Tópicos Especiais Estudos Avançados

Micropoluentes e Microplásticos no Ambiente

Aula: Ocorrência

Profa. Daniele Maia Bila

PEAMB e DEAMB

Sumário

- → Ocorrência
- → Destino no ambiente
- → Fatores ambientais
- → Características físico-químicas
- → Metodologias analíticas

Há três décadas o monitoramento ambiental de substâncias químicas conhecidas como **MICROPOLUENTES** recebe atenção da comunidade científica devido aos indícios de efeitos deletérios

- √ Fármacos de uso humano e veterinário
- ✓ Produtos de uso pessoal personal care products (PPCPs)

Pharmaceutical and personal care products (PPCPs)

- ✓ Substâncias naturais
- ✓ Subprodutos da desinfecção
- ✓ Produtos e subprodutos industriais (surfactantes, retardantes de chama, agroquímicos, ftalatos, metais e produtos de uso doméstico)

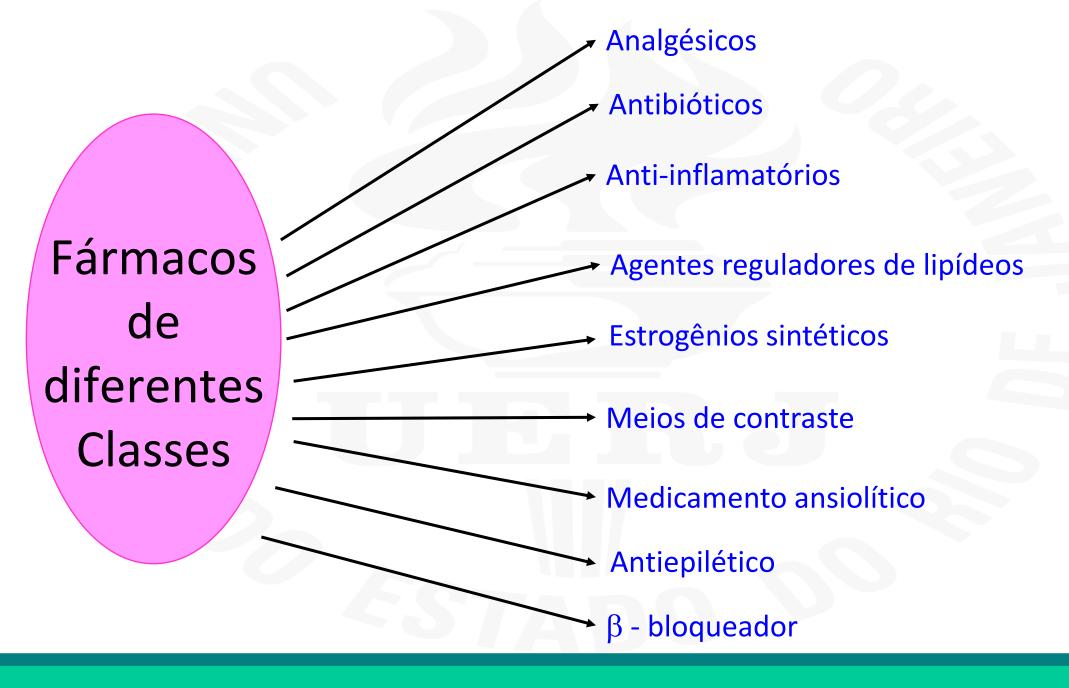
MONITORAMENTO DESSAS SUBSTÂNCIAS E SEUS METABÓLITOS

CONHECIMENTO DOS REAIS RISCOS AMBIENTAIS E FINS REGULATÓRIOS

Produtos de uso pessoal



- → Produtos não farmacêuticos usados na saúde pessoal, higiene ou como cosméticos (cuidados com os cabelos e a pele, fragrâncias, maquiagem e produtos de higiene pessoal)
- →Diferentes produtos químicos antropogênicos amplamente utilizados na vida humana diária
- →Encontrados em pasta de dente, xampu, cosméticos, filtro solar e repelente de insetos usados para limpar, melhorar ou alterar a aparência do corpo
- →Alguns biocidas são usados em produtos de higiene pessoal e cosméticos como conservantes ou antimicrobianos: triclosan (TCS), e parabenos
- → Persistentes e tóxicos
- →Importante verificar as estimativas de uso e produção mundial de cada substância



PFAS

→Per- e polifluoroalquil substâncias: Utilizadas em uma variedade de aplicações industriais e de consumo, incluindo revestimentos repelentes de água e óleo, espumas de combate a incêndios e produtos de consumo, como utensílios de cozinha antiaderentes.



PFAS Resources (fsawwa.org)

PCBs

Bifenilos policlorados (PCBs): classe de compostos químicos orgânicos sintéticos que contêm dois anéis de benzeno ligados entre si e clorados. Foram amplamente utilizados no passado em diversas aplicações industriais e comerciais devido às suas propriedades químicas como estabilidade térmica e resistência à degradação.

- ✓ Equipamentos Elétricos (transformadores, capacitores, disjuntores e Reatores.
- ✓ Fluidos de Transferência de Calor
- √ Óleos Hidráulicos e Lubrificantes
- ✓ Plásticos e Borrachas
- ✓ Tintas, Selantes e Adesivos
- ✓ Papel Carbono e Tintas de Impressão

Substâncias X Regulamentação

- ✓ Legislação específica de cada País
- ✓ Padrões variam bastante, o que pode indicar que ainda não há uma base científica sólida. Provavelmente pela falta de dados de toxicidade

Table 1 EDCs listed in the national drinking water quality standards worldwide

EDCs	CAS	EP	Country/regions and regulated concentration											
			Australia ^a (μg/L)	China ^b (μg/L)	Israel ^c (μg/L)	Japan ^d (μg/L)	Korea ^e (μg/L)	New Zealand ^f (μg/L)	Oman ^g (µg/L)	Philippines ^h (µg/L)	Singapore ⁱ (µg/L)	UAE ^j (μg/L)	USA ^k (µg/L)	EU ^l (μg/L)
DEHP	117-81-7	(1.55–2.5)E–5 ^m	10	_	8	_	8	9	8	8	8	8	6	_
DBP	84-74-2	(0.1-2.99)E-6 ^m	_q	3	_	200	-	_	-	_	_	_	_	_
DEHA	103-23-1	4.9 <i>E</i> -8 ⁿ	-	400	-	-	-	-	-	-	_	_	400	-
BBP	85-68-7	$(1-6.2)E-6^{\mathrm{m}}$	_	_	_	500	_	_	_	_	_	_	_	_
DEP	84-66-2	$(0.05-2.68)E-5^{\mathrm{m}}$	_	300	_	-	-	_	-	_	_	_	_	_
BPA	80-05-7	$(0.08-1.93)E-3^{\circ}$	_	10	_	100	-	_	-	_	_	_	_	2.5
E2	50-28-2	1	-	-	-	0.08	-	_	-	_	_	-	-	-
EE2	57-63-6	1.19-1.5 ^p	-	-	-	0.02	-	_	-	_	-	_	-	_
NP	104-40-5	1.4 <i>E</i> -3 ^p	-	-	-	300	-	-	-	-	-	-	-	-

DEHP - Di(2-etilhexil)ftalato

DBP - Dibutilftalato

DEHA - Diethylhydroxylamine

BBP - benzil butil ftalato

DEP - di-etil ftalato

BPA – Bisfenol A

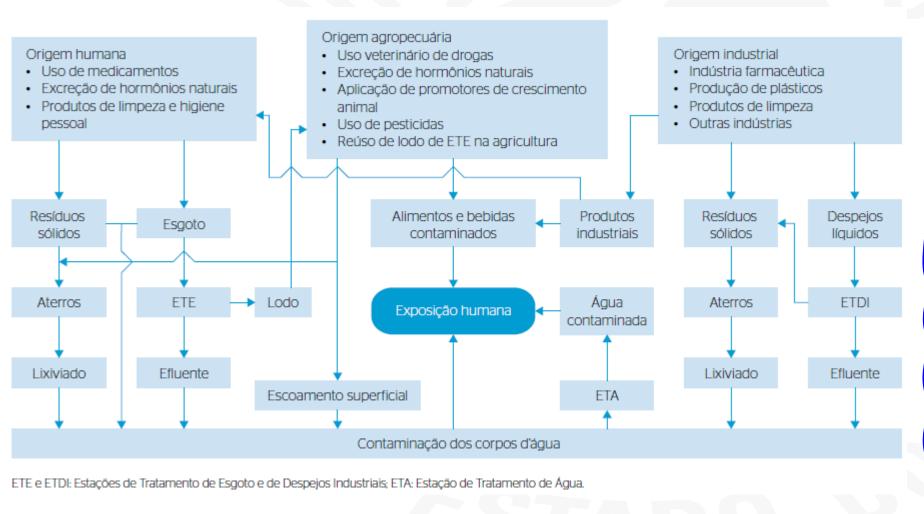
E2 - 17β -estradiol

EE2 - 17α-etinilestradiol

NP - nonilfenol

Liu Z hua, Dang Z, Liu Y (2021) Legislation against endocrine-disrupting compounds in drinking water: essential but not enough to ensure water safety. Environ Sci Pollut Res. https://doi.org/10.1007/s11356-021-12901-1

Fontes e destino no ambiente



Dependendo de suas propriedades químicas, um determinado micropoluente estará presente em maior concentração em uma matriz

- ✓ solubilidade em água;
- ✓ volatilidade;
- ✓ natureza hidrofóbica ou hidrofílica;
- ✓ coeficientes de partiçãoo octanol/água (Kow);
- Coeficiente de partição solo/água (Koc)

AQUINO, S.F; BRANDT, E.M.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Destino e mecanismos de remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 18, p. 5-9, 2013.

Destino e transporte no ambiente

- →Investigação do destino e transporte de micropoluentes no ambiente
- → Diversas fontes de poluição
- → Principal fonte: Esgoto
- →Águas superficiais e subterrâneas apresentam maiores concentrações de micropoluentes do que no ar ou no solo
- → Devido às suas propriedades físico-químicas, são resistentes a biodegradação
- →Existem de processos ambientais que afetam o destino de substância no ambiente: persistência, mobilidade e bioacumulação
- →Compostos podem sofrer biodegradação, fotodegradação, sedimentação, hidrólise ou sorção no material suspenso na água, dependendo das propriedades físicas e químicas

Fatores ambientais e características físico-químicas

- →Persistência predisposição de uma substância química ou de seus sub produtos (*produtos de degradação*) de permanecer ambiente sem sofrer transformações, determinada por:
 - meia-vida de hidrólise é o tempo necessário para que a quantidade de uma substância se reduza à metade
 - biodegradação aeróbio e anaeróbio é o processo de transformação de uma substância pela ação de bactérias
 - —Fotólise é a decomposição de uma substância causada pela luz ou pela radiação ultravioleta
- → Mobilidade tendência de uma substância química de se mover dentro das matrizes ambientais ou entre as matrizes, determinada por:
 - volatilidade é a tendência de uma substância de passa facilmente da fase líquida para a fase gasosa. As substâncias voláteis possuem uma pressão de vapor mais elevada.
 - Constante de dissociação de equilíbrio (ou constante de ionização) (kd) expressa o grau de dissociação de uma determinada substância. Representa as diversas proporções de espécies iônicas de um dada substância e o estado (ionizado ou não) em que se essas se encontram em um determinado valor de pH
 - Koc é o coeficiente de partição do contaminante entre solo-água, está ligado ao potencial de sorção de uma substância
 - Lixiviação do solo

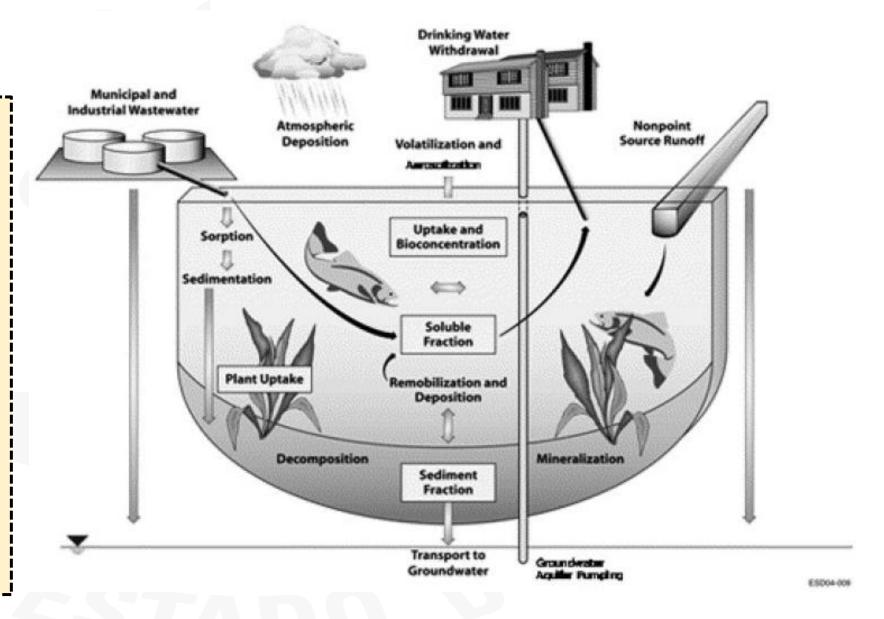
Fatores ambientais e características físico-químicas

- →Bioacumulação capacidade de uma substância química de se acumular (ser armazenado no tecido) em um organismo como resultado da absorção da fontes ambientais, determinada por:
 - Kow é o coeficiente de partição octanol-água (log Kow), é definido como a razão da concentração de uma substância, no equilíbrio, após dissolução em um sistema de duas fases, formadas por dois solventes imiscíveis, água e octanol.
 - Fator de Bioacumulação (BCF), a bioacumulação é o processo pelo qual uma dada substância é adsorvida por um organismo, o BCF é a concentração da substância presente no tecido dividida pela concentração da substância na água.
 - metabolismo animal.

Fenômenos que ocorrem no ambiente

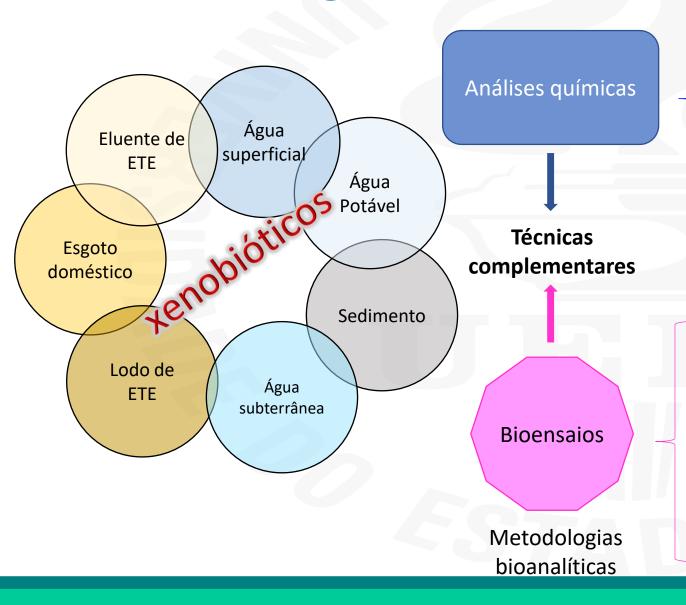
- ✓ Biotransformações
- ✓ Fotodegradação
- ✓ Volatilização
- ✓ Sorção

Afetam a biodisponilidade, adsorção e transporte em partículas, degradação de micropoluentes e seus subprodutos (ou metabólitos)



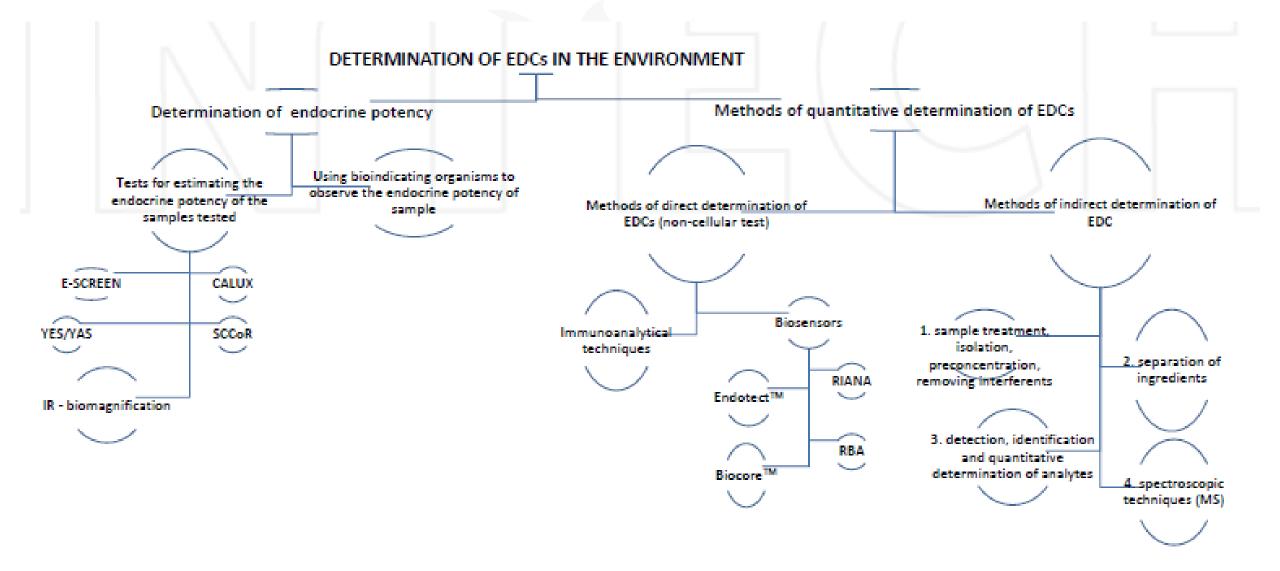
Chris G. Campbell, Sharon E. Borglin, F. Bailey Green, Allen Grayson, Eleanor Wozei, William T. Stringfellow. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review. Chemosphere 65 (2006) 1265–1280

Metodologias analíticas X Matrizes ambientais



- ✓ Com objetivo de detectar, identificar e determinar
- ✓ Métodos instrumentais como cromatografia gasosa e líquida com detecção por espectrometria de massa

- Estimar o potencial endócrino da amostra para certas espécies
- ✓ Não fornecem informações sobre quais substância estão relacionadas
- ✓ Bioensaios celulares e não celulares



Błażej Kudłak, Natalia Szczepańska, Katarzyna Owczarek, Zofia Mazerska and Jacek Namieśnik. (2015) Endocrine Disrupting Compounds – Problems and Challenges. In book: Emerging Pollutants in the Environment - Current and Further Implications. Publisher: InTech Open. Editors: Marcelo L. Larramendy and Sonia Soloneski

Monitoramento de micropoluentes no ambiente – Métodos de análises

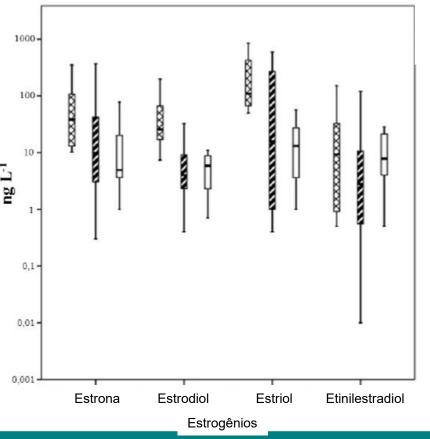
OBJETO DE DIVERSOS ESTUDOS

- ✓ Mapeamento de quais micropoluentes e em quais concentrações estão presentes nas matrizes ambientais
- ✓ Conhecimento dos reais efeitos que causam em diferentes organismos e em quais concentrações
- ✓ Subsidiar as legislações para mitigar o problema



Ocorrência de estrogênios naturais e sintéticos no esgoto e ETE

Ocorrência de estrogênios em vários países



- ☑Esgoto bruto☑Esgoto tratado
- ☐Água superficial



Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science ISSN 1980-993X - doi:10.4136/1980-993X www.ambi-agua.net

E-mail: ambi.agua@gmail.com

Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos

doi:10.4136/ambi-agua.1992

Received: 24 Aug. 2016; Accepted: 20 Dec. 2016

Danieli Lima da Cunha ^{1,2*}; Lícia Murito de Paula¹; Samuel Muylaert Camargo da Silva³; Daniele Maia Bila⁴; Estefan Monteiro da Fonseca²; Jaime Lopes da Mota Oliveira¹

As concentrações de estrogênios naturais e sintéticos encontradas nas matrizes ambientais brasileiras mostram-se semelhantes ou até duas ordens de grandeza superiores às concentrações relatadas na literatura internacional.

Cunha, D. L., Murito de Paula, L., Muylaert, S. C. S, Bila, D. M., Fonseca, E., F., Oliveira, J. L. M. (2017) Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science, vol. 12 (2), 249-262

Remoção por Processos Biológicos

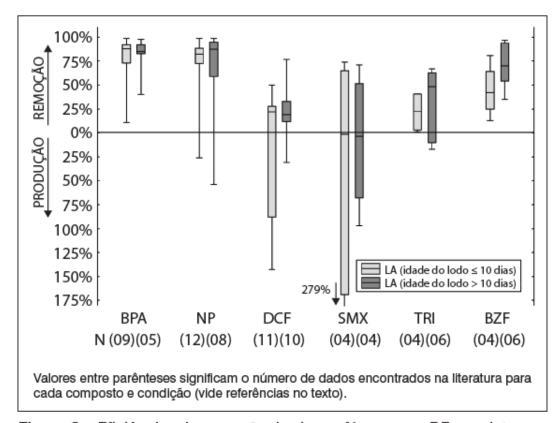


Figura 2 – Eficiências de remoção de alguns fármacos e DE em sistemas de lodos ativados (LA) e influência do tempo de retenção dos sólidos nos sistemas (idade do lodo).

Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura

Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupters in sewage treatment plants: literature review

Sérgio Francisco de Aquino

Professor adjunto Departamento de Química (DEQUI) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) — Ouro Preto (MG), Brasil.

Emanuel Manfred Freire Brandt

Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) — Belo Horizonte (MG), Brasil.

Carlos Augusto de Lemos Chernicharo

Professor associado Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG - Belo Horizonte(MG), Brasil.

A maior parte das ETE no Brasil empregam processos biológicos, os principais são Processo de lodo ativado, Filtros biológicos percoladores, lagoas de estabilização e reatores anaeróbios como UASB

Aquino, S. F., Brandt, E. M. F., Chernicharo, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. Eng Sanit Ambient., 18 (3), (2013), pp. 187-204.

Aquino, S. F., Brandt, E. M. F., Chernicharo, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. Eng Sanit Ambient., 18 (3), (2013), pp.

Monitoramento em ETE

Compilação de dados da literatura – Informações de vários países

Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura

Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupters in sewage treatment plants: literature review

Sérgio Francisco de Aguino

Professor adjunto Departamento de Química (DEQUI) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) — Ouro Preto (MG), Brasil.

Emanuel Manfred Freire Brandt

Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) — Belo Horizonte (MG), Brasil.

Carlos Augusto de Lemos Chernicharo

Professor associado Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG – Belo Horizonte(MG), Brasil.

Tabela 6 – Faixas de eficiências médias relatadas em estudos de remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em filtros biológicos percoladores, lagoas de estabilização, alagados construídos e reatores UASB.

Sistema de tratamento		Eficiências de remoção (mín./máx. %)ª									
		E1	E2	EE2	BPA	NP	DCF	SMX	TRI	BZF	
Filtros biológicos percoladores1-5		50/67	81/92	64	65/91	54/83	-85/54	-21/98	-39/40	-59/86	
Lagoas de estabilização (exceto anaeróbias)1,810		1/100	32/98	25/99	20/100	-9/85	70	28/78	66/94	42	
Alagados construídos (wetlands)1,10-15		/	/	/	/	1	0/96	15/66	36/56	/	
Reatores anaeróbios	Lagoas anaeróbias ⁸	96	98	/	1	1	1	/	/	/	
	Reatores UASB16-18	/	/	/	-87/-5	-214/-194	-41/22	-37/60	45/100	-59/40	

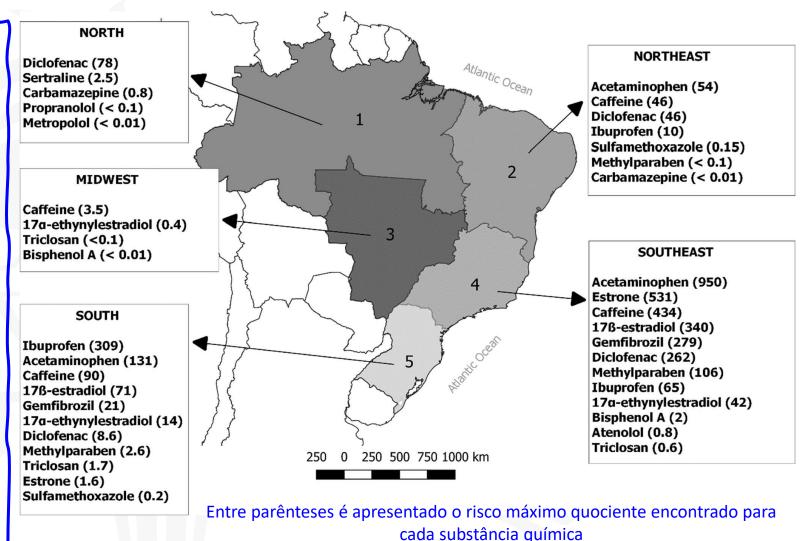
(1) Brandt (2012); (2) Ternes et al., 1999; (3) Kasprzyk-Hordem, Dinadale e Guwy 2009; (4) Spengler et al., 2001; (5) Jiang et al., 2005; (6) Froehner et al., 2011; (7) Ying, Kookana e Kumar 2008; (8) Servos et al., 2005; (9) Karthikeyan et al., 2006; (10) Conkle, White e Metcalfe 2008; (11) Matamoros et al., 2006; (12) Matamoros et al., 2008; (13) Matamoros et al., 2009; (14) Verlicchi et al., 2010; (15) Galletti et al., 2010; (16) Queiroz et al., 2012; (17) Reves et al., 2010; (18) Graaff et al., 2011.

Eficiências de remoção variam de intermediária (20 a 80%) a baixa (<20%)
Remoções maiores (90%) foram alcançadas dependendo das condições de operação dos sistema e propriedades físico-químicas do CE

^{*}As eficiências negativas são devido à produção do contaminante no sistema de tratamento, provavelmente devido ao fenômeno de desconjugação ou degradação de compostos precursores

Com base em concentração detectadas nos últimos 10 anos e os riscos ecológicos, estudo indicou que os seguintes contaminantes emergentes representam as maiores ameaças ao ambiente no Brasil:

- ✓ 17 α -etinilestradiol,
- ✓ 17ß-estradiol,
- ✓ Acetaminofeno,
- ✓ Bisfenol A,
- ✓ Cafeína*,
- ✓ Diclofenaco,
- ✓ Ibuprofeno,
- ✓ Metilparabeno,
- √ Sulfametoxazol
- ✓ Triclosan.



Devem ser considerados prioritários no futuros para o monitoramentos e seleção de candidatos para legislações.

CHAVES, Marisa de Jesus Silva; BARBOSA, Sergiane Caldas; PRIMEL, Ednei Gilberto. Emerging contaminants in Brazilian aquatic environment: identifying targets of potential concern based on occurrence and

ecological risk. Environmental Science and Pollution Research, 2021

Ensaios biológicos

- ✓ São usados:
 - ✓ determinar se uma substância química pode representar um risco à saúde humana ou ao meio ambiente devido à desregulação endócrina por exemplo
 - ✓ Determinar a se substâncias químicas com determinado efeito estão presentes em matrizes ambientais em concentrações relevantes

SCREENING

Ensaios:

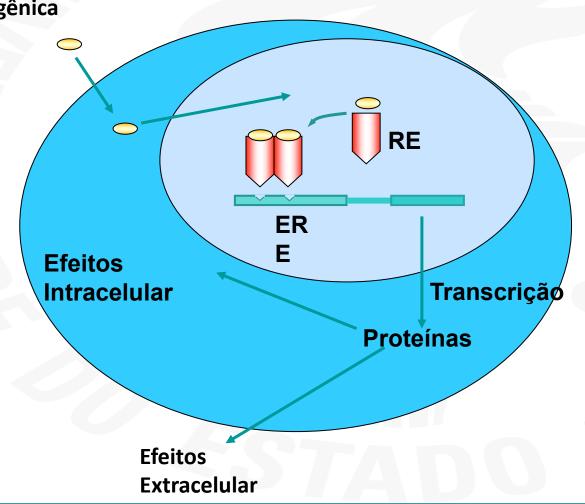
- ✓ Receptor de estrogênio (Estrogen Receptor (ER) Binding)
- ✓ Receptor Andrógenos (Androgen Receptor (AR) Binding)
- ✓ Entre outros

- ✓ ENSAIOS PADRONIZADOS
- ✓ END POINTS ESPECÍFICOS

Atividade Estrogênica

Ensaio: Receptor de estrogênio (Estrogen Receptor (ER) Binding)

17β-estradiol ou substância estrogênica



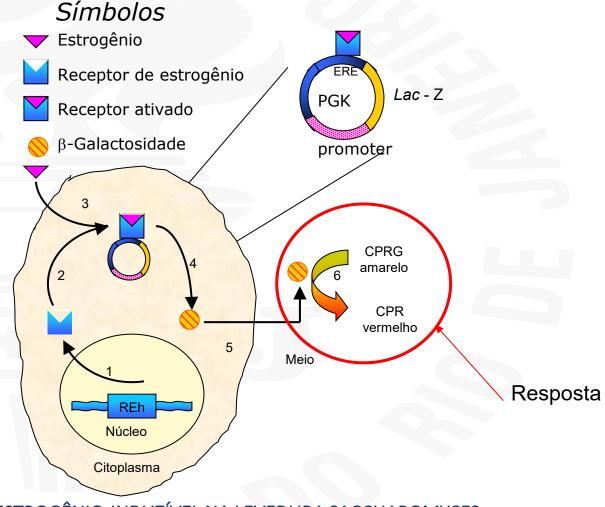
HO

17β-estradiol

Ensaio in vitro YES

YES - YEAST ESTROGEN SCREEN ASSAY

1 - AO GENOMA DA
SACCHAROMYCES CEREVISIAE
FORAM INTEGRADOS O GENE DO
REH E UM PLASMÍDIO DE
EXPRESSÃO COM O GENE
REPORTER LAC-Z



ESQUEMA DO SISTEMA DE EXPRESSÃO ESTROGÊNIO-INDUZÍVEL NA LEVEDURA SACCHAROMYCES

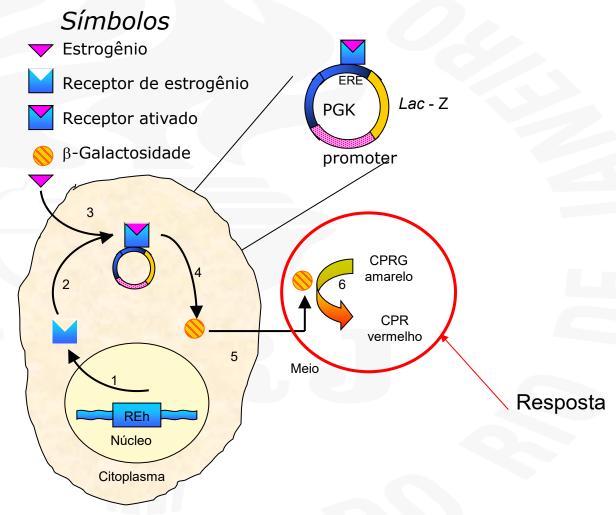
(ROUDLEDGE AND SUMPTER, 1996)

CEREVISIAE.

Ensaio in vitro YES

YES - YEAST ESTROGEN SCREEN ASSAY

2 - A LIGAÇÃO DO REH A UM
COMPOSTO ESTROGÊNICO CAUSA
A EXPRESSÃO DO GENE
REPORTER LAC-Z



ESQUEMA DO SISTEMA DE EXPRESSÃO ESTROGÊNIO-INDUZÍVEL NA LEVEDURA SACCHAROMYCES

(ROUDLEDGE AND SUMPTER, 1996)

CEREVISIAE.

Ensaio in vitro YES

YES - YEAST ESTROGEN SCREEN ASSAY

3 - O GENE REPORTER LAC-Z

CODIFICA A ENZIMA

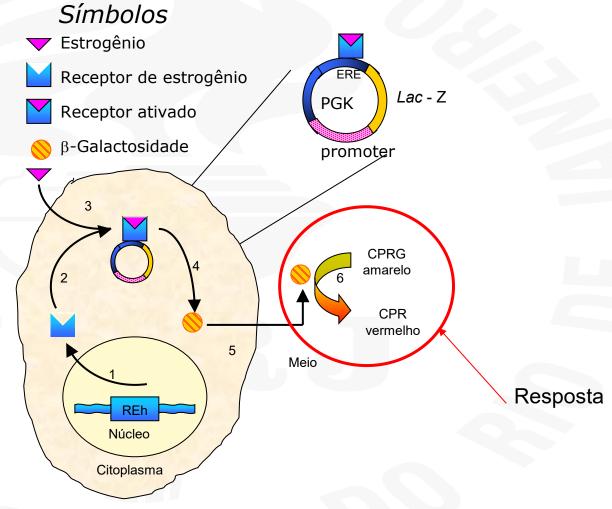
BGALACTOSIDASE, QUE CONVERTE

METABOLIZA O CORANTE

AMARELO CPRG NUM PRODUTO

VERMELHO QUE ABSORVE A 525

NM



ESQUEMA DO SISTEMA DE EXPRESSÃO ESTROGÊNIO-INDUZÍVEL NA LEVEDURA SACCHAROMYCES

(ROUDLEDGE AND SUMPTER, 1996)

CEREVISIAE.

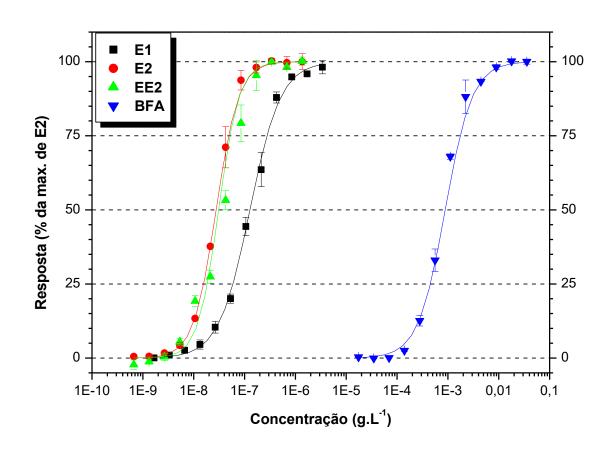
Resultados - Ensaio YES



E2 = Estradiol

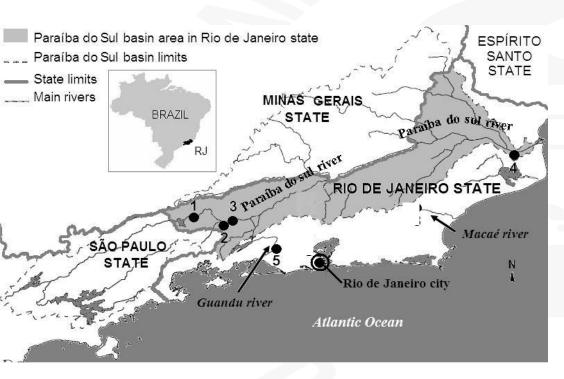
EE2 = Etinilestradiol

BFA = Bisfenol



Curvas dose-resposta

Monitoramento no Paraíba do Sul



1. Resende (PS1); 2. Barra Mansa (PS2); 3. Volta Redonda (PS3); 4. Campos dos Goytacases (PS4); 5. Nova Iguaçu (G1 e G2)

Período de coleta: 2007 a 2008



Ecotoxicology and Environmental Safety

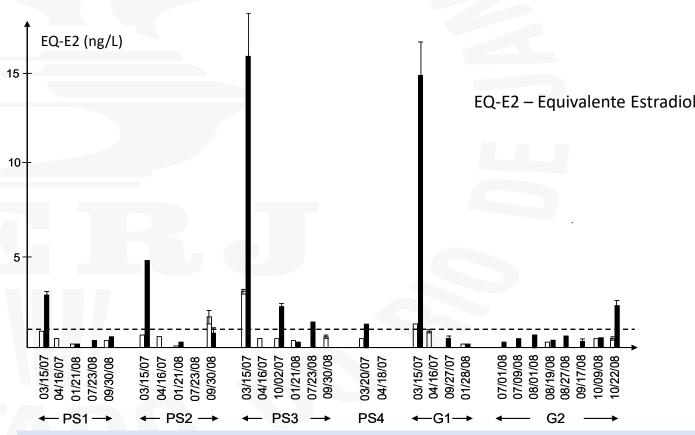


Analysis of estrogenic activity in environmental waters in Rio de Janeiro state (Brazil) using the yeast estrogen screen



Amanda Cristina Vieira Dias^a, Frederico Wegenast Gomes^a, Daniele Maia Bila^{b,*}, Geraldo Lippel Sant'Anna Jr^a, Marcia Dezotti ^a





Resultado de atividade estrogênica.

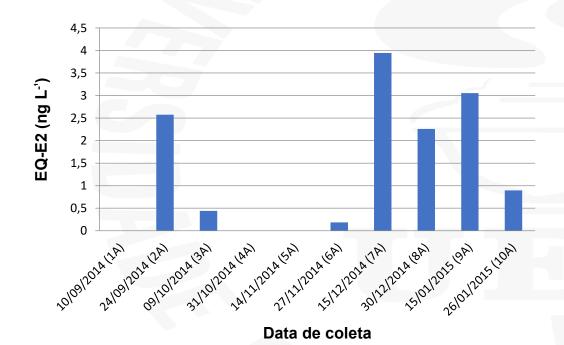
Barras brancas (amostras filtradas em membrana de 0.45 μm)

Barras pretas (amostras filtradas em membranas de 1.0 µm).

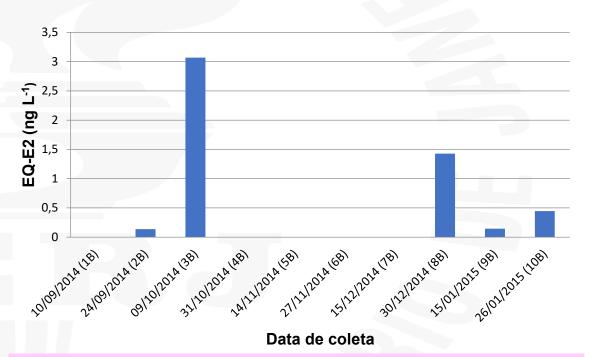
Monitoramento no Rio Guandu

Giselle Gomes Moreira da Silva. **Avaliação da Qualidade das Águas Superficiais e Sedimentos Quanto a Presença de Toxicidade e Atividade Estrogênica**. 2015.

Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro



EQ-E2 das amostras de água bruta coletadas no Rio Gandu no período de setembro de 2014 a janeiro de 2015.



EQ-E2 das amostras de água potável no período de setembro de 2014 a janeiro de 2015

Referências

- Bila, D. M., & Dezotti, M. (2007). Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. Quimica Nova, 30(3), 651–666.
- Birkett, J. W., & Lester, J. N. (2003). Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Process (1st ed.). CRC Press LLC.
- Cunha, D. L., Murito de Paula, L., Muylaert, S. C. S, Bila, D. M., Fonseca, E., F., Oliveira, J. L. M. (2017) Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos Ambiente & Água An Interdisciplinary Journal of Applied Science, vol. 12 (2), 249-262.
- CUNHA, D. L.; SILVA, S. M. C.; Bila, Daniele Maia; OLIVEIRA, J. L. M.; LARENTIS, A. L.; SARCINELLI, P. N. Regulamentação do estrogênio sintético 17α-etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. Cadernos de Saúde Pública, v. 32, p. 1-12, 2016.
- Bila, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Fármacos no meio ambiente. Química Nova, v. 26, n.4, p. 523-530, 2003.
- Chavoshani, A., Hashemi, M., Amin, M. M., Suresh, C. A. (2020) Micropollutants and challenges: emerging in the aquatic environments and treatment processes Editora Elsevier, Amsterdam.
- Błażej Kudłak, Natalia Szczepańska, Katarzyna Owczarek, Zofia Mazerska and Jacek Namieśnik. (2015) Endocrine Disrupting Compounds Problems and Challenges. In book: Emerging Pollutants in the Environment - Current and Further Implications. Publisher: InTech Open. Editors: Marcelo L. Larramendy and Sonia Soloneski
- Aquino, S. F., Brandt, E. M. F., Chernicharo, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. Eng Sanit Ambient., 18 (3), (2013), pp. 187-204.
- Dias, Amanda C. V., GOMES, F. W., Bila, Daniele M., SANT´ANNA JÚNIOR, Geraldo Lippel de, DEZOTTI, Márcia. Analysis of estrogenic activity in environmental waters in Rio de Janeiro state (Brazil) using the yeast estrogen screen,. Ecotoxicology and Environmental Safety., v.120, p.41 47, 2015.
- Routledge, E.J., Sumpter, J.P., 1996. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using are combinant yeast screen. Environ. Toxicol. Chem. 15, 241–248.
- Chris G. Campbell, Sharon E. Borglin, F. Bailey Green, Allen Grayson, Eleanor Wozei, William T. Stringfellow. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review. Chemosphere 65 (2006) 1265–1280