

# DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS FLUVIAIS NO BRASIL POR MÉTODOS ANALÍTICOS CROMATOGRÁFICOS: BREVE REVISÃO

*Data de submissão: 28/07/2023*

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Naldirene do Nascimento Fonseca**

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0002-5463-7459>

### **Adriana das Mercês Pereira Ferreira**

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0001-7237-5694>

### **Diego Rogério Pinto do Nascimento**

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/6915925829760360>

### **Gilmar Silvério da Silva**

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0002-3775-635X>

### **José Hilton Gomes Rangel**

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0001-7372-6281>

**RESUMO:** Vários contaminantes emergentes entraram nos rios brasileiros devido à precariedade dos serviços de saneamento e escoamento agrícola. A mistura desses contaminantes pode ser prejudicial à vida aquática e à saúde humana. A determinação de contaminantes emergentes em águas doces requer técnicas analíticas sensíveis, pois ocorrem em níveis de traços em matrizes ambientais como a água de rio. Esta revisão reuniu 51 estudos desenvolvidos em diferentes bacias hidrográficas do Brasil. Esses estudos combinam diferentes métodos de preparação de amostras com instrumentação cromatográfica analítica de maneira versátil para determinações precisas de contaminantes multiclasse e para monitoramento sazonal da presença desses contaminantes em fontes de água doce. Entre os compostos mais investigados estão os produtos de higiene pessoal, fármacos e pesticidas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Contaminantes emergentes; Cromatografia; Água de rio.

## DETERMINATION OF EMERGING CONTAMINANTS IN RIVER WATERS IN BRAZIL BY ANALYTICAL CHROMATOGRAPHIC METHODS: BRIEF REVIEW

**ABSTRACT:** Several emerging contaminants entered Brazilian rivers due to poor sanitation and agricultural drainage services. Mixing these contaminants can be harmful to aquatic life and human health. The determination of emerging contaminants in fresh water requires sensitive analytical techniques, as they occur at trace levels in environmental matrices such as river water. This review brought together 51 studies developed in different river basins in Brazil. These studies combine different sample preparation methods with analytical chromatographic instrumentation in a versatile way for accurate determinations of multiclass contaminants and for seasonal monitoring of the presence of these contaminants in freshwater sources. Among the most investigated compounds are personal care products, pharmaceuticals and pesticides.

**KEYWORDS:** Emerging contaminants; Chromatography; River waters.

### 1. INTRODUÇÃO

Contaminantes orgânicos de diversas classes como agrotóxicos, fármacos, produtos de higiene e cuidados pessoais e de uso tecnológico em geral têm entrado nos corpos d'água doce. A presença desses contaminantes na água doce pode trazer efeitos adversos à biota aquática e à saúde humana. Em países como o Brasil, onde menos de 30% do esgoto gerado é coletado e tratado, altas descargas de águas residuárias não tratadas são despejadas nos rios tornando os compartimentos ambientais expostos aos contaminantes orgânicos <sup>1</sup>.

A maioria desses contaminantes são classificados como emergentes, pois não possuem limites legais estabelecidos em face do pouco conhecimento dos efeitos ecotoxicológicos e à saúde humana mesmo em baixas concentrações <sup>2</sup>. Diante desse cenário, a comunidade científica brasileira tem buscado preencher essa lacuna de conhecimento desenvolvendo técnicas de análises cromatográficas em matrizes ambientais e estudos sazonais desses contaminantes <sup>2</sup>.

É possível encontrar esses compostos numa grande variedade de matrizes ambientais, as quais, por sua natureza complexa, representam grande desafio do ponto de vista analítico. A determinação desses contaminantes em águas fornece informações relevantes sobre a dinâmica dos compostos no seu ciclo biogeoquímico, permitindo ter um panorama da sua dinâmica nas bacias hidrográficas <sup>3-6</sup>.

De um modo geral, a análise de contaminantes orgânicos em matrizes ambientais enfrenta os seguintes desafios: a) faixas de concentração na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou menor, b) matrizes naturais são complexas, ou seja, possuem muitos compostos e potências interferentes. Para fazer frente a estes problemas os métodos analíticos tem focado no desenvolvimento de metodologias e técnicas que envolvem pré-concentração e *clean-up* aliadas a rapidez, simplicidade e respeito ao ambiente, capazes de oferecer alta sensibilidade e seletividade <sup>7</sup>.

Várias aplicações cromatográficas para análises de contaminantes orgânicos em nível traço em matrizes ambientais vem sendo aprimoradas ao longo dos anos<sup>8-11</sup>. Através de técnicas que alinham as propriedades físico-químicas dos analitos desde a coleta até à escolha do aparato instrumental, é possível determinar resíduos de uma série de compostos multiclasses com o mínimo de efeito matriz<sup>12</sup>.

Diante do exposto, o objetivo dessa revisão é destacar como se deu as determinações de contaminantes orgânicos em águas fluviais no Brasil na última década, a partir de técnicas cromatográficas desenvolvidas e/ou empregadas pela comunidade científica brasileira. Foram selecionados 51 artigos científicos produzidos nos últimos dez anos, oriundos de pesquisa bibliográfica realizada nas bases de dados *Scholar*, *Scielo*, *Science Direct*, *Scopus*, *Springer Link* e *Taylor & Francis*, utilizando tanto em português quanto em inglês as palavras-chave: avaliação, ocorrência, determinação, cromatografia, contaminante orgânico, água superficial, rio e Brasil.

## 2. PREPARO DE AMOSTRA

A presença de contaminantes orgânicos de diversas classes vem sendo evidenciada em todas as regiões do país na fração aquosa (Figura 1).

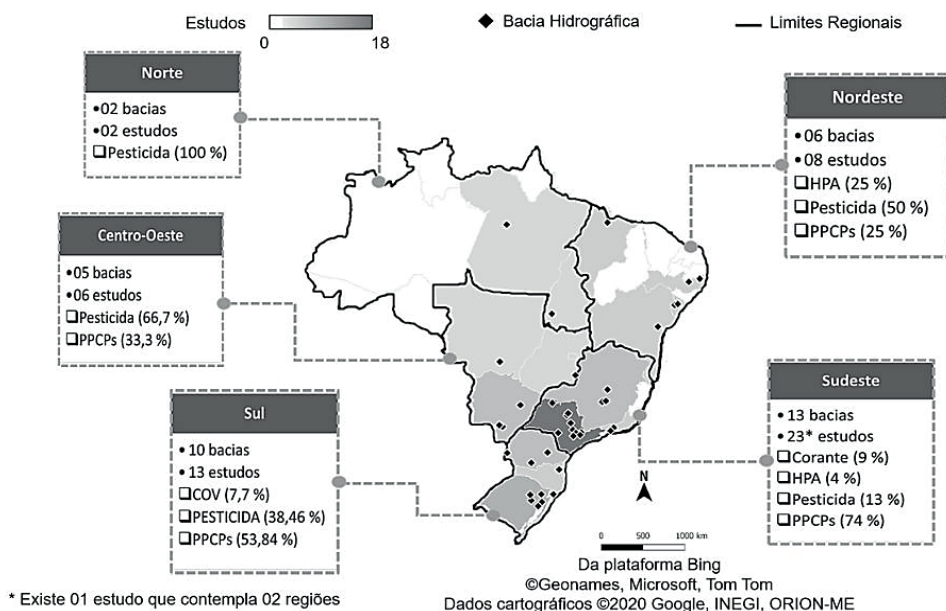


Figura 1. Mapa do Brasil por região, com destaques em escala de cinza para Estados que em pelo menos uma Bacia Hidrográfica houve estudo de Contaminantes Orgânicos na água

Para determinação desses contaminantes por técnicas cromatográficas, a etapa de preparo de amostras apresenta-se com um papel crucial. Faz-se necessário o conhecimento prévio de características intrínsecas de cada composto alvo e de sua dinâmica na matriz ambiental principalmente em face de interferentes. Estudos prévios sobre solubilidade, pKa (constante de acidez), Kow (razão de partição octanol-água), ponto de fusão, dentre outros, permitem ao analista a compreensão dos diversos mecanismos e reações envolvidos para que o analito se mantenha disponível e detectável até a análise cromatográfica propriamente dita <sup>7,12</sup>.

## 2.1 Técnicas de coleta e preservação de amostras

Para coleta de amostras em águas superficiais existem guias importantes que norteiam os cuidados necessários para cada tipo de contaminante que se deseja determinar <sup>13-15</sup>. Aspectos como o ponto de coleta, a descontaminação de materiais e o material do recipiente, quando não observados, podem comprometer a integridade dos analitos. Em geral, autores que analisaram pesticidas fizeram uso de frasco de vidro âmbar para coleta a fim de evitar fotodegradação, entretanto, não é possível generalizar esse procedimento <sup>16-21</sup>. Existem pesticidas como o glifosato, que interagem com a sílica e podem ligar-se quimicamente na parede do frasco de vidro. Para esses, o adequado é o frasco de polietileno <sup>13,14,22</sup>.

A preservação das amostras imediatamente após a coleta é outro fator determinante. As técnicas adotadas variaram entre refrigeração em caixa térmica com gelo, adição química de solvente orgânico e até o congelamento de amostras <sup>23-25</sup>. Esses procedimentos são imprescindíveis para que as condições sejam controladas a fim de evitar a precipitação, oxidação, degradação ou volatilização dos analitos. No entanto, mesmo com a adoção desses procedimentos é necessário observar que essa preservação é limitada, de forma que o prazo entre a coleta e análise laboratorial pode variar entre dias a horas de acordo com a técnica utilizada e o composto estudado <sup>14,15</sup>.

O sistema cromatográfico é altamente sensível, sujeira ou macropartículas presentes na matriz podem comprometê-lo de maneira irreversível, sendo fundamental a filtração prévia das amostras. A filtração *in loco* ou na chegada ao laboratório foi observada em quase todos os trabalhos, salvo uma exceção que filtrou somente o extrato, antes da injeção no sistema cromatográfico <sup>26</sup>. Essa filtração é feita por meio de uma membrana que pode ser de ésteres de celulose, nylon, poli tetra fluoroetileno (PTFE), fluoreto de polivinilideno (PVDF), dentre outros, com poros entre 0,22 a 0,45  $\mu\text{m}$ . A filtração em 0,22  $\mu\text{m}$  é apropriada para eliminação de boa parte dos microrganismos, aumentando a estabilidade da amostra uma vez que diminui a ação microbiana <sup>15</sup>. O uso de filtros de seringa deve receber atenção especial, pois a interação da amostra com as substâncias do filtro pode intensificar o sinal analítico ou formar subprodutos de baixo peso molecular. Verificar essa interferência e fazer pré-lavagens é uma alternativa quando se utiliza filtros de seringa <sup>27</sup>.

## 2.2 Técnicas de Extração

A escolha da técnica de extração envolve o estudo da solubilidade em função da polaridade e da razão de partição ( $K_{ow}$ ) dos compostos alvo na matriz. Uma série de impurezas presente nas águas fluviais como ácidos fúlvicos e húmicos funcionam como interferentes que precisam ser separados da amostra antes das determinações no cromatógrafo. A extração dos analitos geralmente é acompanhada de técnicas de pré-concentração, visto que a concentração desses contaminantes é no nível traço ( $\mu\text{g L}^{-1}$  ou menor) em relação aos demais constituintes da matriz. Em geral, são desejáveis técnicas que permitam o aumento da concentração, o baixo consumo de solventes, a facilidade de execução e a compatibilidade com a técnica cromatográfica a ser empregada <sup>7,12</sup>.

Apesar de bastante desestimulado o seu uso, a técnica de extração líquido-líquido (LLE) ainda vem sendo utilizada, perfazendo 13,7% dos estudos <sup>3,6,28-32</sup>. Um solvente orgânico (extrator) imiscível é misturado com a amostra aquosa por meio de agitação, promovendo a geração de bolhas de solvente que vão aumentando a superfície de contato e favorecendo a partição dos analitos entre as fases. A partição depende do grau de solubilidade do analito no solvente extrator. Essa mistura é evaporada em evaporador rotatório para obtenção de um extrato concentrado. Essa técnica, por tanto, não é adequada para compostos orgânicos voláteis (COVs). Apesar da pré-concentração, esse processo envolve etapas demoradas, perda de analitos e exige grandes volumes de solventes <sup>7</sup>.

A técnica mais utilizada pelos pesquisadores brasileiros (62,7 %) foi a extração em fase sólida (SPE), onde a amostra líquida é passada em um adsorvente sólido (fase estacionária) que retém o analito e, com um ou mais eluentes, faz-se a extração pra posterior análise conforme ilustra a Figura 2 <sup>4,11,17-21,23-25,31,33-53</sup>.

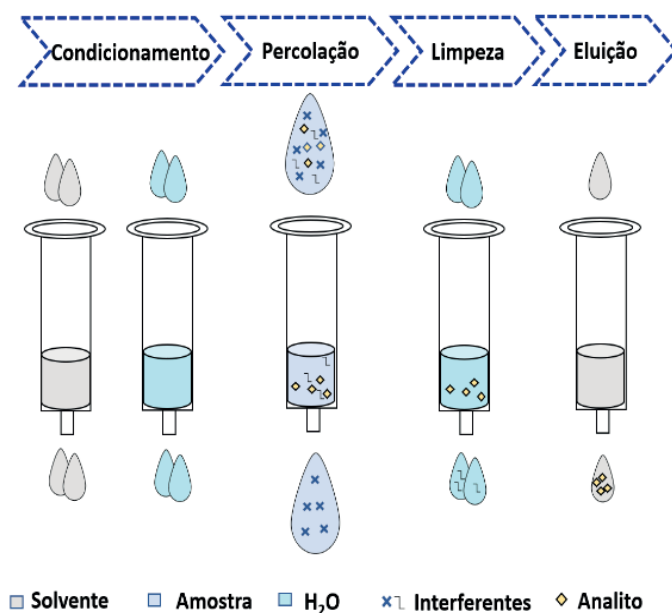


Figura 2. Representação das etapas básicas da SPE

Na SPE, a escolha da fase estacionária que preenche o cartucho estabelece o mecanismo de separação com o analito como sorção ou partição (fase normal ou reversa), troca iônica e exclusão por tamanho. Diversas forças podem interagir entre analito e adsorvente como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e interações eletrostáticas (ligações iônicas) <sup>7,12</sup>. É possível o uso de cartuchos com diferentes adsorventes em sequência a fim de remover interferentes iônicos inicialmente e após reter o analito não iônico, por exemplo <sup>11</sup>.

O ajuste de pH também é comum antes da etapa de percolação para que interferentes ionizáveis sejam facilmente eluídos na solução da amostra, no entanto, em determinações de compostos multiclases esse ajuste pode afetar drasticamente outras variáveis <sup>23</sup>. Essa técnica permite alto fator de concentração (dependente do volume da amostra e do extrato final), tornando-se amplamente aplicada em matrizes ambientais para determinação de contaminantes orgânicos em nível traço, porém, os cartuchos podem ser caros, com baixa reprodutibilidade entre eles e, geralmente, não podem ser reutilizados <sup>12</sup>.

Uma alternativa para minimizar o custo com cartuchos foi a extração por partição em baixa temperatura (LTPE), utilizada em apenas um estudo <sup>54</sup>. Uma mistura da amostra aquosa e do solvente extrator com ponto de fusão inferior a - 20 °C foi agitada por um tempo determinado para interação dos analitos com a fase orgânica e em seguida essa mistura foi resfriada a - 20 °C. A separação aconteceu por partição à baixa temperatura, pois a fase orgânica não congela, e é facilmente coletada para secagem do extrato. Nesse estudo, obtiveram-se limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) na ordem de ng L<sup>-1</sup>.

A miniaturização das técnicas de extração vem sendo desenvolvida no sentido de atender aos princípios da Química Verde, minimizando o uso de solventes e a geração de resíduos pelo emprego de pequenas quantidades de amostras <sup>7</sup>. É o caso da microextração em fase sólida (SPME) que não utiliza solvente orgânico e possui poucas etapas de execução. Uma fibra revestida com um filme fino de fase estacionária é responsável pela extração e concentração do analito por processos semelhantes aos que ocorrem na SPE. Essa fibra pode inclusive acoplar-se aos sistemas cromatográficos <sup>55</sup>. Apesar das vantagens houve pouca utilização (6%) <sup>6,10,16</sup>.

Outra técnica miniaturizada empregada foi a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) com seu uso em 9,8% dos estudos analisados <sup>5,9,26,56,57</sup>. Essa técnica parte do princípio da LLE, onde a extração dos analitos ocorre por partição, entretanto o volume de solventes e de amostra é substancialmente reduzido. Num tubo de fundo cônico contendo a amostra, uma mistura de solventes (extrator e dispersor) é injetada rapidamente, formando imediatamente microgotas. Após centrifugação forma-se uma fase sedimentada (extrator) no fundo do tubo, essa fase é retirada após o esvaziamento do sobrenadante com o auxílio de uma micropipeta para posterior análise como ilustra a Figura 3 <sup>58</sup>. Com o consumo de solventes relativamente menor, esses protocolos buscam ganho de eficiência da extração e redução de etapas. Portanto, esta técnica é simples, rápida, ambientalmente amigável e apresenta capacidade de elevar a concentração do analito <sup>26</sup>.

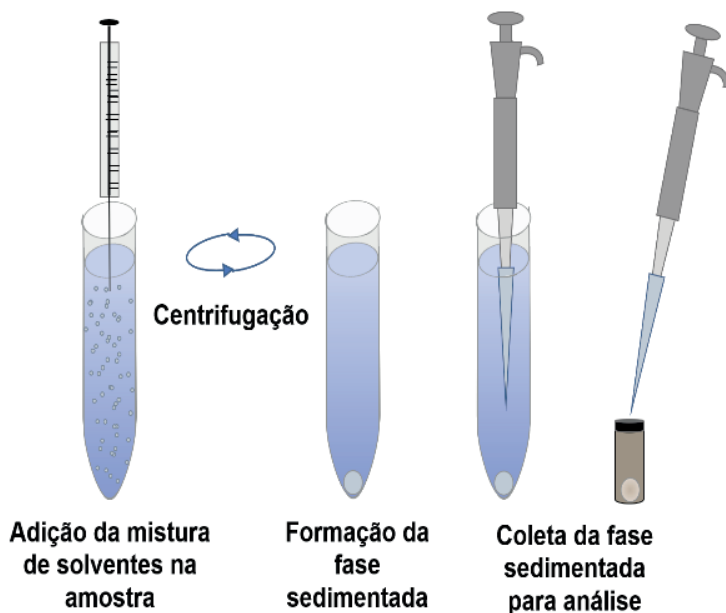


Figura 3. Representação das etapas básicas da DLLME

Outros métodos de extração foram utilizados como por liofilização e reconstituição apenas com água ultrapura ou, ainda, a microextração por gota única (SDME), onde apenas uma gota de solvente na ponta de uma seringa faz a extração dos analitos sob agitação<sup>8,22</sup>. É possível realizar a extração de compostos voláteis sem o auxílio de técnicas de preparo da amostra por meio de um amostrador automático tipo *headspace* acoplado ao cromatógrafo, onde a amostra é vaporizada em um frasco e o gás obtido é arrastado para a coluna cromatográfica<sup>59</sup>.

Excepcionalmente, alguns autores injetaram a amostra diretamente no cromatógrafo, sem utilizar métodos de extração, apenas realizando a filtração prévia da amostra com filtro PVDF de 0,22  $\mu\text{m}$ <sup>25,60</sup>.

### 3. METODOLOGIAS ANALÍTICAS CROMATOGRÁFICAS APLICADAS À MATRIZ ÁGUA FLUVIAL NO BRASIL

Os métodos para análises cromatográficas em matrizes aquosas não partem do zero, pois uma gama de compostos orgânicos já possui métodos padronizados internacionalmente, chamados de métodos de referência<sup>13,61</sup>. Assim, uma literatura indispensável é o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* publicado pelas agências ambientais American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF). Nesse compêndio, aplicações envolvendo desde a coleta da amostra até a detecção cromatográfica do analito estão disponíveis<sup>13</sup>.

Os métodos desenvolvidos nas universidades brasileiras são alternativos e têm sido propostos com base na literatura a fim de adaptar o uso à outra matriz ou analito. Busca-se, ainda, diminuir o custo de análise em relação ao método de referência, visto que muitos deles utilizam-se de técnicas clássicas de extração onde há o consumo considerável de solventes. Para que essas adaptações sejam válidas, existem guias apropriados que norteiam o analista para obtenção de resultados confiáveis em determinações cromatográficas <sup>62-65</sup>.

Na maioria dos estudos realizados, os métodos cromatográficos foram empregados em acompanhamentos sazonais nas bacias hidrográficas (73 %) e para dois ou mais contaminantes na mesma análise (86,27 %), o que exige indicadores de desempenho desses métodos através de estudos de validação, como: exatidão, precisão, seletividade e sensibilidade. O conhecimento desses parâmetros demonstra a confiabilidade dos resultados <sup>66</sup>.

### **3.1 O uso de CLAE, CG e técnicas hífenadas**

Para determinação de contaminantes orgânicos em águas fluviais, os pesquisadores brasileiros têm se utilizado de duas técnicas: a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa (CG) conforme o Quadro 1.

A escolha da cromatografia líquida ou gasosa dá-se em função da volatilidade e estabilidade térmica do analito. Já a detecção pode ser feita pela absorvância, condutividade, refração ou ainda pelo espectro de massas (fragmentograma) de cada substância, este vem tomando conta das publicações sendo a técnica mais sensível e segura de análise <sup>67</sup>.



Quadro 1. Técnicas cromatográficas empregadas pelos pesquisadores brasileiros para determinação de contaminantes orgânicos em águas fluviais de 2010 a 2020

Classe	Técnicas de Extração	Técnica Cromatográfica	Detector:	LD	LQ	Concentração Detectada:	Referência
CORANTE	SPE LLE	CLAE	DAD MS-MS (ESI) SRM	0,089 a 136 ng L <sup>-1</sup>	0,260 a 42,7 ng L <sup>-1</sup>	0,01 a 6,81 µg L <sup>-1</sup>	30,35
COV	HS	CG	PID / FID	0,11 a 0,51 µg L <sup>-1</sup>	0,35 a 1,00 µg L <sup>-1</sup>	1,7 a 18,44 µg L <sup>-1</sup>	59
HPA	SPE SPME SDME	CG	MS-SIM (EI)	0,0001 ng L <sup>-1</sup> a 468 µg L <sup>-1</sup>	0,0236 a 1559 µg L <sup>-1</sup>	0,0029 ng L <sup>-1</sup> a 1598 µg L <sup>-1</sup>	8,10,33
PESTICIDA	LLE SPE ATPS DLLME LIOFILIZAÇÃO	CLAE	MS-MS-SRM (ESI) PDA UV TOF FLD	0,0009 a 0,39 µg L <sup>-1</sup>	0,01 a 1,3 µg L <sup>-1</sup>	0,01 a 193 µg L <sup>-1</sup>	17,18,20-22,25,26,28,32,53,68
	SPE SPME LLE DLLME	CG	MS-SIM (EI) ECD NPD TOF-MS	0,01 a 0,5 µg L <sup>-1</sup>	0,01 a 0,9 µg L <sup>-1</sup>	0,03 a 2,89 µg L <sup>-1</sup>	16,19,25,29,39,57
PPCPs	SPE LLE SPME LTPE DLLME	CLAE	MS-MS (ESI) MS-MS- qTOF (ESI) MS-MS- MRM (ESI) DAD FLD PDA UV	0,04 ng L <sup>-1</sup> a 30 µg L <sup>-1</sup>	0,3 ng L <sup>-1</sup> a 100 µg L <sup>-1</sup>	2,2 ng L <sup>-1</sup> a 127 µg L <sup>-1</sup>	3-6,9,11,23,24,31,34,36,37,40- 42,44-52,54,56
	SPE LLE SPME	CG	MS-SIM FID	0,05 ng L <sup>-1</sup> a 0,013 µg L <sup>-1</sup>	0,031 a 0,080 µg L <sup>-1</sup>	<LOQ a 0,729 µg L <sup>-1</sup>	6,38,43

LD: limite de detecção. LQ: limite de quantificação. COV: compostos orgânicos voláteis. HPA: hidrocarboneto policíclico aromático. PPCPs: produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais. SPE: extração em fase sólida. LLE: extração líquido-líquido. HS: headspace. SPME: microextração em fase sólida.

SDME: microextração por gota única. ATPS: sistema aquoso bifásico. DLLME: microextração líquido-líquido dispersiva. LTPE: extração por partição em baixa temperatura. CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência. CG: cromatografia gasosa. DAD: detector de arranjo de diodos. MS: espectrometria de massa. MS-MS: espectrometria de massa e tandem. ESI: ionização por eletrospray. EI: ionização por elétrons. SRM: monitoramento de reação selecionada. SIM: monitoramento de íon selecionado. PID: detector de fotoionização. FID: detector por ionização de chama. PDA: detector de arranjo de fotodiodo. UV: ultravioleta. TOF: tempo de voo. q-TOF: quadrupolo-tempo de voo. FLD: detector por fluorescência. ECD: detector por captura de elétron. NPD: detector de nitrogênio-fósforo.

A CLAE foi a técnica mais utilizada (72,73%). A fase estacionária geralmente empregada foi a C18 (octadecilsilano) com tamanhos de colunas que variaram entre 5 e 25 cm. A exceção foi uma coluna de troca iônica para determinação de resíduos de pesticidas aniônicos em meio aquoso <sup>22</sup>. A composição da fase móvel variou. Os solventes A foram compostos geralmente apenas por água ultrapura ou com ajustes de pH. Os solventes B variaram entre acetonitrila e metanol. Quanto à detecção, a CLAE se mostrou versátil para diversos detectores convencionais e ainda acoplada a espectrômetro de massas.

Na detecção convencional, após a separação cromatográfica, os analitos vão diretamente para um detector. Os pesquisadores brasileiros se utilizaram de detectores espectrofotométricos (UV, PDA, DAD) e por fluorescência (FLD). O acoplamento de espectrômetros de massas na CLAE é possível através da hifenação das duas técnicas. O acoplamento ao final da coluna com uma fonte de ionização por spray de elétrons (eletrospray - ESI) é a forma mais comumente empregada. Ela permite a transformação dos analitos aquosos em íons moleculares gasosos, que dependendo do modo de ionização (positivo ou negativo) e do analisador de massas (Quadropolo, Triplo Quadropolo, qTOF, etc.) poderão dispor de diversas medições em função da razão massa/carga dos íons (MS, SIM, SRM, MS/MS). Esses analisadores são constituídos de uma sofisticada instrumentação capaz de aumentar significativamente a seletividade das determinações de resíduos de contaminantes multiclasse nas águas fluviais <sup>67,69</sup>.

As aplicações da CG são limitadas a compostos mais voláteis como os compostos orgânicos voláteis (COV) e termicamente estáveis como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Isso porque a amostra precisa ser vaporizada para injeção no sistema cromatográfico sem, no entanto, ser degradada. Esse vapor é arrastado por um gás inerte (fase móvel) por dentro de uma coluna que pode ser preenchida por um líquido ou um sólido para que aconteça o processo de separação por absorção ou adsorção dos analitos.

Nos estudos com CG a fase móvel geralmente foi hélio (He<sub>2</sub>) ou nitrogênio (N<sub>2</sub>). Como fase estacionária foram utilizadas colunas capilares que variaram entre 30 e 60 m, recobertas internamente por um filme fino (0,25 µm) de 5 % fenil e 95 % metilpolisiloxano.

Os modos de detecção na CG também são variados e sua escolha depende de características específicas. Pesticidas com alta eletronegatividade foram detectados por captura de elétrons (ECD) <sup>16,29</sup>. Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs) foram detectados por ionização de chama (FID) <sup>6,43</sup>. COVs foram determinados utilizando modos de fotoionização e por chama de maneira sequenciada (PID/FID) <sup>59</sup>. Pesticidas contendo nitrogênio ou fósforo foram detectados por meio de um detector termoiônico específico (NPD) <sup>19</sup>. Analisadores de massas também foram amplamente utilizados para determinação de diversos compostos orgânicos com ionização por impacto de elétrons (EI)

8,16,33,38,39,57.

#### 4. PRINCIPAIS CLASSES DE CONTAMINANTES EMERGENTES ESTUDADOS EM ÁGUAS FLUVIAIS BRASILEIRAS (2010-2020)

Quanto a classe das substâncias analisadas, observou-se quatro grandes classes: Corante (4 %), COV (2%), HPA (6%), Pesticida (35 %) e PPCPs (53 %). Muitos desses contaminantes determinados nas águas fluviais brasileiras por cromatografia são classificados como emergentes, o que favorece um cenário desafiador para a ciência <sup>2</sup>. A origem desses contaminantes nos mananciais de água doce decorre das atividades socioeconômicas desenvolvidas na bacia hidrográfica, e são transportados pelas chuvas, escoamento superficial, lixiviação ou mesmo pelo lançamento direto nos corpos d'água <sup>70</sup>. As principais fontes que originaram a presença de contaminantes emergentes nos rios brasileiros foram apontadas pelos pesquisadores como sendo o lançamento de efluentes e a agricultura, o que motivou a maior parte dos estudos a se concentrarem em dois grandes grupos: PPCPs e pesticidas.

A cafeína, que é de uso alimentício e também está presente entre os PPCPs como uma droga lícita em vários medicamentos vem sendo um indicador de atividade antrópica <sup>45</sup>. Foi amplamente determinada nas bacias da região sul e sudeste, onde o adensamento populacional é grande, com concentrações que variaram de 11,1 ng L<sup>-1</sup> a 124,092 µg L<sup>-1</sup>. Os autores mencionaram alta frequência da cafeína nas campanhas amostrais realizadas, confirmando-a como um marcador da presença antropogênica. As determinações cromatográficas foram feitas principalmente por SPE e CLAE com detectores espectrofométricos e de massas <sup>4,6,23,31,36,38,40,45,48-50</sup>.

Um grande grupo incluído aos PPCPs e alvo dos pesquisadores brasileiros são os fármacos. Os estudos revelaram com frequência a presença de anti-inflamatórios, antibióticos e psicotrópicos nas águas superficiais <sup>11,23,24,36,40,41,43,44,46,48,49,54</sup>.

Em um estudo nos rios Jundiá e Piraí no estado de São Paulo, após 07 campanhas amostrais com 06 pontos de coletas ao longo dos rios, pesquisadores concluíram que fármacos como diclofenaco, ibuprofeno e a carbamazepina podem ser utilizados como indicadores de descarga de esgoto através de uma correlação com a condutividade da água <sup>40</sup>.

Alguns PPCPs causam transtornos ao sistema endócrino, acarretando em disfunções hormonais graves nos organismos aquáticos <sup>71</sup>. Desreguladores endócrinos como o bisfenol A, triclosan e vários hormônios foram determinados nos rios brasileiros em função da precariedade no sistema de saneamento básico do país <sup>4,31,34,36,37,40,42,44,48,49,52,54,56</sup>. Foi identificado alto risco ecotoxicológico nos rios Pampas e Córrego Luiz Raul, no Rio Grande do Sul, devido à presença de bisfenol A e cafeína <sup>3</sup>. Recentemente, as concentrações de 17α-etinilestradiol (EE2) encontradas nas águas dos rios Sorocaba e Pirajibu em São Paulo variaram entre 4,5 a 48,2 µg L<sup>-1</sup>, e foram consideradas equivalente a ingestão diária de um comprimido contraceptivo de 0,03 mg de etilenoestradiol <sup>51</sup>.

O outro grande foco dos pesquisadores foram os pesticidas, visto que o Brasil vem aumentando o consumo de agrotóxicos a cada ano <sup>72</sup>. Pesquisadores apontam o escoamento superficial como fonte difusa para presença de pesticida nos mananciais e ainda que no período chuvoso as concentrações aumentam de maneira considerável tornando esse período crítico para a biodiversidade aquática, por outro lado, o período seco pode elevar a concentração de pesticidas nos locais onde a vazão e a profundidade do rio são mais baixas <sup>18,53</sup>.

Os pesticidas mais estudados foram os herbicidas ametrina, atrazina e diuron, que tiveram concentrações entre 0,01 e 12,59  $\mu\text{g L}^{-1}$ , porém desses só atrazina possui limites estabelecidos pela legislação brasileira (2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), que os autores consideraram permissivos em relação às normas internacionais (1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Nas concentrações detectadas, tais compostos podem afetar a dinâmica ecológica representando um risco ambiental <sup>18-20,25,28,29,57,68,73</sup>.

Para águas fluviais, a legislação vigente é Resolução nº 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que não dispõe ainda de padrões legais para a grande maioria dos contaminantes estudados.<sup>73</sup> Dessa forma, a preocupação comum entre os pesquisadores brasileiros é que os limites de segurança ambiental dos poucos compostos que estão relacionados já não atendam à proteção dos ecossistemas <sup>16,19,20,22,32,57,73</sup>.

A ausência ou a incipiente estrutura de saneamento básico na maioria das cidades aliada a gestão precária das fontes difusas pela destruição das matas ciliares, uso e ocupação irregular das terras, desmatamento entre outros compõem um cenário desfavorável à proteção do ambiente, especificamente a fauna e flora aquáticas, com implicações aos diversos usos da água, em especial para consumo humano <sup>1,4,29,39,43,51,56</sup>.

Nesse sentido, essas avaliações ambientais realizadas pela comunidade acadêmica brasileira fornecem uma base de dados para que os atores ambientais atualizem as normativas existentes. Esse conhecimento científico elucida os processos e impactos nas bacias hidrográficas oriundos das atividades antrópicas e permite avaliar mais acertadamente os riscos potenciais que os organismos aquáticos bem como a saúde humana estão expostos <sup>16,22,32</sup>.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presença dos contaminantes emergentes em águas fluviais vem sendo detectada em todas as regiões do país, empregando-se métodos cromatográficos. O método de extração e pré-concentração mais utilizado durante o preparo de amostra foi a SPE, embora com tendência de aumento de técnicas de microextração. A técnica cromatográfica mais empregada para identificação e quantificação desses contaminantes foi a CLAE, demonstrando versatilidade com o uso de diversos detectores, especialmente analisadores de massas.

Os grupos de contaminantes mais detectados em bacias hidrográficas na população de artigos avaliados nesta revisão foram os PPCPs (55%) seguidos dos pesticidas (33%) cujas fontes principais foram respectivamente os efluentes domésticos e o escoamento agrícola.

Neste estudo pode-se observar a relevância das inúmeras técnicas analíticas cromatográficas usadas desde a coleta e tratamento preliminar das amostras ambientais e a detecção dos compostos emergentes, evoluindo no sentido de atingir métodos mais sensíveis, seletivos, rápidos, ambientalmente compatíveis e capazes de atender as demandas da sociedade por informações científicas de confiáveis.

## REFERÊNCIA

1. Brasil, S.-S. N. de I. sobre S. *Diagnóstico Temático Serviços de Água Esgoto*; Brasília, 2021.
2. Montagner, C. C.; Vidal, C.; Acayaba, R. ;*Quim Nova* **2017**, *40*, 1094.
3. Peteffi, G. P.; Fleck, J. D.; Kael, I. M.; Girardi, V.; Bündchen, R.; Krajeski, D. M.; Demoliner, M.; Silva, F. P.; da Rosa, D. C.; Antunes, M. V.; Linden, R. ;*Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25*, 15774.
4. Machado, K. C.; Grassi, M. T.; Vidal, C.; Pescara, I. C.; Jardim, W. F.; Fernandes, A. N.; Sodr e, F. F.; Almeida, F. V.; Santana, J. S.; Canela, M. C.; Nunes, C. R. O.; Bichinho, K. M.; Severo, F. J. R. ;*Science of The Total Environment* **2016**, *572*, 138.
5. Emídio, E. S.; da Silva, C. P.; de Marchi, M. R. R. ;*J Chromatogr A* **2015**, *1391*, 1.
6. Froehner, S.; MacHado, K. S.; Falcão, F.; Monnich, C.; Bessa, M. ;*Water Air Soil Pollut* **2011**, *215*, 251.
7. Chormey, D. S.; Bakirdere, S. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2018; pp. 257–294.
8. Santos, L. O.; dos Anjos, J. P.; Ferreira, S. L. C.; de Andrade, J. B. ;*Microchemical Journal* **2017**, *133*, 431.
9. Galinaro, C. A.; Pereira, F. M.; Vieira, E. M. ;*J Braz Chem Soc* **2015**.
10. Menezes, H. C.; Paiva, M. J. N.; Santos, R. R.; Sousa, L. P.; Resende, S. F.; Saturnino, J. A.; Paulo, B. P.; Cardeal, Z. L. ;*Microchemical Journal* **2013**, *110*, 209.
11. Locatelli, M. A. F.; Sodr e, F. F.; Jardim, W. F. ;*Arch Environ Contam Toxicol* **2011**, *60*, 385.
12. Jardim, I. C. S. F. ;*Scientia Chromatographica* **2010**, *2*, 13.
13. Baird, R. B.; Eaton, A. D.; Rice, E. W. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017; Vol. 23.

14. Brandão, C. J.; Coelho, M. J.; Sato, M. I. Z.; Lamparelli, M. C. *Guia nacional coleta e preservação de amostras*; CETESB.; CETESB: São Paulo, 2011.
15. Parron, L. M.; Muniz, D. H. D. F.; Pereira, C. M. *Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água*; EMBRAPA: Colombo, 2011.
16. FreitasLé, L. L.; Sant'Anna, E. S.; Suchara, E. A.; Benato, V. S.; Carasek, E. ;*Int J Environ Anal Chem* **2012**, *92*, 313.
17. da Rocha, M. P.; Dourado, P. L. R.; de Souza Rodrigues, M.; Raposo, J. L.; Grisolia, A. B.; de Oliveira, K. M. P. ;*Environ Monit Assess* **2015**, *187*.
18. Da S. G. Ferreira, A.; Da Silva, H. C. M. P.; Rodrigues, H. O. S.; Silva, M.; De Albuquerque, E. C. ;*Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2016**, *20*, 1124.
19. Machado, C. S.; Fregonesi, B. M.; Alves, R. I. S.; Tonani, K. A. A.; Sierra, J.; Martinis, B. S.; Celere, B. S.; Mari, M.; Schuhmacher, M.; Nadal, M.; Domingo, J. L.; Segura-Muñoz, S. ;*Environmental Science and Pollution Research* **2017**, *24*, 20160.
20. Almeida, M.; Madeira, T.; Watanabe, L.; Meletti, P. C.; Nixdorf, S. L. ;*J Braz Chem Soc* **2019**.
21. de Castro Lima, J. A. M.; Labanowski, J.; Bastos, M. C.; Zanella, R.; Prestes, O. D.; de Vargas, J. P. R.; Mondamert, L.; Granado, E.; Tiecher, T.; Zafar, M.; Troian, A.; Le Guet, T.; dos Santos, D. R. ;*Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27*, 10581.
22. Pires, N. L.; Passos, C. J. S.; Morgado, M. G. A.; Mello, D. C.; Infante, C. M. C.; Caldas, E. D. ;*J Environ Sci Health B* **2020**, *55*, 794.
23. Arsand, J. B.; Hoff, R. B.; Jank, L.; Dallegrove, A.; Galeazzi, C.; Barreto, F.; Pizzolato, T. M. ;*Water Air Soil Pollut* **2018**, *229*.
24. Pivetta, G. G.; Do Carmo Cauduro Gastaldini, M. ;*J Water Health* **2019**, *17*, 329.
25. Barizon, R. R. M.; Figueiredo, R. de O.; de Souza Dutra, D. R. C.; Regitano, J. B.; Ferracini, V. L. Pesticides in the surface waters of the Camanducaia River watershed, Brazil. *J Environ Sci Health B* **2020**, *55*, 283–292.
26. Oliveira, A. S.; Honório, L.; De Matos, M. L.; De Souza, J. B. G. ;*Quim Nova* **2020**, *43*, 9.
27. Ou, T.; Fang, C.; Ding, S.; Zhao, T.; Liu, S.; Yu, Z.; Chu, W. ;*Chemosphere* **2020**, *258*, 127278.
28. Jacomini, A. E.; De Camargo, P. B.; Avelar, W. E. P.; Bonato, P. S. ;*Arch Environ Contam Toxicol* **2011**, *60*, 452.
29. Britto, F. B.; Do Vasco, A. N.; Pereira, A. P. S.; Mélo Júnior, A. V.; Nogueira, L. C. ;*Revista Ciência Agronômica* **2012**, *390*.
30. Vacchi, F. I.; Vendemiatti, J. A. de S.; da Silva, B. F.; Zanoni, M. V. B.; Umbuzeiro, G. de A. ;*Science of the Total Environment* **2017**, *601–602*, 230.

31. Peteffi, G. P.; Fleck, J. D.; Kael, I. M.; Rosa, D. C.; Antunes, M. V.; Linden, R. ;*Brazilian Journal of Biology* **2019**, *79*, 712.
32. Gueretz, J. S.; Da Silva, F. A.; Simionatto, E. L.; Féraud, J. F.; Radetski, C. M.; Somensi, C. A. ;*J Environ Sci Health B* **2020**, *55*, 257.
33. Celino, J. J.; Corseuil, H. X.; Fernandes, M.; Garcia, K. S. ;*Revista Escola de Minas* **2010**, *63*, 211.
34. Sodré, F. F.; Pescara, I. C.; Montagner, C. C.; Jardim, W. F. ;*Microchemical Journal* **2010**, *96*, 92.
35. Carneiro, P. A.; Umbuzeiro, G. A.; Oliveira, D. P.; Zanoni, M. V. B. ;*J Hazard Mater* **2010**, *174*, 694.
36. Montagner, C. C.; Jardim, W. F. ;*J Braz Chem Soc* **2011**, *22*, 1452.
37. Moreira, M.; Aquino, S.; Coutrim, M.; Silva, J.; Afonso, R. ;*Environ Technol* **2011**, *32*, 1409.
38. OTOMO, J. I.; MARTINS, E. A. J.; SOUZA, R. R.; FURUSAWA, H. A.; PIRES, M. A. F. ;*Periódico Tchê Química* **2012**, *09*, 21.
39. Casara, K. P.; Vecchiato, A. B.; Lourencetti, C.; Pinto, A. A.; Dores, E. F. G. C. ;*J Braz Chem Soc* **2012**, *23*, 1719.
40. de Sousa, D. N. R.; Mozeto, A. A.; Carneiro, R. L.; Fadini, P. S. ;*Science of the Total Environment* **2014**, *484*, 19.
41. Jank, L.; Hoff, R. B.; da Costa, F. J.; Pizzolato, T. M. ;*Int J Environ Anal Chem* **2014**, *94*, 1013.
42. Melo, S. M.; Brito, N. M. ;*Water Air Soil Pollut* **2014**, *225*.
43. Kramer, R. D.; Mizukawa, A.; Ide, A. H.; Marcante, L. O.; Dos Santos, M. M.; De Azevedo, C. J. ;*Revista Brasileira de Recursos Hídricos* **2015**, *20*, 657.
44. Campanha, M. B.; Awan, A. T.; de Sousa, D. N. R.; Grosseli, G. M.; Mozeto, A. A.; Fadini, P. S. ;*Environmental Science and Pollution Research* **2015**, *22*, 7936.
45. Gonçalves, E. S.; Rodrigues, S. V.; Silva-Filho, E. V. da ;*Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science* **2017**, *12*, 192.
46. Américo-Pinheiro, J. H. P.; Iisque, W. D.; Torres, N. H.; Machado, A. A.; De Carvalho, S. L.; Valério Filho, W. V.; Ferreira, L. F. R. ;*Engenharia Sanitária e Ambiental* **2017**, *22*, 429.
47. De Araujo, F. G.; Bauerfeldt, G. F.; Cid, Y. P. ;*J Braz Chem Soc* **2018**, *29*, 2046.
48. Sposito, J. C. V.; Montagner, C. C.; Casado, M.; Navarro-Martín, L.; Jut Solórzano, J. C.; Piña, B.; Grisolia, A. B. ;*Chemosphere* **2018**, *209*, 696.
49. de Sousa, D. N. R.; Mozeto, A. A.; Carneiro, R. L.; Fadini, P. S. ;*Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25*, 4607.

50. Veras, T. B.; Luiz Ribeiro de Paiva, A.; Duarte, M. M. M. B.; Napoleão, D. C.; da Silva Pereira Cabral, J. J. ;*Chemosphere* **2019**, *222*, 961.
51. de França, J. F.; Pickler, T. B.; Jozala, A. F.; dos Santos, C. A.; Batista, B. L.; Pedron, T.; Vieira, R. A. L.; Grotto, D. ;*Environ Monit Assess* **2020**, *192*.
52. Coelho, L. H. G.; de Jesus, T. A.; Kohatsu, M. Y.; Poccia, G. T.; Chicarolli, V.; Helwig, K.; Hunter, C.; Roberts, J.; Teedon, P.; Pahl, O. ;*Water Air Soil Pollut* **2020**, *231*.
53. Guarda, P. M.; Gualberto, L. da S.; Mendes, D. B.; Guarda, E. A.; da Silva, J. E. C. ;*J Environ Sci Health B* **2020**, *55*, 783.
54. de Barros, A. L. C.; Schmidt, F. F.; de Aquino, S. F.; Afonso, R. J. de C. F. ;*Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25*, 19962.
55. Toffoli, A. L. de; Lanças, F. M. ;*Scientia Chromatographica* **2015**, *7*, 297.
56. Sousa, É. M. L.; Dias, R. A. S.; Sousa, E. R.; Brito, N. M.; Freitas, A. S.; Silva, G. S.; Silva, L. K.; Lima, D. L. D.; Esteves, V. I.; Silva, G. S. ;*Water Air Soil Pollut* **2020**, *231*.
57. Della-Flora, A.; Wielens Becker, R.; Frederigi Benassi, S.; Theodoro Toci, A.; Cordeiro, G. A.; Ibáñez, M.; Portolés, T.; Hernández, F.; Boroski, M.; Sirtori, C. ;*Science of The Total Environment* **2019**, *669*, 248.
58. Martins, M. L.; Primel, E. G.; Caldas, S. S.; Prestes, O. D.; Adaime, M. B.; Zanella, R. ;*Scientia Chromatographica* **2012**, *4*, 29.
59. Fernandes, A. N.; Gouveia, C. D.; Grassi, M. T.; Crespo, J. D. S.; Giovanela, M. ;*Bull Environ Contam Toxicol* **2014**, *92*, 455.
60. Correia, N. M.; Carbonari, C. A.; Velini, E. D. ;*J Environ Sci Health B* **2020**, *55*, 574.
61. USEPA Approved CWA Test Methods: Organic Compounds I US EPA <https://www.epa.gov/cwa-methods/approved-cwa-test-methods-organic-compounds> (accessed Jul 25, 2020).
62. Magnusson, B.; Örnemark, U. *The fitness for purpose of analytical methods : a laboratory guide to method validation and related topics*; 2nd ed.; Eurachen, 2014.
63. Thompson, M.; Ellison, S. L. R.; Wood, R. *Resulting from the Symposium on Harmonization of Quality Assurance Systems for Analytical Laboratories*; 2002; Vol. 74.
64. do Rego, E. C. P.; Sakuma, A.; Ávila, A. K.; Bizarri, C. H. B.; de Oliveira, E. C.; Del Castillo, F.; Lemos, I. M. G.; Oliveras, L. Y.; Rodrigues, L. C. V. R.; de Aguiar, P. F.; da Silva, P. A. L.; Martins, P. R.; Araújo, T. de O.; de Azevedo, T. de O.; de Oliveira, A. G. H. R.; de Oliveira, E. F. R.; Hübner, M. T. W.; de Camargo, P. W. *ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS*; INMETRO, Ed.; 5th ed.; INMETRO, 2016.
65. ANVISA, N. H. S. A. (Brazil) Resolution RDC No. 166, of July 24, 2017.
66. BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. D. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. ;*Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente* **2003**, *13*, 129.



67. Zhang, K.; Kurita, K. L.; Venkatramani, C.; Russell, D. ; *J Pharm Biomed Anal* **2019**, *162*, 192.
68. Buarque, F. S.; Soares, C. M. F.; Marques, M. N.; Miranda, R. de C. M.; Cavalcanti, E. B.; Souza, R. L.; Lima, Á. S. ; *Microchemical Journal* **2019**, *147*, 303.
69. Dąbrowski, Ł. ; *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2018**, *102*, 185.
70. ANA, A. N. de Á.; PNUMA, P. das N. U. para o M. A. *Cuidando das Águas. Soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos.*; Brasília, 2013.
71. USEPA Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products | US EPA <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products> (accessed Feb 3, 2020).
72. BRASIL, M. da A. e P. (MAPA) Registros Concedidos 19/11/2020.
73. BRASIL, C. ; *Diário Oficial da União* **2005**.