

Documento editado pela SeMA – Lei Geral de Proteção de Dados

1. Título da proposta: Determinação de contaminantes na água potável e nos efluentes de laboratórios do campus Darcy Ribeiro

2. Contextualização da proposta:

A água é um bem indispensável à manutenção e ao equilíbrio da vida no planeta, pois todas as atividades humanas envolvem o consumo de água, diretamente ou não, permeando questões de ética e sustentabilidade, tendo em vista a exploração desequilibrada de recursos naturais e o risco do comprometimento de recursos hídricos – para as gerações futuras, ou mesmo para a nossa própria. A relação entre saúde, saneamento e meio ambiente é cada vez mais evidente e global, dependente de um equilíbrio delicado visando ao bem-estar da população em geral (CAESB, 2014; SGANZERLA, 2018).

A qualidade da água é uma preocupação partilhada com organismos internacionais, como a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2017), que indica o impacto de produtos químicos nas águas, na saúde do ambiente e da população, como causa para possíveis efeitos no sistema hormonal humano, favorecendo o desenvolvimento de doenças, problemas de fertilidade e males congênitos.

A disponibilidade da água pode ser impactada quando sua qualidade não se adequa ao padrão requerido para a finalidade desejada. Isso pode acontecer por contaminação com resíduos sólidos/águas residuárias, ou pelo escoamento superficial de áreas agrícolas sem o devido manejo, diretamente para os corpos hídricos (CAESB, 2014; SGANZERLA, 2018). Nesse contexto, a aplicação de pesticidas é uma das principais fontes de poluição, demandando por isso um manejo além da resolução de problemas pontuais, mas que leve em consideração a segurança hídrica, alimentar e ecológica em prol da sustentabilidade (SGANZERLA, 2018). No Brasil, duas legislações do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelecem parâmetros de qualidade para água, inclusive quanto aos níveis de pesticidas: a Resolução 357 (Brasil, 2005) e 398 (Brasil, 2008). Adicionalmente, o Ministério da Saúde estabelece padrões de qualidade para água de consumo humano (Portaria GM/MS Nº 888, Brasil 2021). Em princípio, as companhias de tratamento de água e esgoto dos estados e do Distrito Federal devem manter um monitoramento da água para garantir o atendimento às legislações vigentes.

No Distrito Federal, a principal bacia agrícola é a Bacia Hidrográfica do Rio Preto (BHRP), afluente do Rio Paracatu, que deságua no Rio São Francisco. Nesta bacia a agricultura é predominantemente caracterizada por culturas temporárias e a soja, o milho, o feijão e o sorgo são as culturas mais produzidas por médios e grandes produtores. Em 2021, 166.865 hectares foram plantados com lavouras temporárias ou permanentes no DF (IBGE, 2022), e 1.563,71 ton. de ingrediente ativos de pesticidas foram comercializados, principalmente glifosato, clorotalonil e atrazina (IBAMA, 2023). Embora a atividade agrícola seja predominante na BHRP, há poucas informações sobre a qualidade da água no que se refere aos agrotóxicos.

Adicionalmente, composto químicos diversos podem contaminar os recursos hídricos, incluindo drogas lícitas e ilícitas utilizadas pela população, como cocaína e medicamentos e seus metabólitos, e produtos de higiene (Bade et al., 2024; Sodre et al., 2024). Estas substâncias são excretadas pelo homem, podendo chegar a corpos hídricos que são utilizados como fonte de água para consumo direto ou tratamento para posterior consumo humano. Como estes compostos, bem como os pesticidas são moléculas pequenas, eles não são retirados pelos tratamentos de convencionais,

A técnica analítica *state-of-art* para análise de contaminantes em água é a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem (LC-MS/MS), que será utilizada no projeto. mestado da arte

Nesse projeto, um protocolo de coleta de amostras de água para consumo humano nos bebedouros e torneiras dos Laboratórios do Campus Darcy Ribeiro será estabelecido. Adicionalmente, serão identificados os pontos de efluentes das torneiras existentes nos prédios para coleta de amostras. As amostras serão encaminhadas aos Laboratórios de Toxicologia (Labtox, FS) e ao Laboratório de Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA, IQ) para análise de contaminantes. Como as análises destes contaminantes é rotina em alguns laboratórios, é possível que uma porção dos mesmos presentes nas amostras analisadas e dos padrões analíticos usados para quantificação sejam descartados nas pias possam ser detectados nos efluentes. Importante ressaltar que os protocolos de coleta de amostras e análise estabelecidos neste projeto poderão ser posteriormente estendidos para os outros campi da UnB.

O público alvo deste projeto é a comunidade da Universidade de Brasília

Os resultados deste projeto deverão traçar um perfil do nível de contaminação da água de consumo humano e efluentes dos laboratórios da UnB/Darcy Ribeiro. Com o cenário estabelecido, medidas de manejo poderão ser implementadas se necessário pela Secretaria de Meio Ambiente da UnB, em conjunto com os órgãos competentes do Distrito Federal, como a CAESB, para minimizar o problema e garantir qualidade da água oferecida à comunidade, bem como diminuir a descarga de produtos químicos advindo dos laboratórios que poderão potencialmente contaminar os recursos hídricos do Distrito Federal.

3. Metodologia:

a. Amostragem das amostras de água potável e efluentes

A localização dos pontos amostrais será definida em função de aspectos como facilidade de acesso, infraestrutura disponível, número de pessoas servidas/contribuintes e presença de atividades potencialmente contaminantes. As amostras de água para consumo humano serão coletadas em bebedouros e em outros pontos de distribuição de água a depender dos critérios elencados acima. Brevemente, os pontos de saída de água serão abertos e, após a circulação da água por cerca de 5 minutos, será feita a

ambientação do frasco amostral (vidro âmbar com capacidade de 1 L), e a coleta de uma alíquota de 200 mL. Este procedimento será repetido a cada 2 horas, produzindo-se, ao final, uma amostra composta com volume final de 1000 mL. Amostras compostas de efluentes também serão coletadas empregando-se o mesmo protocolo descrito acima. Durante e após a coleta, os frascos contendo a amostra serão apropriadamente selados com papel alumínio, tampados e mantidos sob refrigeração a 4 °C até que as próximas etapas do método sejam realizadas. Durante todo o período de amostragem serão utilizadas luvas limpas isentas de talco para evitar contaminação cruzada.

b. Determinação de pesticidas

As análises serão realizadas usando um sistema Shimadzu (bombas LC-20AD, um amostrador automático SIL-20AD e forno de coluna CTO-20AC (Kyoto, Japão), acoplado a um espectrômetro de massa triplo quadropolo 6500+ QTRAP (AB Sciex, Framingham, EUA). Este equipamento está disponível no Laboratório de Toxicologia. A determinação no espectrômetro de massa foi realizada com Ionização por Eletrobulização (ESI, do inglês Electrospray) operando no modo negativo (b1. glifosato, AMPA e glufosinato) ou simultaneamente entre a polaridade de modo positivo (ESI+) e negativo (ESI- para os compostos 2,4-D, fipronil e MCPA) no método multiresíduos (b2). O MS-MS foi operado no modo com monitoramento de reação múltipla (MRM, *multiple reaction monitoring*), no qual duas transições de massa (precursor/produto) foram monitoradas para cada composto alvo, uma para quantificação e a outra usada para confirmação.

b.1 Glifosato, AMPA e glufosinato

A separação cromatográfica para o método de análise de glifosato, seu produto de degradação AMPA (ácido aminometilfosfônico) será feita numa coluna Trinity Q1 (3 µm, 100 × 3 mm) e uma Acclaim Trinity Q1 (5µm, 10 × 3 mm) guard column, both from Thermo Fisher (Waltham, USA). As melhores condições foram: temperatura de 35 °C, 40 µL injeção, e fluxo de 0.5 mL/min. Fase móvel começa com tampão formiato de amônio/ácido fórmico (pH 2.9) por 3.1 min, mudando ACN: formiato de amônio/ácido fórmico (90:10) de 3.11 a 5.10 min, e retorno a formiato de amônio/ácido fórmico até 7.01 min (Pires et al., 2023). A amostra será concentrada 20x por liofilização de 10 mL, ressuspendidas em 0,5 mL de MeOH:água (1:1), filtrada e injetada no equipamento. A análise será feita contra uma curva analítica preparada em 50 mM formiato de amônia (pH 2.9). O método possui limite de quantificação de 0.0025 µg L⁻¹ para todos analitos.

b.2. Método Multiresíduos

A separação cromatográfica para o método multiresíduo será obtida usando uma coluna LUNA Omega Polar C18 (1,6µm x 100A 100x2,1 mm) e uma pré-coluna ultra polar C18 (2,1mm) ambos da Phenomenex (Torrance, EUA). As condições otimizadas para o desempenho cromatográfico foram definidas levando em consideração a sensibilidade dos compostos e selecionadas a temperatura do forno da coluna a 50 °C, injeção de amostra de 1 µL e vazão de 0,3 mL/min. As fases móveis consistiram em água ultrapura e MeOH ambas contendo ácido fórmico 0,1 % e formiato de amônio 5 mmol L⁻¹. Eluição/gradiente ficou definido: 0-0,5 min 10% (fase móvel B), 0,5-10 min 10% a 100% (fase móvel B), e mantendo entre 10-12 min, a partir de 12 min 10% (fase móvel B), até o tempo total de corrida de 15 min, retornando o sistema em equilíbrio para início de uma nova corrida. Uma válvula de descarte conectada entre a coluna no LC e a interface MS

foi ligada em 1,5 min e 11,5 min para descartar o eluente após a eluição dos analitos no LC. A Tabela 1 mostra os 78 compostos que serão investigados nesse estudo (Pires et al., 2024).

As amostras serão processadas seguindo procedimento de Pires et al. (2023). A concentração dos analitos nas amostras serão determinadas contra uma curva padrão preparada em MeOH:água (1:1) nas concentrações indicadas na Tabela 1. O LOQ dos analitos variou entre 0.05 a 50 µg L⁻¹.

Tabela 1. Pesticidas e metabólitos investigados em água por LC-MS/MS (Pires et al., 2024)

| Grupo | Curva analítica, µg L ⁻¹ | Analitos |
|-------|-------------------------------------|---|
| 1 | 0.05; 0.5; 2.5; 3.5 and 5 | Aldicarb sulfone; ametrine; atrazine; buprofezin; carbendazim; carbofuran; carbosulfan; dicrotophos; difenoconazole; fipronil; malaoxon; monocrotophos; pirimiphos-ethyl; pirimiphos-methyl; trifloxystrobin |
| 2 | 0.2; 2; 5; 7 and 10 | Azoxystrobin; chlorfenvinphos; diazinone; dimethoate; metalaxyl-M; pirimicarb; pyraclostrobin; pyrazophos; pyridafenthion; thiabendazole, Triazophos; zoxamide |
| 3 | 1; 10; 20; 40 and 50 | Acetamiprid; atrazine–desethyl; atrazine-desisopropyl; atrazine-2-hydroxy; boscalid; carbaryl; carbosulfan-3-hydroxy; chlorpyrifos-ethyl; cyromazine; EPN; epoxiconazole; ethion; fenpropathrin; fenpyroximate; fluquinconazole; flutriafol; heptenophos; imazalil; imidacloprid; linuron; malaoxon; MCPA; methamidophos; methomyl; myclobutanil; omethoate; paraoxone-methyl; pencycuron; phentoate; profenophos; propanil; quinalphos; tebuconazole; thiamethoxam; thiobencarb; thiophanate-methyl; trichlorfon |
| 4 | 10; 20; 40; 80 and 100 | Dichlorvos; fenitrothion; fenthion; cresoxim-methyl, methiocarb; metribuzim; oxyflurofem; prochloraz; prothiophos; 2,4 – D |
| 5 | 50; 100; 200; 400 and 500 | Acephate; aldicarb; aldicarb sulfoxide; chlorpyrifos-methyl |

c. Determinação de contaminantes

Contaminantes de interesse emergente, como fármacos e produtos de higiene pessoal, serão investigados nas amostras após submetê-las a extração em fase sólida (SPE) empregando-se cartuchos contendo material adsorvente apropriado (polímeros catiônicos, aniônicos ou mistura de sítios hidrofílicos e hidrofóbicos). O procedimento de extração será realizado em linha empregando-se sistema confeccionado em laboratório. Após a extração, o material contido na fase sólida será eluído sob vazão controlada com o auxílio de manifold à vácuo empregando-se solventes orgânicos como metanol,

acetona. Os extratos resultantes serão então submetidos à redução de volume em sistema de evaporação paralela (Sincore Analyst, Buchi) que opera sob diferentes condições de pressão reduzida de modo a permitir a secagem de extratos sem o consumo de gases inertes e até um volume pré-definido. Este equipamento possui módulo de flushback que evita a adesão das substâncias-alvo nas paredes internas dos frascos de secagem e a consequente perda de analitos por volatilização, garantindo assim melhor exatidão para níveis de concentração na ordem de ng/L.

Os contaminantes serão quantificados em um cromatógrafo líquido de ultra-eficiência (UPLC, Agilent 1290 Infinity II) acoplado a um espectrômetro de massas in tandem (MS/MS, Agilent 6470A) do tipo triplo quadropolo (QqQ), disponíveis no Laboratório de Quimiometria e Química Ambiental do Instituto de Química da UnB. A utilização de UPLC-MS/MS (QqQ) promove excelentes sensibilidade, especificidade e detectabilidade, principalmente quando a análise é conduzida no modo MRM (*Multiple Reaction Monitoring*), onde há monitoramento de, ao menos, duas transições características e independentes de fragmentos de massa/carga do sistema precursor-produto.

Referencias:

- Bade R, van Herwerden D, Rousis N, et al. Workflow to facilitate the detection of new psychoactive substances and drugs of abuse in influent urban wastewater. *J Hazard Mater.* 2024;469:133955. doi:10.1016/j.jhazmat.2024.133955
- Brasil, 2005. Resolução nº 357. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfda_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf.
- Brasil, 2008. Resolução nº 396. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. DOU nº 66, 07/04/2008, Seção 1, pg. 64-68.
<http://portalpnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLU%C3%87%C3%83O%20CONAMA%20n%C2%BA%20396.pdf>.
- Brasil, 2021. Ministério da Saúde. In: Portaria GM/MS Nº 888. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, 4/05/2021.
https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html.

- CAESB. A Água, o Cidadão e a CAESB. Brasília - DF, , p. 28, 2014. .
- IBAMA, 2023. Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-deagrotoxicos#>
- Pires, NL., de Araújo, EP., Oliveira-Filho, EC., Caldas, ED. Determination of pesticides in water by UHPLC-MS/MS after lyophilization: method validation and analysis of samples collected in the Rio Preto hydrographic basin, Midwestern region of Brazil. *Submetido, 2024*
- Pires, NL., de Araújo, EP., Oliveira-Filho, EC., Caldas, ED. An ultrasensitive LC-MS/MS method for the determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water - analysis of surface and groundwater from a hydrographic basin in the Midwestern region of Brazil. *Science of the Total Environment* 875, 162499, 2023
- Sganzerla, A. Bioética Ambiental. Curitiba - PR: Editora Pucpress, 2018.
- Sodré, Fernando; Annuniação, Daniel Luiz ; Almeida, Fernanda . Occurrence Of Polybrominated Diphenyl Ethers (Pbdes) In Surface Sediments of an Urban Artificial Lake In Brazil. *Quimica Nova*, v. 47, p. e-20240053, 2024.
- WHO. Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum, 2017. <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>