dos dados foi efetuada relacionando os resultados analíticos dos contaminantes emergentes determinados com os de parâmetros físico-químicos e biológicos de monitoramento de rotina. Os dados foram comparados com os obtidos em estudos prévios, para contextualização.

Com base nos resultados analíticos e nos valores de PNEC e de CQA para os contaminantes estudados, foram calculados os quocientes de risco para avaliação ambiental e para a saúde humana. Os quocientes calculados não apontam risco para os mananciais Santa Maria e Descoberto, e apontam baixo risco ambiental para os Lagos Corumbá e Paranoá. Para estes últimos, não há previsão de risco à saúde humana.

Palavras-chave: 1. Contaminantes emergentes – 2. Espectrometria de massa com UHPLC acoplado– 3. atenolol, atrazina, bisfenol-A, cafeína, carbamazepina, 17- β -estradiol, 17- α -etinilestradiol, estrona, estriol, e triclosan – 4. Captações para abastecimento público.

ABSTRACT

In the context of increasing water scarcity in the Federal District, the concern with the water quality of the current and future water sources is intensified and becomes more comprehensive. The occurrence of polluting sources in the vicinity of water sources motivates the research of contaminants of emerging interest, which can end up reaching the water bodies, compromising the quality of the available water.

This study presents analytical methods based on solid phase extraction, liquid chromatography and in-tandem mass spectrometry (Q-ToF: quadrupole-time of flight) to determine the following emerging contaminants in raw water samples: atenolol, atrazine, bisphenol- A, caffeine, carbamazepine, 17- β estradiol, 17- α -ethinyl estradiol, estrone, estriol, and triclosan. However, only the determinations for atenolol, atrazine, caffeine and carbamazepine could be carried out.

The methods developed for these contaminants were validated considering the following analytical merit parameters: Matrix selectivity / effect, linearity, range, accuracy, detection limit, quantification limit, and accuracy.

Using the methodology developed and validated, samples from the Lakes Descoberto, Santa Maria, Paranoá (including the profile of the concentrations in the water intakes) and Corumbá were analyzed. Samples collected in the tributaries of Lake Santa Maria were also analyzed. Quantifiable results were obtained for: caffeine in Rio Santa Maria; Atrazine and caffeine, in Santa Maria and Descoberto Lakes, and in Vargem Grande and Milho Cozido tributaries; Atenolol, atrazine, caffeine and carbamazepine in Corumbá and Paranoá Lakes.

Critical analysis of the data was carried out relating the analytical results of the determined emergent contaminants with those of physical-chemical and biological parameters of routine monitoring. The data were compared with those obtained in previous studies, for contextualization. Based on the analytical results and PNEC and CQA values for the contaminants studied, risk quotients for environmental assessment and for human health were calculated. The calculated quotients do not indicate risk for the Santa Maria and Descoberto Lakes, and point to a low environmental risk for Corumbá and Paranoá Lakes. For the latter, there is no risk estimated for human health.

Keywords: 1. Emerging Contaminants - 2. Mass Spectrometry with coupled UHPLC- 3. Atenolol; atrazine; bisphenol-A; caffeine; carbamazepine; 17 α -ethinyl estradiol, 17 β -estradiol; estriol; estrone; triclosan - 4. Intakes of raw water for public supply.

CAPÍTULO 1

Introdução e objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Captações

Atualmente, a maioria do volume de água para abastecimento público no Distrito Federal é captada nos Lagos Descoberto e Santa Maria, principais componentes dos sistemas integrados que levam os mesmos nomes. Esses sistemas respondem por aproximadamente 86,5% da produção de mais de 245 milhões de litros de água potável por ano, atendendo a uma população de cerca de 2,7 milhões de habitantes (CAESB, 2014b).

A Figura 1 ilustra os sistemas de abastecimento de água e suas interligações, no âmbito do Distrito Federal:

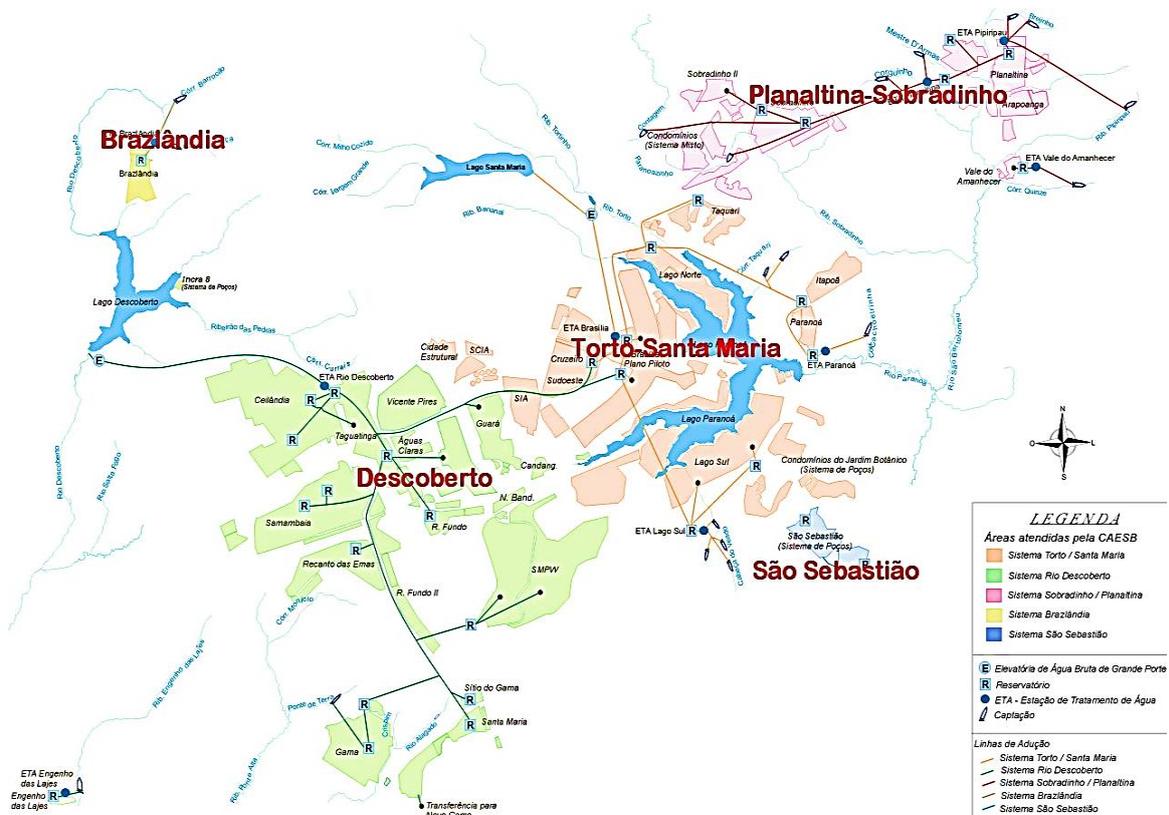


Figura 1: Sistemas de abastecimento de água pela CAESB, com evidência para a abrangência de cada sistema e a interligação entre as unidades operacionais de tratamento de água. Fonte: CAESB – Siágua 2014¹

1.1.1. Lago Descoberto

O manancial mais importante do sistema de abastecimento de água é o Lago Descoberto, que foi construído a partir do barramento do Rio Descoberto em 1971 e possui 91,1 hm³ de volume útil, 11,2 hm³ de volume morto e cerca de 100 dias de tempo de residência. O reservatório do Descoberto contribui com aproximadamente 96% da capacidade para o Sistema Descoberto, o qual é responsável por 60% da água produzida no DF e atende a uma população de aproximadamente 1,8 milhão de habitantes (61,5% da população).

1. Introdução e objetivos

O Lago Descoberto encontra-se inserido na Área de Proteção Ambiental (APA) Rio Descoberto², mas está sujeito a problemas como:

- Adensamento populacional na bacia, considerando o crescimento de condomínios e das cidades de Brazlândia, Incra 8, Ceilândia, Águas Lindas de Goiás, e Ouro Verde³;
- Invasões de terra em área de preservação permanente (APP) ^{3,4}, onde há vegetação com potencial para permitir a transferência de contaminantes para o lençol freático;
- Retiradas irregulares de água a montante da captação^{4,5}, com impacto na depleção do lago;
- Agricultura em grande escala com uso de agroquímicos⁶ cujos efluentes podem causar contaminação, principalmente em um cenário de deplecionamento do lago, onde a capacidade de diluição é reduzida;
- Assoreamento por carreamento de sedimentos³ provenientes de desagregação do solo arado e de obras de infra-estrutura viárias⁷⁻⁹, podendo impactar na qualidade da água e na perda de volume do reservatório.

Há avaliações da água periódicas nesse lago, com a finalidade de monitorar sua qualidade e estado trófico, e detectar possíveis contaminantes, em atendimento às determinações legais vigentes. Para essas avaliações, a qualidade da água nos pontos de captação é considerada de boa a muito boa, com relação ao Índice de Qualidade da Água (IQA) calculado pela CAESB.

Para contaminantes ainda não previstos em lei, houve avaliações conduzidas entre 2009 e 2011, contemplando uma amostra de afluente da ETA Rio Descoberto por ano, na estação seca^{10,11}. Houve uma pequena frequência de detecção, e os resultados obtidos foram considerados baixos, conforme apresentado nos itens 1.5.1 a 1.5.4.

1. Introdução e objetivos

- Assoreamento e redução de volume, podendo levar à diminuição da capacidade de diluição de eventuais contaminantes inseridos no lago;
- Vulnerabilidade em uma área de contribuição da bacia além dos limites do Parque Nacional, onde houve ocorrências de deposição de lixo. Nessa área há vegetação com potencial para permitir a transferência de contaminantes para o lençol freático (campos de murundu);
- Proximidade das chácaras e adensamentos populacionais das áreas de campos de murundu.

Da mesma forma que para o Lago Descoberto, há avaliações da água periódicas nesse lago, com a finalidade de monitorar sua qualidade e estado trófico, e detectar possíveis contaminantes, em atendimento às determinações legais vigentes. Para essas avaliações, a qualidade da água nos pontos de captação é superior à do Lago Descoberto, sendo considerada de boa a muito boa, com relação ao Índice de Qualidade da Água (IQA) calculado pela CAESB.

Para contaminantes ainda não previstos em lei, houve avaliações conduzidas entre 2009 e 2011, contemplando uma amostra de afluente da ETA Brasília por ano, na estação seca^{10,11}. De maneira diferente da ETA Rio Descoberto, o afluente da ETA Brasília não é composto por apenas um manancial, mas sim por uma mistura da água proveniente do Lago Santa Maria e do Ribeirão do Torto. Houve uma pequena frequência de detecção, e os resultados obtidos foram considerados baixos, conforme apresentado nos itens 1.5.1 a 1.5.4.

1.2. Alternativas de abastecimento

Mesmo com a utilização de outras captações de baixa vazão disponíveis no Distrito Federal, com a fiscalização constante dos mananciais e alerta às autoridades competentes, e com a minimização das perdas de água no processo de produção, os sistemas mencionados já se mostram insuficientes para o abastecimento da população do Distrito Federal. Ao entrar no terceiro ano seguido de baixos índices pluviométricos, aliado a uma menor capacidade de recarga e retiradas de água mais vultosas, o Distrito Federal atravessa a maior crise hídrica de sua história. A necessidade de novos mananciais de médio porte serem inseridos no sistema de abastecimento é urgente, tendo sido antecipada para 2017 a previsão de que a oferta de água potável se equipararia à demanda na década de 2020.

Dentre mais de vinte possibilidades de captação estudadas para a ampliação do sistema de abastecimento, duas foram selecionadas: Paranoá e Corumbá¹³. Ainda que esses corpos hídricos recebam efluentes de tratamento de esgotos diretamente ou por meio de seus tributários, o porte elevado desses reservatórios justifica sua utilização como mananciais – situação observada em outras localidades, no Brasil e no mundo.

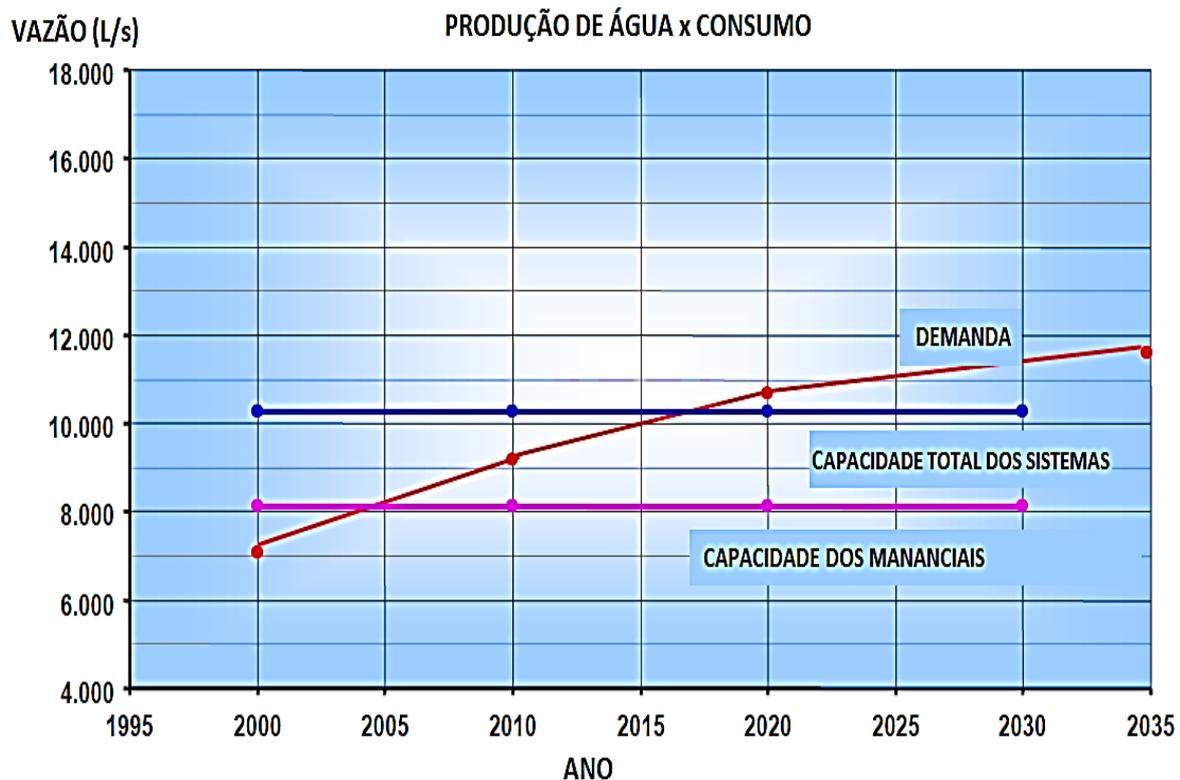


Figura 3: Projeção da demanda de água em relação ao ano. Fonte: CAESB - *Síguia*¹

1. Introdução e objetivos

O Lago Paranoá é um lago urbano, construído em 1959 a partir do represamento do Rio Paranoá, cujo volume útil é de 495 hm³ em cerca de 300 dias de tempo de residência. Os objetivos iniciais para a construção desse lago eram a melhoria do microclima na então futura cidade de Brasília, e a geração de energia elétrica. Hoje, o lago é utilizado também para atividades desportivas, recreacionais, turísticas, para pesca e como receptor de águas pluviais e dos efluentes tratados das duas maiores estações de tratamento de esgotos do Distrito Federal.



Figura 4: Lago Paranoá. Fonte: http://brasilatour.com.br/?attachment_id=411, visitado em 19/08/2017.

Cerca de dez anos após sua construção, esse lago passou por um processo intenso de eutrofização (floração de algas e mortandade de peixes), no período compreendido entre o final da década de 70 e o começo da década de 80, devido ao forte aporte de nutrientes. Na década de 90, ações corretivas como a implementação do tratamento terciário nas estações de tratamento de esgotos e o *flushing* em ocasiões específicas (que permitiu o escoamento de grande quantidade de algas), levaram a uma recuperação satisfatória da qualidade do lago¹⁴. Aliás, o Lago Paranoá é um dos poucos, senão o único lago tropical urbano recuperado. Entretanto, o Paranoá ainda requer atenção quanto aos níveis tróficos e de contaminação química, devido à pressão urbana causada por áreas densamente povoadas à sua montante e seus respectivos rejeitos. As fontes de contaminação, para esse lago, são diversas, dentre as quais podemos citar: doméstica, industrial, hospitalar, de construção civil, agropecuária, naval. Essas fontes de contaminação podem ser oriundas dos efluentes de tratamento das ETEs, da drenagem urbana, do escoamento de atividades agrícolas, ou mesmo da utilização local por meio da população. Estudos revelam ainda elevado aporte de sedimentos, de 2009 a 2016, chegando a acumular-se em uma camada de 5 cm de espessura. Nesse caso, a natureza do sedimento não foi associada apenas a uma fonte natural, mas também a fontes antrópicas, pela presença de cálcio (esse elemento não é natural da bacia, sendo mais relacionado à ocorrência em materiais de construção).

Mesmo sob a proteção de uma área de preservação ambiental (APA do Lago Paranoá) desde 1989¹⁵, o Lago recebe cargas de contaminação difusas e pontuais.

As principais fontes de contaminação difusa, causada por material bruto, são os escoamentos superficiais provenientes das áreas rurais ou urbanas. Essas fontes têm-se tornado mais importantes à medida em que se agrava o uso e ocupação do solo desordenados ao longo da bacia hidrográfica.

O Lago Paranoá recebe o material proveniente de drenagem urbana da cidade de Brasília, lançado por meio de diversas galerias de águas pluviais ¹⁶. A Figura 5 apresenta os principais pontos de lançamento da drenagem urbana no Lago Paranoá, por meio de galerias pluviais, indicados pelas setas vermelhas. As setas pretas são os pontos de lançamentos de esgotos tratados, e as bandeiras numeradas são alguns dos pontos de monitoramento da qualidade da água. As áreas hachuradas são localidades interditadas para recreação e balneabilidade, pela proximidade dos lançamentos dos efluentes das ETEs:

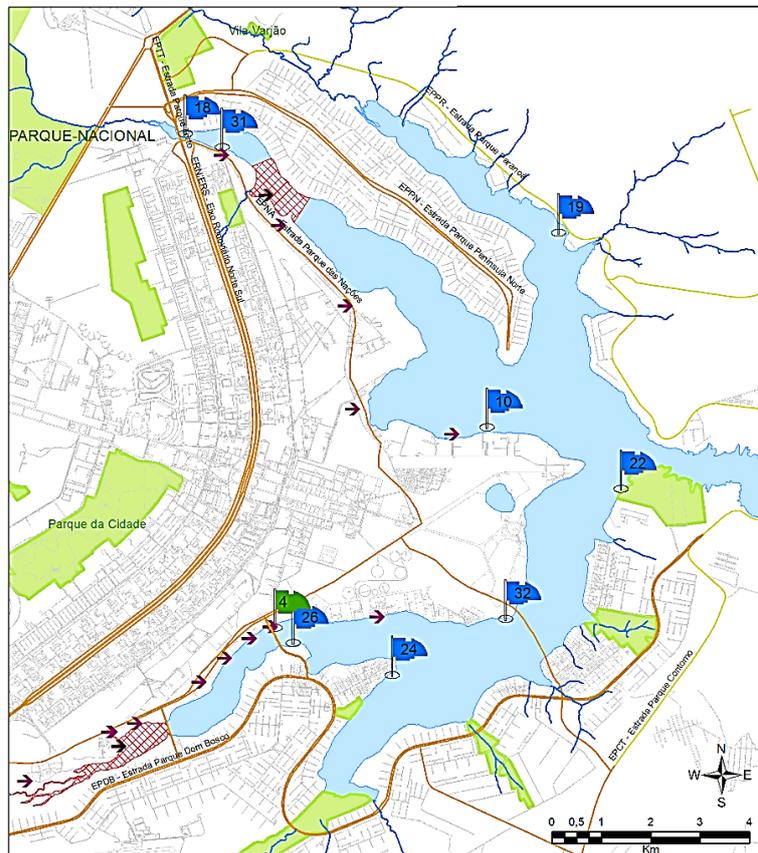


Figura 5: Pontos de lançamento da drenagem urbana, de esgotos tratados, e de monitoramento da qualidade da água no Lago Paranoá. Fonte: CAESB – Mapas de balneabilidade.

1. Introdução e objetivos

Embora as fontes de contaminação difusa não possam ser negligenciadas em termos de carga e vazão (principalmente na ocasião das primeiras chuvas), os efluentes lançados no lago, após o tratamento de aproximadamente 17.900.000 m³ ao ano, têm um impacto bem mais significativo ^{14 a}. Como consequência, o aporte contínuo desse material, que é proveniente da coleta e tratamento de esgotos da cidade de Brasília, pode levar a uma pseudo-persistência dos contaminantes emergentes que não forem removidos. Ou seja, como as Estações de Tratamento de Esgotos que lançam seus efluentes no Lago Paranoá contam com processos convencionais de tratamento, voltados à remoção de sólidos, nutrientes e matéria orgânica, apenas a remoção de compostos que apresentem menor solubilidade em água, maior hidrofobicidade, biodegradabilidade e volatilidade, é mais significativa.

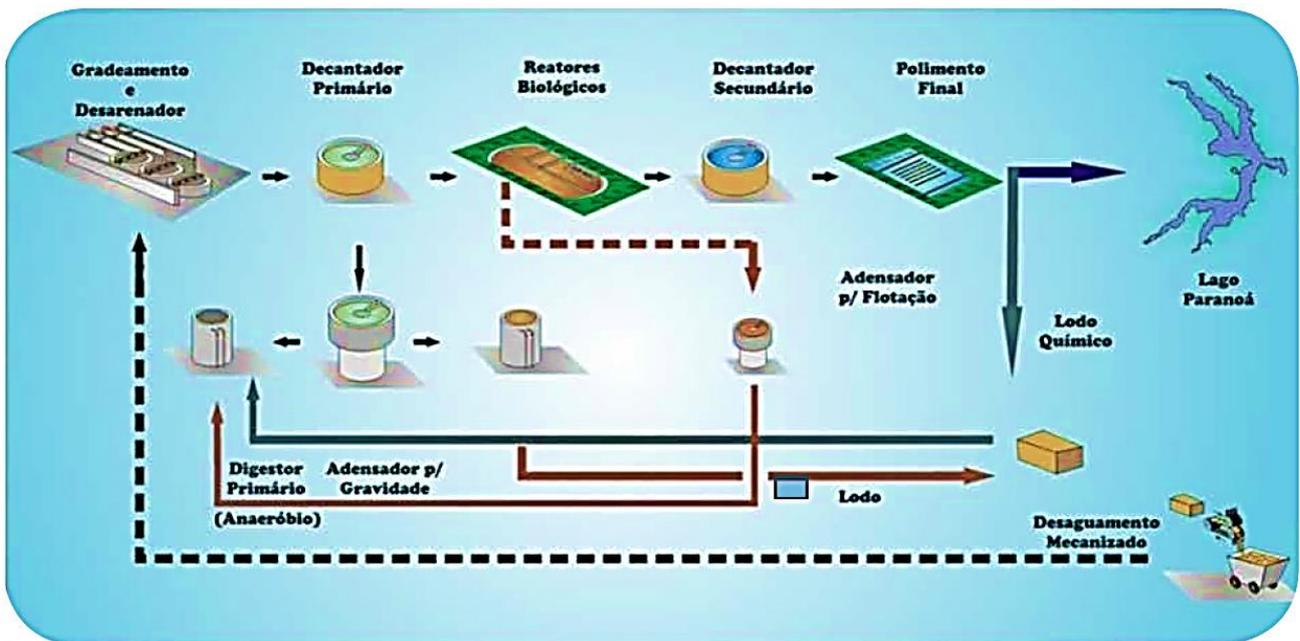


Figura 6: Esquema da principal Estação de Tratamento de Esgotos do Distrito Federal – ETE Brasília Sul. Fonte: CAESB - Siesg¹⁴.

Nesse reservatório, o impacto referente ao aporte de material proveniente de ação antrópica tem sido monitorado desde a década de 70, a fim de avaliar não só o estado trófico do lago, mas também a qualidade da água e a contaminação por contaminantes clássicos, previstos em lei. Desde 2009, quando o Lago passou a ser considerado futuro manancial, houve uma intensificação no monitoramento, considerando a qualidade da água bruta para captação e tratamento. Para essas avaliações, a qualidade da água nos pontos de captação é considerada boa, com relação ao Índice de Qualidade da Água (IQA) calculado pela CAESB.

Há poucos estudos sobre a presença e a concentração de contaminantes emergentes no Lago Paranoá. Dentre eles, podemos citar o estudo conduzido por Abbt-Braun e Worch, no Projeto ÁGUA-DF ^{10,11}, cujos resultados estão sumarizados na publicação “Integrated Water Resource Management in Brazil” ¹⁷. Para esse tema, também são de relevância as dissertações de Mestrado de Normara Mar da Costa¹⁸, Joyce da Silva Santana¹⁹, e Sandra Rita Silva²⁰. A frequência de detecção para alguns dos contaminantes estudados foi alta, mas sua concentração, em relação a outros lagos no mundo, ainda foi considerada baixa (vide itens 1.5.1 a 1.5.4).

O Lago Corumbá também é um lago artificial, tendo sido represado a partir do rio Corumbá, com a finalidade inicial de geração de energia elétrica. Ocupa uma área inundada de 173 km², com capacidade para 3.800 hm³ de água, e possui tempo de residência de cerca de 300 dias. No âmbito do Distrito Federal, as estações Melchior e Samambaia efetuam lançamentos no Rio Melchior, e a ETE Alagado efetua lançamento no Rio Alagado, que são tributários do lago. Embora tais estações contem com tratamentos avançados e polimento químico composto de coagulação com sulfato de alumínio, floculação e flotação por ar dissolvido, os impactos do lançamento não podem ser desconsiderados¹⁴.



Figura 7: Lago Corumbá. Fonte: <http://www.rivieradolago.com/historico-da-usina-corumba-iv/>. Acessado em 19/08/2017

A Figura 8 ilustra os pontos de lançamentos de esgotos tratados no Rio Alagado, pela CAESB:

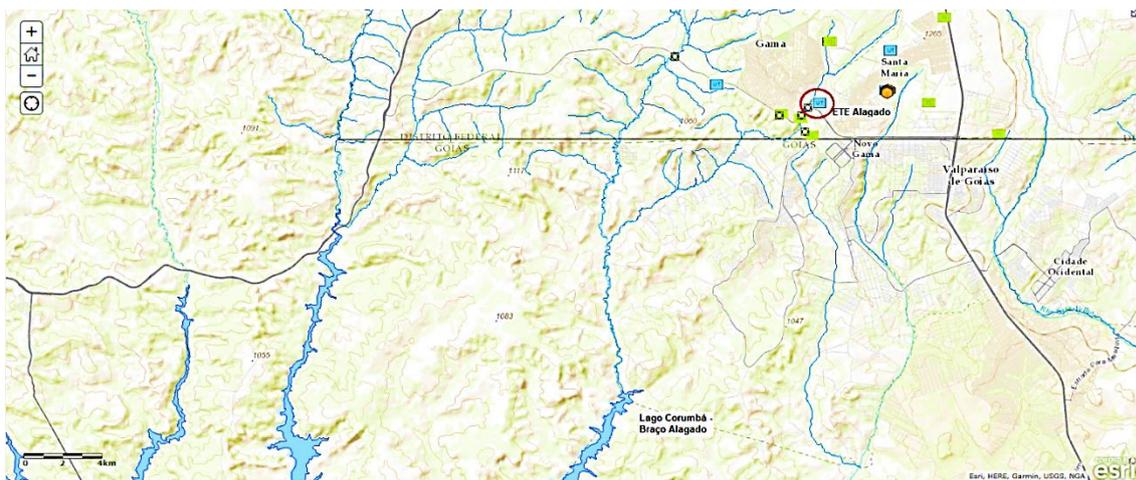


Figura 8: Ponto de lançamento de esgotos tratados da ETE Alagado. Fonte: <http://www.atlascaesb.df.gov.br>. Acessado em 19/08/2017.

1. Introdução e objetivos

A Figura 9 ilustra os pontos de lançamentos de esgotos tratados no Rio Descoberto, pela CAESB (triângulo vermelho) e pela SANEAGO (triângulo amarelo):

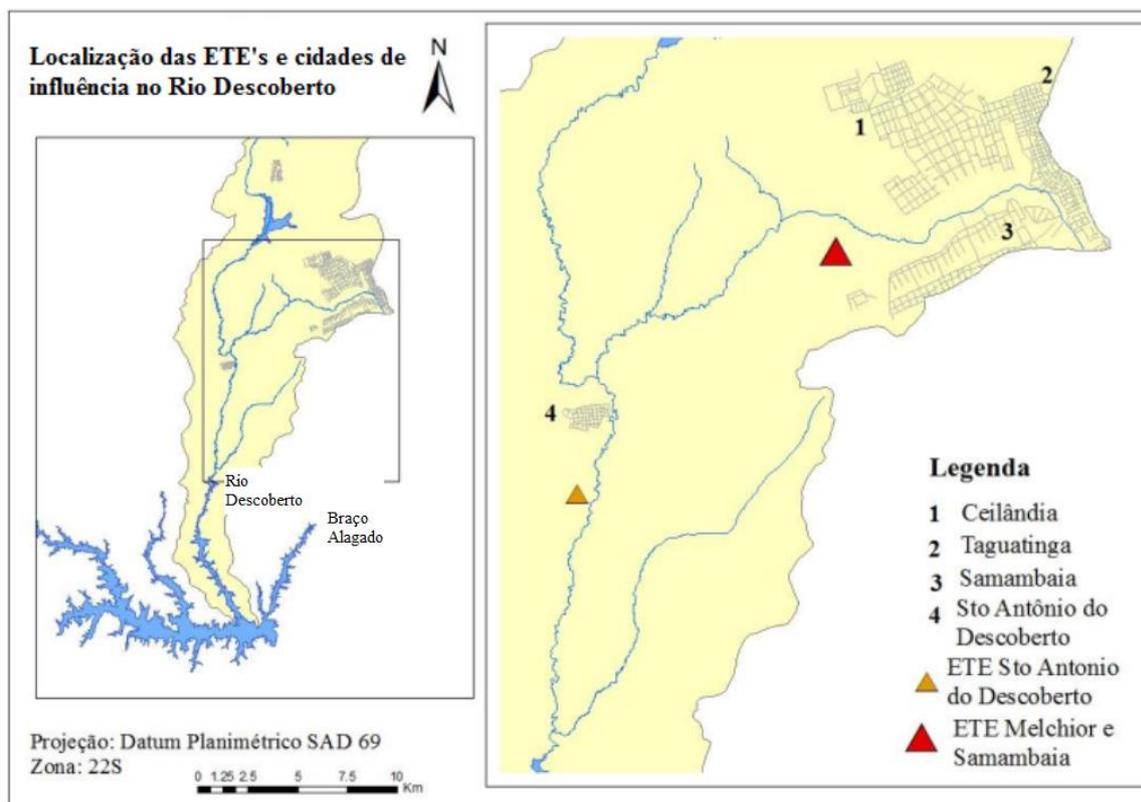


Figura 9: Pontos de lançamentos de esgotos tratados no Rio Descoberto. Fonte: SILVA, T. D.²¹

O Lago Corumbá também enfrenta problemas, como impactos sofridos pelo Rio Descoberto por lançamento de esgotos brutos em Goiás^{22,23}, e o estabelecimento de condomínios de chácaras irregulares às margens do reservatório, em áreas de preservação permanente²⁴.

1. Introdução e objetivos

Já a futura ETA Corumbá terá capacidade total de 5,6 m³/s, sendo 2,8 m³/s na primeira etapa de sua construção. Dessa vazão, metade será destinada unicamente ao Distrito Federal.

Como tanto o Lago Paranoá quanto o Lago Corumbá são receptores de efluentes de ETE, o abastecimento por reuso indireto passa a ser significativo²⁵, uma vez que, em situações de escassez hídrica, as ETEs são a fonte mais promissora de água a ser reciclada ²⁶. Portanto, a necessidade de avaliação da qualidade da água nesses mananciais aumenta, em relação aos compostos inseridos pela ação humana, provenientes de lançamentos por fontes pontuais ou difusas. Muitos desses compostos tornam-se contaminantes por não serem facilmente degradados nas condições ambientais, ou removíveis pelas técnicas convencionais de tratamento.

1.4. Contaminantes - clássicos e emergentes

As legislações para controle da qualidade da água determinam o monitoramento de diversos contaminantes químicos cujos efeitos em seres humanos e animais, fontes, e comportamento no meio ambiente já sejam conhecidos o suficiente para estimar o risco à saúde, de forma quantitativa ²⁵.

Com relação à água tratada, no Brasil, a preocupação com esse tipo de contaminante, dito clássico, foi institucionalizada em 1977, com a Portaria BSB nº 56/1977. Essa foi a primeira legislação a instituir os padrões de potabilidade em nível nacional, determinando um monitoramento periódico da água, e incluindo valores de referência máximos para contaminantes orgânicos e inorgânicos. Ao longo dos anos, ainda que de forma esparsa, essa relação de contaminantes de monitoramento obrigatório foi sendo revista e ampliada, considerando o avanço da indústria e o desenvolvimento tecnológico: em 1977, essa relação contava com 10 contaminantes inorgânicos, 12 agrotóxicos e 14 parâmetros de cunho organoléptico – dentre eles, substâncias orgânicas ou inorgânicas que, por conferirem características de sabor, odor e aspecto, são tidas como indesejáveis na água para consumo humano. Em 2011, com a publicação da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, a relação passou a contar com 15 contaminantes inorgânicos, 15 contaminantes orgânicos, 27 agrotóxicos, 7 desinfetantes/ produtos secundários do processo de desinfecção, e mais 21 parâmetros organolépticos. A figura 12 ilustra essa evolução do quantitativo de substâncias de monitoramento obrigatório, para água potável (após tratamento e distribuição):

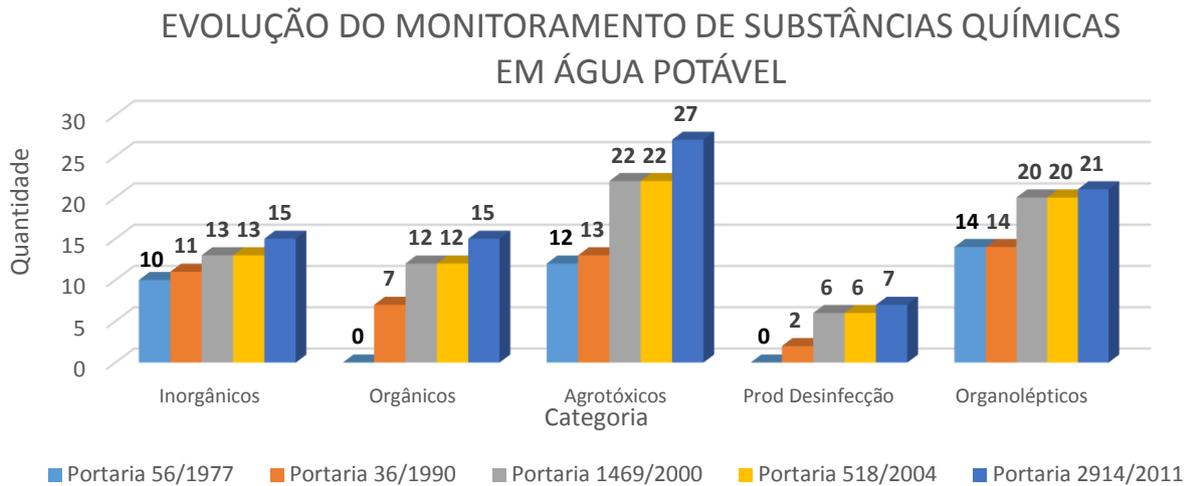


Figura 12: Evolução do monitoramento de contaminantes clássicos em água potável no Brasil, de 1977 a 2011.

Já o controle de contaminantes clássicos no meio ambiente foi institucionalizado no Brasil apenas em 1986, com a Resolução nº 20/1986 do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Foi efetuada apenas uma revisão desse instrumento legal, em 2005²⁷, e foram publicadas Resoluções específicas para águas subterrâneas²⁸ e lançamento de efluentes em corpos hídricos²⁹.

A Resolução CONAMA 20/1986 estipulou o monitoramento segundo classes de enquadramento, isto é, conforme o nível de qualidade a ser alcançado ou mantido em um corpo hídrico, de acordo com seus usos preponderantes. Os corpos hídricos abordados no presente estudo enquadram-se na classe 02³⁰, tendo-se em vista sua utilização para: abastecimento doméstico após tratamento convencional, proteção das comunidades aquáticas, recreação de contato primário, irrigação de hortaliças e plantas frutíferas, e criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana por aquicultura ou pesca. Para essa classe o monitoramento incluía 32 contaminantes inorgânicos e 33 orgânicos em 1986, passando a contemplar 30 contaminantes inorgânicos e 54 orgânicos em 2005, além de ensaios de toxicidade frente a organismos aquáticos na água para captação e no lançamento de efluentes.

Embora esse número de contaminantes químicos seja expressivo, as análises de matrizes ambientais vêm apontando contaminação por outras substâncias que constam na cadeia de consumo da população, além das que são de monitoramento obrigatório para a maioria dos países, incluindo o Brasil. Dentre essas substâncias pode-se citar medicamentos (incluindo hormônios e esteroides), produtos de higiene pessoal, drogas ilícitas, detergentes, agroquímicos, aditivos químicos, e nanomateriais, cujo aumento considerável da produção e do consumo ao longo dos anos, e o conseqüente impacto nos corpos hídricos, vêm despertando interesse cada vez maior na comunidade científica. Esses contaminantes são denominados emergentes, e se constituem em uma classe à parte dos contaminantes clássicos, já que ainda não há informações suficientes

1. Introdução e objetivos

acerca das fontes, comportamento no ambiente e possíveis efeitos deletérios aos indivíduos expostos.

Ainda não há na legislação brasileira valores de referência para muitos contaminantes emergentes, embora seu monitoramento já venha sendo solicitado por alguns órgãos fiscalizadores. Na União Européia e nos Estados Unidos, alguns desses compostos já são objeto de monitoramento, inclusive com valores de referência estabelecidos. Alguns dos instrumentos legais em vigor, que regulam esse tema, são os seguintes:

- ✓ Diretiva 93/67/EEC ³¹: Estabelece critérios para a avaliação de risco baseada em ensaios toxicológicos;
- ✓ Diretiva 98/83/EC ³²: Estabelece padrões de qualidade para água potável, incluindo pesticidas (100 ng/L por substância e 500 ng/L para o somatório);
- ✓ Diretiva 2000/60/EC ³³: Estabelece uma estrutura para a proteção de corpos hídricos, postulando critérios para sua qualidade ecológica. Substâncias, formulações ou subprodutos, que apresentem comprovadamente propriedades carcinogênicas ou mutagênicas, ou propriedades que possam afetar funções esteroidais, tireioidais, reprodutivas ou outras relacionadas ao sistema endócrino por meio do ambiente aquático fazem parte da Lista Indicativa dos Principais Poluentes;
- ✓ Guia técnico para suporte à Diretiva 93/67/EC ³⁴: Detalha a avaliação e caracterização de risco para diversos compartimentos aquáticos;
- ✓ New York State Drinking Water Quality Standards ³⁵: Estabelece valores específicos para cada um dos SOC (Contaminantes Orgânicos Específicos): Alaclor, Aldicarb, Aldicarb sulfona, Aldicarb sulfoxido, Atrazina, Benzo(a)pireno, Carbofuran, Clordano, Di(2-etilhexil)ftalato, Dibromocloropropano (DBCP), 2,4-D, Dinoseb, Diquat, Endrin, Dibrometo de etileno (EDB), Heptachlor, Heptacloro epoxido, Hexaclorobenzeno, Lindano, Metoxiclor, Metil-tert-butil-eter (MTBE), Pentaclorofenol, Bifenilas policloradas (PCBs), Propileno glicol, Simazina, Toxafen, 2,4,5-TP (Silvex), 2,3,7,8-TCDD (dioxin) e Cloreto de Vinila. Contaminantes que estejam fora dessa lista, mas que pertençam às seguintes classes, são chamados POCs (Principal Contaminante Orgânico): alcanos halogenados, éteres halogenados, halobenzenos e halobenzenos substituídos, benzeno e benzenos alquil- ou nitrogênio substituídos; hidrocarbonetos insaturados, hidrocarbonetos cíclicos não aromáticos halogenados. Para esse tipo de contaminante, o valor de referência é de 5.000 ng/L. Compostos orgânicos não pertencentes às duas classes supracitadas, são denominados UOCs (Contaminante Orgânico Não-Específico), e para eles o valor de referência é de 50.000 ng/L. O somatório de POCs e UOCs não pode exceder 100.000 ng/L;
- ✓ Diretiva 2013/39/EC ³⁶: Estabelece padrões de qualidade ambiental, incluindo avaliações de risco; e
- ✓ Decisão 2015/495/EU ³⁷: Ampliou a lista de compostos de monitoramento obrigatório na União Européia estabelecida na Diretiva 2008/105/EC, incluindo hormônios e medicamentos, em caráter de vigilância por 4 anos, para uma avaliação mais completa.

O documento “Danube, Meuse and Rhine MEMORANDUM 2008”³⁸ não se constitui em legislação, mas em um guia proposto pela Associação Internacional de Estações de Tratamento de Água na Área de Captação do Reno (IAWR). Mesmo de maneira muito simplificada, e levando em consideração apenas o comportamento individual de cada composto, essa relação já se constitui em um primeiro passo ao propor valores de referência para contaminantes emergentes em água, para 17 países na União Européia. Essa referência postula: 100 ng/L para pesticidas e seus metabolitos por substância individual, substâncias com atividade endócrina por substância individual, produtos farmacêuticos (incluindo antibióticos) por substância individual, biocidas por substância individual, outros compostos halogenados orgânicos por substância individual. Para substâncias com baixa biodegradabilidade por substância individual o limite é de 1.000 ng/L, e para agentes complexantes sintéticos por substância individual o limite é de 5.000 ng/L. Ressalta-se que esses são os limites propostos, a não ser que haja informação toxicológica que justifique um valor mais baixo.

Embora o primeiro relato de que hormônios esteroides não seriam completamente removidos no processo de tratamento de esgotos, por Stumm-Zollinger e Fair, tenha sido de 1965³⁹, as pesquisas sobre contaminantes emergentes desenvolveram-se apenas com o aprimoramento e difusão de instrumentação analítica adequada nos últimos 40 anos, ao redor do mundo. Essa melhoria no aparato instrumental foi tão decisiva para a detecção e quantificação dos contaminantes emergentes por estar voltada à determinação de compostos orgânicos polares, hidrofílicos, pouco ou não voláteis, que podem se apresentar sob a forma de sais, ou que contenham grupos funcionais ácidos ou básicos em sua estrutura. Isso propiciou também uma detecção mais eficiente dos metabolitos de medicamentos para seres humanos, que são ainda mais polares e hidrofílicos que seus precursores, pois são sintetizados com o objetivo de sofrerem transformação no fígado ou rins da maneira mais fácil possível, para serem prontamente excretados pela bile ou urina⁴⁰.

Os contaminantes emergentes são inseridos no ciclo da água quando há aporte de material proveniente de ação antrópica nos corpos hídricos, seja bruto ou tratado.

Com relação ao material bruto, as principais fontes de contaminação são os escoamentos superficiais provenientes das áreas rurais (material de uso veterinário ou agrícola), ou urbanas (lançamentos de águas pluviais contaminadas com esgotos clandestinos, principalmente na ocasião das primeiras chuvas após o período de seca, quando o material concentrado nas galerias ou em terrenos baldios é carregado subitamente para o corpo hídrico). Esse efeito ainda piora em cenários de uso e ocupação do solo desordenados, ao longo da bacia hidrográfica.

Já o material tratado, lançado nos corpos hídricos, tem como fontes de procedência urbana os efluentes de tratamento das ETEs municipais ou distritais, sendo os afluentes tanto esgotos domésticos como não-domésticos (hospitais, clínicas veterinárias, indústrias, shopping centers, aeroportos). Para essa categoria, uma via de contaminação importante se constitui não apenas de fármacos e seus metabolitos excretados pela urina e fezes, mas também do descarte indevido de medicamentos diretamente na rede coletora de esgotos⁴¹. Como fontes de material tratado no

1. Introdução e objetivos

âmbito rural, podemos citar os lançamentos provenientes de indústrias de diversos segmentos, que possuem a própria estação de tratamento de esgotos, com a respectiva canalização para o descarte no corpo hídrico de interesse. Cabe ressaltar que, nesse caso, o lançamento dos efluentes também precisa ser outorgado pela ANA ou ADASA, conforme o corpo hídrico seja respectivamente federal ou distrital, e precisa cumprir com requisitos específicos de qualidade^{27,29}.

A razão de os esgotos tratados também serem considerados fontes importantes de contaminação é que as estações de tratamento de esgotos normalmente são projetadas com foco na remoção de sólidos, matéria orgânica e nutrientes. Os processos convencionais de tratamento que cumprem com a demanda de projeto, conforme ilustrado na figura 07, até podem ser satisfatoriamente eficientes para compostos voláteis, ou biodegradáveis, cuja estrutura seja hidrofóbica ou com tendência a formar espécies positivamente carregadas⁴⁰. Entretanto, conforme mencionado anteriormente, muitos contaminantes emergentes apresentam estruturas moleculares com características diversas das citadas, não propiciando portanto as interações necessárias ao bom rendimento desses processos.

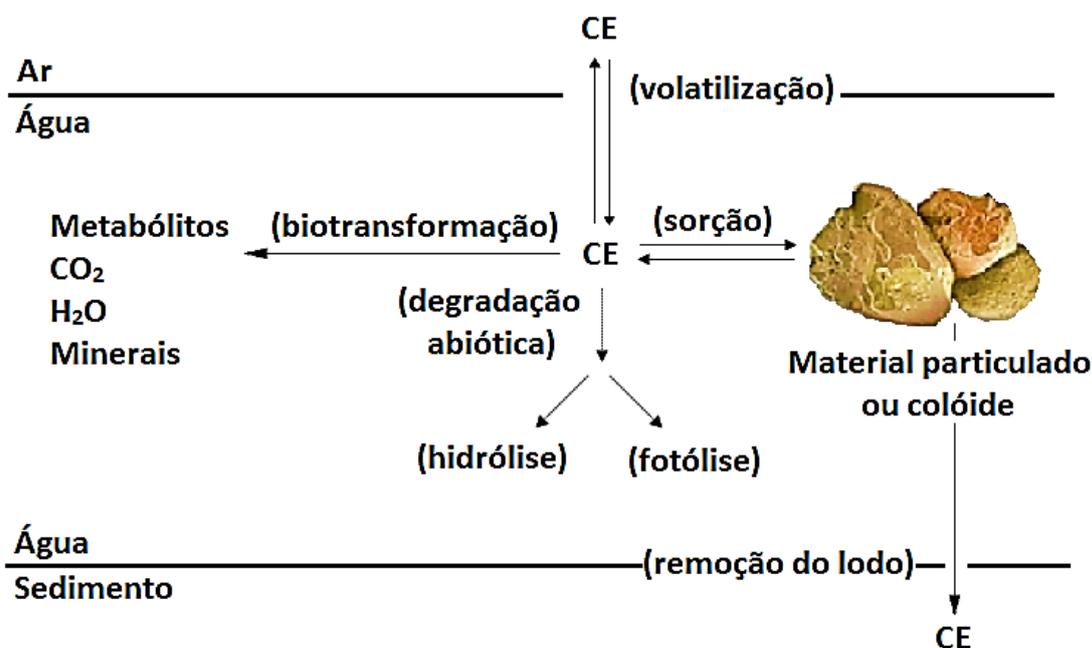


Figura 13: Principais mecanismos de remoção de contaminantes emergentes (CE) em ETEs convencionais.

Ainda assim, é importante ressaltar que o resíduo sólido gerado nas ETEs também pode apresentar risco potencial para o reúso na agricultura ou para a recuperação de áreas degradadas^{42 43 44}, caso a remoção de contaminantes do meio aquoso por sorção seja significativa. Isso ocorre para compostos com baixa solubilidade em água e elevados valores de K_{OW} ⁴⁴

Pesquisas orientadas à avaliação de novos métodos de tratamento de efluentes apontam resultados satisfatórios na remoção de certas classes de contaminantes por oxidação avançada. Brienza²⁶ testou fotocatalise com TiO_2 e uso de reator foto-Fenton, mas ainda sem rendimentos

expressivos para a mineralização de matéria orgânica de todos os contaminantes estudados. Mas esse tema ainda carece de mais informações quanto à atividade estrogênica ou toxicidade dos subprodutos formados, para a escolha de um método de tratamento seguro.

O lançamento regular de esgotos brutos ou submetidos ao tratamento convencional leva à pseudo-persistência dos contaminantes emergentes nos corpos hídricos⁴⁵, devido à manutenção dos teores pelo aporte frequente. Alguns apresentam-se recalcitrantes pela própria constituição química do composto, pois as características mais apreciadas para um medicamento ou produto de higiene pessoal, em termos de solubilidade em água e biodisponibilidade, são as que mais contribuem para sua difusão e permanência no meio ambiente⁴⁶ – com o agravante de seus metabólitos e produtos de degradação poderem ser ainda mais danosos²⁶.

Como esses compostos são elaborados justamente para produzirem efeitos com a menor dose possível⁴⁷, são encontrados no ambiente em concentrações muito baixas, na faixa de microgramas por litro ou inferiores - daí serem também chamados de micropoluentes⁴². Por isso, bioindicadores têm sido desenvolvidos e padronizados para detectar a toxicidade em amostras de água, por meio da análise de padrões de resposta comuns em organismos vivos, como a inibição da luminescência ou do crescimento²⁶.

A importância de se avaliar os riscos a que estão sujeitos os indivíduos que são parte do ecossistema, desde os organismos aquáticos mais simples até seus predadores, reside nos danos potenciais associados à magnitude da concentração, e na ocorrência de misturas de compostos – o chamado “efeito cocktail”. No primeiro caso, os efeitos sofridos por um organismo a baixas concentrações do contaminante podem ser diferentes dos efeitos sofridos por esse mesmo tipo de organismo, submetido a uma concentração elevada do mesmo contaminante. No último, os efeitos podem ser subestimados ou superestimados em relação aos da exposição aos compostos isolados⁴⁸, o que aumenta a dificuldade de estimativa de um valor de referência para exposição ao contaminante.

Uma abordagem frequentemente utilizada para a avaliação de risco leva em consideração a relação entre a concentração máxima determinada ou estimada para o contaminante (MEC) e a concentração prevista para a qual não se observa efeito no indivíduo (PNEC). Esta, por sua vez, deriva-se da dosagem aplicada nos estudos de toxicidade dividida por um fator de avaliação, conforme o tipo de estudo. Caso o estudo seja baseado apenas na determinação da toxicidade aguda, o fator de avaliação é mais elevado (1000), e caso seja baseado em toxicidade crônica o fator fica entre 10 e 100, podendo ser ainda reduzido conforme a quantidade de testes aplicados e a estatística utilizada⁴⁹. A Comissão Européia recomenda ainda que a formulação do PNEC seja efetuada de forma abrangente, levando-se em consideração dados ecotoxicológicos agudos e crônicos para outros indivíduos, além dos comumente empregados: peixes, algas e daphnia⁴⁸. Para esses tipos de análises, de especial importância é o protocolo OECD nº 203, acerca de avaliação de efeitos de toxicidade aguda em peixes causada por contaminantes químicos⁵⁰.

1. Introdução e objetivos

Como as concentrações relatadas são de baixa magnitude, dificilmente seriam observados efeitos agudos em indivíduos expostos a esses teores de contaminantes emergentes. Mas, em se tratando de exposição de longa duração, os efeitos crônicos provenientes de exposição a essas baixas concentrações não podem ser negligenciados⁴². Não há uma grande disponibilidade de informações acerca dos efeitos crônicos, mas é possível enumerar exemplos como: mudança no comportamento de bactérias e macro-invertebrados, diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas, resistência antimicrobiana, e interferência endócrina em diversos organismos^{26 42 43}.

Esses efeitos são desencadeados a partir de interações entre os organismos e as substâncias químicas aos quais estão expostos, por ocorrência de bioacumulação, bioconcentração, e/ou biomagnificação.

Segundo a Agência Norte-Americana de Proteção Ambiental (EPA)⁵¹, bioacumulação é um termo geral que descreve um processo no qual substâncias químicas são absorvidas por uma planta ou animal diretamente por exposição a um meio contaminado (solo, sedimento ou água), ou pela ingestão de alimento contaminado. A bioconcentração ocorre quando as substâncias químicas absorvidas por um animal ou planta atingem níveis superiores aos encontrados no ambiente que os circundam, e a biomagnificação é caracterizada quando os níveis em plantas ou animais aumentam por transferência ao longo da cadeia alimentar. Nessa situação, por exemplo, predadores apresentariam quantidades maiores de uma determinada substância química, em relação às presas.

1.4.1. Interferentes endócrinos

Entre os contaminantes emergentes há compostos que podem desencadear interferência endócrina – ou seja, aqueles que promovem efeitos relacionados às funções endócrinas em diversos tipos de organismos. Esses compostos podem agir por diversos mecanismos, como interação com diversos tipos de receptores, proteínas ou substâncias transportadoras, ou atuação nas vias enzimáticas envolvidas na biossíntese e/ou metabolismo de esteróides, de forma a inibir ou potencializar a ação hormonal. Isso causa uma interferência nos processos de síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação hormonal no indivíduo, o que pode acarretar em desequilíbrio no desenvolvimento, comportamento, fertilidade e manutenção da homeostase^{20,41}.

Embora tenham sido produzidos para atendimento a necessidades dos seres humanos, esses compostos podem provocar alterações em vias metabólicas semelhantes, em outros tipos de indivíduos⁵². Organismos aquáticos podem sofrer esses efeitos mediante exposição a teores de contaminantes da ordem de um milhão de vezes mais baixos que os necessários para promover efeitos carcinogênicos⁴¹. Uma vez que a relação dose-resposta para essa situação pode ser não-linear, o efeito estimulatório ou inibitório acaba por depender da concentração a que o indivíduo foi exposto. Ou seja, em uma concentração mais baixa um composto pode apresentar ação inibitória em um dado receptor, em um organismo; mas em uma concentração mais alta a ação,

no mesmo receptor, para o mesmo organismo, pode ser de estímulo hormonal. Outras fatores determinantes do tipo de efeito que um contaminante pode ocasionar em um indivíduo são a frequência e a duração da exposição, e também em qual etapa do desenvolvimento esse indivíduo se encontrava, ao sofrer exposição²⁰.

Efeitos como anomalias no sistema reprodutivo de répteis, pássaros e mamíferos, feminização de peixes (produção de vitelogenina em peixes machos), e alterações no sistema imunológico de animais marinhos mediante exposição a interferentes endócrinos, foram citados por Aquino⁴². E, no que diz respeito a seres humanos, esse autor também relata o aumento da incidência de endometriose e de câncer de mama, de testículo e de próstata. Puberdade precoce em roedores, endometriose em fêmeas de macacos, ovários policísticos em fêmeas de macacos e ratos, aumento da incidência de câncer de mama e próstata em roedores, desordens neurológicas e do sistema imune em animais e desordens metabólicas em seres humanos, além do declínio populacional de invertebrados aquáticos, foram relatados por Silva²⁰. Tijani⁴¹ relata efeitos estrogênicos em ratos, risco de aborto e de complicações na gravidez, desenvolvimento cerebral tardio e decréscimo de QI em crianças, e danos no sistema nervoso central, para seres humanos e espécies aquáticas submetidas a diferentes dosagens de interferentes endócrinos, como Bisfenol-A, ftalatos, triclosan, bifenilas policloradas, hormônios, antibióticos, fragrâncias (almíscar) e parabenos. No entanto, é importante ressaltar a inexistência de dados epidemiológicos suficientes para estabelecer umnexo causal entre o efeito em humanos e a exposição ao interferente endócrino, considerando os níveis detectados em água bruta e tratada, e o grau de exposição ⁴². Para seres humanos, essa via de exposição é em sua maior parte indireta, por meio de ingestão acidental, contato tóxico, e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar ⁴³.

Compostos lipofílicos passam mais facilmente pela membrana celular dos organismos, continuando ativos, e podendo ser bioacumulados^{40 46}. Como exemplos desse fenômeno, Deo ⁴³ cita a presença de 17- α -etinilestradiol e mais 06 fármacos em plasma de tubarões cabeça-chata recém-nascidos, e a presença de triclosan em plasma de golfinhos. Valdés⁵² relata a presença de diversos medicamentos em peixes e invertebrados capturados em ambientes que recebem o efluente das ETEs, apontando a dificuldade da detecção dos efeitos provocados pela exposição a contaminantes emergentes. Isso ocorre pois alguns efeitos podem ser reconhecidos apenas em uma etapa de desenvolvimento do indivíduo, estender-se por mais de uma geração, ou se manifestar apenas nos consumidores finais, dentro da cadeia alimentar – motivo pelo qual a biomagnificação é um processo que desperta grande preocupação, por sua eventual ocorrência em ecossistemas aquáticos.

1.5. Contaminantes avaliados

Dentre os contaminantes mencionados, foram obtidos resultados para as determinações de atenolol, atrazina, cafeína, e carbamazepina, considerados importantes por terem sido

1. Introdução e objetivos

detectados em estudos prévios, efetuados no Lago Paranoá. Dentre eles, a cafeína é de especial relevância, pelo caráter indicativo da presença de compostos com ação endócrina⁵³.

A seguir, algumas características desses compostos são apresentadas:

1.5.1. Atenolol

Fármaco anti-hipertensivo, beta-bloqueador, cuja prescrição é ampla e consolidada no Brasil e no mundo.

A sorção tem sido relatada como o processo principal para a depleção de atenolol em ambientes naturais⁵⁴. Salgado⁵⁵ reportou baixa eficiência de remoção de atenolol por fotólise, o que Daneshvar confirma, concluindo que o tempo necessário para uma fototransformação relevante (77 a 350h) excede em muito o tempo de residência (8h) no corpo hídrico⁵⁴. Esse autor ainda sugere que a biotransformação e adsorção sejam os principais processos para a remoção de medicamentos no rio Fyris, principalmente pela correlação elevada das taxas de decaimento com as temperaturas altas da água e alta concentração de clorofila-a, durante o verão⁵⁴. Ao longo do fluxo do efluente da ETE, a perda de atenolol pode ser um resultado da adsorção, bioacumulação, fotodegradação ou biotransformação. Em processos convencionais de tratamento por lodos ativados as taxas de eliminação de atenolol são da ordem de apenas 10%⁴⁸, podendo ser melhoradas com um aumento do tempo de retenção do lodo (acima de 10 dias)⁴⁰.

A introdução de atenolol no fluxo de esgotos por meio da excreção de urina e fezes é significativa, uma vez que a fração não-metabolizada desse medicamento é da ordem de 90%^{48,54}. O descarte inadequado do medicamento que não é utilizado também é uma fonte importante. Entretanto, as contribuições provenientes do escoamento superficial urbano e demais fontes difusas (como fossas sépticas) não podem ser desprezadas, uma vez que se configuram como a principal causa da ocorrência de fármacos no site de referência, do estudo apresentado por Daneshvar⁵⁴.

Esse autor⁵⁴ ainda reporta concentrações mais altas em ambiente lótico no inverno em comparação com o verão, no rio Fyris (Suécia). No verão, foi observada perda de até 75% dos beta-bloqueadores em estudo em uma distância de 1320 m, sendo a maior perda coincidente com as condições de maior luminosidade e temperatura da água. A concentração relatada apresentou tendência a decrescer ao longo da coluna d'água, e a perda ao longo dos sites foi substancial, sendo o efeito da diluição também considerado importante⁵⁴.

Frente a organismos aquáticos, a toxicidade do atenolol no teste de Daphnia apresentou-se baixa, com EC50 (concentração do fármaco que induz metade do efeito máximo) de 313 mg/L. No teste de toxicidade para algas, o atenolol apresentou uma toxicidade ainda menor, com EC50 de 620 mg/L⁵⁶, portanto da ordem de um bilhão de vezes inferior à faixa de interesse do presente estudo. Não foram encontrados dados de LD50 (quantidade de substância ingerida que causa a morte de 50% da população em teste) referentes a atenolol, para organismos aquáticos; para camundongos, o valor de LD50 é de 2.000 mg/kg, e para ratos, o valor de LD50 é de 3.000 mg/kg⁵⁷.

A ocorrência de atenolol foi reportada nos pontos a seguir, no período de 2009 a 2011. As metodologias utilizadas pelos autores consistiram de extração de amostras em fase sólida e análises por cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa, do tipo triplo quadrupolo^{10,11}:

- Afluente da ETA Rio Descoberto: Houve detecção de 6 ngL⁻¹ em uma amostra, de um total de três. Todas as amostras foram coletadas na estação seca;
- Lago Paranoá - braço do Torto (1m de profundidade): Houve detecção de atenolol na faixa de 9 a 31 ngL⁻¹, em 5 amostras. Esse ponto é próximo ao local de captação de água para tratamento pela ETA emergencial;
- Lago Paranoá - futura captação de água para a ETA convencional (1m de profundidade): Houve detecção de atenolol na faixa de 12 a 31 ngL⁻¹, em 5 amostras.

Com o aumento da pressão antrópica nessas localidades, há uma expectativa de detecção desse fármaco, em quantidades similares ou superiores às determinadas nos estudos prévios.

A ocorrência de atenolol em lagos, notadamente os que são receptores de esgotos e mananciais, em outras localidades, foi ilustrada no Gráfico 1^{54,58,59}:

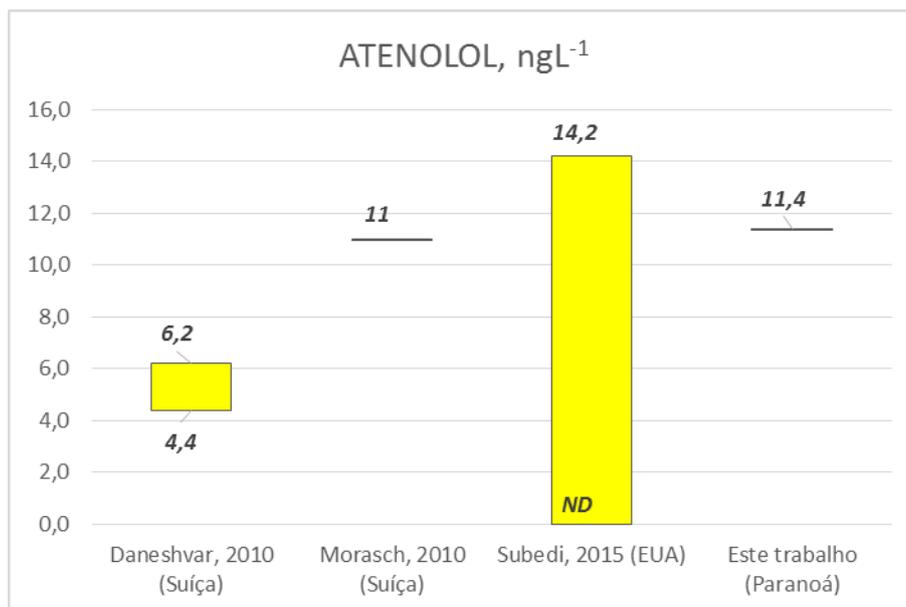


Gráfico 1: Faixas de concentração reportadas por estudos prévios de ocorrência de atenolol em lagos.

1.5.2. Atrazina

Herbicida triazínico considerado pouco tóxico e de risco ambiental moderado, amplamente utilizado no controle de pragas que assolam culturas de cana-de-açúcar e milho^{60,61}. Dentre as substâncias avaliadas, apenas a atrazina é de monitoramento obrigatório no Brasil. Para esse composto é previsto monitoramento na legislação para água bruta subterrânea²⁸ e superficial²⁷, e para água tratada⁶². O VMP para esse composto é de 2.000 ng/L, em todas as legislações.

1. Introdução e objetivos

Uma das fontes mais prováveis para a introdução de atrazina em corpos hídricos é o escoamento superficial de áreas agrícolas onde houve aplicação, já que a atrazina é mobilizável no sistema água-solo, possuindo uma tendência elevada à percolação e lixiviação⁶⁰. Correia⁶³ reporta uma depleção de atrazina no solo por lixiviação da ordem de 4 a 11 %, mas também cita a volatilização (0,33 %) como um fenômeno importante para o transporte de atrazina – o que se pode confirmar, tendo em vista a elevada detecção de pesticidas polares em água de chuva, relatada por Bossi⁶⁴. Como fontes de contaminação pontuais, a lavagem de material utilizado e o descarte inadequado de excedentes de aplicação também devem ser considerados.

A biorremediação do solo contaminado é uma alternativa citada por Carmo⁶⁰, por meio da bioaugmentação e bioestimulação da microbiota, a fim de atingir a mineralização da atrazina – que Correia relata ser de 0,25% em microcosmo⁶³. No tratamento de água, Benotti⁶⁵ reporta uma remoção pobre de atrazina, seja por ozônio ou cloro.

A atrazina é persistente em solos e nos corpos hídricos, podendo causar danos aos processos metabólicos da flora aquática, por ser inibidor do fotossistema 2. Os organismos aquáticos mais suscetíveis a seus efeitos seriam, nessa ordem: algas, plantas vasculares, invertebrados e peixes. Não é uma substância que provoque, tipicamente, efeitos agudos⁶¹, mas estudos apontam seu alto potencial para causar o efeito crônico de interferente nos sistemas nervoso e endócrino, de seres humanos e da biota selvagem^{60,61}.

Embora o fator de bioacumulação em peixes seja considerado baixo, entre 0,3 e 2, foram observadas lesões nos rins e no fígado de peixes, mudanças no comportamento, e em atividades fisiológicas, causando danos renais e morte, em 60 dias de exposição a atrazina. Permeabilidade significativa de atrazina em anfíbios e alteração na laringe de sapos também foram relatadas.

Para organismos aquáticos, foi reportada LD50 de 9.400 µg/L para *Daphnia magna*. Para *Danio rerio*, foram reportados valores de 400 µM e 1200 µg/L, em águas doces. Em coelhos, a LD50 oral é de 750 mg/kg⁶⁶.

A ocorrência de atrazina foi reportada nos pontos a seguir. As metodologias utilizadas pelos autores consistiram de extração de amostras em fase sólida e análises por cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa, do tipo triplo quadrupolo:

- Afluente da ETA Brasília (mistura de águas provenientes das captações Santa Maria e Torto): Houve detecção de 2 ngL⁻¹ em uma de três amostras, coletadas na seca, entre 2009 e 2011^{10,11};
- Afluente da ETA Rio Descoberto: Abbt-Braun e Worch reportaram detecção de 2 ngL⁻¹ em uma de três amostras, coletadas na seca, entre 2009 e 2011^{10,11};
- Rio Descoberto, jusante da barragem: Santana¹⁹ obteve detecção de 3,70 ngL⁻¹ em uma de duas amostras, coletadas na superfície;
- Lago Paranoá - braço do Torto (1m de profundidade): Para a atrazina a faixa reportada foi desde a não-detecção até 5 ngL⁻¹, em 5 amostras. Esse ponto é próximo ao local de captação de água para tratamento pela ETA emergencial;

- Lago Paranoá, futura captação de água para a ETA convencional: A faixa reportada para esse ponto foi desde a não-deteção até 6 ngL⁻¹, em 5 amostras.

Com o aumento das atividades agrícolas nessas localidades, há uma expectativa de detecção desse herbicida, em quantidades similares ou superiores às determinadas nos estudos prévios.

A ocorrência de atrazina em lagos, notadamente os que são receptores de esgotos e mananciais, em outras localidades, foi ilustrada no Gráfico 2^{58,67-69}:

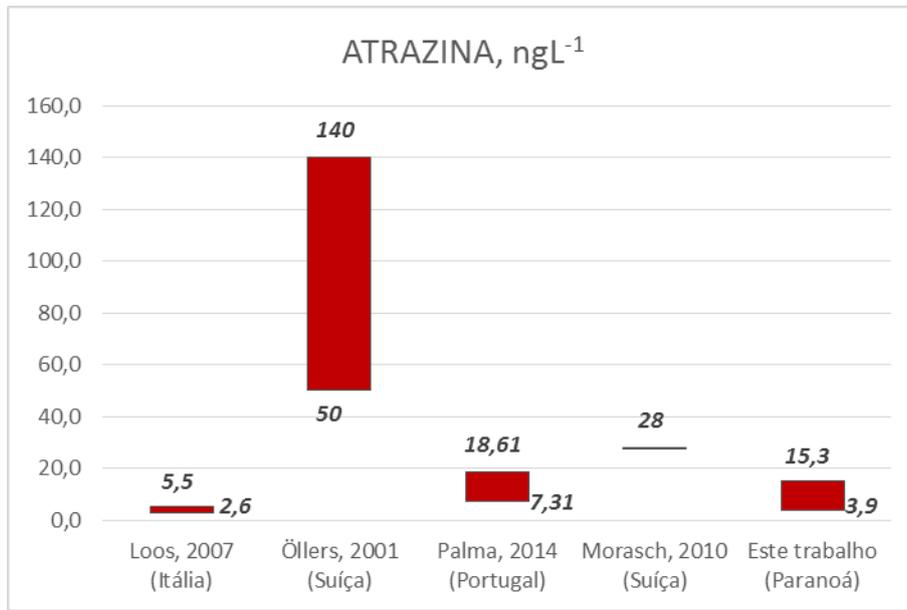


Gráfico 2: Faixas de concentração reportadas por estudos prévios de ocorrência de atrazina em lagos.

1.5.3. Cafeína

A cafeína é um alcalóide de efeito estimulante, de ocorrência abundante em produtos naturais como café, chá (*Camelia sinensis*), cacau, guaraná e erva-mate, e também em alguns produtos industrializados, como refrigerantes e fármacos. É um dos alcalóides mais consumidos no mundo, principalmente sob a forma de bebidas, cuja ação desencadeia alterações no sistema nervoso central, no sistema cardiovascular e na homeostase de cálcio⁷⁰.

Pesquisas recentes têm apontado a cafeína como um marcador químico eficiente para ação antrópica, uma vez que é o composto não degradado que mais é detectado em efluentes domésticos tratados por lodos ativados⁷¹. Mais especificamente, a importância dessa determinação não reside na toxicidade da cafeína em si, ou na concentração deste composto na água, mas na elevada correlação entre a presença de compostos que apresentam atividade estrogênica e a ocorrência de cafeína⁵³. A determinação de cafeína é vantajosa em relação aos demais contaminantes, por esta ser via de regra o composto detectado em maiores concentrações, e por permitir a diferenciação da fonte de contaminação, se proveniente de ação humana ou de animais⁷⁰, o que não é possível apenas pela determinação de coliformes termotolerantes (marcador biológico clássico).

1. Introdução e objetivos

Considerando organismos aquáticos, foram reportados valores de LD50 de 46 a 60 mg/L de cafeína para o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*, em água doce. Para o peixe *Pimephales promelas*, foram reportadas LD50 de 55 a 100 mg/L de cafeína, também em água doce. Em cães, a LD50 oral é de 140 mg/kg⁷².

A ocorrência de cafeína foi reportada nos pontos a seguir. As metodologias utilizadas por Abbt-Braun e Worch, e Santana, consistiram de extração de amostras em fase sólida e análises por cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa, do tipo triplo quadrupolo. A metodologia descrita por Mar da Costa¹⁸ empregou equipamento híbrido quadrupolo-ToF:

- Afluente da ETA Rio Descoberto: Abbt-Braun e Worch obtiveram detecção em duas de três amostras, em concentrações de 10 e 7 ngL⁻¹. As amostras foram coletadas na seca, entre 2009 e 2011^{10,11}. Para Santana¹⁹, os resultados
- Rio Descoberto, jusante da barragem: Santana¹⁹ obteve detecção de 10,20 e 8,91 ngL⁻¹ nas duas amostras coletadas na superfície;
- Lago Paranoá, braço do Torto: Abbt-Braun e Worch reportaram de 29 a 138 ngL⁻¹, em 5 amostras^{10,11}, coletadas a 1m de profundidade. Mar da Costa¹⁸ teve como resultado 90 ngL⁻¹, para uma amostra coletada a 8m de profundidade. Esse ponto é próximo ao local de captação de água para tratamento pela ETA emergencial;
- Lago Paranoá, futura captação de água para a ETA convencional: Abbt-Braun e Worch reportaram de 28 a 193 ngL⁻¹, em 5 amostras^{10,11}, coletadas a 1m de profundidade.

Com o aumento da pressão antrópica nessas localidades, há uma expectativa de detecção desse fármaco, em quantidades similares ou superiores às determinadas nos estudos prévios, para os pontos em questão.

A ocorrência de cafeína em lagos, notadamente os que são receptores de esgotos e mananciais, em outras localidades, foi ilustrada no Gráfico 3^{45,59,67}:

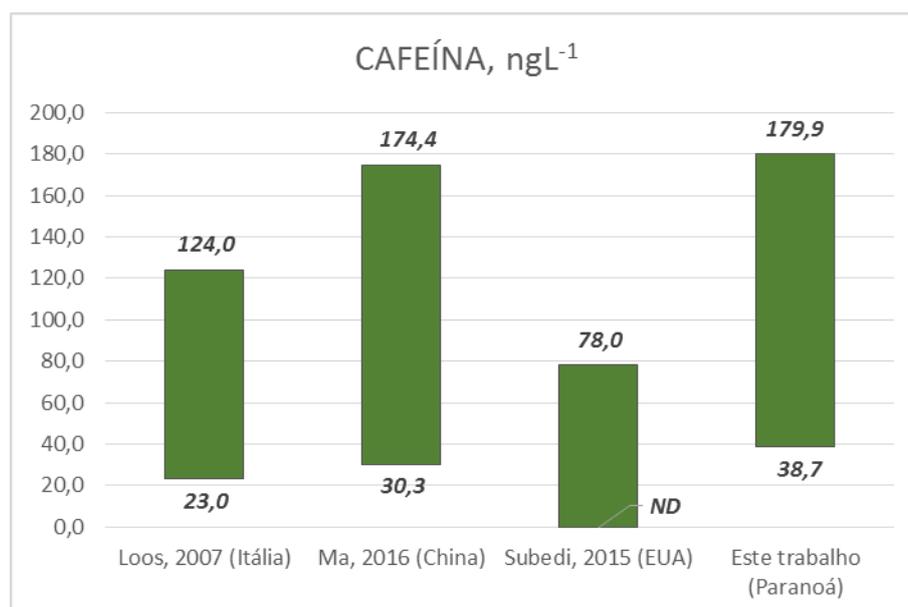


Gráfico 3: Faixas de concentração reportadas por estudos prévios de ocorrência de cafeína em lagos.

1.5.4. Carbamazepina

Fármaco utilizado no tratamento da epilepsia, neuralgia trigeminal e distúrbio bipolar^{52,54}.

Esse medicamento apresenta baixa taxa de biotransformação e um potencial insignificante de sorção. A quantidade elevada de carbamazepina no efluente da ETE reflete a expectativa de baixa eliminação esperada mediante os processos de sedimentação e lodo ativado convencional. A quantidade elevada de carbamazepina em amostras de rio e do lago demonstram sua resistência a processos naturais de transformação, como adsorção e fototransformação.

Assim como para o atenolol, esse tipo de composto é introduzido no fluxo de esgotos por meio da excreção do medicamento pela urina e fezes, e também pelo descarte inadequado do medicamento que não é utilizado. Entretanto, as contribuições provenientes do escoamento superficial urbano e demais fontes difusas (como fossas sépticas) não podem ser desprezadas, uma vez que se configuram como a principal causa da ocorrência de fármacos no site de referência do estudo conduzido por Daneshvar⁵⁴.

Esse autor ainda reporta que, de todos os compostos estudados, a carbamazepina foi o que mostrou maiores concentrações e prevalência em todas as estações e localidades no rio, lago e ETE, indicando uma persistência excepcionalmente alta em ambientes artificiais (ETE) e naturais (rio e lago)⁵⁴. A resistência a processos naturais e artificiais de transformação foi aventada como causa da baixa perda de concentração ao longo do tratamento do esgoto, e a concentrações elevadas, tanto ao longo dos sites de coleta, quanto ao longo da coluna d'água do lago Mälaren (0,5 a 40m). A concentração mais alta no lago sugere que esse composto sofra acumulação no ambiente aquático, devido à sua estabilidade, conforme relatado por Daneshvar⁵⁴. Por esse motivo, e também por ser um dos medicamentos mais frequentemente encontrados em águas de superfície impactadas pela pressão urbana, esse composto também tem sido sugerido como um marcador antropogênico adequado^{52,54}. Majewsky⁷³ reportou vantagem do uso da carbamazepina como marcador antrópico devido à baixa variabilidade desse composto, mesmo em amostras de efluentes de tratamento de esgotos, o que leva à boa aplicabilidade desse contaminante para cálculos de balanço de massa em lagos, possibilitando a formulação de estimativas de concentração.

Houve bioacumulação reportada em perifíton, algas, zooplâncton, invertebrados, e em órgãos e tecidos de peixes e aves de campo ou de laboratório. Para o peixe listrado (*J. multidentata*) exposto a 100 µg/L de carbamazepina por 48h, houve acumulação em guelras, intestinos e músculos, mas preferencialmente no cérebro e no fígado. A biotransformação provável seria pela mesma via metabólica que a de humanos, uma vez que a relação metabólito/medicamento encontrada para os peixes apresentou boa concordância com os valores dessa relação para humanos⁵². A EC50 reportada para *Daphnia magna* foi de 8,2 mg/L; já a LD50 oral para ratos é de 1957 mg/kg, e os valores de LDLO (menor valor reportado que causou morte), para administração via oral, intermitente, para mulheres, homens e crianças, foram respectivamente: 1920 mg/kg/17semanas, 54 mg/kg/9 dias, e 19 mg/kg/4 semanas⁷⁴.

1. Introdução e objetivos

A ocorrência de carbamazepina foi reportada nos pontos a seguir, no período de 2009 a 2011. As metodologias utilizadas pelos autores consistiram de extração de amostras em fase sólida e análises por cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa, do tipo triplo quadrupolo^{10,11}:

- Lago Paranoá, braço do Torto: Abbt-Braun e Worch reportaram de 8 a 13 ngL⁻¹, em 4 amostras^{10,11}, coletadas a 1m de profundidade. Esse ponto é próximo ao local de captação de água para tratamento pela ETA emergencial;
- Lago Paranoá, futura captação de água para a ETA convencional: Abbt-Braun e Worch reportaram desde não-deteccção a 16 ngL⁻¹, em 4 amostras^{10,11}, coletadas a 1m de profundidade.

Com o aumento da pressão antrópica nessas localidades, há uma expectativa de detecção desse fármaco, em quantidades similares ou superiores às determinadas nos estudos prévios. Após efetuar um balanço de massa para a carbamazepina, Majewsky⁷³ estimou um aumento de 10 ngL⁻¹ desse fármaco a cada década, considerando um aumento crescente da população e ausência de medidas de controle do aporte de contaminantes emergentes.

A ocorrência de carbamazepina em lagos, notadamente os que são receptores de esgotos e mananciais, em outras localidades, foi ilustrada no Gráfico 4^{45,54,59,67,68,75}:

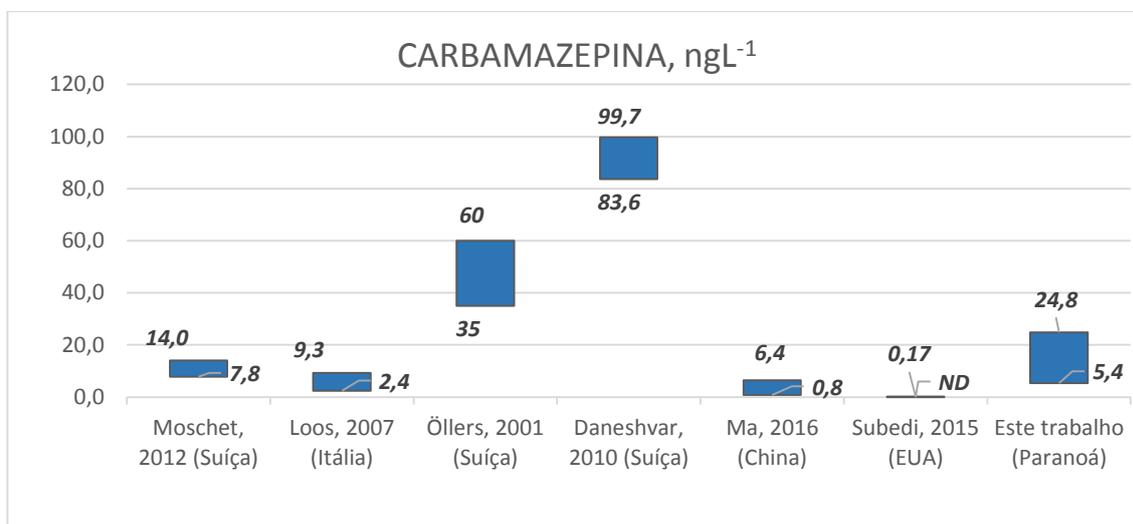


Gráfico 4: Faixas de concentração reportadas por estudos prévios de ocorrência de carbamazepina em lagos.

1.6. Princípios do método e da instrumentação utilizada

A Figura 14 ilustra o equipamento utilizado para as determinações por espectrometria de massa, uma das técnicas empregadas nos métodos propostos:



Figura 14: Equipamento híbrido quadrupolo-ToF. Fonte: System User Guide – AB SCIEX Triple TOF 5600 Instruments⁷⁶

O método analítico proposto foi desenvolvido utilizando-se as técnicas de espectrometria de massa e cromatografia líquida de alta pressão, com os respectivos equipamentos acoplados. A espectrometria de massa é uma técnica usada para identificar compostos desconhecidos, quantificar compostos conhecidos, e/ou fornecer informação sobre estrutura e propriedades químicas de moléculas, com base na razão massa/carga de íons.

Para a espectrometria de massa, foi empregado um equipamento híbrido quadrupolo-ToF, conforme o que se apresenta esquematizado na Figura 15:

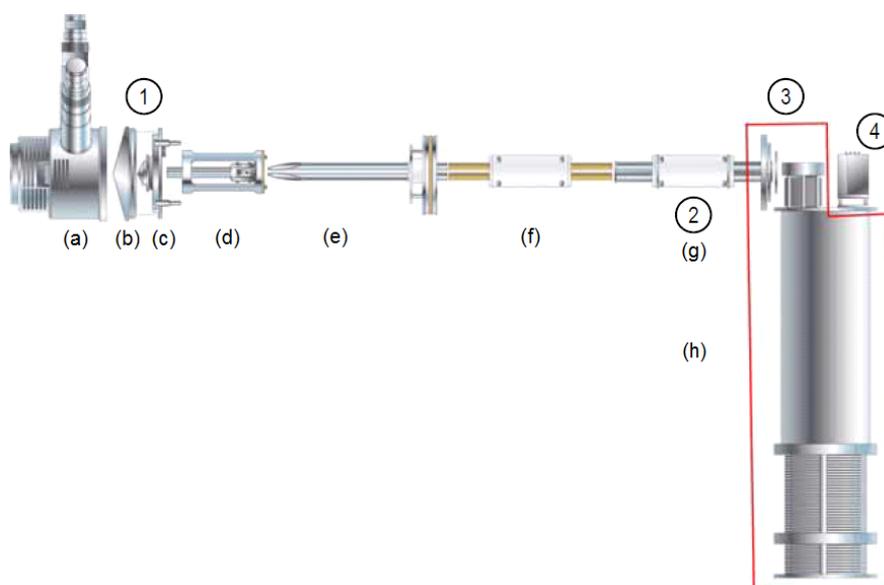


Figura 15: Componentes do quadrupolo-ToF. Fonte: System User Guide – AB SCIEX Triple TOF 5600 Instruments⁷⁶

1. Introdução e objetivos

Os íons são produzidos na fonte (a), em que se situam as *probes* de ionização ESI e APCI, e onde são aplicadas condições de voltagem (ISVF) e temperatura (TEM) específicas para os compostos de interesse.

Na região (1) localiza-se a *curtain plate* (b), e a *orifice plate* (c), entre as quais incide o *curtain gas* (CUR) para prevenir a contaminação do sistema óptico. Ainda nessa região são aplicados o potencial de desagregação (DP), que desagrega íons e solvente, o gás de nebulização (GS1), que gera um fluxo de gotículas de amostra, afetando a estabilidade do spray e a sensibilidade, e o gás de aquecimento (GS2), responsável por evaporar o solvente produzindo íons de amostra em fase gasosa.

Após a *orifice plate* situa-se o componente QJet® ion guide (d), sendo este responsável por melhorar a sensibilidade e diminuir a razão sinal-ruído do sistema, focalizando o fluxo intenso de íons que entra pela orifice plate. Na região Q0 (e), os íons são novamente focalizados antes de entrar no primeiro quadrupolo – Q1 (f), onde serão selecionados por meio de sua razão massa/carga antes da entrada na célula de colisão – Q2 (g).

Entre Q0 e Q2 é aplicada uma diferença de potencial, que fornece aos íons precursores energia para serem acelerados até a célula de colisão e colidirem com moléculas de gás, causando a fragmentação; essa energia é denominada energia de colisão (CE). Pode-se utilizar um valor único para a CE, ou uma faixa de valores, controlada pelo parâmetro SPREAD.

Após a passagem pela célula de colisão Q2, os íons entram por pulsos na região do TOF (h), para mais uma análise de massa. Esses pulsos são controlados pelos parâmetros pausa no fluxo de íons (IRD), que se constitui no tempo (milissegundos) antes do pulso de íons, e duração de liberação de íons (IRW), que é o tempo de duração do pulso (milissegundos).

Após o TOF, os íons chegam ao detector (4), onde a corrente criada por eles é convertida em pulsos de voltagem. Esses pulsos, que são diretamente proporcionais à quantidade de íons que atingiu o detector, são transformados em sinal. Dessa forma, o sinal produzido representa a intensidade de íons para uma dada razão massa/carga, o que é apresentado graficamente como o espectro de massa⁷⁶.

Para a cromatografia líquida de alta pressão (UHPLC) utilizou-se um cromatógrafo conforme Figura 16:



Figura 16: UHPLC. Fonte: Ekspert Ultra LC Systems⁷⁷

O cromatógrafo promove a separação dos analitos antes de serem determinados no espectrômetro de massa. Essa separação ocorre ao se submeter a amostra através de uma fase estacionária (coluna) de material específico para a determinação desejada, em condições ótimas de fluxo, fase móvel, e temperatura.

O princípio da separação é a maior afinidade dos analitos presentes na amostra pela fase estacionária ou pela fase móvel. O tempo gasto para que cada analito possa percorrer a coluna (tempo de retenção) e ser infundido no espectrômetro depende de sua maior ou menor interação com a fase móvel. Ou seja, para analitos com maior afinidade pela fase móvel, os tempos de retenção são menores.

O objetivo da separação é que os analitos possam chegar ao detector de forma sequencial, garantindo que o sinal gerado para um analito sofra o mínimo possível de influência de outro.

1. Introdução e objetivos

1.7. Objetivo geral

Determinar a concentração de contaminantes emergentes nos principais mananciais utilizados atualmente e a serem explorados a curto/ médio prazos, nos pontos de captação e profundidades de tomada d'água, e nas estações seca e chuvosa.

1.7.4. Objetivos específicos

- ✓ Otimizar parâmetros instrumentais para aquisição de dados por UPLC-Q/ToF;
- ✓ Aplicar e validar métodos voltados à quantificação de contaminantes emergentes;
- ✓ Coletar e analisar amostras de água, considerando a aplicabilidade dos métodos;
- ✓ Analisar criticamente os resultados, levando em consideração a sazonalidade, demais resultados analíticos de interesse, e o nível de preservação ambiental do corpo hídrico.

CAPÍTULO 2

Materiais e métodos

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.5. Desenvolvimento do Método

2.1.1. Análise crítica prévia

Os analitos estudados foram classificados em dois grupos: compostos determinados em polaridade negativa - ESI (-), e compostos determinados em polaridade positiva - ESI (+). Essa divisão foi efetuada tomando-se por base a característica química dos analitos (básicos ou ácidos) e utilizando-se informações provenientes de literatura diversa:

- Compostos analisados em ESI (-): BPA, E1, E2, EE2, E3, TCS;
- Compostos analisados em ESI (+): ATN, ATZ, CAF, CMZ.

2.1.2. Soluções analíticas

Os padrões apresentados na Tabela 1 foram pesados em uma balança analítica marca Shimadzu, modelo AX200, para a elaboração de soluções-estoque individuais de 200 mg/L em metanol, grau HPLC, marca Tedia.

Tabela 1: Padrões utilizados

PADRÃO	MARCA	LOTE	CAS
E1	Sigma-Aldrich	091M1732V	53-16-7
E2	Sigma-Aldrich	071M0087V	50-28-2
EE2	Sigma-Aldrich	011M1252V	57-63-6
E3	Sigma	SLBP0660V	50-27-1
BPA	Aldrich	MKAA2480V	80-05-7
ATN	Sigma	BCBD579V	29122-68-7
ATZ	Fluka	SZE8175X	1912-24-9
CAF	Fluka	1428211V	58-08-2

A partir das soluções-estoque, foi preparada uma solução intermediária de 4 µg/L em metanol, contendo todos os compostos de interesse (solução mix). Foram utilizados micropipetadores marca HTL, modelo Labmate Soft, de 10-100 µL e 100-1000 µL

2. Materiais e métodos

2.1.3. Controle dos equipamentos analíticos

Os equipamentos analíticos empregados foram: Espectrômetro de Massa Quadrupolo-ToF, marca AB SCIEX, modelo TRIPLE TOF 5600+, acoplado ao sistema de UHPLC marca EKSIGENT, modelo EXPERT ULTRA LC100, autoamostrador marca EKSIGENT, modelo EXPERT ULTRA LC100-XL, coluna: Kinetex 2,6 µm EVO C18 100 A (50 x 4,6 mm), e forno para coluna marca EKSIGENT, modelo EXPERT ULTRA LC100. Utilizou-se como fonte a ionização eletrospray (ESI).

Os procedimentos descritos nos itens 2.4.4 a 2.4.8 foram efetuados por meio do software Analyst, responsável pelo controle do espectrômetro de massa e do cromatógrafo.

2.1.4. Tuning e calibração do equipamento

Para o tuning e a calibração foram utilizadas as soluções calibrantes fornecidas pelo fabricante do espectrômetro, conforme descrito na Tabela 2:

Tabela 2: Calibrantes para uso no espectrômetro de massa

CALIBRANTES	MARCA	LOTE	P/N
NEG PPG 3 x 10 ⁻⁴ M (negativo)	Sciex	A310	4405234
TUNING SOLUTION – Cs ₁ ALILTLVS (positivo)	Sciex	A310	4457953

Para o tuning manual, os parâmetros de fonte e gases foram os apresentados nas Tabelas 3 e 4:

Tabela 3: Parâmetros de fonte e gases para o tuning manual, ESI (-)

POLARIDADE NEGATIVA – CALIBRANTE: PPG		
PARÂMETRO	MODO TOF-MS	MODO MS-MS
DP	-100 V	-80 V
CE	-10 eV	-30 eV
GS1	20 PSI	20 PSI
GS2	0 PSI	0 PSI
CUR	20 PSI	20 PSI

Tabela 4: Parâmetros de fonte e gases para o tuning manual, ESI (+)

POLARIDADE POSITIVA – CALIBRANTE: TUNING SOLUTION		
PARÂMETRO	MODO TOF-MS	MODO MS-MS
DP	100 V	100
CE	10 eV	35
GS1	20 PSI	20 PSI
GS2	0 PSI	0 PSI
CUR	20 PSI	20 PSI

Após o estabelecimento das condições analíticas (parâmetros de fonte/gases e fragmentação) para os compostos em cada polaridade, o tuning manual e as calibrações de rotina passaram a ser efetuadas com as soluções mix, nas concentrações de 400 µg/L para infusão direta, e 100 µg/L para injeção por meio de cromatografia. Os parâmetros de fonte e gases para o tuning e a calibração foram os mesmos das condições analíticas, e como calibrantes utilizou-se o E3 para ESI (-) e a CMZ para ESI (+). Apenas para situações em que houve dificuldade nas calibrações de rotina as soluções calibrantes fornecidas pelo fabricante foram utilizadas.

O tuning manual foi efetuado diariamente, nos dias em que houve leitura, e as calibrações programadas a cada 5 amostras, ao longo da sequência para cromatografia. É importante ressaltar que as calibrações efetuadas ao longo da cromatografia foram realizadas apenas com a solução mix, uma vez que, devido à sua viscosidade, o calibrante fornecido pelo fabricante fica retido na coluna, danificando-a.

Considerou-se como aceitável um erro de até 2 ppm. Em casos de erro superior a esse limite, diminuiu-se o número de compostos selecionados para calibração, para aumentar progressivamente a seleção até que todos os compostos fossem contemplados.

2.1.5. Avaliação preliminar da detectabilidade dos analitos

Para cada polaridade, uma solução mix de 400 µg/L em metanol com 0,1% de ácido fórmico foi submetida a infusão direta, no modo TOF-MS, utilizando-se os parâmetros de gases e fonte que levam à geração do íon precursor: DP= -100 V e CE = -10 (polaridade negativa), e DP= 100 V e CE = 10 (polaridade positiva).

Após o reconhecimento de todos os analitos por meio das respectivas massas, avaliou-se qual apresentou menor intensidade, considerando-se que nessas condições o sinal de cada analito é máximo. Essa informação é de suma importância, uma vez que os parâmetros de gases e fonte precisam ser otimizados em função do composto que apresentar o sinal mais fraco.

2. Materiais e métodos

A intensidade do sinal representa a abundância de íons que chega ao detector, expressa em unidades de contagem por segundo (cps), e deve ser forte o bastante para permitir tanto a detecção com boa confiabilidade, quanto a recalibração frequente do equipamento.

2.1.6. Parâmetros de fonte/ gases

Essa avaliação consistiu na verificação dos parâmetros para os quais a maior intensidade de sinal foi obtida. Foi efetuado um planejamento fatorial 2^3 para os parâmetros GS1, GS2 e CUR, tomando-se como base o TCS, para a polaridade negativa, e a CAF, para a polaridade positiva. A escolha dos gases foi feita de forma que os maiores valores fossem adotados, sem prejuízo da sensibilidade. Entretanto, na polaridade negativa, observou-se que a maior abundância de íons foi obtida com os gases em uma pressão mais baixa, mas não excessivamente - pressões abaixo de 20 PSI causaram aumento no ruído e na linha de base. Esse fato pode ser explicado pela sensibilidade mais baixa nessa polaridade, em que alterações discretas são suficientes para uma redução sensível na detectabilidade.

Para a temperatura e a voltagem os sinais mais intensos foram obtidos em condições elevadas, tomando-se a precaução de não desencadear fragmentação na fonte – evidenciada pela intensidade de sinal e ocorrência dos íons precursores íntegros.

Os melhores valores para os parâmetros de gases e fonte foram determinados no modo TOF-MS, em condições máximas de sinal analítico, para que as diferenças de intensidade pudessem ser melhor observadas.

2.1.7. Elaboração de métodos de aquisição

Cada método de aquisição é composto por diversos experimentos. Um experimento reúne a parametrização necessária à determinação de cada analito, considerando: o tipo de varredura (modo), o tempo de acumulação, a polaridade, a faixa de massas de interesse, a duração e o tempo de ciclo.

Foi elaborado um conjunto de experimentos para cada polaridade. Cada conjunto contou com um experimento no modo de varredura TOF-MS, em que os parâmetros de fonte foram os apresentados no item (2.4.3) e um experimento no modo de varredura Product Ion para cada analito. Nos experimentos “Product Ion” são avaliadas as fragmentações dos analitos, de maneira a determinar os íons-produto a partir de um determinado precursor. Nessa etapa, em caráter preliminar, a melhor opção foi desconsiderar a fragmentação, para se obter o máximo de sinal. A faixa de massas de interesse foi definida de maneira a abranger os íons precursores (100 a 350 Da).

Os parâmetros IRD e IRW são ajustados automaticamente (não foram alterados), e os parâmetros “tempo de acumulação” e “tempo de ciclo” foram recomendados pelo fabricante. A “duração” refere-se ao tempo gasto para rodar o método, que foi escolhido preliminarmente como 10 minutos.

2.1.8. Cromatografia

Para o preparo da fase móvel, foram utilizados água ultrapurificada, com resistividade acima de 18 Mohm, e metanol grau HPLC, filtrados em membrana de 0,22 μm .

A detecção de analitos em modo negativo foi avaliada por infusão direta, utilizando-se a fase móvel sem modificadores, e fases móveis com os seguintes modificadores (aplicados na fase aquosa e na fase orgânica):

- bicarbonato de amônio (5 mmol/L);
- hidróxido de amônio 0,05%;
- hidróxido de amônio 0,1%;

Verificou-se que, para os analitos em modo negativo, somente houve detecção com hidróxido de amônio a 0,1% , marca Sigma-Aldrich.

Para os analitos em modo positivo, foram utilizados água ultrapurificada e metanol grau HPLC, filtrados em membrana de 0,22 micrometros, contendo 0.1% de ácido fórmico, marca Sigma-Aldrich.

A separação cromatográfica foi determinada a partir de condições similares encontradas na literatura e das orientações do fabricante do espectrômetro, e adaptada para os equipamentos disponíveis, insumos e condições analíticas do laboratório.

A necessidade de avaliar a separação sem a interferência da fragmentação, a qual se configura como um conjunto de variáveis à parte, possibilita agilidade e confiabilidade no desenvolvimento do método cromatográfico. Ou seja, como a fragmentação determina a intensidade do pico, ou mesmo sua detectabilidade, seria necessário o uso de um número excessivamente grande de planejamentos fatoriais para se chegar a uma condição analítica favorável.

Muito embora o espectrômetro utilizado neste trabalho seja capaz de identificar e quantificar compostos com mesmo tempo de retenção por corrida, buscou-se uma separação mínima, com foco na preservação do sinal para cada analito ao atingir o detector, e principalmente no afastamento das impurezas presentes na fase móvel e na matriz.

As corridas cromatográficas contemplaram um minuto e meio de lavagem da coluna (95% de solvente orgânico) e dois minutos de equilíbrio.

Deve-se atentar para o fato de que o método de aquisição geral (contendo os parâmetros de fonte e fragmentação) e o método cromatográfico são editados em locais diferentes. Portanto, ao editar o método cromatográfico deve-se escolher o de mesmo nome que o método de aquisição pretendido, para o método cromatográfico seja corretamente carregado no método de aquisição.

2. Materiais e métodos

2.1.9. Otimização da fragmentação por meio dos valores de DP e CE

Essa etapa é de fundamental importância, pois a detecção, a identificação e a quantificação dela dependem diretamente.

Elaborou-se uma solução mix em metanol com 0,1% de ácido fórmico, em condições semelhantes ao extrato da amostra. DP e CE foram obtidos preliminarmente por rampagem em infusão direta, nas condições de gases e parâmetros de fonte descritos no item anterior. O sinal obtido utilizando-se infusão juntamente com o fluxo cromatográfico mostrou-se ruidoso, motivo pelo qual optou-se pela rampa elaborada apenas na infusão direta. Buscou-se valores de DP e CE que propiciassem uma boa produção de fragmentos com a maior intensidade possível de sinal, visto que o sinal é tanto mais forte quanto a maior abundância do íon precursor.

Com base nos valores obtidos nessas condições, foi elaborado um planejamento fatorial 2^2 para a determinação da DP e da CE na solução mix por meio de diferentes experimentos, com a cromatografia acoplada.

Após a determinação dos melhores valores de DP e CE, os experimentos no modo MS-MS que estavam configurados com os parâmetros de 100 e -100 V para DP nas polaridades positiva e negativa, e 10 e -10 eV para CE nas polaridades positiva e negativa, foram atualizados.

2.1.10. Confirmação dos analitos e fragmentos de interesse

A Figura 17 apresenta uma tela do *software Peak View*, em que se pode visualizar no painel superior o espectro do E2. O pico do íon precursor foi selecionado para a identificação (marcação por setas vermelhas), e foi acionada a ferramenta *Formula Finder*, que aparece no painel central da figura. Essa ferramenta sobrepõe o pico selecionado com combinações possíveis de fórmulas moleculares dentro de uma faixa especificada, e sugere qual a identificação do composto com base em sua massa exata. No caso apresentado, a ferramenta identificou o pico selecionado como E2, com 0,9 ppm de erro (o valor aceitável seria de até 5 ppm). Entretanto, a identificação do precursor não é suficiente para caracterizar o analito, visto que podem existir compostos diferentes, com razão massa/carga muito próxima. Para o reconhecimento dos fragmentos, pode-se abrir o arquivo padrão da estrutura molecular do analito (extensão.mol) e o painel de fragmentação, conectando-os ao espectro. As configurações escolhidas para esse painel foram:

- Quebra de ligações simples apenas;
- Quebra de ligações pertencentes a anéis;
- Máximo de 4 ligações a quebrar;
- Máximo de 4 ligações carbono-carbono a quebrar;
- Permitir fechamento de anel (formação de dupla ligação);
- Incluir rearranjos.

Dessa forma, no canto inferior direito foram informados os fragmentos prováveis, com as respectivas razões massa/carga, dentro das configurações escolhidas, e no canto inferior esquerdo a estrutura molecular desses fragmentos. Escolhe-se o fragmento a ser observado pela seleção do pico, no espectro. Essa ferramenta foi bastante útil para que fossem caracterizados os fragmentos com maior intensidade.

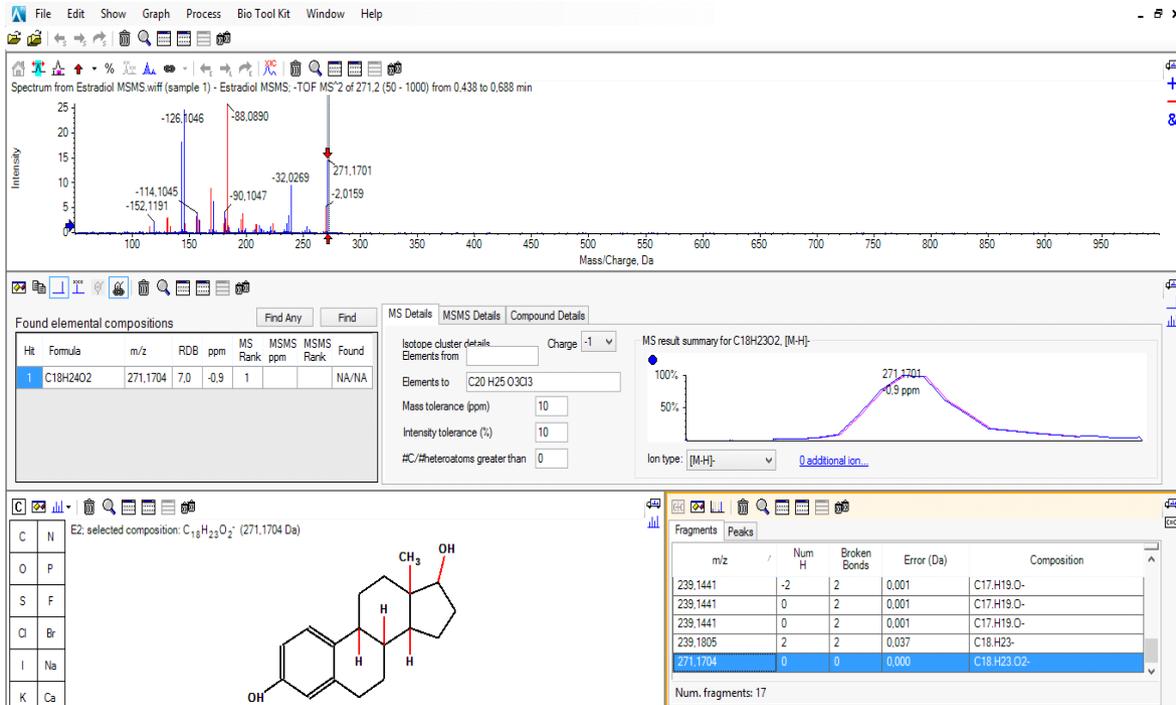


Figura 17: Identificação do estradiol e seus fragmentos. Fonte: Software Peak View, AB Sciex Triple TOF Instruments

2.1.11. Curva de calibração

Foram elaboradas curvas de calibração contendo 05 pontos, de 0,48 a 300 µg/L. A faixa de concentração escolhida teve como base o apresentado na literatura, mais especificamente contemplando a ocorrência desses compostos no Distrito Federal^{10,11,18,19}.

Os fragmentos utilizados para a elaboração das curvas analíticas encontram-se nos Anexos 1 e 2. A escolha do fragmento para o qual a curva foi elaborada levou em consideração a maior intensidade do sinal e o menor ruído, o que permitiu uma sensibilidade adequada para a determinação dos analitos.

As curvas foram elaboradas no software Microsoft Excel.

2. Materiais e métodos

2.2. Validação

Com relação aos modelos adotados para as curvas analíticas, não foram detectados outliers, utilizando-se os testes de Dixon e Grubbs, não se constatou falta de ajuste e a regressão foi considerada significativa, por meio das comparações entre os valores calculados e tabelados.

Visando à comprovação de que as técnicas descritas neste estudo foram apropriadas para o cumprimento dos objetivos propostos, foram efetuadas avaliações conforme o Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos da ANVISA⁷⁸:

- Linearidade: Foram elaboradas curvas de calibração conforme item 2.4.14. O parâmetro de controle utilizado foi a correlação dos pontos (R^2) acima de 0,99;
- Exatidão: Foi avaliada por meio da recuperação de analitos em amostra, ao longo do intervalo linear, em triplicata, para concentrações baixa, média e alta. Como parâmetro de controle considerou-se a recuperação entre 80 e 120%, por meio da razão entre a concentração média experimental e a concentração teórica, multiplicada por 100;
- Limites de detecção e quantificação: Foram considerados como limites de detecção as concentrações cujas razões S/N fossem iguais ou superiores a 3, e como limites de quantificação as concentrações cujas razões S/N fossem iguais ou superiores a 10. As razões S/N foram disponibilizadas pelo próprio software do equipamento, juntamente com os demais resultados.
- Precisão: Foi avaliada por meio de determinações, ao longo do intervalo linear, em triplicata, para concentrações baixa, média e alta. Como parâmetro de controle, considerou-se o coeficiente de variância igual ou inferior a 5%;
- Seletividade: Elaborou-se uma curva de calibração simplificada com os padrões em metanol, e outra elaborada com os padrões adicionados ao extrato de amostra, devido à quantidade disponível de amostra. Foi utilizada uma amostra do ponto de captação do Lago Paranoá, a 10 m de profundidade. O parâmetro de controle utilizado foi a comparação entre os coeficientes angulares de cada curva, considerado aceitável dentro do intervalo de 80 a 120% de correspondência (aceitação similar ao ensaio de exatidão).
- O intervalo entre a concentração mínima e a máxima foi desenvolvido de forma a abranger a expectativa de resultados, no âmbito da pesquisa bibliográfica efetuada.

2.3. Amostras

2.3.1. Área de Estudo

A Figura 18 ilustra a abrangência da área de estudo:

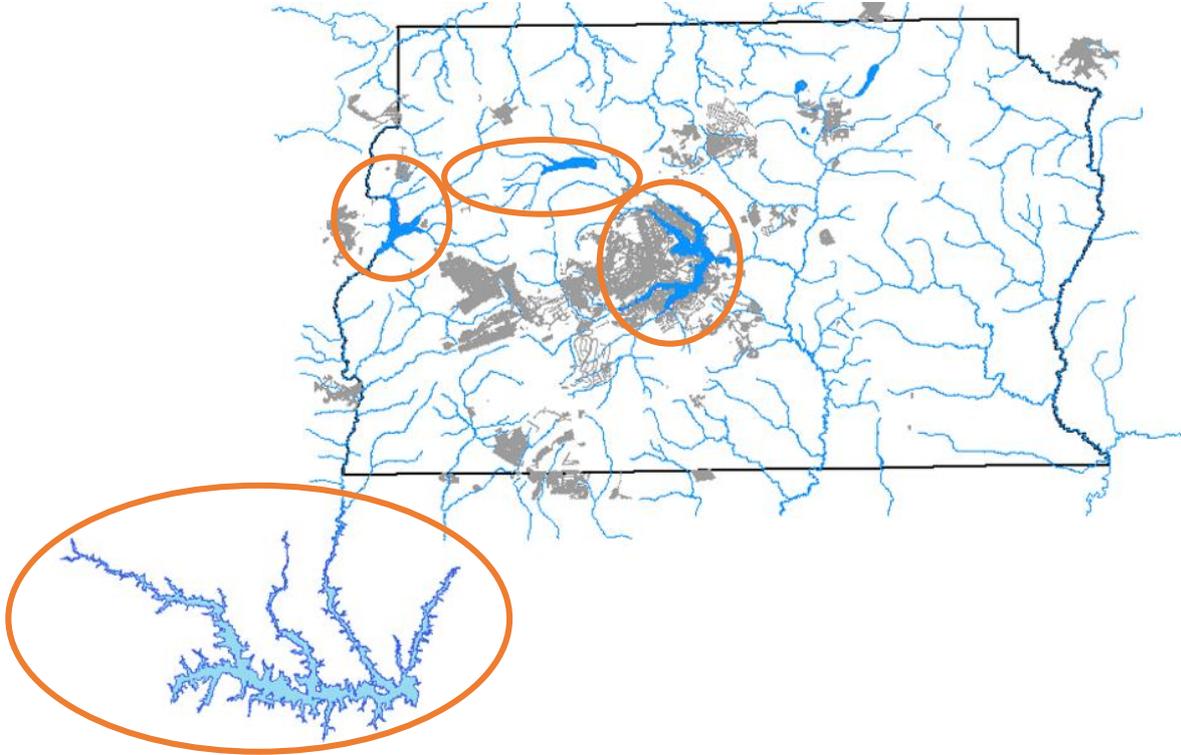


Figura 18: Área de estudo, contemplando os Lagos Descoberto, Santa Maria, Paranoá e Corumbá. Fonte: www.atlascaesb.df.gov.br

2.3.2. Coleta

Para a coleta foram utilizados frascos âmbar de vidro, de 1 L, sem preservantes, submetidos ao seguinte tratamento prévio de limpeza e descontaminação: Limpeza com detergente neutro, 05 enxágues com água potável e com água purificada por osmose reversa, rinsagem com etanol seguido por acetona. Após a secagem, os frascos foram submetidos à queima em forno de mufla a 400°C, por 1 hora.

O transporte e o armazenamento das amostras foram efetuados entre 4 a 8 °C, sendo o prazo máximo entre a coleta e a extração das amostras de 48h.

A frequência de amostragem para o estudo foi de duas campanhas ao longo de um ano, com foco nas estações seca e chuvosa, para os lagos Descoberto, Santa Maria e Corumbá.

As informações dos pontos de coleta e número de amostras previstas são as que seguem:

2. Materiais e métodos

Tabela 5: Planejamento de amostragem para as campanhas efetuadas

LOCALIDADE	COORDENADAS UTM		PROFUNDIDADE	NÚMERO DE AMOSTRAS
	X	Y		
Lago Paranoá (captação convencional)	199978	8251969	1 m	2
			5 m	2
			10 m	2
Lago Paranoá (captação emergencial)	194920	8258264	1 m	2
			5 m	2
			10 m	2
Lago Corumbá (braço Alagado)	161221,109	48946,13	Superfície	2
Lago Santa Maria	183295	8265451	8,75 m	2
			15,75 m	2
Rio Santa Maria	153534	8252733	Superfície	1
Ribeirão Vargem Grande	154793	8257005	Superfície	1
Córrego Milho Cozido	155866	8261996	Superfície	1
Descoberto	153648	8252929	9 m	2
			16 m	2
TOTAL DE AMOSTRAS				25

2.3.3. Preparo das amostras

Preliminarmente, foi efetuada homogeneização manual e filtração de 1000 mL de amostra em pré-filtro de microfibras de vidro, marca Macherey-Nagel, modelo GF-3, 47 mm diâmetro, tamanho do poro 0,7 µm, lote 18601.0813. Seguiu-se filtração em membrana de nitrato de celulose, marca Scharlau, 47 mm diâmetro, tamanho do poro 0,45 µm, lote G1459596.

A etapa seguinte foi o condicionamento dos cartuchos C18 com fase reversa, marca OASIS HLB, 6 cc (200mg), lote 138A36027B, efetuado com 2 porções de 5 mL de metanol, seguido de 2 porções de 5 mL de água ultrapurificada.

Procedeu-se à extração em fase sólida da amostra previamente filtrada, a uma taxa de 5 mL/min, por meio de sistema de extração lab-made, composto de adaptadores em PVC para garrafa, suportes universais, tubos de PEAD, bomba peristáltica (marca Gilson) e béquer para descarte. As amostras foram extraídas em até 48h após a coleta. Após a extração, os cartuchos foram secos utilizando o vácuo do próprio sistema de extração por 40 minutos, e centrifugados a 4000 rpm, para garantir a eliminação da água residual nos cartuchos. Os cartuchos foram então isolados com filme de parafina e recobertos com folha de alumínio, e armazenados em freezer.

A eluição foi processada com duas porções de 3 mL de metanol, seguida por 1 porção de solução de metanol em acetona grau HPLC, marca Scharlau (1:1, V/V). Após a eluição evaporou-se o solvente em sistema Büchi, até 1 mL, após o que o extrato foi armazenado a 4°C até a leitura.

Imediatamente antes da análise efetuou-se a filtração do extrato utilizando seringa e membrana de 0,22 µm, de maneira a minimizar ou eliminar a presença de material particulado.

2.3.4. Análises

As análises foram realizadas utilizando-se três tipos de software para o controle dos equipamentos: Analyst, Peak View e Multiquant.

O controle do cromatógrafo e do espectrômetro de massa foi efetuado por meio do software Analyst, pelo qual também se deu a aquisição dos dados. Por meio do software Peak View pode-se proceder à identificação dos compostos, e pelo software Multiquant importa-se os dados adquiridos, para que seja efetuada a integração dos picos e a exportação dos resultados para posterior tratamento estatístico.

Ressalta-se que no *software Multiquant* não é possível gerar o espectro a partir do pico cromatográfico, para demonstração dos fragmentos. Dessa maneira, caso o pico integrado seja duvidoso, deve-se proceder à identificação utilizando o *software Peak View*.

2.3.5. Avaliação de risco ambiental

Para a avaliação do risco ambiental, utilizou-se a metodologia de estimativa de quociente de risco (QR), proposta na Diretiva 93/67/EEC, no Guia Técnico para Avaliação de Risco para Suporte à Diretiva 93/67/EEC, e no Relatório Técnico da União Européia de nº 2013/39/EU^{31,34,36}, largamente empregada na literatura científica mais recente. De acordo com essa metodologia, o Quociente de Risco Ambiental (QRA) é estimado utilizando-se a Equação (1):

$$QRA = \frac{MEC}{PNEC} \quad (1)$$

Onde:

- MEC: Valor do contaminante mensurado, em ng/L;
- PNEC: Concentração de contaminante para a qual não se observa efeito em um determinado organismo aquático (algas, peixes, daphnídeos e outros), em ng/L;

Como o PNEC é uma estimativa, não procede uma demarcação restritiva do que é “aceitável” ou “não aceitável”, para valores respectivamente abaixo ou acima desse parâmetro⁷⁹. Portanto, uma avaliação de risco mais realista toma como premissas as seguintes condições⁸⁰:

2. Materiais e métodos

- Não há previsão de risco, se $QRA < 0,1$;
- Há possibilidade de risco, se $0,1 < QRA < 1$
- Há previsão de risco, se $QRA > 1$;

De acordo com a Diretiva 93/67/EEC ³¹, valores de $QRA > 1000$ demandam ações imediatas para a mitigação do risco.

As avaliações de risco ambiental foram efetuadas tendo-se como base os valores apresentados na Tabela 6:

Tabela 6: Valores de PNEC utilizados para o cálculo das avaliações de risco ambiental.

ANALITO	PNEC – ng.L⁻¹
Atenolol	310.000 ⁴⁹
Atrazina	600 ⁸¹
Cafeína	870 ⁸²
Carbamazepina	18 ⁸³

2.3.6. Avaliação de risco à saúde humana

Considerando-se o cenário mais pessimista, onde o tratamento da água captada no Lago Paranoá não seja capaz de remover os contaminantes presentes nos pontos de captação, torna-se importante avaliar o risco dessas substâncias à saúde humana.

Para a avaliação desse risco, utilizou-se a metodologia preconizada por Umbuzeiro ⁸⁴, onde o Critério de Qualidade de Água (CQA) destinada ao consumo humano, para substâncias não cancerígenas, é estimado utilizando-se a Equação (2):

$$CQA = \frac{\text{Nível de Exposição} \times \text{Fator de Alocação} \times \text{Peso Corpóreo}}{\text{Consumo de Água}} \quad (2)$$

Onde:

- EXPOSIÇÃO: Pode ser expressa como o ingresso diário tolerável (IDT), dose de referência (DRf) ou ingestão diária aceitável (IDA), que por sua vez é estimado pela razão entre o NOAEL para o composto e um Fator de Segurança. Os valores são dados em mg (ug ou ng)/kg-dia;
- NOAEL: Maior concentração em que não se observa efeito adverso, dado em mg (ug ou ng)/kg-dia;

- Fator de segurança: Valor adotado como 100, sendo o produto da multiplicação de um fator de 10 para cada fonte de incerteza - variação na sensibilidade entre os membros da população humana, e extrapolação de dados obtidos por meio de ensaios em animais para seres humanos. Caso haja mais uma fonte de incerteza, como a utilização de uma base de dados incipiente, o fator deverá ser multiplicado novamente por 10, resultando em um valor de 1000;
- FATOR DE ALOCAÇÃO: Valor adotado considerando-se uma porcentagem de 20% da exposição a uma determinada substância em relação à ingestão diária aceitável, como sendo proveniente exclusivamente da água potável;
- PESO CORPÓREO: Estimativa de peso, considerando-se 60 kg para adultos (OMS);
- CONSUMO DE ÁGUA: Estimativa do consumo 2 L/dia de água, para adultos (OMS).

Para a avaliação de risco à saúde humana adotou-se as mesmas premissas que para a avaliação de risco ambiental ⁸⁰:

- Não há previsão de risco, se $CQA < 0,1$;
- Há possibilidade de risco, se $0,1 < CQA < 1$
- Há previsão de risco, se $CQA > 1$;

As avaliações de risco à saúde humana foram efetuadas tendo-se como base os valores apresentados na Tabela 7, e o CQA foi calculado conforme Equação (2):

Tabela 7: Valores de IDA e CQA para o cálculo das avaliações de risco à saúde humana.

ANALITO	IDA - $\text{ng}(\text{kg}.\text{dia})^{-1}$	CQA - $\text{ng}.\text{L}^{-1}$
Atenolol	400 ⁸⁵	2.400
Atrazina	5.000 ⁸⁶	30.000
Cafeína	1.200 ⁸⁵	7.200
Carbamazepina	300 ^{70,87}	1.800

Nota: Para a atrazina, utilizou-se como CQA o valor máximo permissível da Portaria MS 2914/2011 ($2.000 \text{ ng}.\text{L}^{-1}$), por ser mais restritivo.

CAPÍTULO 3
Resultados e discussão

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Descrição dos métodos desenvolvidos

As tabelas 8 e 9 apresentam um resumo dos métodos elaborados, contendo os parâmetros de fonte, gases DP e CE ótimos, e as tabelas 10 e 11 apresentam as melhores condições cromatográficas. O Anexo 7.3 apresenta os métodos desenvolvidos na íntegra.

Tabela 8: Parâmetros de fonte e gases

PARÂMETRO	ESI (-)	ESI (+)
CUR (PSI)	20	40
GS1 (PSI)	30	60
GS2 (PSI)	30	60
ISVF (V)	-4500	5500
TEM (°C)	600	650

Tabela 9: Parâmetros DP e CE otimizados para cada analito

ANALITO	DP (V)	CE (eV)
ATN	10	32
ATZ	100	30
BPA	-15	-27
CAF	100	25
CMZ	70	30
E1	-10	-55
E2	-10	-54
EE2	-100	-45
E3	-15	-53
TCS	-5	-14

Tabela 10: Condições cromatográficas - polaridade negativa

ETAPA	TEMPO (min)	FLUXO (mL/ min)	FRAÇÃO SOLVENTE AQUOSO (%)
1	0.00	0.80	85
2	0.50	0.80	85
3	0.55	0.80	65
4	6.00	0.80	35
5	6.10	0.80	5
6	8.00	0.80	5
7	8.10	0.80	85
8	10.00	0.80	85

Tabela 11: Condições cromatográficas - Polaridade positiva

ETAPA	TEMPO (min)	FLUXO (mL/ min)	FRAÇÃO SOLVENTE AQUOSO (%)
1	0.00	0.80	85
2	0.50	0.80	85
3	1.00	0.80	50
4	3.50	0.80	50
5	3.60	0.80	5
6	5.00	0.80	5
7	5.10	0.80	85
8	7.00	0.80	85

- Temperatura do autoamostrador: 8 °C
- Temperatura do forno da coluna: 40 °C

3. Resultados e discussão

3.2. Confirmação dos picos cromatográficos

Os picos foram identificados pelo tempo de retenção e pela visualização das transições sobrepostas, no *software Multiquant*. Ainda assim, foi necessária a confirmação de alguns picos no *software Peak View*, nos casos de concentrações mais baixas.

Observou-se a profunda dependência entre a detecção/ identificação dos picos, e algumas condições cromatográficas, consideradas críticas para o método desenvolvido.

A faixa de trabalho de pH para a coluna a ser utilizada deve ser ampla, para assegurar bom desempenho e durabilidade com todos os tipos de modificadores escolhidos. O tamanho da coluna deve ser levado em conta para que as corridas não sejam muito longas, e a pressão de trabalho suportada também é um fator importante a ser levado em consideração, dependendo do fluxo adotado no método cromatográfico. Ao se trabalhar com compostos básicos, deve-se avaliar se o substrato da coluna é adequado para o tipo de analito pretendido, para que não ocorra interações do tipo troca iônica entre o analito e a coluna (cauda).

A fase móvel precisa estar com os modificadores nas proporções adequadas, sem o que a detecção fica muito prejudicada, ou não ocorre. Ressalta-se a importância das condições ambientais do local de análise, o que pode favorecer, por exemplo, a perda de amônia da fase móvel para análises em ESI (-), por volatilização. Deve-se cuidar também para que o preparo das fases móveis, ao longo do tempo, apresentem as proporções de modificadores de maneira mais constante possível, para que não haja alteração significativa nos tempos de retenção – principalmente no caso do modificador hidróxido de amônio, que pode volatilizar com maior facilidade caso a temperatura de armazenamento das fases móveis não seja adequada. A pH mais alto os picos deslocam-se para a esquerda (no sentido de saírem mais rapidamente), para a detecção na polaridade negativa.

A porcentagem do componente orgânico, ou uso de um solvente mais forte, promove não apenas um deslocamento dos picos para a esquerda (no sentido de saírem mais rapidamente), como também melhoria do formato do pico e alterações na ionização do analito. Isso é evidenciado por melhoria na intensidade do sinal, a depender do composto: Neste estudo, a intensidade de E3 e BPA não foi significativamente alterada pelo aumento do componente orgânico, mas E1, E2, EE2 e TCS são muito melhor detectados com o aumento da porcentagem de metanol. No entanto, a força da fase móvel deve ser ajustada com parcimônia, pois favorece a co-eluição de picos do composto com picos de outros analitos ou de impurezas, bem como aumento no ruído e na linha de base (diminuição da seletividade por aumento das interações com a fase móvel, em detrimento das interações com a fase estacionária).

O aumento do fluxo causa deslocamento dos picos para a esquerda (no sentido de saírem mais rapidamente) e melhoria no formato do pico (picos mais finos e bem definidos), quando o fluxo é elevado o bastante para que o analito avance sem dispersar ao longo da coluna. Essa dispersão é facilmente percebida em fluxos muito baixos, pois a eficiência diminui e os picos alargam. No presente estudo, optou-se por desenvolver o método cromatográfico para os

3. Resultados e discussão

compostos analisados em ESI (-) aumentando-se o tempo de corrida e o fluxo, mas diminuindo a força da fase móvel. Esse procedimento foi importante para uma separação razoável dos hormônios, que devido à elevada similaridade co-eluem facilmente. Mas, ao trabalhar com fluxos mais elevados, deve-se tomar o devido cuidado para não exceder a pressão de trabalho, danificando a coluna.

Foi escolhida uma temperatura mais alta de forno, considerando que o solvente orgânico utilizado (metanol) apresenta certa viscosidade. O aquecimento apropriado da coluna permite, então, que a viscosidade seja diminuída, e por consequência, também diminuem a pressão e o tempo de eluição. Com a temperatura estabilizada, a reprodutibilidade do método também é favorecida.

Para a resolução até a linha de base foram necessários tempos de corrida muito longos com fase móvel mais fraca, de aproximadamente 20 minutos, para ESI(-). Como esse grau de resolução não se faz necessário, para o tipo de equipamento usado, buscou-se um equilíbrio entre boa definição de picos (sem o alargamento causado pelo tempo excessivo que o analito permanece na coluna), boa intensidade de sinal, separação razoável, e tempo de corrida mais rápido.

Para os compostos em ESI(+), o tempo gasto para a separação foi de 3,5 minutos, seguindo-se 1,5 minuto de lavagem da coluna, e mais dois de equilíbrio para a próxima corrida. A corrida cromatográfica permitiu uma boa separação de analitos (solução mix), conforme ilustra a Figura 19:

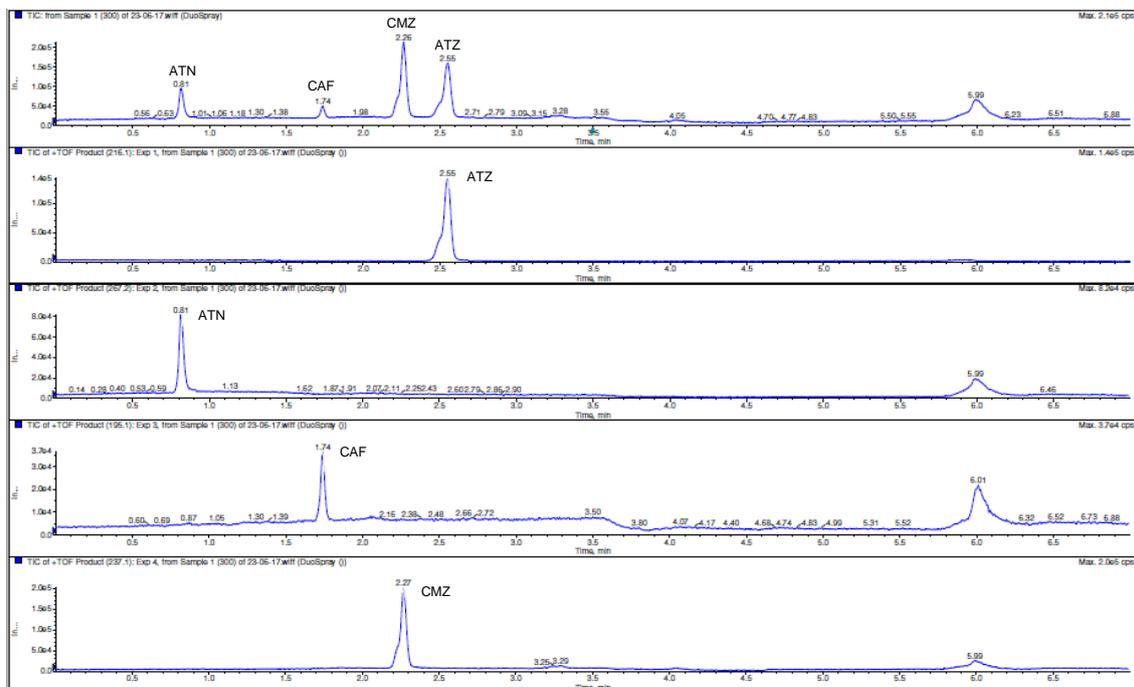


Figura 19: Separação cromatográfica para compostos em ESI(+), com diluição em metanol + 0,1% de ácido fórmico, na concentração de 300 µg/L. Fonte: Software Analyst. AB Sciex Triple TOF 5600+ Instruments.⁷⁶

3. Resultados e discussão

3.3. Fatores de influência na elaboração de curvas e leitura de amostras

Observou-se que a reprodutibilidade de curvas e resultados foi intensamente influenciada pela temperatura ambiente, pelos cuidados de limpeza e manutenção dos componentes internos no espectrômetro de massa, pela adequada estabilização do sinal analítico, e principalmente por uma boa calibração, que deve ser frequente ao longo da corrida.

A integração automática dos picos influenciou diretamente nos resultados, necessitando de conferência e ajustes, principalmente em baixas concentrações. As condições mais interessantes foram obtidas parametrizando o desconto do ruído em 100%.

3.4. Validação da metodologia

3.4.1. Efeito de matriz

A seletividade obtida apenas com base em uma calibração rigorosa e um intervalo estreito de massas consideradas para a integração dos picos foi suficiente para identificar e quantificar as estruturas de interesse, entre as diversas presentes no tipo de matriz estudado, exceto para o atenolol. O efeito de matriz foi avaliado por meio de curvas analíticas elaboradas com o analito em extrato de matriz (amostra coletada no Lago Paranoá, 1m de profundidade) e em diluente (metanol), com apenas três pontos, devido à quantidade diminuta de amostra disponível para leitura e validação do método. Devido ao fato de o método de concentração de amostras utilizado não permitir a evaporação do solvente até valores inferiores a 1 mL, não foi possível a secagem e reconstituição com a fase móvel na concentração inicial do gradiente. Essa circunstância pode ter acarretado em perda de sinal para o atenolol, que dos compostos analisados tem a maior afinidade pela fase aquosa. Para o ensaio de seletividade, foi considerada a mesma tolerância que para o ensaio de exatidão: de 80 a 120% do coeficiente angular da reta sem a matriz, o que representa um decréscimo tolerável de até 20% na sensibilidade do método. Em termos práticos, a curva de analito em extrato de matriz pode apresentar um coeficiente angular até 20% maior ou menor que a curva de analito em diluente, para ser considerada válida.

O Gráfico 5 ilustra o efeito de matriz observado para a atrazina:

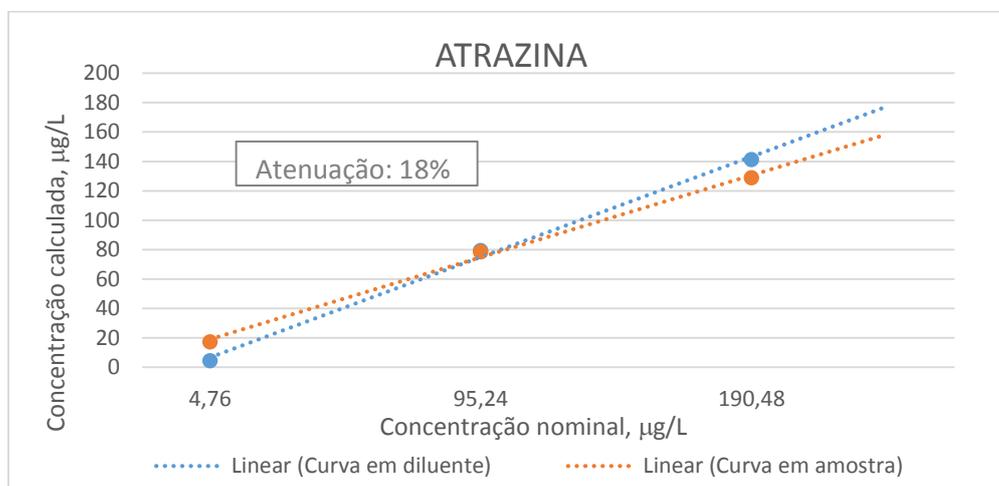


Gráfico 5: Interferência no sinal de atrazina por influência da matriz

Para a atrazina, a melhor curva foi obtida por regressão linear ponderada, com fator $1/\text{variância}$, uma vez que o comportamento verificado foi heterocedástico. Verificou-se uma atenuação da sensibilidade da ordem de 18%, conseqüentemente tendendo a subestimar concentrações mais altas. Apenas para o primeiro ponto observa-se uma concentração superior de analito em amostra em relação à concentração do analito em diluente, indicando a presença de atrazina na matriz considerada. De maneira a avaliar o impacto dessa distorção, foi efetuado o ensaio de exatidão, por meio de recuperação de analito em extrato de matriz e avaliação da eficiência da extração (item 3.4.4). Os resultados obtidos confirmaram a tendência, mas situaram-se dentro do intervalo de conformidade de 80 a 120% adotado pela ANVISA⁷⁸, para os primeiros níveis de concentração. Portanto, para a faixa de interesse, o efeito de matriz sobre a determinação da atrazina foi considerada aceitável.

O Gráfico 6 ilustra o comportamento do atenolol frente à matriz estudada:

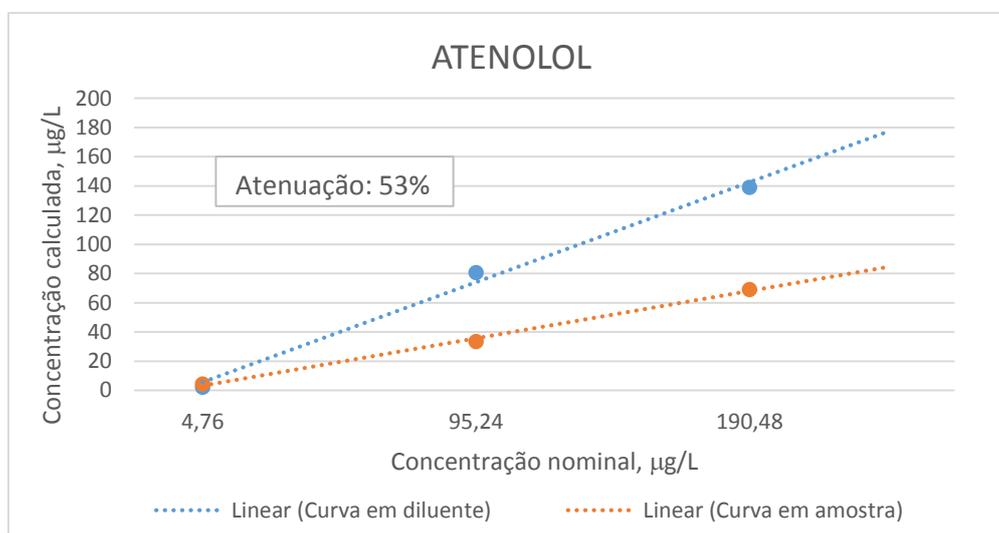


Gráfico 6: Interferência no sinal de atenolol por influência da matriz

Para o atenolol, foi avaliada uma curva obtida por regressão linear ponderada, com fator $1/\sqrt{x}$. Verificou-se uma grande influência da matriz sobre o método, de maneira a atenuar significativamente o sinal do analito adicionado. Esse efeito apresentou-se mais intenso quanto maiores as concentrações da curva, tanto que a área do pico para o extrato de amostra adicionado de 190 µg/L correspondeu aproximadamente à intensidade do sinal para o padrão na concentração de 60 µg/L. Portanto, utilizou-se a técnica de calibração por adição de padrão, para a determinação da concentração da amostra utilizada para a curva analítica. Como o valor de atenolol obtido para a amostra pela curva em diluente foi significativamente diferente do valor obtido pela curva por adição de padrão (respectivamente 2,5 e 11,4 ng/L), os demais resultados em que não foi possível calcular a concentração por adição de padrão para esse analito foram desconsiderados. Ressalta-se a necessidade de medidas de redução do efeito de matriz para a determinação de atenolol em água bruta, uma vez que apenas a restrição no intervalo de massas utilizado não se mostrou suficiente para a produção de resultados confiáveis.

3. Resultados e discussão

O efeito de matriz mais significativo, para o atenolol, pode ser devido à utilização de extrato elaborado somente em metanol (não foi possível a evaporação até a secura e posterior reconstituição em solução de metanol em água). Como o atenolol apresenta elevada afinidade pela fase aquosa (evidenciada pelo baixo tempo de retenção), uma alternativa para a minimização do efeito de matriz para trabalhos futuros seria diminuir a porcentagem de fase orgânica, compatibilizando com o gradiente inicial da fase móvel. Caso necessário, o uso de outros tipos de modificadores ou colunas também deverá ser considerado.

O Gráfico 7 apresenta a curva por adição de padrão, onde o volume de padrão estimado para a amostra corresponde à concentração de 11,4 µg/L:

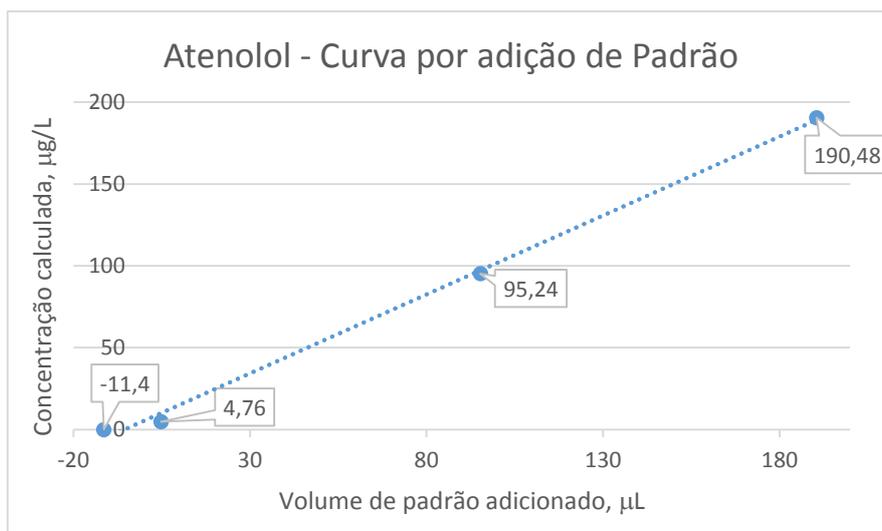


Gráfico 7: Concentração de atrazina por adição de padrão

Ressalta-se que o Gráfico 3 apresenta volumes acrescidos de um mesmo padrão, para efeito de cálculo. Na prática, foram acrescidos 15 µL de padrões de concentrações diferentes, para que o efeito de diluição não fosse significativo, em um volume final de 215 µL para cada nível de concentração.

O Gráfico 8 ilustra o efeito de matriz na quantificação de cafeína:

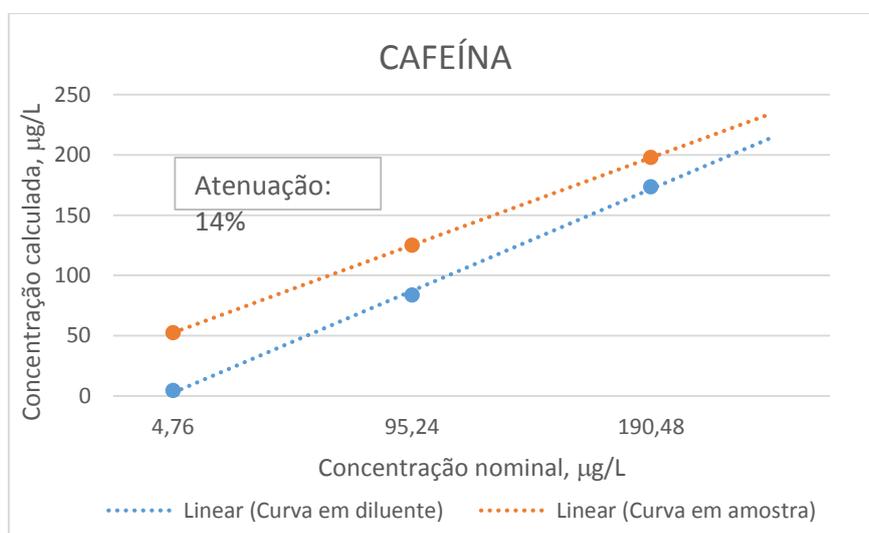


Gráfico 8: Interferência no sinal de cafeína por influência da matriz

A cafeína foi o analito que sofreu menor influência da matriz, dentre os estudados. Destaca-se o sinal mais intenso, proveniente da concentração mais alta desse analito na amostra, em comparação com os outros, deslocando a curva de analito em amostra para um nível bem superior em relação à curva em diluente. O efeito de matriz observado sobre o método analítico para a cafeína também ocorreu de maneira a atenuar o sinal do analito adicionado, tendendo a subestimar valores mais altos. Mas o analito foi satisfatoriamente recuperado em extrato de amostra, para todos os níveis de concentração avaliados. A recuperação em níveis mais altos da curva, para a cafeína, é de especial importância, tendo em vista a expectativa de valores em torno de 200 ng/L – o que não é o caso dos demais analitos. A curva analítica utilizada para a cafeína foi construída por regressão linear com ponderação $1/\text{variância}$.

O Gráfico 9 ilustra o comportamento da carbamazepina frente à matriz em estudo:

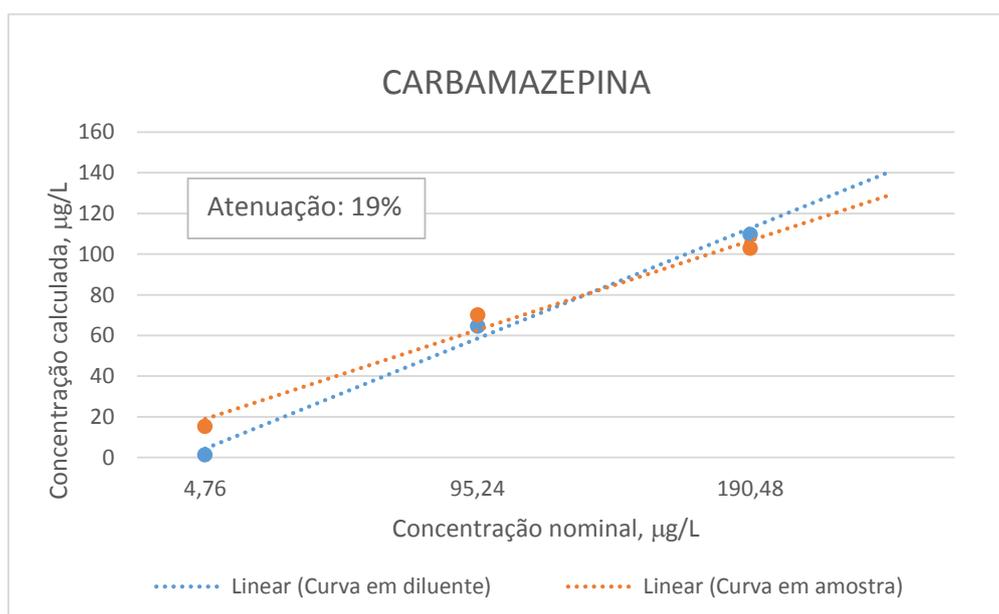


Gráfico 9: Interferência no sinal de carbamazepina por influência da matriz

Para a carbamazepina, verificou-se uma atenuação da sensibilidade do método da ordem de 19%, utilizando uma curva analítica construída sob regressão linear com ponderação $1/\sqrt{y}$. No primeiro e segundo níveis, observa-se que a concentração de carbamazepina na curva em amostra ainda é superior à concentração de carbamazepina na curva em diluente. Considerando apenas esses dois pontos, a atenuação teria sido de 13%, com uma diminuição da recuperação da ordem de 5% no ponto de concentração 95,24 µg/L, em relação ao nível análogo em diluente. Dessa forma, para a faixa de interesse, o efeito de matriz sobre a determinação da carbamazepina foi considerado aceitável.

3. Resultados e discussão

Encontram-se ilustrados abaixo os cromatogramas das avaliações de efeito de matriz, contemplando o extrato de amostra sem adição de padrões (Figura 20), extrato de amostra contendo 5 µg/L (Figura 21), extrato de amostra contendo 95 µg/L (Figura 22), e extrato de amostra contendo 190 µg/L (Figura 23). Ressalta-se que o extrato de amostra, para todos os cromatogramas, é o mesmo, só diferindo a concentração de padrão adicionada em cada um:

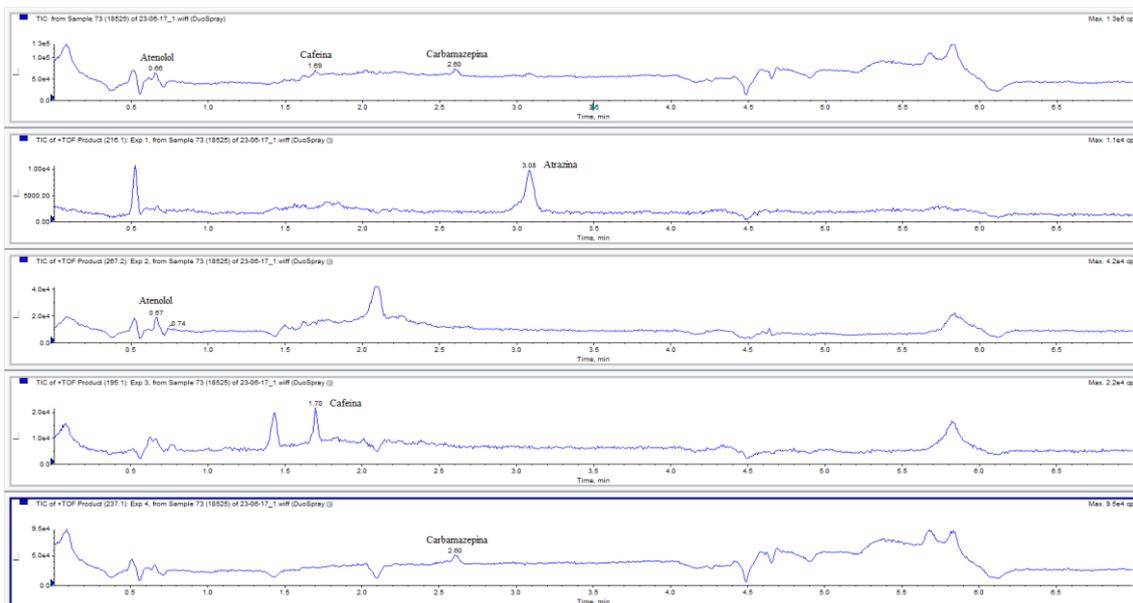


Figura 20: Cromatograma de extrato de amostra de água do Lago Paranoá, a 1m de profundidade, estação seca. Fonte: Software Analyst – AB Sciex Triple TOF 5600+ Instruments.

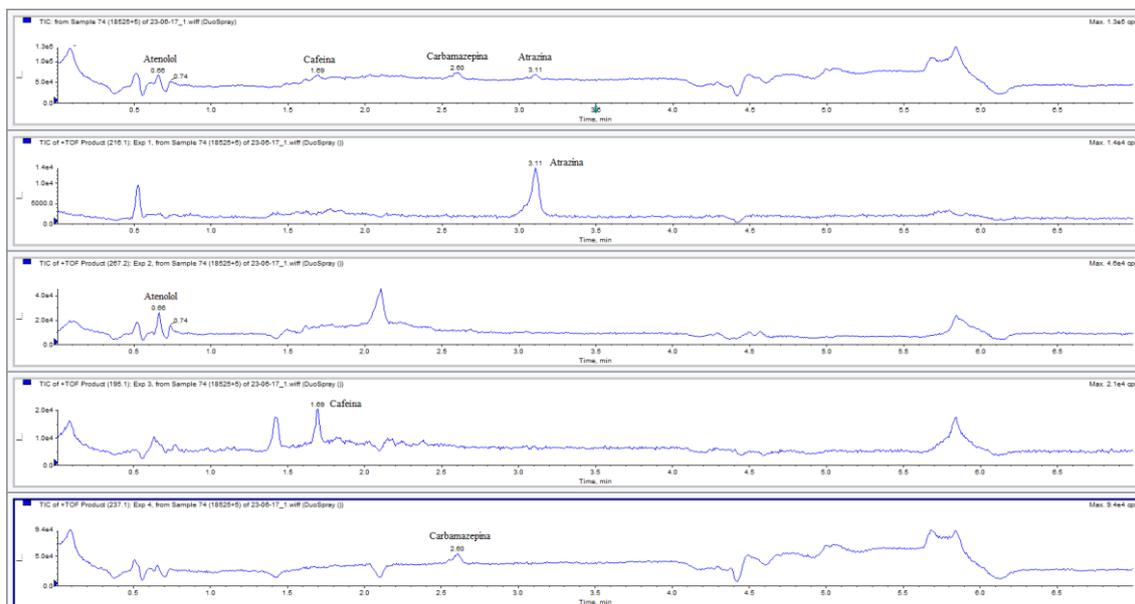


Figura 21: Cromatograma de extrato de amostra de água do Lago Paranoá, adicionado de 5 µg/L. Fonte: Software Analyst – AB Sciex Triple TOF 5600+ Instruments.

3. Resultados e discussão

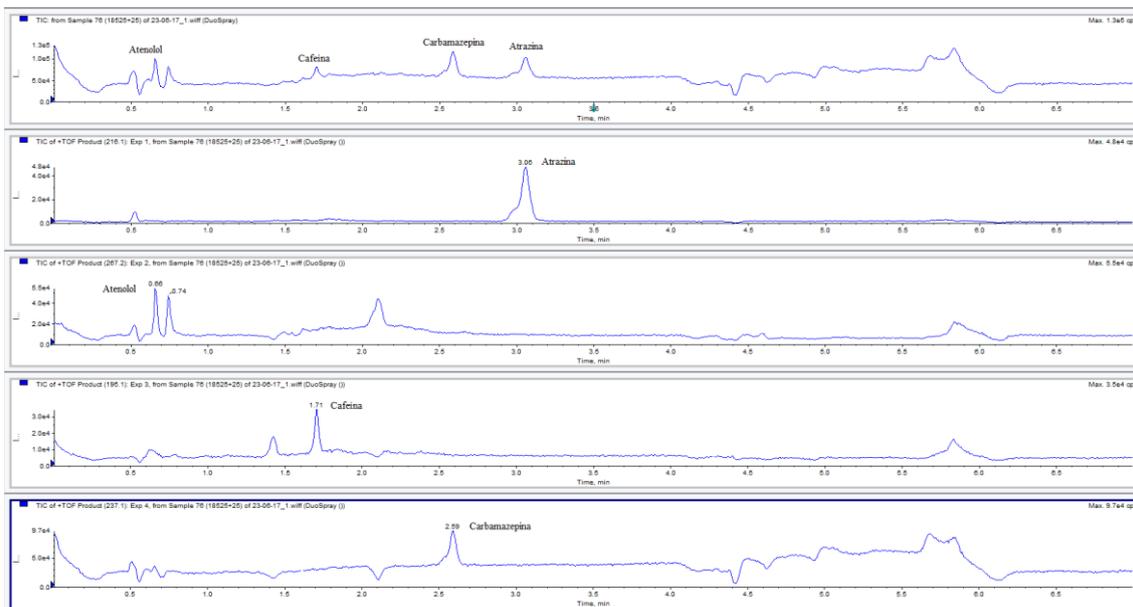


Figura 22: Cromatograma de extrato de amostra de água do Lago Paranoá, adicionado de 95 ug/L. Fonte: Software Analyst – AB Sciex Triple TOF 5600+ Instruments.

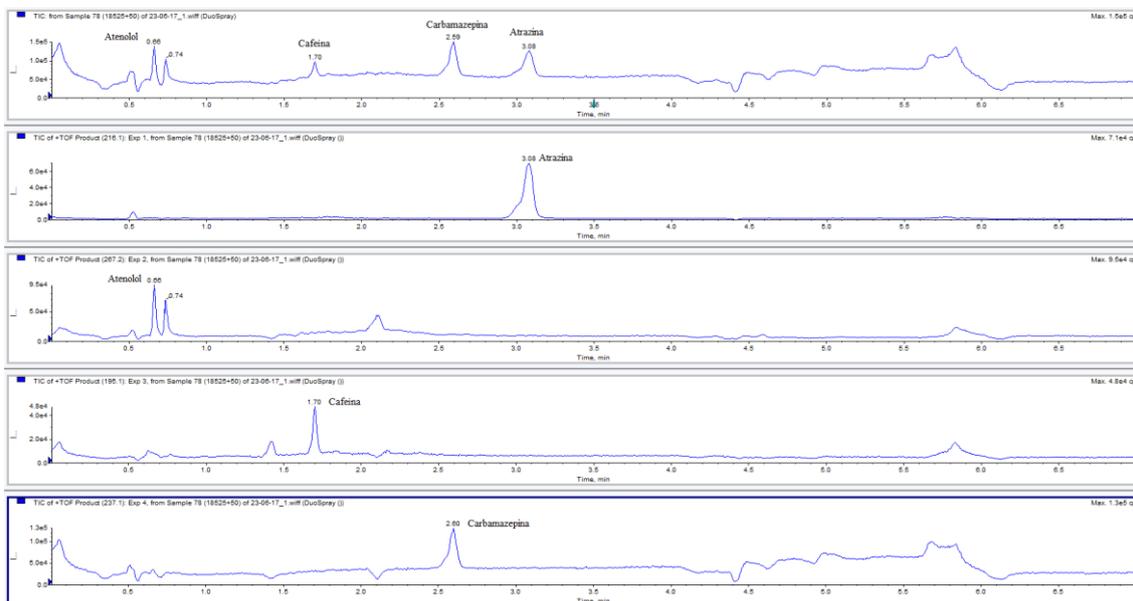


Figura 23: Cromatograma de extrato de amostra de água do Lago Paranoá, adicionado de 190 ug/L. Fonte: Software Analyst – AB Sciex Triple TOF 5600+ Instruments.

3. Resultados e discussão

3.4.2. Linearidade, intervalo, limites de detecção e quantificação das curvas analíticas

A Tabela 12 apresenta a linearidade das curvas, em termos de R^2 , com os respectivos limites, expectativa de resultados e intervalo de concentrações:

Tabela 12: Valores de coeficiente de correlação (R^2), limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), expectativa de resultados e intervalo de concentrações para a curva analítica.

ANALITO	R^2	LD ($\mu\text{g/L}$)	LQ ($\mu\text{g/L}$)	Expectativa de resultados (ng/L)	Intervalo ($\mu\text{g/l}$)
ATN	0,99	< 0,48	0,48	9 – 61	0,48 – 300
ATN (adição de padrão)	0,99(9)	< 4,76	4,76	9 - 61	4,76 - 190
ATZ	0,99	< 0,48	0,48	< 5 - 6	0,48 – 300
CAF	0,99	< 0,48	0,48	20 - 212	0,48 - 300
CMZ	0,99	< 0,48	0,48	6 - 54	0,48 - 300

Com o fator de 1000 vezes, aplicado nos resultados analíticos para as amostras após a extração e a concentração de 1000 para 1 mL, as ordens de grandeza de amostras e curva passam a ser compatíveis.

Para todas as curvas avaliadas, o R^2 atendeu ao critério da ANVISA, que estabelece 0,99 como valor mínimo para o coeficiente de correlação da curva.

O comportamento das curvas, em função do desvio-padrão em relação ao nível de concentração, foi classificado como heterocedástico, por meio dos testes F e Cochran, o que determinou o uso de regressão linear ponderada. A avaliação dos resíduos não deixa dúvidas acerca desse comportamento, conforme ilustrado na Figura 24:

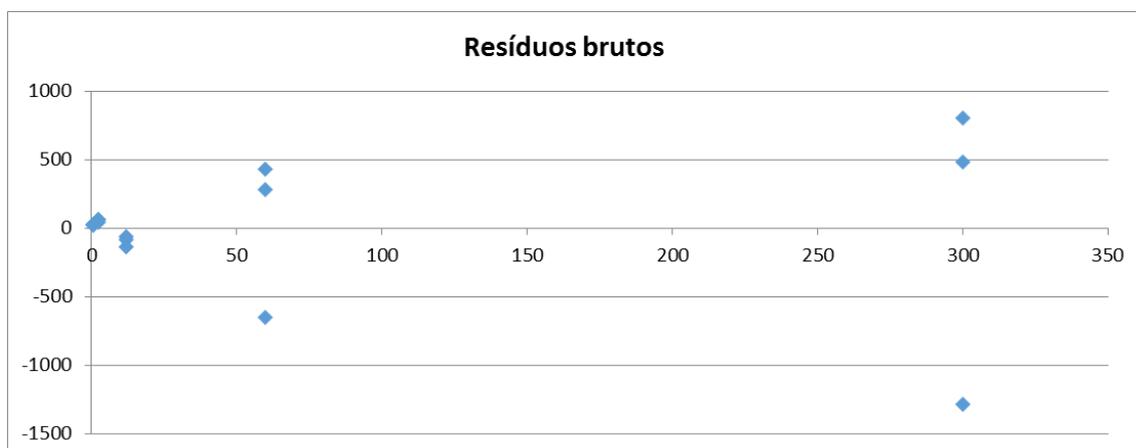


Figura 24: Gráfico de resíduos da curva analítica para Carbamazepina

Os limites de detecção e quantificação foram estabelecidos a partir da avaliação da relação sinal/ ruído para os pontos da curva analítica. Foram considerados como limites de detecção as concentrações cujas razões sinal-ruído (S/N) fossem iguais ou superiores a 3, e como limites de quantificação as concentrações cujas razões S/N fossem iguais ou superiores a 10. As razões S/N foram disponibilizadas pelo próprio software do equipamento, juntamente com os demais resultados. Como não se procedeu à leitura de padrões sucessivamente menores, até razão S/N próxima, mas ainda superior a 3, não foi possível determinar a concentração correspondente ao limite de detecção. Para o nível mínimo de cada curva, a relação S/R foi superior a 10.

O intervalo entre a concentração mínima e a máxima foi desenvolvido de forma a abranger a expectativa de resultados, no âmbito da pesquisa bibliográfica efetuada, partindo-se de uma solução contendo diversos analitos na mesma concentração. Nesse contexto, o intervalo apresentou-se adequado para o atendimento à expectativa de resultados.

Com relação aos modelos adotados para as curvas analíticas, não foram detectados outliers, utilizando-se os testes de Dixon e Grubbs.

3.4.3. Repetibilidade/ Precisão Intra-corrída

A precisão foi avaliada considerando-se o coeficiente de variância entre as áreas dos picos para as réplicas (injeções), em cada nível de concentração da curva analítica, conforme demonstrado na Tabela 13:

Tabela 13: Coeficientes de variância entre as áreas dos picos para as réplicas dos níveis de concentração da curva analítica

Valor nominal ($\mu\text{g/L}$)	Atenolol	Atrazina	Cafeína	Carbamazepina
0,48	4%	1%	5%	3%
2,4	2%	4%	2%	4%
12	2%	3%	5%	2%
60	5%	2%	6%	5%
300	1%	1%	6%	5%

A precisão foi considerada adequada para todos os analitos. A cafeína apresentou um coeficiente de variância ligeiramente superior a 5%, mas esse resultado não foi considerado impactante no método proposto.

3. Resultados e discussão

3.4.4. Exatidão

A exatidão foi avaliada por meio da recuperação de analito em extrato de amostra e em amostra bruta (eficiência de extração). Em função da quantidade de amostra não foi possível a leitura em triplicata, motivo pelo qual as médias referem-se às determinações em duplicata:

Tabela 14: Valores médios da recuperação de analitos em extrato de amostra, em duplicata, nas faixas baixa, média e alta do intervalo, para avaliação de exatidão:

Valor nominal	Atrazina		Cafeína		Carbamazepina	
	Recuperação	Desvio Médio	Recuperação	Desvio Médio	Recuperação	Desvio Médio
Amostra + 5 µg/L	107%	0,11	83%	4,04	79%	0,65
Amostra + 95 µg/L	74%	2,74	81%	4,71	77%	3,28
Amostra + 190 µg/L	64%	0,69	80%	6,12	62%	0,18

Os resultados para o atenolol não foram considerados, uma vez que o efeito de matriz constatado foi superior ao permitido, considerando o requisito de seletividade para a curva analítica construída. Dessa forma, as alíquotas de extrato de amostra acrescidas de padrão tornaram-se os próprios pontos da curva considerada (curva por adição de padrão).

O resultado de carbamazepina ficou ligeiramente inferior a 80%, mas esse resultado não foi considerado impactante nas condições do método proposto.

Para o ensaio de recuperação de analito em extrato de amostra foi utilizada a amostra coletada em 23/08/16 no Lago Paranoá, a 1m de profundidade. O resultado foi reportado em µg/L, uma vez que não houve a etapa de concentração.

Tabela 15: Valores médios da recuperação de analito em amostra (eficiência de extração) na faixa intermediária do intervalo, para avaliação de exatidão:

Valor nominal	Atrazina	Cafeína	Carbamazepina
Amostra + 55 ng/L	112%	102%	78%

Para o ensaio de recuperação de analito em amostra (avaliação da eficiência de extração) foi utilizada a amostra coletada em 23/08/16 no Lago Paranoá, a 5m de profundidade. O resultado foi reportado em ng/L, uma vez que houve uma concentração de 1000 vezes. Ou seja, houve a adição dos padrões a 1000 mL de amostra, a qual foi submetida ao mesmo processo de extração e concentração das demais.

Houve um prazo elevado entre o preparo e a leitura da amostra submetida à recuperação, devido a dificuldades operacionais: O preparo foi efetuado em 23/08/2016, e a leitura foi efetuada em 23/06/2017. A boa recuperação dos padrões denota uma boa conservação

das amostras e persistência dos analitos em dez meses de armazenamento, assegurando que as amostras estariam com suas características ainda aceitáveis para a leitura. No entanto, como houve uma mudança significativa nos métodos de leitura nesse ínterim, como as curvas analíticas utilizadas, a avaliação do efeito de matriz, considerando a recuperação de analito em extrato de amostra e a recuperação de analito extraído juntamente com a amostra não pôde ser efetuada. As concentrações recuperadas não puderam ser as mesmas, uma vez que as quantidades diminutas de amostra não permitiram muitos testes.

Na Tabela 16 encontram-se os dados referentes ao controle de contaminação efetuado, contemplando leituras de um branco de extração e de um branco de solvente:

Tabela 16: Controles de contaminação, por meio de leituras de branco de extração e solvente

Amostra	Atenolol	Atrazina	Cafeína	Carbamazepina
Branco de extração (ng/L)	ND	ND	4,4 ng/L	ND
Branco do solvente (µg/L)	ND	ND	ND	ND

Para o ensaio de controle de contaminação do branco de extração foi utilizada água purificada em osmose reversa, submetida ao mesmo tratamento que as amostras, mas sem ir a campo (procedimento efetuado em laboratório). O resultado foi reportado em ng/L, uma vez que houve uma concentração de 1000 vezes, onde se detectou uma pequena quantidade de cafeína.

Os solventes utilizados no processo também foram avaliados, e não apresentaram contaminação.

3.5. Resultados analíticos para as amostras

3.5.1. Caracterização das amostras coletadas

A Tabela 17 apresenta as localidades onde as coletas foram efetuadas, bem como as datas e o número de amostras coletadas. As coordenadas para os pontos abaixo encontram-se no capítulo 2.3.2.

3. Resultados e discussão

Tabela 17: Descrição das localidades, datas e número de amostras coletadas.

Localidade	Datas	Número de amostras
Lago Descoberto - 09 m	16/08/16	01
Lago Descoberto - 16 m	16/08/16 12/01/17	02
Lago Santa Maria - 8,75 m	02/09/16	01
Lago Santa Maria - 15,75 m	02/09/16 16/01/17	02
Rio Santa Maria	23/09/16	01
Córrego Milho Cozido	23/09/16	01
Ribeirão Vargem Grande	23/09/16	01
Rio Alagado - Montante Corumbá	30/09/16	01
Lago Paranoá - 1 m (futura captação convencional)	23/08/16 25/01/17 22/03/17	03
Lago Paranoá - 5 m (futura captação convencional)	23/08/16 25/01/17 22/03/17	03
Lago Paranoá - 10 m (futura captação convencional)	23/08/16 25/01/17 22/03/17	03
Lago Paranoá – Entrada do Ribeirão do Torto - 1 m (futura captação emergencial)	24/02/17 22/03/17	02
Lago Paranoá – Entrada do Ribeirão do Torto - 5 m (futura captação emergencial)	24/02/17 22/03/17	02
Lago Paranoá – Entrada do Ribeirão do Torto - 10 m (futura captação emergencial)	24/02/17 22/03/17	02
TOTAL DE AMOSTRAS COLETADAS		25

Houve um prazo elevado entre o pré-tratamento das amostras e sua análise devido a dificuldades operacionais que se mostraram maiores que o esperado, após o que diversos ajustes ainda precisaram ser efetuados nos métodos desenvolvidos em ESI (-) e ESI (+).

Frente a essas dificuldades, de todos os métodos inicialmente elaborados, apenas as determinações de atenolol, atrazina, cafeína e carbamazepina, em ESI (+), puderam ser levadas a termo.

As tabelas a seguir contêm algumas características dos contaminantes de interesse, os resultados obtidos neste estudo, e resultados apresentados na literatura para a determinação dos compostos acima descritos, todos no âmbito dos mananciais do Distrito Federal:

3.5.2. Propriedades físicas, químicas e biológicas de interesse para os contaminantes determinados:

A fim de subsidiar a discussão acerca dos efeitos dos contaminantes determinados neste estudo, foram selecionadas e apresentadas algumas propriedades características, na Tabela 18.

Tabela 18: Propriedades características dos contaminantes emergentes abordados

COMPOSTO	CLASSE	AÇÃO ENDÓCRINA	MASSA MOLAR (g/mol)	SOLUBILIDADE EM ÁGUA (mg/L)	Log KOW	BCF ESTIMADO (organismos aquáticos)
Atenolol	Fármaco anti-hipertensivo	Elevada ⁸⁸	266,3	26.500 ⁸⁹	0,16 ⁸⁹	-
Atrazina	Herbicida	Elevada ^{60,61}	215,7	35 ⁶⁶	2,61 ⁶⁶	Baixo a moderado ⁶⁶
Cafeína	Alcalóide estimulante	Não significativa ⁹⁰	194,2	21.700 ⁹¹	-0,07 ⁹¹	Baixo ⁹¹
Carbamazepina	Fármaco anticonvulsivante	Elevada ⁹⁰	236,3	18 ⁹²	2,45 ⁹³	Baixo ⁹³

3. Resultados e discussão

3.5.3. Resultados analíticos para as amostras coletadas no Lago Santa Maria

A Tabela 19 apresenta os resultados analíticos para as amostras coletadas no Lago Santa Maria, no período compreendido entre 02/09/2016 (estação seca) e 16/01/2017 (estação chuvosa), onde: RES – Resultados analíticos; QRA – Quociente de risco ambiental; QRSH – Quociente de risco à saúde humana; ND – Não detectável. Constam os resultados de contaminantes emergentes (CE), parâmetros selecionados do monitoramento de rotina da CAESB (ROTINA), e a pluviometria na data de coleta e 30 dias antes da coleta (PLUV). Ressalta-se o baixo nível do reservatório em janeiro de 2017, motivo pelo qual não foi possível a coleta na profundidade de 8,75 m nessa ocasião:

Tabela 19: Resultados analíticos para as amostras coletadas no Lago Santa Maria

	ANALITO	UNIDADE	REFERÊNCIA	LAGO SANTA MARIA – 8,75 m			LAGO SANTA MARIA – 15,75 m					
				ESTAÇÃO SECA			ESTAÇÃO SECA			ESTAÇÃO CHUVOSA		
				RES	QRA	QRSH	RES	QRA	QRSH	RES	QRA	QRSH
CE	Atrazina	ng/L	Este trabalho	3,4	< 0,01	<0,01	2,9	< 0,01	<0,01	2,4	< 0,01	<0,01
	Cafeína	ng/L	Este trabalho	4,8	0,01	<0,01	7,0	< 0,01	<0,01	10,4	0,01	<0,01
	Carbamazepina	ng/L	Este trabalho	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0,01
ROTINA	Condutividade	µS/cm	CAESB	10,1	-	-	8,6	-	-	9,8	-	-
	E. coli	NMP/100mL	CAESB	1,0	-	-	1,0	-	-	< 1,0	-	-
	Fósforo total	µg/L	CAESB	20	-	-	17	-	-	8	-	-
	NPOC	mg/L	CAESB	3,170	-	-	2,560	-	-	-	-	-
PLUV	Data da coleta	mm	CAESB ⁹⁴	0,0	-	-	0,0	-	-	1,3	-	-
	Total – 30 dias antes da coleta	mm	CAESB ⁹⁴	3,1	-	-	3,1	-	-	44,5(*)	-	-

(*) 28 mm em 14/01/2017.

Nota: Os dados pluviométricos podem estar subestimados, pois em virtude do movimento grevista na CAESB não houve registro de pluviometria de 16/05 até 13/08/2016.

Apresenta-se, na Tabela 20, resultados analíticos obtidos por outros autores, onde: onde MÍN – valor mínimo; MÁX – valor máximo; n – Número de amostras analisadas; QRA – Quociente de risco ambiental; QRSH – Quociente de risco à saúde humana. As amostras são de água bruta da ETA Santa Maria.

Tabela 20: Resultados analíticos obtidos para a água bruta da ETA Santa Maria.

ANALITO	UNIDADE	REFERÊNCIA	ETA BRASÍLIA – ÁGUA BRUTA															
			10/2009					08/2010					07/2011					
			Mín	Máx	n	QRA	QRSH	Mín	Máx	n	QRA	QRSH	Mín	Máx	n	QRA	QRSH	
Atrazina	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	-	ND	1	ND	ND	-	2	1	<0,01	<0,01	-	ND	1	ND	ND	
^U Cafeína	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	-	ND	1	ND	ND	-	ND	1	ND	ND	-	ND	1	ND	ND	
Carbamazepina	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	-	ND	1	ND	ND	-	ND	1	ND	ND	-	ND	1	ND	ND	

Nos resultados apresentados por Abbt-Braun e Worch^{10,11}, referentes a três amostras coletadas entre 2009 e 2011, houve detecção de atrazina em uma delas, mas não houve detecção de cafeína em nenhuma. Comparando-se os resultados daquele estudo com o presente, depreende-se que a concentração de atrazina determinada está próxima ao reportado por Abbt-Braun e Worch, mas ligeiramente superior. Esse fato, e a detecção de cafeína, mesmo em níveis baixos, são compatíveis com o aumento da pressão antrópica sobre a bacia e o volume reduzido do reservatório, o que provavelmente acarreta um efeito de concentração dos contaminantes acumulados em cerca de 400 dias de retenção. Mas há necessidade de um monitoramento mais intenso e abrangente, para respaldar as conclusões em um espaço amostral mais representativo.

3. Resultados e discussão

Como houve uma detecção de contaminantes além do esperado, para o Lago Santa Maria, julgou-se pertinente investigar a situação dos tributários do Lago Santa Maria (LSM), no ponto de confluência com o Lago. Essa avaliação também subsidiou a análise crítica, no intuito de respaldar o resultado obtido para a cafeína, que ficou próximo ao branco de extração. Os resultados, obtidos para amostras coletadas na estação seca (23/09/16), apresentam-se na Tabela 21:

Tabela 21: Resultados analíticos para os tributários do Lago Santa Maria

	ANALITO	UNIDADE	REFERÊNCIA	TRIBUTÁRIO LSM RIO SANTA MARIA		TRIBUTÁRIO LSM RIBEIRÃO VARGEM GRANDE		TRIBUTÁRIO LSM CÓRREGO MILHO COZIDO	
				RES	QRA	RES	QRA	RES	QRA
CE	Atrazina	ng/L	Este trabalho	ND	ND	<0,48	<0,01	<0,48	<0,01
	Cafeína	ng/L	Este trabalho	83,3	0,09	75,2	0,09	123,1	0,14
	Carbamazepina	ng/L	Este trabalho	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ROTINA	Condutividade	µS/cm	CAESB	7,4	-	2,2	-	8,7	-
	E. coli	NMP/100mL	CAESB	1203,3	-	816,4	-	950,6	-
	Fósforo total	µg/L	CAESB	25	-	21	-	25	-
	NPOC	mg/L	CAESB	3,530	-	3,100	-	4,340	-
PLUV	Data da coleta	mm	CAESB ⁹⁴	0,0	-	0,0	-	0,0	-
	Total – 30 dias antes da coleta	mm	CAESB ⁹⁴	3,1	-	3,1	-	3,1	-

A estação pluviométrica mais próxima é a de Santa Maria, motivo pelo qual os dados apresentados são iguais aos reportados para o Lago Santa Maria.

Os dados pluviométricos podem estar subestimados, pois em virtude do movimento grevista na CAESB não houve registro de pluviometria de 16/05 até 13/08/2016.

O Lago Santa Maria e seus tributários, por estarem inseridos no Parque Nacional de Brasília, são os corpos hídricos de maior nível de preservação ambiental do Distrito Federal. A presença de cafeína e atrazina é portanto um motivo de alerta, que aponta no sentido de que as medidas tomadas já não estejam sendo suficientes para assegurar que a água do reservatório esteja totalmente livre de contaminantes.

Conforme contextualizado no Capítulo 1.1.2, os arredores da bacia do Santa Maria vêm sofrendo pressão antrópica, progressivamente. Destacam-se as atividades agrícolas e ocorrências de deposição irregular de lixo, ainda dentro da própria bacia, a qual se estende nesse ponto para além dos limites do Parque Nacional. Para esse local, a vegetação do tipo campo de murundu favorece a agregação de contaminantes para o lençol freático, juntamente com a água armazenada.

As concentrações de atrazina detectadas podem ser relacionadas com a atividade de agricultura extensiva estabelecida nas proximidades do Parque, além das diversas chácaras ali estabelecidas. Conforme apresentado anteriormente, a atrazina apresenta um valor de KOW mais alto, relativa solubilidade em água e dependência das características do solo para mobilização, como teor de matéria orgânica. Tendo em vista tratar-se de um parque bem preservado, provavelmente rico em material húmico, a mobilização no sistema água-solo parece não ser muito acentuada, condição refletida nas baixas concentrações de atrazina encontradas nos tributários.

Mesmo apresentando vazões pequenas, e baixas concentrações de atrazina (inferiores ao limite de quantificação), verificou-se um efeito impactante no Lago, por meio dos tributários. Esse efeito poderia ser proveniente não apenas dos cursos d'água, mas também do ar ou dos sedimentos carregados para o Lago, que sofre um grave processo de assoreamento. A concentração cerca de dez vezes maior desse composto no Lago Santa Maria indica uma acumulação, onde as condições ambientais não estariam sendo suficientes para uma degradação significativa do composto. A atrazina apresentou maior concentração a 8,75 m em comparação com a profundidade de 15,75 m, com comportamento semelhante ao fósforo total, carbono orgânico e condutividade. Esse fato sugere maior afinidade da atrazina com o material orgânico na profundidade de 8,75 m, e é compatível com a característica de maior KOW. A concentração de atrazina decaiu na estação chuvosa, época em que não é tão largamente empregada. É importante ressaltar, contudo, que o analito foi determinado na fração solúvel, e não foi considerado neste estudo o aporte de contaminantes por meio dos sedimentos que chegam ao Lago. Outro ponto importante é a incidência relativamente alta de algas verdes (desmideas) nesse reservatório, onde a atrazina pode ser bioacumulada.

A elevada colimetria apresentada nas amostras coletadas nos tributários sugere uma fonte comum para a contaminação química e a biológica, compatível com o cenário anteriormente descrito. E, ao contrário do comportamento apresentado pela atrazina, a cafeína mostrou-se em concentração mais elevada nos tributários, e cerca de dez vezes menor no Lago. Isso pode indicar a maior suscetibilidade da cafeína às condições de luz solar e temperatura da

3. Resultados e discussão

água apresentadas pelo reservatório, principalmente se considerarmos a menor concentração desse composto na profundidade de 8,75m, em relação à profundidade de 15,75 m. Ressalta-se também o elevado tempo de residência do reservatório, de cerca de 400 dias, no processo de depuração de contaminantes mais suscetíveis a processos biológicos, ou dependentes de luz e temperatura. As amostras analisadas no período chuvoso apresentaram maior concentração de cafeína, o que pode sugerir um aporte cuja fonte principal seja o escoamento superficial.

O tributário Vargem Grande possui a nascente em um ponto mais distante das fronteiras do Parque. O resultado obtido para a determinação de cafeína reflete essa condição. O valor de cafeína para o ponto coletado no Córrego Milho Cozido, que se encontra mais próximo dos limites do Parque, foi o mais elevado.

Não houve detecção de carbamazepina nas amostras analisadas, no Lago nem nos tributários.

As concentrações de atrazina e cafeína, no Lago, não denotam risco ambiental nem à saúde humana, nas profundidades utilizadas como tomada d'água. Como os resultados foram os mais baixos dentre os lagos avaliados, e não foi detectada carbamazepina, constata-se a importância da preservação ambiental do manancial, e a necessidade de avaliar fontes poluidoras e seu possível impacto no lençol freático.

3.5.4. Resultados analíticos para as amostras coletadas no Lago Descoberto

A Tabela 22 apresenta os resultados analíticos para as amostras coletadas no Lago Descoberto, no período compreendido entre 16/08/2016 (estação seca) e 12/01/2017 (estação chuvosa), onde: RES – Resultados analíticos; QRA – Quociente de risco ambiental; QRSH – Quociente de risco à saúde humana; ND – Não detectável. Constam os resultados de contaminantes emergentes (CE), parâmetros selecionados do monitoramento de rotina da CAESB (ROTINA), e a pluviometria na data de coleta e 30 dias antes da coleta (PLUV). Ressalta-se o baixo nível do reservatório em janeiro de 2017, motivo pelo qual não foi possível a coleta na profundidade de 9 m nessa ocasião:

Tabela 22: Resultados analíticos para as amostras coletadas no Lago Descoberto

ANALITO	UNIDADE	REFERÊNCIA	LAGO DESCOBERTO – 9 m			LAGO DESCOBERTO – 16 m			LAGO DESCOBERTO – 16 m			
			ESTAÇÃO SECA – 16/08/16			ESTAÇÃO SECA – 16/08/16			ESTAÇÃO CHUVOSA – 12/01/17			
			RES	QRA	QRSH	RES	QRA	QRSH	RES	QRA	QRSH	
CE	Atrazina	ng/L	Este trabalho	5,5	<0,01	<0,01	4,8	<0,01	<0,01	2,8	<0,01	<0,01
	Cafeína	ng/L	Este trabalho	13,0	0,01	<0,01	10,1	0,01	<0,01	31,8	0,04	<0,01
	Carbamazepina	ng/L	Este trabalho	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ROTINA	Condutividade	µS/cm	CAESB	24,3	-	-	24,1	-	-	28,0	-	-
	E. coli	NMP/100mL	CAESB	1,0	-	-	<1,0	-	-	7,5	-	-
	Fósforo total	µg/L	CAESB	18	-	-	21	-	-	29	-	-
	NPOC	mg/L	CAESB	< 0,5	-	-	< 0,5	-	-	-	-	-
PLUV	Data da coleta	mm	CAESB	0,0	-	-	0,0	-	-	1,1	-	-
	Total – 30 dias antes da coleta	mm	CAESB	1,6	-	-	1,6	-	-	90,4	-	-

Dados da estação pluviométrica DESCOBERTO (1548008).

NOTA: Os dados pluviométricos para as coletas efetuadas na estação seca podem estar subestimados, pois em virtude do movimento grevista na CAESB não houve registro de pluviometria de 16/05 até 13/08/2016.

3. Resultados e discussão

Para comparação com os resultados obtidos neste trabalho, apresenta-se, na Tabela 23, resultados analíticos obtidos por outros autores, onde: MÍN – valor mínimo; MÁX – valor máximo; n – Número de amostras analisadas; QRA – Quociente de risco ambiental; QRSH – Quociente de risco à saúde humana. As amostras são de água bruta da ETA Rio Descoberto.

Tabela 23: Resultados analíticos reportados por outros autores, para amostras de água bruta da ETA RD

ANALITO	UNIDADE	REFERÊNCIA	ETA RD – ÁGUA BRUTA																	
			10/2009						08/2010						07/2011					
			Mín	Máx	n	QRA	QRSH	Mín	Máx	n	QRA	QRSH	Mín	Máx	n	QRA	QRSH			
Atrazina	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	-	ND	1	ND	ND	-	2	1	<0,01	<0,01	-	ND	1	ND	ND			
☞ Cafeína	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	11	15	2	0,02	<0,01	-	7	1	<0,01	<0,01	-	ND	1	ND	ND			
Carbamazepina	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	-	ND	1	ND	ND	-	ND	1	ND	ND	-	ND	1	ND	ND			

Nos resultados apresentados por Abbt-Braun e Worch^{10,11}, referentes às amostras coletadas entre 2009 e 2011, houve detecção de cafeína em duas das três amostras analisadas, cujos valores foram próximos ao reportado neste estudo. Houve uma detecção de atrazina em três amostras analisadas, em valor inferior à metade do determinado neste estudo. Esses resultados são compatíveis com o aumento da pressão antrópica sobre a bacia e o volume reduzido do reservatório, o que provavelmente acarreta um efeito de concentração dos contaminantes acumulados em cerca de 100 dias de retenção. Mas há necessidade de um monitoramento mais intenso e abrangente, para respaldar as conclusões em um espaço amostral mais representativo.

O Lago Descoberto apresenta uma vulnerabilidade maior que o Lago Santa Maria, conforme amplamente discutido no Capítulo 1.1.1. Os resultados obtidos são, portanto, compatíveis com esse cenário, uma vez que as concentrações detectadas no Lago Descoberto foram mais elevadas em relação ao Lago Santa Maria. A detecção de atrazina é coerente com as atividades agrícolas estabelecidas, e a detecção de cafeína apresenta nexos com o adensamento populacional na bacia do Lago Descoberto.

A distribuição de atrazina entre as tomadas d'água avaliadas na época seca foi semelhante à do Lago Santa Maria, apresentando a maior concentração na profundidade de 9 m. No entanto, foi detectado um conteúdo bem menor de carbono orgânico nas amostras do Lago Descoberto, devido possivelmente a uma densidade de fitoplâncton cerca de 5 vezes menor e com predominância de algas picoplanctônicas, ou a um solo menos rico em material orgânico. Ou seja, não é um cenário tão propício à bioacumulação, em relação ao Lago Santa Maria. Tendo-se em vista a previsão de maior tendência à percolação e à lixiviação em solos com menor teor de matéria orgânica, é cabível a hipótese de aporte de atrazina por meio do escoamento superficial de áreas agrícolas onde houve aplicação.

Já a cafeína seguiu tendência oposta à do Lago Santa Maria, apresentando-se em maior concentração na primeira tomada d'água, a 9 m, na seca. Nesse caso, pode-se levantar a hipótese de aporte de cargas difusas, além da precipitação pluviométrica.

Com relação à dinâmica observada, da estação seca para a chuvosa, o comportamento para o Lago Descoberto foi semelhante ao do Lago Santa Maria, tanto para as concentrações de atrazina quanto de cafeína. Da mesma forma, estima-se um aporte de atrazina realmente menor na época chuvosa, quando se espera pouca ou nenhuma aplicação (o teor observado poderia ser proveniente do escoamento superficial do residual presente do solo). Também é esperado um aporte maior de cafeína, pelo maior escoamento superficial ocasionado pelas chuvas.

Não houve detecção de carbamazepina nas amostras analisadas, para o Lago Descoberto.

Com base nas avaliações de risco efetuadas, não há previsão de risco ambiental ou para a saúde humana, referentes às amostras coletadas nas profundidades utilizadas como tomada d'água.

3. Resultados e discussão

3.5.5. Resultados analíticos para a amostra coletada no Lago Corumbá

A Tabela 24 apresenta os resultados analíticos para a amostra coletada no Lago Corumbá, Braço Alagado, em 30/09/16 (estação seca), onde: RES – Resultados analíticos; QRA – Quociente de risco ambiental; QRSH – Quociente de risco à saúde humana. Constam os resultados de contaminantes emergentes (CE), parâmetros selecionados do monitoramento de rotina da CAESB (ROTINA), e a pluviometria na data de coleta e 30 dias antes da coleta (PLUV):

Tabela 24: Resultados analíticos para a amostra coletada no Lago Corumbá

	ANALITO	UNIDADE	REFERÊNCIA	LAGO CORUMBÁ – BRAÇO ALAGADO		
				ESTAÇÃO SECA – 30/09/16		
				RES	QRA	QRSH
CE	Atrazina	ng/L	Este trabalho	9,3	0,02	<0,01
	Cafeína	ng/L	Este trabalho	149,0	0,17	0,02
	Carbamazepina	ng/L	Este trabalho	8,5	0,47	<0,01
ROTINA	Condutividade	μS/cm	CAESB	75,6	-	-
	E. coli	NMP/100mL	CAESB	52,9	-	-
	Fósforo total	μg/L	CAESB	22	-	-
PLUV	Data da coleta	mm	CAESB	2,4	-	-
	Total – 30 dias antes da coleta	mm	CAESB	51,1(*)	-	-

(*) 33 mm somente no dia 22/09/2016

Dados da estação pluviométrica GAMA ETE ALAGADO (1548005)

Os resultados obtidos para a amostra coletada no Braço Alagado, futuro ponto de captação no Lago Corumbá, estão entre os mais altos, considerando-se os mananciais avaliados.

Conforme contextualização apresentada no Capítulo 1.2, o recebimento de efluentes e a pressão antrópica exercida na bacia podem ter contribuído para as concentrações significativas de contaminantes detectados, no Braço do Alagado. A colimetria e a condutividade mais elevadas respaldam esses resultados, supondo-se uma fonte de contaminação comum.

A presença de atrazina pode estar relacionada à percolação ou lixiviação de solos menos ricos em matéria orgânica, proveniente de áreas onde houve aplicação desse tipo de defensivo.

A cafeína é um marcador sanitário mais restrito que a *E. coli*, porque restringe a fonte de contaminação a uma origem necessariamente humana, e porque é resistente ao tratamento de esgotos. A concentração de cafeína determinada nesse ponto demanda uma amostragem representativa, e caso pertinente, a necessidade de maiores avaliações com relação à atividade estrogênica, já que Montagner⁵³ verificou 92% de resultados positivos em ensaio BLYES para amostras entre 100 e 1000 ng de cafeína/L.

A carbamazepina é um medicamento com elevada resistência não só ao tratamento convencional de esgotos, como também a processos naturais de transformação. Sua presença é indicativa de uma pressão antrópica mais intensa, comparando-se com a cafeína.

Ressalta-se que a coleta foi efetuada na superfície, ponto realmente mais suscetível à contaminações. Pode ter contribuído para isso a forte chuva ocorrida cerca de uma semana antes da coleta.

Com relação à avaliação de risco efetuada, há possibilidade de risco ambiental (QRA entre 0,1 e 1), mas não à saúde humana, para a cafeína e a carbamazepina. Entretanto, deve-se considerar essa avaliação apenas em caráter indicativo, já que apenas uma amostra foi avaliada.

3. Resultados e discussão

3.5.6. Resultados analíticos para as amostras coletadas no ponto de captação emergencial do Lago Paranoá

A Tabela 25 apresenta os resultados analíticos para as amostras coletadas no ponto de captação emergencial do Lago Paranoá, no período compreendido entre 24/02 e 22/03/2017 (estação chuvosa), onde: RES – Resultados analíticos; QRA – Quociente de risco ambiental; n – Número de amostras analisadas; QRSH – Quociente de risco à saúde humana. Constam os resultados de contaminantes emergentes (CE), parâmetros selecionados do monitoramento de rotina da CAESB (ROTINA), e a pluviometria na data de coleta e 30 dias antes da coleta (PLUV). Na época em que as campanhas foram efetuadas na estação seca, não havia a localização do ponto de captação emergencial. Esta foi divulgada apenas em fevereiro de 2017, ocasião em que as coletas para esse ponto começaram a ser efetuadas.

Tabela 25: Resultados analíticos para as amostras coletadas no ponto de captação emergencial do Lago Paranoá

			LAGO PARANOÁ – CAPTAÇÃO EMERGENCIAL (TORTO) ESTAÇÃO CHUVOSA –2017															
ANALITO	UNIDADE	REFERÊNCIA	1 m profundidade						5 m profundidade						10 m profundidade			
			24/02	22/03	n	QRA	QRSH	24/02	22/03	n	QRA	QRSH	24/02	22/03	n	QRA	QRSH	
CE	Atrazina	ng/L	Este trabalho	3,9	6,9	2	0,01	<0,01	15,3	7,0	2	0,03	0,01	7,6	6,8	2	0,01	<0,01
	Cafeína	ng/L	Este trabalho	49	102,7	2	0,12	0,01	121,4	80,1	2	0,14	0,02	179,9	59,5	2	0,21	0,02
	Carbamazepina	ng/L	Este trabalho	5,4	8,9	2	0,49	<0,01	20,8	10,9	2	1,16	0,01	9,0	10,3	2	0,57	<0,01
ROTINA	Condutividade	µS/cm	CAESB	110,4	110,8	2	-	-	116	110,6	2	-	-	115,4	110,3	2	-	-
	E. coli	NMP/100mL	CAESB	3,6	3,1	2	-	-	2,0	5,2	2	-	-	5,2	26,2	2	-	-
	Fósforo total	µg/L	CAESB	20	12	2	-	-	17	11	2	-	-	16	13	2	-	-
	NPOC	mg/L	CAESB	-	4,400	1	-	-	-	4,320	1	-	-	-	4,000	1	-	-
PLUV	OD	mg/L	CAESB	7,07	7,42	2	-	-	6,70	7,06	2	-	-	4,24	6,07	2	-	-
	Data da coleta	mm	CAESB	0,0	0,0	2	-	-	0,0	0,0	2	-	-	0,0	0,0	2	-	-
	Total – 30 dias antes da coleta	mm	CAESB	98,1	235,9	30	-	-	98,1	235,9	30	-	-	98,1	235,9	30	-	-

Dados da estação pluviométrica ETE NORTE (1547009)

Para comparação com os resultados obtidos neste trabalho, apresenta-se a seguir resultados obtidos por outros autores, na Tabela 26. Entretanto, os resultados dos pontos abaixo não se referem à localização do ponto de captação emergencial, mas sim ao ponto de coleta da CAESB para monitoramento de rotina, no braço do Torto (Coordenadas 194851; 8258302). Também não há menção se as coletas foram efetuadas na estação seca ou chuvosa.

Tabela 26: Resultados analíticos obtidos para o ponto de coleta situado no braço do Torto, provenientes de revisão bibliográfica.

ANALITO	UNIDADE	REFERÊNCIA	LAGO PARANOÁ – PONTO DE MONITORAMENTO DE ROTINA BRAÇO DO TORTO															
			1 m profundidade						5 m profundidade						10 m profundidade			
			Mín	Máx	n	QRA	QRSH	Mín	Máx	n	QRA	QRSH	Mín	Máx	n	QRA	QRSH	
Atrazina	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	ND	5	9	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
☞ ☉ Cafeína	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	29	138	5	0,16	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Costa ¹⁸	-	90,04	1	0,10	0,01	-	-	-	-	-	-	95,37*	-	0,11	0,01	-
Carbamazepina	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	8	13	4	0,72	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(*) Nota: O resultado apresentado por Costa¹⁸ refere a uma amostra coletada na profundidade de 8 m.

Os resultados obtidos no presente estudo enquadraram-se na mesma faixa que os divulgados em estudos prévios, para a profundidade de 1m. Esse fato chama a atenção para a manutenção das condições do Lago nessa área, desde 2010-2011, considerando que os resultados apresentados por Abbt-Braun e Worch^{10,11} referem-se a um número maior de amostras, coletadas em dois anos (amostragem mais representativa). Ressalta-se a variabilidade dos resultados a depender de condições diversas, como a pluviometria, o que reforça a necessidade de um estudo amplo para conclusões mais respaldadas.

3. Resultados e discussão

A Figura 25 ilustra o comportamento dos contaminantes emergentes determinados, ao longo das profundidades que serão utilizadas como tomadas d'água para captação:

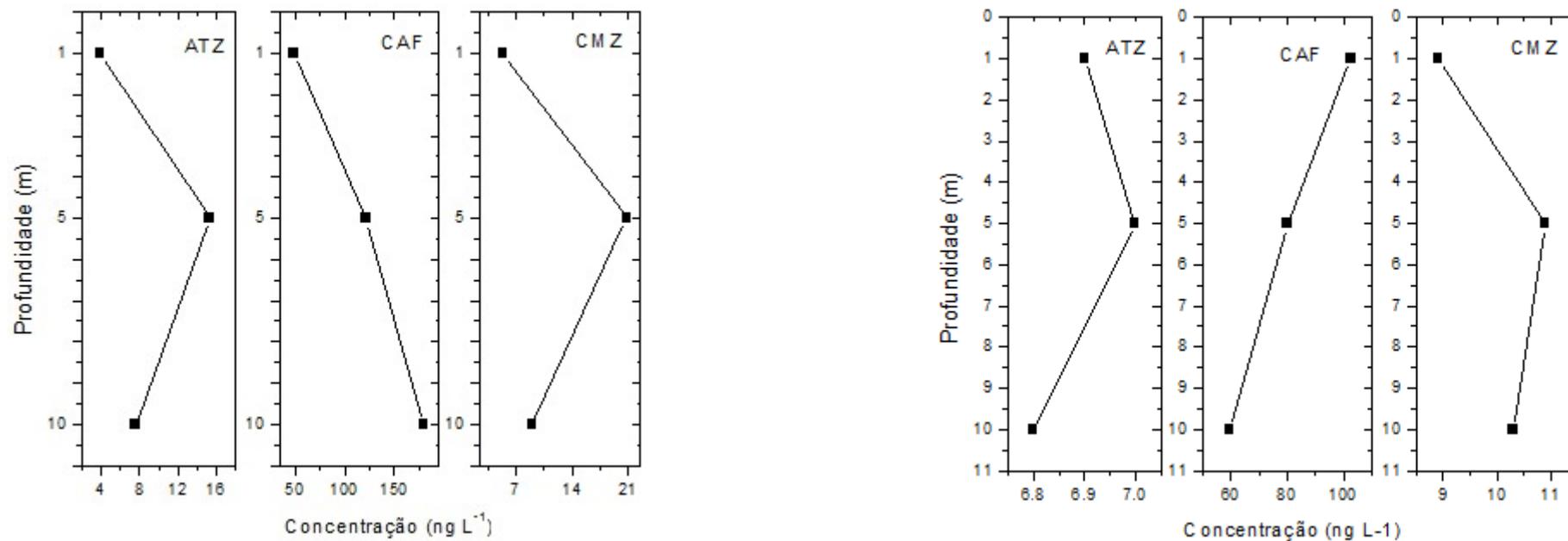


Figura 25: Perfis de concentração de contaminantes emergentes, nas coletas efetuadas em 24/02/17 (esquerda) e 22/03/17 (direita)

Os gráficos apresentados à esquerda da Figura 30 retratam um cenário onde a pluviometria acumulada 30 dias antes da coleta é cerca de 2,5 vezes menor. Nessa condição, espera-se uma condição mais estabilizada ao longo da coluna d'água, em relação aos gráficos apresentados à direita.

Essa condição, observada na coleta de fevereiro, é também justificada pelos valores de oxigênio dissolvido, que demonstram uma clara estratificação do Lago nessa ocasião. Na coleta efetuada em março, esse fenômeno já não foi observado, sendo caracterizada uma situação de mistura, muito provavelmente associada à pluviometria significativa.

Note-se que, para as coletas efetuadas em fevereiro, todos os contaminantes estudados apresentaram a menor concentração na profundidade de 1m.

O comportamento para a atrazina e a carbamazepina foi similar em ambas as situações, sendo as maiores concentrações detectadas na profundidade de 5m. Para a atrazina, na verdade, a concentração é praticamente a mesma ao longo das profundidades amostradas, o que é bem compatível com um cenário de mistura. Já a cafeína apresentou um comportamento diametralmente oposto, comparando-se a coleta efetuada em fevereiro com a efetuada em março. Com relação à coleta efetuada em março, depreende-se do gráfico uma situação de cafeína sendo recebida e distribuída gradativamente até o fundo, compatível com o cenário de mistura. No ponto a 1m, a concentração de cafeína foi aproximadamente o dobro na época de chuvas mais intensas em relação à concentração determinada na época de menos chuva, comportamento oposto ao verificado para as demais profundidades.

No cenário de chuvas menos intensas, o comportamento esperado para a cafeína é de concentração menor a 1 m, e crescente até 10 m. Tal inferência advém das condições mais propícias para a estabilidade desse composto em profundidades maiores, pela menor incidência de luz e menor oxigenação. Essa tendência foi observada também para o Lago Santa Maria, cujo tempo de retenção é ainda superior ao do Lago Paranoá (Paranoá e Santa Maria são os lagos com maior tempo de retenção, de aproximadamente 300 e 400 dias, respectivamente).

Observando-se os gráficos, visualiza-se facilmente que a faixa de concentrações, para as coletas efetuadas em março, é sensivelmente menor que para as efetuadas em fevereiro. Esse fato pode indicar um efeito de diluição ocasionado pelas chuvas, mas é importante considerar também a redução gradativa na vazão dos tributários, o que acarreta em diminuição do volume do reservatório, principalmente na época da seca. Esse fato sugere um efeito de concentração maior dos contaminantes no Lago na estação seca, compatível com a dinâmica observada.

A concentração de cafeína determinada nesse ponto, na faixa entre 102,7 e 179,9 ng/L, também demanda uma amostragem mais representativa. Caso pertinente, há indicação para maiores avaliações com relação à atividade estrogênica das amostras nesse ponto.

As fontes de contaminação doméstica, agrícola e hospitalar na bacia justificam a detecção de todos os contaminantes em estudo, uma vez que o Lago sofre aporte de esgotos tratados no Braço do Bananal (oriundo da ETE Norte) e material proveniente de galerias de águas pluviais. Com relação à avaliação de risco efetuada, há possibilidade de risco ambiental

3. Resultados e discussão

(QRA entre 0,1 e 1) pela concentração de cafeína e previsão de risco ambiental para carbamazepina. Não há previsão de risco à saúde humana, considerando os compostos analisados.

3.5.7. Resultados analíticos para as amostras coletadas no ponto de captação convencional do Lago Paranoá

A Tabela 27 apresenta os resultados analíticos para as amostras coletadas no futuro ponto de captação convencional do Lago Paranoá, em 23/08/16 (estação seca), onde: RES – Resultados analíticos; QRA – Quociente de risco ambiental; QRSH – Quociente de risco à saúde humana. Constam os resultados de contaminantes emergentes (CE), parâmetros selecionados do monitoramento de rotina da CAESB (ROTINA), e a pluviometria na data de coleta e 30 dias antes da coleta (PLUV):

Tabela 27: Resultados analíticos para as amostras coletadas no futuro ponto de captação convencional do Lago Paranoá

			LAGO PARANOÁ									
			CAPTAÇÃO CONVENCIONAL (BARRAGEM) – ESTAÇÃO SECA – 23/08/16									
ANALITO	UNIDADE	REFERÊNCIA	1 m profundidade			5 m profundidade			10 m profundidade			
			RES	QRA	QRSH	RES	QRA	QRSH	RES	QRA	QRSH	
CE	Atenolol	ng/L	Este trabalho	11,4	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-
	Atrazina	ng/L	Este trabalho	10,3	0,02	<0,01	9,0	0,01	<0,01	8,0	0,01	<0,01
	Cafeína	ng/L	Este trabalho	58,2	0,07	<0,01	43,3	0,05	<0,01	56,0	0,06	<0,01
	Carbamazepina	ng/L	Este trabalho	14,7	0,82	<0,01	17,6	0,98	0,01	11,5	0,64	<0,01
ROTINA	Condutividade	µS/cm	CAESB	111,0	-	-	114,0	-	-	120,5	-	-
	E. coli	NMP/100mL	CAESB	<1,0	-	-	1,0	-	-	6,3	-	-
	Fósforo total	µg/L	CAESB	9	-	-	8	-	-	16	-	-
	NPOC	mg/L	CAESB	3,130	-	-	3,100	-	-	4,070	-	-
	OD	mg/L	CAESB	7,94	-	-	6,97	-	-	6,80		
PLUV	Data da coleta	mm	CAESB	0,0	-	-	0,0	-	-	0,0	-	-
	Total – 30 dias antes da coleta	mm	CAESB	2,8	-	-	2,8	-	-	2,8	-	-

Dados da estação pluviométrica ETE PARANOÁ (1547020).

3. Resultados e discussão

A Tabela 28 apresenta os resultados analíticos para as amostras coletadas no futuro ponto de captação convencional do Lago Paranoá, no período de 25/01 a 22/03/17 (estação chuvosa), onde: RES – Resultados analíticos; QRA – Quociente de risco ambiental; QRSH – Quociente de risco à saúde humana. Constam os resultados de contaminantes emergentes (CE), parâmetros selecionados do monitoramento de rotina da CAESB (ROTINA), e a pluviometria na data de coleta e 30 dias antes da coleta (PLUV):

Tabela 28: Resultados analíticos para as amostras coletadas no futuro ponto de captação convencional do Lago Paranoá:

			LAGO PARANOÁ															
			CAPTAÇÃO CONVENCIONAL (BARRAGEM) – ESTAÇÃO CHUVOSA – 2017															
ANALITO	UNIDADE	REFERÊNCIA	1 m profundidade					5 m profundidade					10 m profundidade					
			25/01	22/03	n	QRA	QRSH	25/01	22/03	n	QRA	QRSH	25/01	22/03	n	QRA	QRSH	
CE	Atrazina	ng/L	Este trabalho	9,4	12,6	2	0,02	0,01	12,5	11,2	2	0,02	<0,01	5,8	7,7	2	0,01	<0,01
	Cafeína	ng/L	Este trabalho	77,4	81,0	2	0,09	<0,01	77,5	60,7	2	0,09	0,01	50,3	38,7	2	0,06	<0,01
	Carbamazepina	ng/L	Este trabalho	16,7	14,5	2	0,93	<0,01	24,8	14,8	2	1,38	0,01	15,2	13,2	2	0,84	<0,01
ROTINA	Condutividade	µS/cm	CAESB	115,7	115,7	2	-	-	117,6	115,5	2	-	-	115,7	120,5	2	-	-
	E. coli	NMP/100mL	CAESB	5,2	4,1	2	-	-	6,3	6,3	2	-	-	5,2	6,3	2	-	-
	Fósforo total	µg/L	CAESB	16	10	2	-	-	17	8	2	-	-	12	16	2	-	-
	NPOC	mg/L	CAESB	3,430	-	1	-	-	3,930	-	1	-	-	-	4,07	1	-	-
	OD	mg/L	CAESB	7,38	7,73	2	-	-	7,31	7,42	2	-	-	7,03	4,65			
PLUV	Data da coleta	mm	CAESB	1,1	0,5	2	-	-	1,1	0,5	2	-	-	1,1	0,5	2	-	-
	Total – 30 dias antes da coleta	mm	CAESB	121,2	123,3	2	-	-	121,2	123,3	2	-	-	121,2	123,3	2	-	-

Dados da estação pluviométrica ETE PARANOÁ (1547020).

Para comparação com os resultados obtidos neste trabalho, apresenta-se a seguir, na Tabela 29, resultados obtidos por outros autores, no mesmo ponto de coleta. Entretanto, não há menção se as coletas foram efetuadas na estação seca ou chuvosa.

Tabela 29: Resultados analíticos obtidos para o ponto de coleta situado no ponto de captação convencional, provenientes de revisão bibliográfica.

ANALITO	UNIDADE	REFERÊNCIA	LAGO PARANOÁ														
			CAPTAÇÃO CONVENCIONAL (BARRAGEM)														
			1 m profundidade					5 m profundidade					10 m profundidade				
Mín	Máx	n	QRA	QRSH	Mín	Máx	n	QRA	QRSH	Mín	Máx	n	QRA	QRSH			
Atenolol	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	12	31	5	<0,01	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atrazina	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	ND	6	9	0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cafeína	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	28	193	5	0,22	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbamazepina	ng/L	Abbt-Braun e Worch ^{10,11}	< 5	16	4	0,89	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Os resultados obtidos no presente estudo enquadraram-se na mesma faixa que os divulgados em estudos prévios, para a profundidade de 1m, com exceção para a atrazina. Esse fato sugere a manutenção das condições do Lago nessa área para os contaminantes estudados que se enquadram nas classes de uso doméstico e hospitalar, mas um aumento no contaminante que se enquadra na classe de defensivo agrícola. Os resultados apresentados por Abbt-Braun e Worch^{10,11} foram obtidos no período compreendido entre 2010 a 2011, e referem-se a um número maior de amostras, coletadas em dois anos (amostragem mais representativa). Ressalta-se a variabilidade dos resultados a depender de condições diversas, como a pluviometria, o que reforça a necessidade de um estudo amplo para conclusões mais respaldadas.

3. Resultados e discussão

A Figura 26 ilustra o comportamento dos contaminantes emergentes determinados, ao longo das profundidades que serão utilizadas como tomadas d'água para captação pela ETA convencional. Os gráficos apresentados no topo são referentes às coletas efetuadas em 23/08/2016 (estação seca), enquanto os apresentados à esquerda referem-se às coletas efetuadas em 25/01/17 (estação chuvosa). À direita, os gráficos apresentam os valores obtidos para as amostras coletadas em 22/03/17:

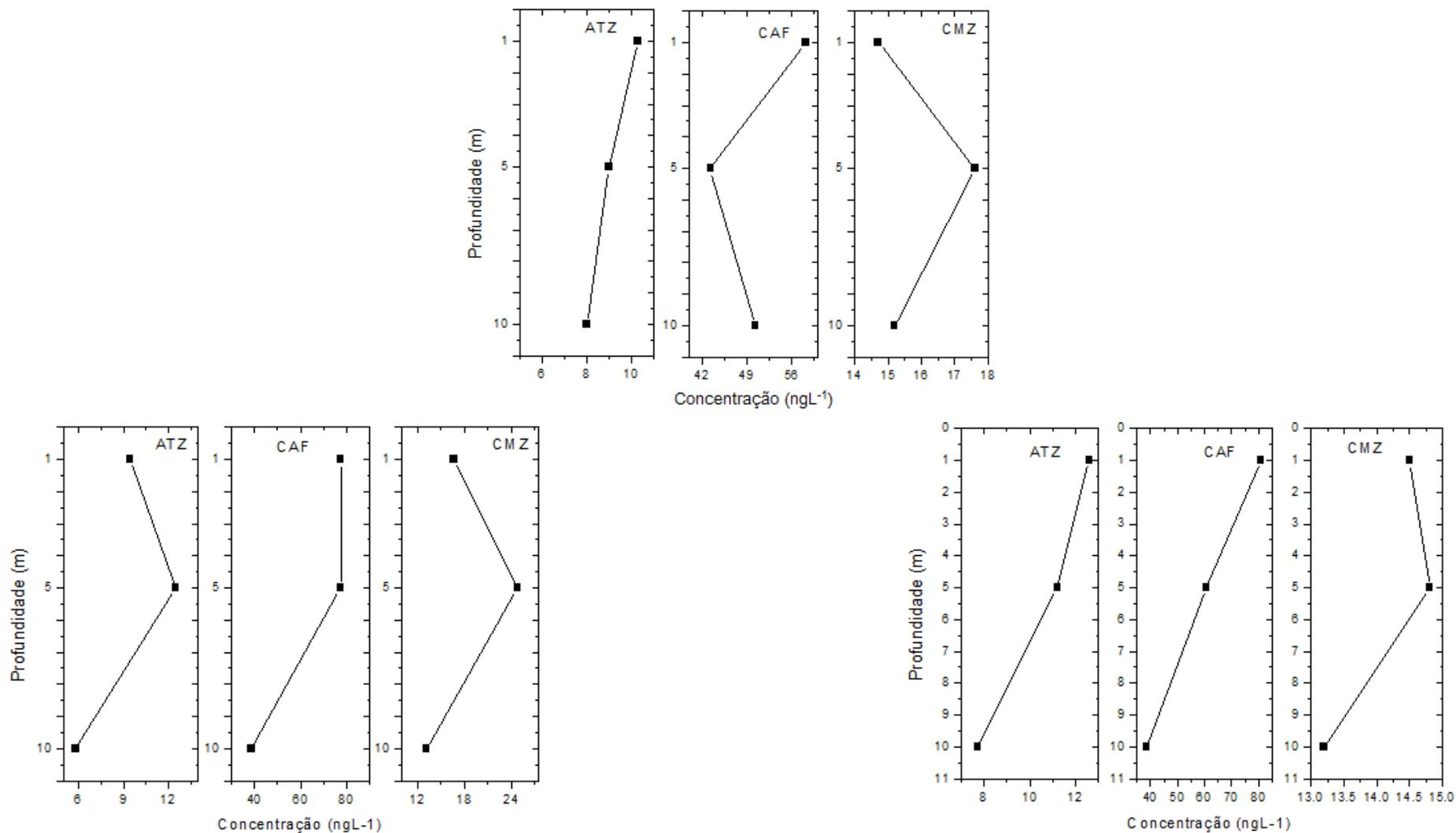


Figura 26: Perfis de concentração de contaminantes emergentes, nas coletas efetuadas de 23/08/16 a 22/03/17.

Para os resultados analíticos das amostras coletadas nas tomadas d'água do ponto de captação convencional do Lago Paranoá, em relação às coletadas no ponto de captação emergencial, verificou-se teores aproximadamente na mesma faixa para a atrazina, inferiores para a cafeína, mas superiores para a carbamazepina.

Ocorre que o ponto de captação convencional é o mais distante das fontes pontuais e difusas de contaminação, no Lago Paranoá. Dessa forma, pode-se esperar um decaimento na concentração de cafeína, por ser mais suscetível aos processos naturais de transformação, mas um acúmulo na concentração de carbamazepina, por sua característica recalcitrante.

O comportamento observado na Figura 31 para a carbamazepina foi semelhante, em todas as situações, e guarda relação também com o comportamento apresentado no ponto de captação emergencial (Torto). Assim como no Torto, quando o lago está estratificado, a concentração a 1m é maior que no fundo;

Já a cafeína apresentou pouca coerência da coleta efetuada em janeiro, no ponto de captação convencional, com a de março, no ponto de captação emergencial. Foi identificada uma situação de mistura nesses locais. Com os dados disponíveis, não foi possível uma proposição para o comportamento da cafeína, nas coletas realizadas no ponto de captação convencional. De maneira diferente dos outros pontos avaliados, onde a dispersão das substâncias ocorre por meios naturais (circulação do lago, ventos e diferença de temperatura e oxigenação), esse local é muito utilizado para atividades de lazer náutico e mergulho autônomo – o que poderia contribuir para o comportamento singular nesse ponto.

Ressalta-se a variabilidade dos resultados a depender de condições diversas, o que reforça a necessidade de um estudo amplo para conclusões mais respaldadas.

As fontes de contaminação doméstica, agrícola e hospitalar na bacia justificam a detecção de todos os contaminantes em estudo, uma vez que o Lago sofre aporte de esgotos tratados no Braço do Bananal (oriundo da ETE Norte) e no Braço do Riacho Fundo (ETE Sul), além do material proveniente de galerias de águas pluviais. No ponto de captação convencional foi verificada possibilidade de risco ambiental para a cafeína, mas previsão de risco ambiental para a carbamazepina. Não há previsão de risco à saúde humana, considerando os compostos avaliados.

3. Resultados e discussão

3.5.8. Avaliações de Risco

As avaliações de risco ambiental e à saúde humana efetuadas encontram-se sumarizadas abaixo:

- **RISCO À SAÚDE HUMANA:** Na hipótese de ingestão acidental de água bruta por um banhista, ou do tratamento de água adotado não proporcionar remoção desse tipo de contaminante, não foi caracterizada previsão de risco representada por atenolol, atrazina, cafeína ou carbamazepina, considerando as amostras analisadas.
- **RISCO AMBIENTAL:** Considerando os valores de QRA calculados, os mananciais foram dispostos no Gráfico 10 em ordem crescente de risco, onde se pode verificar que: nas amostras coletadas nos mananciais Santa Maria e Descoberto não foi caracterizada previsão de risco; no Corumbá há possibilidade de risco ambiental proveniente das concentrações de cafeína e carbamazepina; e das 15 amostras coletadas no Paranoá, 2 indicaram previsão de risco pela concentração de carbamazepina, 13 indicaram possibilidade de risco pela concentração de carbamazepina, e 4 indicaram possibilidade de risco pela concentração de cafeína. O Gráfico 10 ilustra essa avaliação:

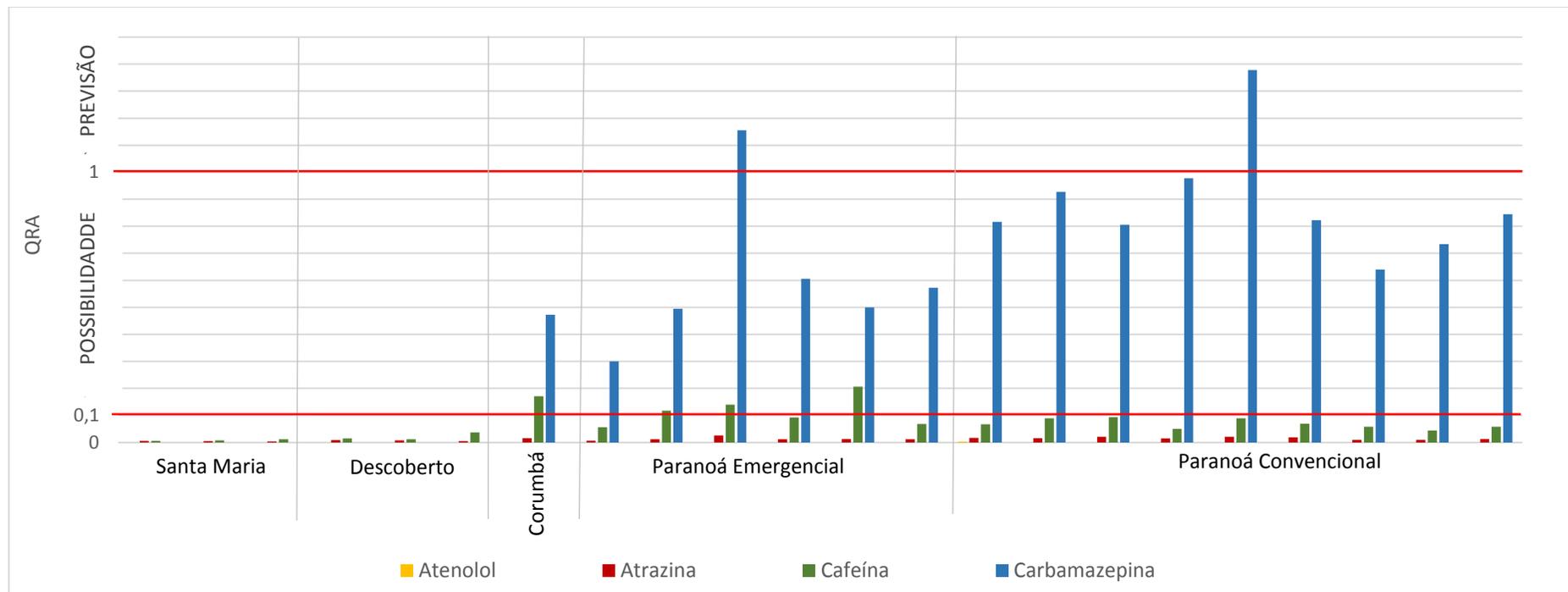


Gráfico 10: Avaliação de risco ambiental para as amostras analisadas, frente aos analitos Atenolol, Atrazina, Cafeína e Carbamazepina.

CAPÍTULO 4

Conclusões

4. CONCLUSÕES

Em vista do exposto, foi possível determinar a concentração de contaminantes emergentes selecionados, nos principais mananciais utilizados para abastecimento público no Distrito Federal, e efetuar uma análise crítica desses resultados, considerando aspectos químicos e ambientais.

Foram otimizados parâmetros instrumentais para aquisição de dados por UPLC-Q/ToF, para 11 compostos, a saber: BPA, E1, E2, EE2, E3, TCS, ATN, ATZ, CAF, e CMZ. Entretanto, a aplicação e a validação dos métodos para a quantificação dos contaminantes emergentes em estudo só pôde ser levada a termo para ATN, ATZ, CAF, e CMZ. Para o ATN, apenas o resultado obtido por adição de padrão foi considerado, tendo-se em vista o efeito de matriz intenso verificado para esse analito, frente à amostra do Lago Paranoá, com uso de diluente 100% metanol com ácido fórmico a 0,1%.

Foram coletadas amostras de água nos Lagos Santa Maria, Descoberto, Paranoá e Corumbá, nos pontos de captação, mas nem todas as profundidades de tomada d'água puderam ser amostradas, em virtude do baixo nível dos reservatórios no início de 2017.

Os resultados foram comparados com os estudos prévios e outros parâmetros de qualidade da água disponíveis, tendo havido uma boa correspondência, mas uma indicação de efeitos antrópicos mais intensos nas bacias hidrográficas avaliadas. Para os Lagos Corumbá e Paranoá, a concentração de cafeína aponta a necessidade de maiores avaliações em alguns pontos.

Foi verificada a influência da preservação do manancial na qualidade da água, pois foi possível uma distinção clara entre os mananciais, não só de acordo com o nível de proteção ambiental, mas também com relação a quais deles recebem fontes pontuais de contaminação, por meio da presença de carbamazepina. Ou seja, com base no observado, a cafeína é um bom marcador para fontes de origem antrópica difusas ou pontuais, mas a carbamazepina só foi detectada onde foram constatadas fontes de contaminação de origem pontual. A elevada persistência desse composto permite sua detecção, mesmo a uma distância maior da fonte de contaminação, ou que o manancial esteja sujeito a boas condições para a transformação natural de contaminantes.

Ressalta-se que este estudo apresenta resultados indicativos, em virtude do número de amostras analisadas ter sido baixo, em um contexto onde a variabilidade de resultados é grande. Dessa forma, tornam-se necessárias pesquisas complementares abrangendo um universo maior de amostras e analitos, para conclusões mais fundamentadas acerca da qualidade da água em relação à presença e à dinâmica de contaminantes emergentes em mananciais.

BIBLIOGRAFIA

1. CAESB *Sinopse do Abastecimento de Água do Distrito Federal*; Brasília, 2014.
2. Governo Federal *Decreto Federal nº 88.940 de 07 de novembro de 1983*; 1983.
3. PRHM - Gerência de Bacias de Mananciais *Informe Técnico nº 004/2016 PRHM/PRH/PR/CAESB*; Brasília, 2016.
4. PRHM - Gerência de Bacias de Mananciais *Relatório de Ocorrência nº 005/2017 – PRHM/PRH/PR/CAESB*; Brasília, 2017.
5. PRHM - Gerência de Bacias de Mananciais *Relatório de Ocorrência nº 030/2016 – PRHM/PRH/PR/CAESB*; Brasília, 2016.
6. PRHM - Gerência de Bacias de Mananciais *Informe Técnico nº 028/2015 – NR Rural Maranhá*; Brasília, 2015.
7. PRHM - Gerência de Bacias de Mananciais *Relatório de Ocorrência nº 031/2016 – PRHM/PRH/PR/CAESB*; Brasília, 2016.
8. PRHM - Gerência de Bacias de Mananciais *Relatório de Ocorrência nº 025/2016 – PRHM/PRH/PR/CAESB*; Brasília.
9. PRHM - Gerência de Bacias de Mananciais *Relatório de Ocorrência nº 012/2016 – PRHM/PRH/PR/CAESB*; Brasília.
10. Abbt-Braun, G.; Worch, E.; Börnick, H.; Frimmel, F. H.; Hebben, N.; Steiniger, B. *Result-Report First Half of the Brazilian-German joined venture project IWAS ÁGUA-DF*; Brasília, 2011.
11. Abbt-Braun, G.; Worch, E.; Börnick, H.; Frimmel, F. H.; Steiniger, B.; Majewsky, M. *Progress Report of the Brazilian-German IWRM Project IWAS-Água DF*; Brasília, 2012.
12. PRHM - Gerência de Bacias de Mananciais *Informe Técnico nº 074/2016 – PRHM/PRH/PR/CAESB*; Brasília, 2016.
13. CAESB - Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal *Sistema Paranoá-Corumbá Sul (Vídeo Institucional)*; Brasil, 2009.
14. CAESB *Sinopse do Sistema de Esgotamento Sanitário do Distrito Federal*; Brasília, 2014.
15. Governo do Distrito Federal *Decreto nº 12.055, de 14 de dezembro de 1989*; 1989.
16. CAESB Mapas de Balneabilidade <http://atlas.caesb.df.gov.br/MapaBalneabilidade/> (accessed Apr 21, 2017).
17. Lorz, C.; Makeshin, F.; Weiss, H. *Integrated Water Resource Management in Brazil*; Lorz, C.; Makeshin, F.; Weiss, H., Eds.; 1st ed.; IWA Publishing: London, 2014.
18. Mar da Costa, N. Estudo geoquímico e de contaminantes emergentes na bacia do Lago Paranoá. Dissertação., Universidade de Brasília, 2014.
19. Santana, J. D. S. Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal. Dissertação., Universidade de Brasília, 2013.
20. Silva, S. R. Quantificação de substâncias com atividade estrogênica e caracterização da toxicidade embriolarval em zebrafish (*Danio rerio*) nos efluentes das Estações de

- Tatamento de Esgotos Sul e Norte e no Lago Paranoá, Brasília-DF. Dissertação., Universidade de Brasília, 2015.
21. SILVA, T. D. DA Integração dos modelos QUAL2K e WEAP para modelagem da qualidade da água em corpos receptores de efluentes de ETE's em área de adensamento urbano do DF, Universidade de Brasília, 2015.
 22. MPF - Procuradoria da República no Município de Anápolis/GO *Portaria nº 27, de 10/03/2016*; Brasil, 2016; p. 3.
 23. CAESB Plano de ação para conter crise hídrica prevê obras imediatas, emergenciais e a médio prazo. *eNews CAESB 2017*.
 24. Correio Brasiliense Impasse em Corumbá IV agrava a crise hídrica **2017**, 1–2.
 25. Soller, J. A.; Nellor, M. H.; Cruz, C. J.; McDonald, E.; Wezel, A. van; Cragin, D.; Meyerhoff, R. D.; D'Aco, V. J.; Anderson, P. D. ;*Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2015**, 1, 679.
 26. Brienza, M.; Ahmed, M. M.; Escande, A.; Plantard, G.; Scrano, L.; Chiron, S.; Bufo, S. A.; Goetz, V. ;*Chemosphere* **2016**, 148, 473.
 27. CONAMA Resolução nº 357, de 17 de março de 2005; Brasil, 2005; p. 27.
 28. CONAMA Resolução nº 396, de 03 de abril de 2008; Brasil, 2008; pp. 64–68.
 29. CONAMA Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011; Brasil, 2011; pp. 01–08.
 30. CRH-DF Resolução nº 02, de 17 de dezembro de 2014; 2014.
 31. CEE ;*J. Of. das Comunidades Eur.* **1993**, L 227, 9.
 32. The Council of the European Union ;*Off. J. Eur. Communities* **1998**, L330, 32.
 33. European Community ;*Off. J. Eur. Parliam.* **2000**, L327, 1.
 34. European Commission Joint Research Centre ;*Eur. Chem. Bur.* **2003**, Part II, 7.
 35. Department of Health New York State Rules and Regulations of the State of New York (NYCRR), Part 5, Subpart 5-1 Public Water Systems - Tables
http://www.health.ny.gov/regulations/nycrr/title_10/part_5/subpart_5-1_tables.htm.
 36. The European Parliament and the Council of the European Union ;*Off. J. Eur. Union* **2013**, 2013, 1.
 37. European Commission ;*Off. J. Eur. Union* **2015**, L 78, 40.
 38. Wirtz, F. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2009**, 16, 112.
 39. Stumm-Zollinger, E.; Fair, G. M. ;*J Water Pollut Control Fed.* **1965**, 37, 1506.
 40. Margot, J.; Rossi, L.; Barry, D. A.; Holliger, C. ;*WIREs Water* **2015**, 2, 457.
 41. Tijani, J. O.; Fatoba, O. O.; Babajide, O. O.; Petrik, L. F. ;*Env. Chem Lett* **2016**, 14, 27.
 42. Aquino, S. F.; Brandt, E. M. F.; Chernicharo, C. A. de L. ;*Eng. Sanit. Ambient.* **2013**, 18, 1.
 43. Deo, R. P. ;*Curr. Environ. Heal. Reports* **2014**, 1, 113.
 44. Careghini, A.; Mastorgio, A. F.; Saponaro, S.; Sezenna, E. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, 22, 5711.
 45. Ma, R.; Wang, B.; Lu, S.; Zhang, Y.; Yin, L.; Huang, J.; Deng, S.; Wang, Y.; Yu, G. ;*Sci. Total Environ.* **2016**, 557–558, 268.

Bibliografia

46. Quadra, G. R.; Souza, H. O.; Costa, R. S.; Fernandez, M. A. S. ;*Env. Sci Pollut Res.*
47. Suárez, S.; Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M. ;*Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* **2008**, 7, 125.
48. Godoy, A. A.; Kummrow, F.; Pamplin, P. A. Z. ;*Chemosphere* **2015**, 138, 281.
49. González, S.; López-Roldán, R.; Cortina, J.-L. ;*Environ. Pollut.* **2012**, 161, 83.
50. OECD - The Organisation for Economic Co-operation and Development **1992**.
51. EPA - Environmental Protection Agency Vocabulary Catalog List Detail
https://ofmpub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/glossariesandkeywordlists/search.do?details=&glossaryName=Eco Risk Assessment Glossary (accessed Aug 19, 2017).
52. Valdés, M. E.; Huerta, B.; Wunderlin, D. A.; Bistoni, M. A.; Barceló, D.; Rodriguez-Mozaz, S. ;*Sci. Total Environ.* **2016**, 557–558, 58.
53. Montagner, C. C.; Umbuzeiro, G. A.; Pasquini, C.; Jardim, W. F.; Montagner, C. C.; Pescara, I. C.; Jardim, W. F.; Umbuzeiro, G. A.; Murphy, M. B.; Lam, P. K. S. ;*Environ. Sci. Process. Impacts* **2014**, 16, 1866.
54. Daneshvar, A.; Svanfelt, J.; Kronberg, L.; Prévost, M.; Weyhenmeyer, G. A. ;*Chemosphere* **2010**, 80, 301.
55. Salgado, R.; Pereira, V. J.; Carvalho, G.; Soeiro, R.; Gaffney, V.; Almeida, C.; Cardoso, V. V.; Ferreira, E.; Benoliel, M. J.; Ternes, T. A.; Oehmen, A.; Reis, M. A. M.; Noronha, J. P. ;*J. Hazard. Mater.* **2013**, 244–245, 516.
56. Cleuvers, M. Initial risk assessment for three β -blockers found in the aquatic environment <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653504011981> (accessed Aug 20, 2017).
57. TOXNET - Toxicology Data Network TOXNET - Atenolol <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~y1CB8v:3> (accessed Aug 20, 2017).
58. Morasch, B.; Bonvin, F.; Reiser, H.; Grandjean, D.; de Alencastro, L. F.; Perazzolo, C.; Chèvre, N.; Kohn, T. ;*Environ. Toxicol. Chem.* **2010**, 29, n/a.
59. Subedi, B.; Codru, N.; Dziewulski, D. M.; Wilson, L. R.; Xue, J.; Yun, S.; Braun-Howland, E.; Minihane, C.; Kannan, K. ;*Water Res.* **2015**, 72, 28.
60. Do Carmo, D. A.; Do Carmo, A. P. B.; Pires, J. M. B.; Oliveira, J. L. M. ;*Ambient. e Agua - An Interdiscip. J. Appl. Sci.* **2013**, 8, 133.
61. Thorngren, J. L.; Harwood, A. D.; Murphy, T. M.; Huff Hartz, K. E.; Fung, C. Y.; Lydy, M. J. ;*Environ. Toxicol. Chem.* **2017**, 36, 1301.
62. Ministério da Saúde *Portaria MS 2914/2011*; Brasil, 2011.
63. Correia, F. V.; Langenbach, T. ;*Rev. Bras. Cienc. do Solo* **2006**, 30, 183.
64. Bossi, R.; Vejrup, K. V; Mogensen, B.; Asman, W. ;*J. Chromatogr. A* **2002**, 957, 27.
65. Benotti, M. J.; Trenholm, R. A.; Vanderford, B. J.; Holady, J. C.; Stanford, B. D.; Snyder, S. A. ;*Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 597.
66. TOXNET Atrazina <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi?bin/sis/search2/f?./temp/~ONJJwz:3> (accessed Apr 23, 2017).

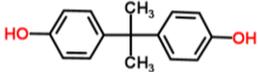
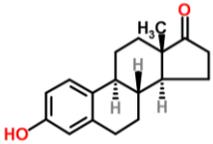
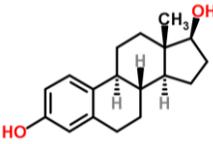
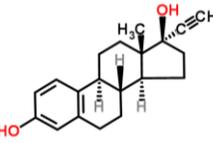
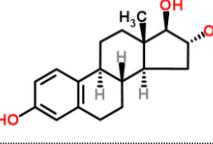
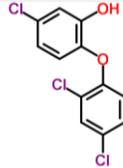
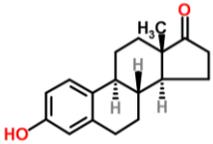
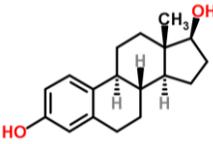
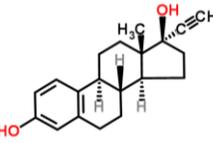
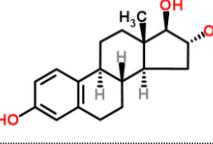
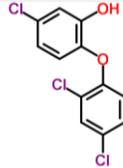
67. Loos, R.; Wollgast, J.; Huber, T.; Hanke, G. ;*Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *387*, 1469.
68. Öllers, S.; Singer, H. P.; Fässler, P.; Müller, S. R. ;*J. Chromatogr. A* **2001**, *911*, 225.
69. Palma, P.; Köck-Schulmeyer, M.; Alvarenga, P.; Ledo, L.; Barbosa, I. R.; López de Alda, M.; Barceló, D. ;*Sci. Total Environ.* **2014**, *488–489*, 208.
70. Gaffney, V. de J.; Almeida, C. M. M.; Rodrigues, A.; Ferreira, E.; Benoliel, M. J.; Cardoso, V. V. ;*Water Res.* **2015**, *72*, 199.
71. Ogunseitán, O. A. ;*World J. Microbiol. Biotechnol.* **1996**, *12*, 251.
72. HSDB - Toxnet Caffeine - HSDB <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~znOXIa:1>.
73. Majewsky, M.; Cavalcanti, C. B. G.; Cavalcanti, C. P.; Horn, H.; Frimmel, F. H.; Abbt-Braun, G. ;*Environ. Earth Sci.* **2014**, *72*, 4891.
74. Cayman Chemical Carbamazepine SAFETY DATA SHEET <http://lkstevens-wa.safeschoolssds.com/document/repo/0ba0f3a7-cb3c-485e-b204-c0570a7acb29> (accessed Aug 23, 2017).
75. Moschet, C.; Götz, C.; Longrée, P.; Hollender, J.; Singer, H. ;*Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 7028.
76. AB SCIEX Triple ToF 5600/5600+ Instruments - System User Guide **2012**.
77. AB SCIEX Ekspert Ultra LC Systems - Hardware User Guide Document **2013**.
78. ANVISA *Guia para a validação de métodos analíticos e bioanalíticos*; 2003.
79. USEPA **1993**, 1.
80. Dutra, P. M. Hormônios em águas superficiais brasileiras: uma avaliação preliminar sobre os possíveis riscos à vida aquática. Monografia., Universidade de Brasília, 2016.
81. Guérit, I.; Bocquené, G.; James, A.; Thybaud, E.; Minier, C. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2008**, *71*, 291.
82. ECHA Caffeine - Registration Dossier - ECHA <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/10085/6/1> (accessed Aug 19, 2017).
83. Escher, B. I.; Baumgartner, R.; Koller, M.; Treyer, K.; Lienert, J.; Mc Ardell, C. S. ;*Water Res.* **2011**, *45*, 75.
84. Umbuzeiro, G. de A. *Guia de potabilidade para substâncias químicas*; Editora Limiar, Ed.; ABES-SP – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – Seção São Paulo: São Paulo, 2012.
85. Prosser, R. S.; Sibley, P. K. ;*Environ. Int.* **2015**, *75*, 223.
86. Gerage, J. M. Exposição aos resíduos de agrotóxicos por meio do consumo alimentar da população brasileira. Dissertação., Universidade de São Paulo, 2016.
87. Leung, H. W.; Jin, L.; Wei, S.; Tsui, M. M. P.; Zhou, B.; Jiao, L.; Cheung, P. C.; Chun, Y. K.; Murphy, M. B.; Lam, P. K. S. ;*Environ. Health Perspect.* **2013**, *121*, 839.
88. Opção Fênix Atenolol - Bula <http://opcaofenix.com.br/site/wp-content/uploads/2012/10/Atenolol.pdf> (accessed Jul 10, 2017).
89. TOXNET Atenolol <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi?bin/sis/search2/f?./temp/~HoTEtt:3> (accessed Apr 23, 2017).

Bibliografia

90. Bortolini, L. G. C.; Kulak, C. A. M.; Boguszewski, C. L. ; *J Epilepsy Clin Neurophysiol* **2008**, *14*, 32.
91. TOXNET Cafeína <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/58?08?2> (accessed Apr 23, 2017).
92. Scheytt, T.; Mersmann, P.; Lindstadt, R.; Heberer, T. ; *Chemosphere* **2004**, *60*, 245.
93. TOXNET Carbamazepina
<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi?bin/sis/search2/f?./temp/~vXGGTq:1> (accessed Apr 23, 2017).
94. CAESB Dados da estação pluviométrica Santa Maria (1547017)
www.sistemas.caesb.df.gov.br/atlas (accessed Jul 7, 2017).

7. ANEXOS

ANEXO 7.1: ANALITOS/ FRAGMENTOS DETERMINADOS EM POLARIDADE NEGATIVA

ANALITO	FÓRMULA	MASSA EXATA (Da)	ESTRUTURA	IDENTIFICAÇÃO (Da)	QUANTIFICAÇÃO (Da)	RT (min)																																																		
BPA	C ₁₅ H ₁₅ O ₂ ⁻	227,10775		227,10775	227,10775	3,53																																																		
				211,1128	133,0659		E ₁	C ₁₈ H ₂₁ O ₂ ⁻	269,15470		269,15470	269,15470	4,47	145,06589	145,06589	143,05024		E ₂	C ₁₈ H ₂₁ O ₂ ⁻	271,17035		271,17035	271,17035	4,60	145,06589	145,06589	143,05024		EE ₂	C ₂₀ H ₂₃ O ₂ ⁻	295,17035		295,17035	295,17035	4,66	145,06589	145,06589	143,05024		E ₃	C ₁₈ H ₂₄ O ₃ ⁻	287,16527		287,16527	287,16527	2,76	145,06589	145,06589	143,05024		TCS	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ O ₂ ⁻	286,94389		286,94389	286,94389
E ₁	C ₁₈ H ₂₁ O ₂ ⁻	269,15470		269,15470	269,15470	4,47																																																		
				145,06589	145,06589																																																			
				143,05024																																																				
E ₂	C ₁₈ H ₂₁ O ₂ ⁻	271,17035		271,17035	271,17035	4,60																																																		
				145,06589	145,06589																																																			
				143,05024																																																				
EE ₂	C ₂₀ H ₂₃ O ₂ ⁻	295,17035		295,17035	295,17035	4,66																																																		
				145,06589	145,06589																																																			
				143,05024																																																				
E ₃	C ₁₈ H ₂₄ O ₃ ⁻	287,16527		287,16527	287,16527	2,76																																																		
				145,06589	145,06589																																																			
				143,05024																																																				
TCS	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ O ₂ ⁻	286,94389		286,94389	286,94389	4,03																																																		
				224,9516	34,9694																																																			
				34,9694																																																				

ANEXO 7.2: ANALITOS/ FRAGMENTOS DETERMINADOS EM POLARIDADE POSITIVA

ANALITO	FÓRMULA	MASSA EXATA (Da)	ESTRUTURA	IDENTIFICAÇÃO (Da)	QUANTIFICAÇÃO (Da)	RT (min)
ATN	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃ ⁺	267,1703		267,1703		
				190,1226	145,0648	0,81
				145,0648		
ATZ	C ₈ H ₁₄ ClN ₅ ⁺	216,10105		216,10105		
				174,0541	174,0541	2,55
				104,0010		
CAF	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ ⁺	195,0877		195,0877		
				138,0662	138,0662	1,74
				110,0349		
CMZ	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ⁺	237,10224		237,10224		
				194,0964	194,0964	2,27
				192,0808		

Nota: As colunas de IDENTIFICAÇÃO referem-se aos íons utilizados para a identificação do composto, enquanto as colunas de QUANTIFICAÇÃO referem-se aos fragmentos cuja intensidade seja forte o bastante para que sejam utilizados nas curvas de calibração, para a quantificação do analito.

ANEXO 7.3: DESCRIÇÃO DETALHADA DOS MÉTODOS DESENVOLVIDOS

ANALITOS DETERMINADOS EM POLARIDADE NEGATIVA	
Period 1, Experiment 1	
Experiment Type: TOF MS	Experiment Parameters
Num. Cycles: 652	Parameter Value
Polarity: Negative	CUR 20.000
Period Cycle Time: 900 ms	GS1 30.000
Pulser Frequency: 18.092 kHz	GS2 30.000
Accumulation Time: 250.0 ms	ISVF 4500.000
	TEM 600.000
	Mass Range Parameters
	Parameter Value
	CE -54.000
	CES 15.000
	DP -10.000
	IRD 46.827
	IRW 17.250
	Start Mass: 100.0
	End Mass: 350.0
	Period 1, Experiment 4
	Experiment Type: TOF MS ²
	Num. Cycles: 652
	Polarity: Negative
	Product : 295.10
	Period Cycle Time: 900 ms
	Pulser Frequency: 18.092 kHz
	Accumulation Time: 100.0 ms
	Experiment Parameters
	Parameter Value
	CUR 20.000
	GS1 30.000
	GS2 30.000
	ISVF 4500.000
	TEM 600.000
	Mass Range Parameters
	Parameter Value
	CE -45.000
	CES 15.000
	DP -100.000
	IRD 57.616
	IRW 21.224
	Start Mass: 100.0
	End Mass: 350.0
	Period 1, Experiment 5
	Experiment Type: TOF MS ²
	Num. Cycles: 652
	Polarity: Negative
	Product : 287.10
	Period Cycle Time: 900 ms
	Pulser Frequency: 18.092 kHz
	Accumulation Time: 100.0 ms
	Experiment Parameters
	Parameter Value
	CUR 20.000
	GS1 30.000
	GS2 30.000
	ISVF 4500.000
	TEM 600.000
	Mass Range Parameters
	Parameter Value
	CE -55.000
	CES 10.000
	DP -10.000
	IRD 55.061
	IRW 20.283
	Start Mass: 100.0
	End Mass: 350.0
	Period 1, Experiment 2
	Experiment Type: TOF MS ²
	Num. Cycles: 652
	Polarity: Negative
	Product : 269.10
	Period Cycle Time: 900 ms
	Pulser Frequency: 18.092 kHz
	Accumulation Time: 100.0 ms
	Experiment Parameters
	Parameter Value
	CUR 20.000
	GS1 30.000
	GS2 30.000
	ISVF 4500.000
	TEM 600.000
	Mass Range Parameters
	Parameter Value
	CE -55.000
	CES 10.000
	DP -10.000
	IRD 55.061
	IRW 20.283
	Start Mass: 100.0
	End Mass: 350.0
	Period 1, Experiment 3
	Experiment Type: TOF MS ²
	Num. Cycles: 652
	Polarity: Negative
	Product : 271.10
	Period Cycle Time: 900 ms
	Pulser Frequency: 18.092 kHz
	Accumulation Time: 100.0 ms

ANALITOS DETERMINADOS EM POLARIDADE NEGATIVA																																																																																																													
<p>Mass Range Parameters</p> <table> <tr><td>Parameter</td><td>Value</td></tr> <tr><td>CE</td><td>-53.000</td></tr> <tr><td>CES</td><td>10.000</td></tr> <tr><td>DP</td><td>-15.000</td></tr> <tr><td>IRD</td><td>52.155</td></tr> <tr><td>IRW</td><td>19.212</td></tr> </table> <p>Start Mass: 100.0 End Mass: 350.0</p> <p>Period 1, Experiment 6</p> <p>Experiment Type: TOF MS² Num. Cycles: 652 Polarity: Negative Product : 227.10 Period Cycle Time: 900 ms Pulser Frequency: 18.092 kHz Accumulation Time: 100.0 ms</p> <p>Experiment Parameters</p> <table> <tr><td>Parameter</td><td>Value</td></tr> <tr><td>CUR</td><td>20.000</td></tr> <tr><td>GS1</td><td>30.000</td></tr> <tr><td>GS2</td><td>30.000</td></tr> <tr><td>ISVF</td><td>4500.000</td></tr> <tr><td>TEM</td><td>600.000</td></tr> </table> <p>Mass Range Parameters</p> <table> <tr><td>Parameter</td><td>Value</td></tr> <tr><td>CE</td><td>-27.000</td></tr> <tr><td>CES</td><td>10.000</td></tr> <tr><td>DP</td><td>-15.000</td></tr> <tr><td>IRD</td><td>39.215</td></tr> <tr><td>IRW</td><td>17.746</td></tr> </table> <p>Start Mass: 100.0 End Mass: 350.0</p> <p>Period 1, Experiment 7</p> <p>Experiment Type: TOF MS² Num. Cycles: 652 Polarity: Negative Product : 286.90 Period Cycle Time: 900 ms Pulser Frequency: 18.092 kHz Accumulation Time: 100.0 ms</p> <p>Experiment Parameters</p> <table> <tr><td>Parameter</td><td>Value</td></tr> <tr><td>CUR</td><td>20.000</td></tr> <tr><td>GS1</td><td>30.000</td></tr> <tr><td>GS2</td><td>30.000</td></tr> <tr><td>ISVF</td><td>4500.000</td></tr> <tr><td>TEM</td><td>600.000</td></tr> </table>	Parameter	Value	CE	-53.000	CES	10.000	DP	-15.000	IRD	52.155	IRW	19.212	Parameter	Value	CUR	20.000	GS1	30.000	GS2	30.000	ISVF	4500.000	TEM	600.000	Parameter	Value	CE	-27.000	CES	10.000	DP	-15.000	IRD	39.215	IRW	17.746	Parameter	Value	CUR	20.000	GS1	30.000	GS2	30.000	ISVF	4500.000	TEM	600.000	<p>Mass Range Parameters</p> <table> <tr><td>Parameter</td><td>Value</td></tr> <tr><td>CE</td><td>-14.000</td></tr> <tr><td>CES</td><td>10.000</td></tr> <tr><td>DP</td><td>-5.000</td></tr> <tr><td>IRD</td><td>20.098</td></tr> <tr><td>IRW</td><td>7.558</td></tr> </table> <p>Start Mass: 30.0 End Mass: 287.1</p> <p>ekspert ultraLC 100-XL Properties</p> <p>ekspert 100-XL Autosampler</p> <p>Injection mode: Partial loopfill Injection volume: 2.00 uL Flush volume: 30 uL Sample speed: Low Headspace pressure: No Air segment: No Needle height from bottom: 2.0 mm Pierce extra deep: No Scan barcode: No Temperature control enabled: Yes Temperature control setpoint: 8 C Wait for temperature setpoint: Yes Wash enabled: Yes Valve wash fraction B: 50 %</p> <p>Wash method</p> <table> <thead> <tr> <th>No</th> <th>Solvent</th> <th>Volume (uL)</th> <th>Valve wash</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>1: Solvent 1A</td> <td>100</td> <td>No</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>1: Solvent 1A</td> <td>100</td> <td>Yes</td> </tr> </tbody> </table> <p>ekspert 100 Pump</p> <p>Max. pressure: 600 Bar Equilibration time: 0.00 min Solvent pump A: 1: Aqueous 1 Solvent pump B: 1: Organic 1</p> <p>Timetable</p> <table> <thead> <tr> <th>No</th> <th>Time (min)</th> <th>Flow (mL/min)</th> <th>Frac A (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>0.00</td><td>0.80</td><td>85</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.50</td><td>0.80</td><td>85</td></tr> <tr><td>3</td><td>0.55</td><td>0.80</td><td>65</td></tr> <tr><td>4</td><td>6.00</td><td>0.80</td><td>35</td></tr> <tr><td>5</td><td>6.10</td><td>0.80</td><td>5</td></tr> <tr><td>6</td><td>8.00</td><td>0.80</td><td>5</td></tr> <tr><td>7</td><td>8.10</td><td>0.80</td><td>85</td></tr> <tr><td>8</td><td>10.00</td><td>0.80</td><td>85</td></tr> </tbody> </table> <p>ekspert 100 Column Oven</p> <p>Enabled: Yes Setpoint: 40 C</p>	Parameter	Value	CE	-14.000	CES	10.000	DP	-5.000	IRD	20.098	IRW	7.558	No	Solvent	Volume (uL)	Valve wash	1	1: Solvent 1A	100	No	2	1: Solvent 1A	100	Yes	No	Time (min)	Flow (mL/min)	Frac A (%)	1	0.00	0.80	85	2	0.50	0.80	85	3	0.55	0.80	65	4	6.00	0.80	35	5	6.10	0.80	5	6	8.00	0.80	5	7	8.10	0.80	85	8	10.00	0.80	85
Parameter	Value																																																																																																												
CE	-53.000																																																																																																												
CES	10.000																																																																																																												
DP	-15.000																																																																																																												
IRD	52.155																																																																																																												
IRW	19.212																																																																																																												
Parameter	Value																																																																																																												
CUR	20.000																																																																																																												
GS1	30.000																																																																																																												
GS2	30.000																																																																																																												
ISVF	4500.000																																																																																																												
TEM	600.000																																																																																																												
Parameter	Value																																																																																																												
CE	-27.000																																																																																																												
CES	10.000																																																																																																												
DP	-15.000																																																																																																												
IRD	39.215																																																																																																												
IRW	17.746																																																																																																												
Parameter	Value																																																																																																												
CUR	20.000																																																																																																												
GS1	30.000																																																																																																												
GS2	30.000																																																																																																												
ISVF	4500.000																																																																																																												
TEM	600.000																																																																																																												
Parameter	Value																																																																																																												
CE	-14.000																																																																																																												
CES	10.000																																																																																																												
DP	-5.000																																																																																																												
IRD	20.098																																																																																																												
IRW	7.558																																																																																																												
No	Solvent	Volume (uL)	Valve wash																																																																																																										
1	1: Solvent 1A	100	No																																																																																																										
2	1: Solvent 1A	100	Yes																																																																																																										
No	Time (min)	Flow (mL/min)	Frac A (%)																																																																																																										
1	0.00	0.80	85																																																																																																										
2	0.50	0.80	85																																																																																																										
3	0.55	0.80	65																																																																																																										
4	6.00	0.80	35																																																																																																										
5	6.10	0.80	5																																																																																																										
6	8.00	0.80	5																																																																																																										
7	8.10	0.80	85																																																																																																										
8	10.00	0.80	85																																																																																																										

ANALITOS DETERMINADOS EM POLARIDADE POSITIVA			
Experiment Parameters - 1 a 4			
Parameter	Value		
CUR	40.000		
GS1	60.000		
GS2	60.000		
ISVF	5500.000		
TEM	650.000		
Period 1, Experiment 1			
Experiment Type:	TOF MS ²		
Num. Cycles:	1040		
Polarity:	Positive		
Product :	216.10		
Period Cycle Time:	400 ms		
Pulser Frequency:	18.092 kHz		
Accumulation Time:	100.0 ms		
Mass Range Parameters			
Parameter	Value		
CE	30.000		
DP	100.000		
IRDx	28287.600		
IRWx	24917.311		
Start Mass:	20.0		
End Mass:	250.0		
Period 1, Experiment 2			
Experiment Type:	TOF MS ²		
Num. Cycles:	1040		
Polarity:	Positive		
Product :	267.20		
Period Cycle Time:	400 ms		
Pulser Frequency:	18.092 kHz		
Accumulation Time:	100.0 ms		
Mass Range Parameters			
Parameter	Value		
CE	35.000		
CES	15.000		
DP	80.000		
IRD	66.633		
IRW	24.917		
Start Mass:	20.0		
End Mass:	250.0		
Period 1, Experiment 3			
Experiment Type:	TOF MS ²		
Num. Cycles:	1040		
Polarity:	Positive		
Product :	195.10		
Period Cycle Time:	400 ms		
Pulser Frequency:	18.092 kHz		
Accumulation Time:	100.0 ms		
Mass Range Parameters			
Parameter	Value		
CE	25.000		
CES	10.000		
DP	90.000		
IRD	66.633		
IRW	24.917		
Start Mass:	50.0		
End Mass:	200.0		
Period 1, Experiment 4			
Experiment Type:	TOF MS ²		
Num. Cycles:	1040		
Polarity:	Positive		
Product :	237.10		
Period Cycle Time:	400 ms		
Pulser Frequency:	18.092 kHz		
Accumulation Time:	100.0 ms		
Mass Range Parameters			
Parameter	Value		
CE	30.000		
CES	15.000		
DP	70.000		
IRD	66.633		
IRW	24.917		
Start Mass:	100.0		
End Mass:	250.0		
eksper 100-XL Autosampler			
Injection mode:	Partial loopfill		
Injection volume:	2.00 uL		
Flush volume:	30 uL		
Sample speed:	Medium		
Headspace pressure:	No		
Air segment:	No		
Needle height from bottom:	2.0 mm		
Pierce extra deep:	No		
Scan barcode:	No		
Temperature control enabled:	Yes		
Temperature control setpoint:	8 C		
Wait for temperature setpoint:	Yes		
Wash enabled:	Yes		
Valve wash fraction B:	95 %		
Wash method			
No Solvent	Volume (uL)	Valve wash	
1	1: Solvent 1A	400	No
2	1: Solvent 1A	400	Yes
eksper 100 Pump			
Max. pressure:	1240 Bar		
Equilibration time:	0.00 min		
Solvent pump A:	1: Aqueous 1		
Solvent pump B:	1: Organic 1		
Timetable			
	Time (min)	Flow (mL/min)	Frac A (%)
1	0.00	0.80	85
2	0.50	0.80	85
3	1.00	0.80	50
4	3.50	0.80	50
5	3.60	0.80	5
6	5.00	0.80	5
7	5.10	0.80	85
8	7.00	0.80	85
eksper 100 Column Oven			
Enabled:	Yes		
Setpoint:	40 C		