



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

Determinação de Benzofenona-1 e Ácido salicílico no rio Barigui

Determination of Benzophenone-1 and Salicylic Acid in the Barigui river

Gabriel Helmer Baer*, Júlio César Rodrigues de Azevedo^α, Giovanna Maria Barossi²,
Rebeca de Mello Cesar³, Gabriela Reichert^β, Luana Mayumi Takahasi Marques^μ, Bárbara
Alves de Lima[™].

RESUMO

Os contaminantes emergentes têm gerado preocupação principalmente por não serem legislados e apresentarem possíveis riscos à biota e à saúde humana. A ineficiência na coleta do esgotamento sanitário, atrelado ao amplo consumo de medicamentos e produtos de cuidados pessoais utilizados pela sociedade pode gerar degradação nos ambientes aquáticos. Neste estudo buscou-se determinar a concentração da benzofenona-1, do ácido acetilsalicílico e ácido salicílico por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas Ultivo MS/TQ da marca Agilent Technologies. Foram avaliados dois pontos no rio Barigui em três coletas e em 100% das amostras foi possível determinar concentrações acima dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) destes compostos. A concentração máxima determinada para a benzofenona-1 foi no ponto 2 na coleta 2 com $5,85 \mu\text{g.L}^{-1}$, enquanto para o ácido salicílico a maior concentração foi no ponto 1 na coleta 3 com $3,86 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os resultados demonstraram que o rio Barigui recebe carga irregular frequentemente, expondo os organismos aquáticos aos contaminantes emergentes no rio de forma crônica. Através das análises realizadas, seria possível determinar o aporte de efluentes domésticos clandestinos?

Palavras-chave: Contaminantes emergentes, cromatografia, Benzofenona-1, AAS

ABSTRACT

Emerging contaminants have generated concern mainly because they are not legislated and pose possible risks to biota and human health. The inefficiency in the collection of sanitary sewage, linked to the widespread consumption of medicines and personal care products used by society can lead to degradation in aquatic environments. The aim of this study was to determine the concentration of benzophenone-1, acetylsalicylic acid and salicylic acid by high performance liquid chromatography coupled to the Ultivo MS/TQ mass spectrometer from Agilent Technologies. Two points in the Barigui River were evaluated in three collections and in 100% of the samples it was possible to determine concentrations above the limits of detection (LD) and quantification (LQ) of these compounds. The maximum concentration determined for benzophenone-1 was at point 2 of collection 2 with $5.85 \mu\text{g.L}^{-1}$, while for salicylic acid the highest concentration was at point 1 of collection 3 with $3.86 \mu\text{g.L}^{-1}$. That the Barigui River receives irregular load frequently, exposing aquatic organisms to contaminants emerging in the river in a chronic way.

Keywords: Emerging contaminants, chromatography, Benzophenone-1, AAS

*Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Engenharia, Engenharia Ambiental e Sanitária, Curitiba-PR, Brasil; gabrielhelmer@alunos.utfpr.edu.br // <https://orcid.org/0000-0003-1324-8753>

^α Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Brasil; jcrazevedo@hotmail.com // <https://orcid.org/0000-0001-5358-0713>

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Engenharia, Engenharia Ambiental e Sanitária, Curitiba-PR, Brasil giovannabarossi@alunos.utfpr.edu.br // <https://orcid.org/0000-0002-2239-2493>

³ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Engenharia, Engenharia Ambiental e Sanitária, Curitiba-PR, Brasil; rebecaacesar@gmail.com // <https://orcid.org/0000-0001-9988-9433>

^μ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Brasil; luanam@alunos.utfpr.edu.br // <https://orcid.org/0000-0002-7844-6999>

^β Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental (PPGERHA) da Universidade Federal do Paraná; Brasil gabrielareichertamb@gmail.com // <https://orcid.org/0000-0003-0992-3170>

[™] Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental (PPGERHA) da Universidade Federal do Paraná; Brasil; engbarbaradelima@gmail.com // <https://orcid.org/0000-0003-1842-0532>



1 INTRODUÇÃO

O crescimento urbano e populacional desordenado pode ocasionar diversos problemas ambientais. A população de maneira geral tem atrelado ao seu consumo, uma demanda hídrica, sendo esta manifestada de forma direta e indireta, com isto o sistema de abastecimento sofre uma maior pressão conforme a qualidade dos recursos reduz e esta demanda aumenta. A degradação dos recursos hídricos e ecossistemas aquáticos ganham destaque uma vez que são essenciais em diversas atividades humanas como, por exemplo, o uso doméstico, industrial e agrícola, além de ser o destino final de efluentes.

O aumento da carga de poluentes nos corpos hídricos implica em processos de tratamento mais onerosos, uma vez que os efluentes podem conter diferentes substâncias com grande potencial poluidor e de difícil remoção. Segundo estudo realizado por Brito et al. (2018) monitorando a represa Guatupiranga - SP, em 15 anos o custo do tratamento da água foi multiplicado em 7 vezes.

Dentre os poluentes presentes nos corpos hídricos, os contaminantes emergentes são compostos químicos que podem gerar riscos à saúde humana e à biota, são encontrados em baixas concentrações, da grandeza de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . Por se tratar de contaminantes que não possuem regulamentação jurídica que assegure a qualidade dos corpos hídricos e também para os sistemas de tratamento de água e esgoto, o consumo destes compostos percebeu-se ser proporcional a crescente expansão da população em regiões urbanas, e aliada à falta planejamento urbano ou sanitário estes compostos são encontrados com maior frequência nos corpos hídricos.

Em períodos de estiagem observa-se melhor a fragilidade do sistema de abastecimento urbano. A carência de políticas públicas adequadas expõe a população à insegurança hídrica.

Pertencente à classificação de contaminantes emergentes, os filtros UV estão presentes no cotidiano dos seres humanos com a principal função de proteção à radiação ultravioleta, mas também podem ser utilizados em vários processos industriais e estabilidade de produtos. Por se tratar de compostos de difícil eliminação em processos aeróbicos, comumente utilizados em estações de tratamento de esgoto, os filtros UV são introduzidos indiretamente nos corpos hídricos por meio do efluente tratado ou diretamente no despejo de efluente não tratado (YANG et al. 2012, p. 2746).

A Benzofenona-1 está presente em alguns produtos de cuidados pessoais, é utilizado como um absorvente de raios UV para proteger produtos cosméticos e de cuidados pessoais contra a deterioração por absorção, reflexão, ou dispersão dos raios UV. É utilizada principalmente na formulação de vernizes e esmaltes, também podendo ser utilizado em produtos para o banho.

Do ponto de vista toxicológico diversos estudos avaliam a atividade das benzofenonas como desreguladores endócrinos. A atividade estrogênica das benzofenonas é identificada por uma série de estudos in vitro e in vivo (MOLINA-MOLINA et al., 2008; KUNZ e FENT, 2006.)

Assim como os filtros UV integram uma classe de contaminantes emergentes, os compostos farmacêuticos como hormônios, anti-inflamatórios, antiepiléticos, antidepressivos, antibióticos, antimicrobianos, também são considerados contaminantes emergentes, sendo alvo de pesquisas em corpos hídricos.

Estudos indicam que a presença do ácido acetilsalicílico (AAS) e ácido salicílico (AS) nos ambientes aquáticos ocasionam efeitos deletérios aos organismos aquáticos. (PAROLINI, M. 2020; PIEDADEA, 2020).

Considerado potencial poluidor, os contaminantes emergentes, seus impactos ao meio ambiente e à saúde humana ainda não são completamente compreendidos e há uma grande preocupação sobre os riscos



ocasionados a vida aquática e à saúde humana principalmente devido à exposição crônica (ANA, 2013, 157 p.; US EPA, 2008).

Tendo em vista a importância de estudar tais compostos em corpos hídricos, o objetivo deste trabalho foi analisar a benzofenona-1, ácido acetilsalicílico e ácido salicílico em amostras de água coletadas do Rio Barigui, localizado em Almirante Tamandaré, no estado do Paraná.

2 MÉTODO

A coleta de amostras foi realizada na parte superficial do rio Barigui. As coordenadas geográficas dos pontos 1 e 2 são respectivamente 25°18'45.9"S 49°17'44.6"W e 25°21'31.4"S 49°17'02.6"W. Este rio serve como fonte de água potável e é receptor do efluente de diversas estações de tratamento de esgoto municipais e industriais. Neste trabalho, dois pontos de coleta em Almirante Tamandaré foram escolhidos: (I) após a estação de tratamento de água (ETA) da cidade; (II) após a estação de tratamento de esgoto (ETE) São Jorge. Amostras de água foram coletadas durante três meses, 22/02/2021 (C1), 29/03/2021 (C2) e 26/04/2021 (C3) de 2021. Para as análises dos contaminantes emergentes, as amostras foram armazenadas em garrafas tipo âmbar com volume de 0,5 L.

Os dados pluviométricos foram levantados junto ao Instituto das Águas do Paraná, foi avaliada a estação de Curitiba. Foi considerado o período de uma semana antes da coleta. Os valores acumulados da precipitação em milímetros (mm) estão descritos na tabela 1.

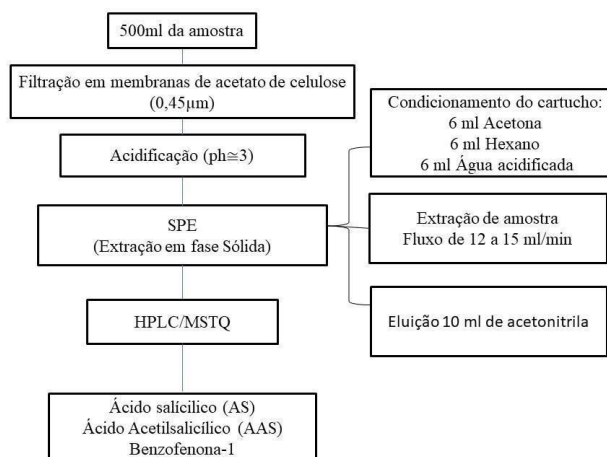
Tabela 1 – Dados pluviométricos acumulado uma semana anterior as coletas.

Estação pluviométrica	16/02/2021 a 22/02/2021 (C1)	23/03/2021 a 29/03/2021 (C2)	20/04/2021 a 26/04/2021 (C3)
Curitiba	2,9 mm	7,1 mm	1,3 mm

Fonte: Autoria Própria (2021).

As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) localizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), O preparo de amostras seguiu as etapas descritas na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma das etapas do preparo das amostras.



Fonte: Autoria Própria (2021).



Para a análise da Benzfenona-1 e do AS, a metodologia de extração em fase sólida foi utilizada, segundo Reichert (2020) em conjunto com a cromatografia líquida acoplada à espectroscopia de massas. Amostras de água em triplicata (500 mL) foram filtradas em membranas de acetato de celulose (0,45 μm) e acidificadas com HCl 6,0 mol L⁻¹ até o pH ficar próximo de 3. Cartuchos para extração em fase sólida da marca Chromabond (C18, 500 mg, 6 mL) foram utilizados para extrair o composto de interesse. Após a extração, os cartuchos foram secos e eluídos com 10 mL de acetonitrila. Uma alíquota de 2 mL foi estocada em vials e analisada.

As análises foram realizadas de acordo com o método desenvolvido e validado por Reichert (2021), por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em equipamento da marca Agilent Technologies modelo 1260 infinity, a coluna utilizada da Agilent Technologies modelo Poroshell 120 EC-C18 2.1 X 100 mm 2,7 micron com pré-coluna, acoplado em série no espectrômetro de massas triploquadrupolo modelo Ultivo MS/TQ com fonte de ionização eletrospray (ESI).

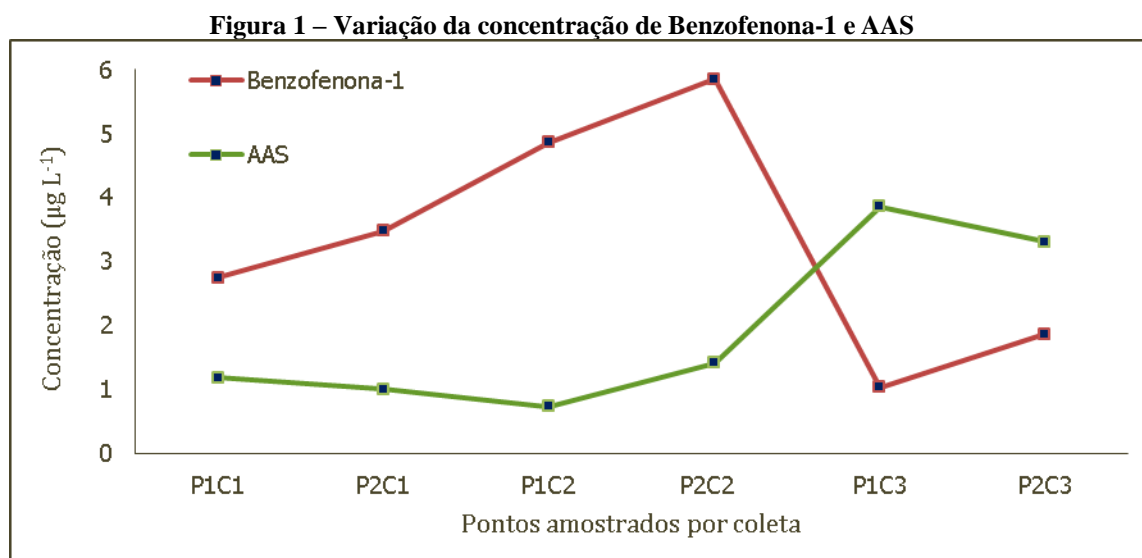
A fonte ESI-MS/MS foi mantida na temperatura de 200°C, com fluxo do gás N₂ de 9 mL/min e pressão do nebulizador de 20 psi. A Voltagem do capilar foi mantido em 3500 V.

Foi realizado o Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM). Para análise da benzofenona-1 foi utilizado o íon precursor a massa de 183 m/z e o íon produto a massa 105 m/z, enquanto para o AS foi utilizado o íon precursor a massa de 136,9 m/z e o íon produto a massa 93 m/z. O AS foi monitorado na forma de AS, isto se deve a facilidade da molécula em se ionizar na forma de AS, impossibilitando a análise isolada de somente um dos compostos.

Durante a coleta foram coletadas 2 (duas) garrafas âmbar de 1L por ponto, sendo duas para emergentes e uma garrafa plástica para análise de nutrientes. Essas amostras foram coletadas no meio do rio, em ambiente de lótico.

3 RESULTADOS

Foram relacionadas no gráfico, apresentado na Figura 1, as variações das concentrações da benzofenona-1 e do AS nos pontos amostrados durante as três coletas.



Fonte: Autoria própria (2021)



A benzofenona-1 possui característica mais lipofílica, tendendo a ficar sorvido no sedimento ou em biofilmes naturais. Em eventos de chuva o sedimento pode ficar suspenso devido a maior turbulência das águas. O AS tem maior afinidade em permanecer na água devido a sua alta solubilidade neste compartimento ambiental.

As menores concentrações encontradas do AS foram na coleta 2, provavelmente devido ao evento de chuva que antecedeu a coleta em questão. Já a benzofenona-1 na coleta 2 apresentou as maiores concentrações encontradas, provavelmente devido a suspensão do sedimento em que o composto poderia estar depositado.

A correlação de Pearson demonstrou correlação negativa com $R^2 = -0.7$. A correlação inversa indica que o aporte destes compostos provavelmente tenha sido provocado por esgotamento doméstico.

No Tabela 2 é possível observar os valores das concentrações da benzofenona-1 e do AS durante as três coletas nos dois pontos amostrados. O valor máximo determinado para a benzofenona-1 foi no ponto 2 na coleta 2 com $5,85 \mu\text{g.L}^{-1}$, enquanto para o AS a maior concentração foi no ponto 1 na coleta 3 com $3,86 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabela 2 – Concentração dos compostos Benzofenona-1 e AAS.

Pontos por coletas	Compostos	
	Benzofenona-1 ($\mu\text{g/L}$)	AAS ($\mu\text{g/L}$)
P1C1	2,75	1,19
P2C1	3,48	1,01
P1C2	4,86	0,74
P2C2	5,85	1,42
P1C3	1,04	3,86
P2C3	1,87	3,31

Fonte: A autoria própria (2021).

Em todos os pontos amostrados e em todas as coletas neste estudo foram determinadas concentrações dos analitos acima dos limites de detecção ($LD_{\text{Benzofenona-1}} = 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$; $LD_{\text{AAS}} = 0,14 \mu\text{g L}^{-1}$) e quantificação ($LQ_{\text{Benzofenona-1}} = 0,11 \mu\text{g L}^{-1}$; $LQ_{\text{AAS}} = 0,11 \mu\text{g L}^{-1}$).

Em geral, para a Benzofenona-1 foram detectadas concentrações levemente superiores no ponto 2, que fica a jusante de uma estação de tratamento de esgotos (ETE). Já o AS apresentou concentrações levemente superiores no ponto 1 nas coletas 1 e 3. Os resultados indicam que a principal fonte destes compostos no ambiente aquático provavelmente seja de origem difusa, ocasionada por aporte clandestino de efluentes domésticos.

No estudo realizado por Filipe (2016) no rio Barigui em sete pontos a jusante dos pontos amostrados no presente estudo, os Ácidos Salicílicos foram detectados de $0,1$ a $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ em 100% das amostras.

Os resultados demonstraram que a presença destes compostos no rio Barigui é frequente. Indicando a exposição crônica dos organismos aquáticos desde a nascente até a foz, que sofrem com os efeitos deletérios da constante exposição a estes compostos.

4 CONCLUSÃO



Através da avaliação dos resultados obtidos no presente estudo, foi possível concluir que o rio Barigui sofre com aportes irregulares de efluentes sanitários desde muito próximo da sua nascente. Demonstrou ainda, que para os compostos analisados o lançamento do efluente *in natura* pode ser ainda mais impactante do que as estações de tratamento (ETEs) que concentram a contaminação.

Os resultados demonstraram que a presença na água dos compostos analisados no rio Barigui foi constante, indicando que a biota sofre com exposição crônica. O estudo atingiu o objetivo de quantificar os compostos benzofenona-1, ácido acetilsalicílico e ácido salicílico em amostras de água coletadas do Rio Barigui.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao FINEP, CT-Infra 2012 e ao CNPq pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Águas (ANA). **Cuidando das águas: soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente**. 2. ed. – Brasília. 157 p. Livro ISBN: 978-85-8210-018-9. 2013.

BRITO, F. M.; MIRAGLIA, S. G. El K.; SEMENSATTO, D. **Ecosystem services of the Guarapiranga Reservoir watershed (São Paulo, Brazil): value of water supply and implications for management strategies**. International Journal of Urban Sustainable Development. 2018.

KUNZ, P. Y.; FENT, K. **Estrogenic activity of UV filter mixtures**. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 217, 86–99, 2006.

MOLINA-MOLINA, J.M.; ESCANDE, A.; PILLON, A.; GOMEZ, E.; PAKDEL, F.; CAVAILLES, V.; OLEA, N.; AIT-AISSA, S.; BALAGUER, P. **Profiling of benzophenone derivatives using fish and human estrogen receptor-specific in vitro bioassays**. *Toxicol Appl Pharmacol*. 232:384–395, 2008

PAROLINI, M. **Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review**. Science of the Total Environment. 2020.

PIEADADEA, F; Bioa, S.; Nunes, B. **Effects of common pharmaceutical drugs (paracetamol and acetylsalicylic acid) short term exposure on biomarkers of the mussel Mytilus spp**. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2020.

YANG, Y. Y.; et al. (2012) **Steroid hormone runoff from agricultural test plots applied with municipal biosolids**. *Environmental Science and Technology* Volume:. 46, n. 5, p. 2746–2754.

FILIPPE, Tais Cristina; Brehm, Franciane de Almeida; Mizukawa, Alinne; Azevedo, Júlio César Rodrigues de. **Contaminantes Emergentes no Rio Barigui** – Curitiba (PR). 2016.

RICHERT, G. **The potential use of biofilm as a passive sampler of emerging contaminants and antibiotic resistance genes**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós Graduação em Gestão de Recursos Hídricos e Ambientais. 2021