

AVALIAÇÃO DA AÇÃO ANTRÓPICA NOS NÍVEIS DE MICROPLÁSTICOS E CONTAMINANTES EMERGENTES EM BACIAS HIDROGRÁFICAS URBANAS

Palavras-Chave: Estações de tratamento de esgoto, Lagoa da Pampulha, ODS 6

Autores(as):

Ramon Domingues (IQ/UNICAMP),

Dr.^a Mariana A. Dias (IQ/UNICAMP), Dr.^a Cristiane Vidal (IQ/UNICAMP), Prof.^a Dr.^a Maria Clara V. Starling (DESA/UFMG), Prof. Dr. Thiago de A. Neves (DESA/UFMG), Prof.^a Dr.^a Cassiana C. Montagner (orientadora, IQ/UNICAMP)

1. INTRODUÇÃO:

Em decorrência do crescimento populacional e das atividades urbanas e industriais desenvolvidas nos últimos séculos, tem-se um crescimento da presença de contaminantes de origem antropogênica no meio ambiente. Atualmente, diversos estudos têm destacado os riscos químico e biológico associados à presença de microplásticos (MPs) e contaminantes emergentes (CE) nas matrizes aquáticas ao redor do mundo.

Os MPs são partículas poliméricas com tamanho inferior a 5 mm, provenientes do desgaste por intemperismo de materiais plásticos ou produzidos nesta escala para aplicações comerciais, já identificados em diversas matrizes ambientais e responsáveis por potenciais alterações de diferentes ecossistemas. CE são compostos (sintéticos ou naturais) presentes em produtos cotidianos, conseqüentemente, lançados no meio ambiente, e que não estão contemplados nas legislações vigentes ainda que sua ocorrência em concentrações traço indiquem potenciais riscos de saúde dos organismos.

Neste trabalho, avaliou-se o impacto de atividades antrópicas na contaminação de diferentes corpos de água, usando a cidade de Belo Horizonte em Minas Gerais como um modelo para o estudo de caso. Estes contaminantes foram investigados (i) primeiramente nas diferentes etapas de tratamento de duas estações de tratamento de esgoto (ETEs); (ii) simultaneamente os níveis de contaminação dos rios que recebem o efluente das ETEs foram amostrados a montante e a jusante, avaliando o efluente lançado como potencial fonte de contaminação para corpos de água superficiais; (iii) a Lagoa da Pampulha, que além de ser um ponto turístico, foi analisada como um modelo de sistema aquático lântico urbano que não possui vegetação densa nas margens, e, portanto, mais vulnerável aos impactos da poluição urbana. O projeto realizou campanhas amostrais em estações de cheia e de seca dos rios, a fim de avaliar a influência da sazonalidade no perfil de contaminação das áreas estudadas.

Os resultados obtidos ajudam a entender melhor como esse tipo de poluição se distribui em centros urbanos e possa contribuir com tomadas de decisões importantes no âmbito ambiental, que tanto está em pauta nas agendas internacionais.

2. METODOLOGIA:

2.1. Campanhas amostrais

Duas campanhas de amostragem completas dentro do âmbito do projeto foram conduzidas, em agosto de 2022 e janeiro de 2023. Para ambos os eventos, foram coletadas amostras para análise de microplásticos e contaminantes emergentes nos pontos definidos previamente e descritos abaixo. Além destas, duas amostragens adicionais foram realizadas na Lagoa da Pampulha, em junho de 2022 e fevereiro de 2023.

2.2. Localização dos pontos amostrais

2.2.1. Lagoa da Pampulha

A fim de avaliar a influência da sazonalidade nos níveis de contaminação por MP e CE em um sistema lêntico, como a Lagoa da Pampulha, que recebe parte do sistema de drenagem urbana da cidade de Belo Horizonte, foram realizadas amostragens nos períodos de seca e chuvosos. Foram definidos seis pontos de amostragem dentro da lagoa, compreendendo uma região pelágica (LP01), zonas de transições (LP02 e LP03), a região próxima a estruturas do Conjunto Arquitetônico da Lagoa da Pampulha (LP04) e do desague dos principais afluentes da lagoa (LP05 e LP06).

2.2.2. Estações de tratamento de esgoto

Duas ETEs foram estudadas neste projeto. A ETE01 tem uma capacidade de tratamento de $2,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e emprega tratamento secundário UASB, enquanto a ETE02 tem uma capacidade de $4,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e aplica outro tratamento secundário convencional, de lodos ativados. Em cada uma das ETEs, foram coletadas amostras no afluente e efluente do tratamento de cada estação.

2.2.3. Bacias hidrográficas urbanas

Os dois ribeirões das principais sub-bacias hidrográficas do município de Belo Horizonte também foram compreendidos neste estudo. O Ribeirão Arrudas está localizado na região sudeste do município, canalizado em parte de sua extensão e passando pelos principais centros comerciais da cidade, enquanto o Ribeirão Onça segue seu leito natural na região nordeste da cidade, em uma área com menor densidade populacional. Foram definidos pontos a montante e a jusante das duas ETEs também compreendidas neste estudo. Assim, os pontos amostrados permitem satisfatoriamente a comparação quanto ao perfil de contaminação das duas bacias, bem como a avaliar as ETEs como possível fonte destes contaminantes para o curso dos ribeirões.

2.3. Análise de contaminantes emergentes

A ocorrência de uma lista de 22 contaminantes emergentes foi determinada nesta pesquisa, dentre eles: pesticidas (2,4-D; Ametrina; Atrazina; Azoxistrobina; Carbendazim; Carbofurano; Deisopropilatrazina (DIA); Desetilatrazina (DEA); Diuron; Fipronil; Hexazinona; Imidacloprido; Simazina; Tebuconazol e Tebutiuron), fármacos (Cafeína e Paracetamol), hormônios (Estrona, 17β -Estradiol; Estriol; 17α -Ethinilestradiol) e personal care products (Triclosan).

A metodologia analítica empregada neste trabalho já é bem estabelecida pelo grupo de pesquisa e publicada por Montagner et al. (2014). O preparo de amostras inclui uma etapa de pré-concentração por meio de extração por fase sólida (solid-phase extraction, SPE) quantificação dos analitos foi realizada por cromatografia líquida acoplada ao espectrofotômetro de massas do tipo quadrupolo (LC-MS/MS). Os limites de detecção (LD) e

de quantificação (LQ) instrumentais obtidos para cada composto foram definidos como o ponto da menor concentração em que as razões 3:1 e 10:1 sinal/ruído, respectivamente, foram atingidas.

2.4. Análises de microplásticos

Para a amostragem de MPs nas diferentes matrizes, três metodologias são adotadas. Para a amostragem na Lagoa da Pampulha, uma adaptação da metodologia apresentada por Bertoldi et al. (2021) é empregada, realizando o arraste de uma rede de abertura de 68 μm por 2 a 5 minutos. Para as amostras nos ribeirões, a mesma rede foi empregada e a vazão da água verificada com o uso de um fluxômetro. Já para as amostras de afluentes e efluentes das ETEs, um volume menor foi coletado e registrado, com base na graduação do balde metálico empregado na amostragem, e este volume foi passado por uma peneira de 60 μm .

As amostras foram i) filtradas por uma peneira de 60 μm , incluindo a lavagem de sólidos orgânicos encontrados, ii) submetidas a digestão da matéria orgânica, empregando reagente fenton (H_2O_2 40 % (v/v) + FeSO_4 0,05 M (H_2SO_4 0,1M)) por 24h em temperatura ambiente, iii) filtração em peneira de 1 mm, excluindo assim partículas grandes ainda presentes na amostra, e finalizando com iv) separação por densidade, empregando solução de NaI ($\rho = 1,6 \text{ g/cm}^3$) em um funil de separação por 24h. Assim, as amostras são por fim depositadas em um filtro de acetato de celulose (0,45 μm) para posterior análise.

A quantificação de MPs é feita por meio de inspeção visual em uma sub-amostragem do filtro, empregando microscopia óptica (Nikon, modelo E800) na magnificação de 4x (40 vezes total). As partículas identificadas nas imagens como possíveis MPs foram classificadas quanto ao seu formato (fibras, pellets, filmes ou fragmentos), cor (branco/transparente, vermelho, azul, verde, preto e amarelo) e tamanho (60–100 μm , 100–250 μm , 250–500 μm , 500–1000 μm).

Para a etapa de caracterização química das micropartículas as amostras foram analisadas por imageamento hiperespectral no infravermelho próximo (HSI-NIR) juntamente com uma ferramenta quimiométrica de método de classificação supervisionada, conforme apresentado por Vidal & Pasquini (2021). Tem-se uma varredura de toda a amostra, possibilitando a caracterização de fragmentos maiores que 300 μm entre polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliamida (PA) e politereftalato de etileno (PET).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Lagoa da Pampulha

As concentrações de todos os analitos de CE são apresentadas na Figura 1, bem como sua frequência de ocorrência (%) nas amostras e o coeficiente de risco calculado para cada contaminante. Alguns pesticidas, como atrazina e 2,4-D, foram detectados em 100% das amostras. A análise preliminar de risco apresentou que as concentrações encontradas de fipronil e imidacloprido podem apresentar riscos para o sistema aquático da lagoa. Os padrões de distribuição espacial e sazonal dos contaminantes possibilitou a elucidação quanto aos potenciais caminhos que alguns contaminantes atingem a Lagoa da Pampulha, como mais profundamente discutido no capítulo “*Occurrence of pesticides and emerging contaminants in the Pampulha Lake: Anthropic pollution of a UNESCO Heritage Site*” (Domingues et al., 2024).

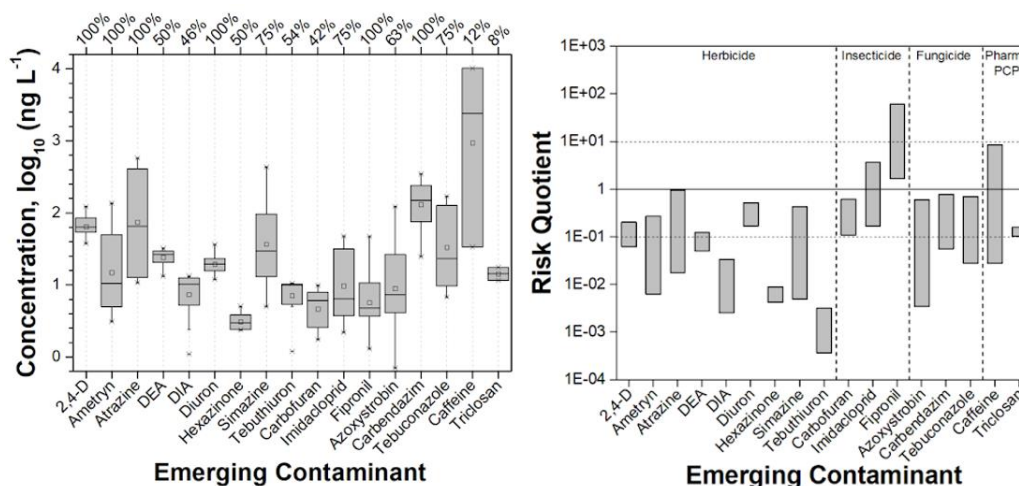


Figura 01. Box-plot da concentração de CE na Lagoa da Pampulha ao longo das quatro amostragens, em escala logarítmica, e sua frequência de detecção (%), à esquerda, e o coeficiente de risco calculado para cada CE (baseado em PNEC), à direita. Fonte: Domingues et al. (2024).

Adicionalmente, MPs foram encontrados em todas as amostras coletadas, com concentrações variando de 28 a 450 itens por m³. Fragmentos (69%) e fibras (29%) foram as formas mais observadas. Quanto a distribuição de tamanho e cor, houve uma prevalência de partículas entre 100 e 250 µm e incolores (83%), respectivamente. Na caracterização química, tem-se uma maior observação de MPs de PP e PE. Uma maior concentração de MPs foi observada durante o período chuvoso, indicando que estas partículas podem chegar à lagoa por meio do escoamento da água da chuva.

3.2. Estações de tratamento de esgoto

Para os resultados de MPs, a concentração na entrada das estações variou entre $4,9 \times 10^6$ e $5,8 \times 10^7$ itens por m³. Após as etapas convencionais de tratamento, tem-se concentrações entre $6,9 \times 10^5$ e $1,4 \times 10^7$, representando uma eficiência de retenção média de 79,4%. Este valor é semelhante ao reportado em diversos estudos ao redor do mundo, mas as concentrações observadas nos efluentes finais são expressivas quando considerado o padrão de níveis de MPs em águas superficiais (na faixa de 10² itens por m³). Quanto a caracterização destas partículas, a tendência de observação

Para os CE, uma atenção especial é dada para a cafeína e paracetamol. Ambos compostos são marcadores de contaminação de águas por esgoto não tratado. Assim, conforme esperado, estes contaminantes foram detectados em 100% das amostras de afluentes e em concentrações mais elevadas que os demais (máxima de 5,5 µg L⁻¹ para paracetamol e 225 µg L⁻¹ para cafeína). Após o tratamento secundário, paracetamol foi detectado em apenas 50% das amostras de efluente final, enquanto a cafeína ainda estava presente em 100% das amostras. Para os pesticidas e contaminantes emergentes, as eficiências de remoção observada foi inferior a 25% para a maioria dos analitos. Este resultado apresenta como os tratamentos aplicados em estações de tratamento de esgoto secundárias são ineficazes na remoção de contaminantes orgânicos solúveis em níveis traço (ng L⁻¹).

3.3. Bacias hidrográficas urbanas

Ao analisar a presença dos CE nos ribeirões urbanos, de forma semelhante ao resultado para as ETE, a cafeína apresentou concentrações superiores aos demais contaminantes nos dois corpos de água compreendidos

neste estudo. Mesmo com a baixa eficiência de remoção de pesticidas e CE, ambos ribeirões apresentaram uma tendência de queda de concentração dos analitos após o lançamento do efluente das ETEs quando comparado aos pontos anteriores. Em ambas as bacias, os pontos posteriores estão localizados após o término da malha urbana. Desta forma, sem o contínuo lançamento de canais de drenagem urbana, ou até mesmo de esgoto urbano não tratado, tem-se uma possível evidência da recuperação da qualidade da água após o retorno ao seu leito natural (processo de autodepuração).

Por outro lado, ao analisar a influência das ETEs nos níveis de MPs em águas superficiais, tem-se um aumento expressivo nos pontos posteriores ao lançamento do efluente final. Para o ribeirão localizado próximo ao centro do município, o aumento foi observado em ambas as amostragens, chegando a níveis 25 vezes superiores aos pontos anteriores a ETE (0,08 itens por m³ nos pontos a montante e 2,1 itens por m³ no ponto a jusante). Para o segundo ribeirão, o aumento apenas foi observado em uma das amostragens. Estes resultados podem ser vistos como uma indicação inicial das ETEs como potenciais fontes pontuais e significativas para o aporte desta classe de poluentes para águas superficiais. Estudos adicionais são necessários para melhor compreender a dinâmica de remoção, transporte e persistência destes materiais nestes cenários, bem como seus potenciais riscos nos níveis apresentados neste trabalho.

4. CONCLUSÕES

Ao longo deste projeto, foram conduzidos estudos quanto ao perfil de ocorrência de microplásticos e contaminantes emergentes em diversas matrizes compreendidas em uma bacia hidrográfica urbana.

Para os estudos na Lagoa da Pampulha, tem-se a variação espacial e temporal da distribuição de MP e CE. Ao traçar estes perfis, o presente estudo possibilita analisar e melhor compreender os caminhos que as diferentes classes de poluentes estudadas passam para chegarem no reservatório como destino.

Para os estudos nas estações de tratamento de esgoto e dos ribeirões urbanos de Belo Horizonte, tem-se resultados satisfatórios quanto a ocorrência dos contaminantes compreendidos neste projeto. Além da ocorrência, tem-se a avaliação da capacidade de remoção/retenção de MP e CE em duas ETEs secundárias, bem como a avaliação se estas podem ser consideradas como fontes destes contaminantes para os corpos hídricos que recebem seu efluente final.

5. REFERÊNCIAS

- Bertoldi et al. (2021). *Sci Total Environ.* 759:143503. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143503
- Domingues et al. (2024). "Occurrence of Pesticides and Emerging Contaminants in the Pampulha Lake: Anthropogenic Pollution of a UNESCO Heritage Site" in *Emerging Pollutants: Protecting Water Quality for the Health of People and the Environment*. [Forthcoming].
- Montagner et al, 2014. *Anal. Methods* 6 (17): 6668–77. DOI: 10.1039/C4AY00782D
- Vidal & Pasquini (2021). *Environ. Pollut.* 285:117251. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117251