



Isabella Rodrigues Loureiro

**A importância e ocorrência de ftalatos em água
potável e no ecossistema da Baía de Guanabara**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio, como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de Doutor em Química Analítica.

Orientadora: Isabel Maria Neto da Silva Moreira

Co-orientadora: Ináí Martins Ribeiro de Andrade Brüning

Rio de Janeiro

Setembro de 2002



Isabella Rodrigues Loureiro

**A importância e ocorrência de ftalatos em água
potável e no ecossistema da Baía de Guanabara**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Química Analítica do Departamento de Química do Centro Técnico e Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Vitor Francisco Ferreira
UFF-RJ

Rolf Roland Weber
USP-SP

Prof. Josino Costa Moreira
Fiocruz-RJ

Prof. Olaf Malm
UFRJ-RJ

Prof. Irene Baptista Aleluia
INT-RJ

Prof. Silvana Vianna Rodrigues
UFF-RJ

Prof. Ney Dumont

Coordenador Setorial de Pesquisa e Pós-graduação do CTC – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 30 de setembro de 2002

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Isabella Rodrigues Loureiro

Graduou-se em Química Industrial em 1993 e Engenharia Química em 1994 na PUC-Rio. Desenvolveu trabalho de Iniciação Científica sobre poluição de metais pesados na Baía de Guanabara. Participou de congressos na área de poluição inorgânica e orgânica ambiental. É consultora em Meio Ambiente e Educação Ambiental na Cesbra S/A.

Ficha Catalográfica

Loureiro, Isabella Rodrigues

A importância e ocorrência de ftalatos em água potável e no ecossistema da Baía de Guanabara / Isabella Rodrigues Loureiro; orientadora: Isabel Maria Neto da Silva Moreira e co-orientadora: Ináí Martins Ribeiro de Andrade Brüning – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Química, 2002

v.1, 143 f.: il. ; 29,7cm

1. Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas.

1. Química – Teses. 2.Ftalatos. 3.Interferentes Endócrinos. 4. Águas potáveis 5.Baía de Guanabara I.Moreira, Isabel M^a. (Isabel Maria Moreira). II.Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III.Título.

- A Deus, a quem devo todo o sucesso obtido em minha vida.
- À minha família, pelo carinho, apoio e compreensão em todas as minhas decisões.
- À memória de meus avôs.

Agradecimentos

- ♥ À minha orientadora, Prof^a Isabel Maria Neto da Silva Moreira, pela oportunidade de realizar este trabalho e, principalmente, pela amizade e confiança ao longo de nossa convivência, desde 1992.
- ♥ Ao CNPq e à PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.
- ♥ Ao Dr. Hugo Fortini e sua equipe do Laboratório Central da FEEMA, pela disponibilização do equipamento de cromatografia para a análise das amostras de águas potáveis, em especial, Marilza e Carlos Alberto.
- ♥ À Dra. Miriam e sua equipe da Divisão de Química Analítica do INT (DQAN), pela identificação dos compostos no espectrômetro de massas.
- ♥ À Dra. Irene e sua equipe da Divisão de Meio Ambiente do INT (DIMA), pela disponibilização do equipamento de cromatografia para a análise das amostras do ecossistema da Baía de Guanabara.
- ♥ À Dra. Angela e Dr. Scofield do Laboratório Ambiental da PUC-Rio, pela confirmação da identificação de algumas amostras, no espectrômetro de massas.
- ♥ Aos amigos Luiz Ricardo Renha e Carlos Valente, pelo voto de confiança na minha capacidade e ajuda financeira da Cesbra para diversos eventos necessários para completar este trabalho.
- ♥ Aos meus pais e irmãos pelo carinho, apoio e ajuda incondicional sempre.
- ♥ Ao meu namorado Evandro que, mesmo sem entender nada das “coisinhas de química” que faço, sempre me apoiou, ajudou no que pôde, suportou todo o meu mau-humor e me incentivou nas horas difíceis da tese, mesmo à distância.
- ♥ À Enga. Ináí Martins Ribeiro de Andrade Brüning, pela orientação.
- ♥ À ALMARJ (Jurujuba) e ao Silvio (Urca) e suas equipes, pelas coletas da Baía.
- ♥ À Adriana, Ana Cristina, Ana Lima, Ana Paula, Bernardo, Cássia, Claudia, Fininho, Eleine, Zé, Julius, Lili, Lívia, Halley, Renato, Ricardo e Scofield, pelo agradável ambiente de trabalho, amizade e ajuda nas tarefas ao decorrer da tese.
- ♥ À D. Glória, que teve paciência para revisar este texto todo!
- ♥ A todos meus amigos, que durante estes anos estiveram ao meu lado, apoiando e fazendo a vida mais agradável, em especial Brunet, Cris, Japo e Waguinho.
- ♥ Aos demais professores, técnicos e colegas do Departamento de Química da PUC/RJ, que contribuíram para a realização deste trabalho.
- ♥ A todos os professores que participaram da Comissão examinadora.
- ♥ A todos que, direta ou indiretamente, contribuiram para a realização deste trabalho.

Resumo

Loureiro, Isabella Rodrigues; Moreira, Isabel Maria **A importância e ocorrência de ftalatos em Água potável e no ecossistema da Baía de Guanabara** Rio de Janeiro, 2002. 143p. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ftalatos são os plastificantes mais utilizados industrialmente, estando disseminados em todos os ecossistemas do mundo. Como são compostos exclusivamente sintéticos, sua presença é indicativa da industrialização de uma região. Sua toxicidade é baixa, porém existem indícios de possíveis efeitos como interferentes endócrinos, especialmente no sistema reprodutor masculino. No Brasil, existem poucos estudos sobre a ocorrência e comportamento dos ftalatos no meio ambiente. Nesta tese foi estudada sua ocorrência em amostras de águas potáveis de diversos bairros das cidades do Rio de Janeiro e Niterói e do ecossistema da Baía de Guanabara (água, sedimentos e mexilhões), a qual recebe inúmeros aportes industriais. Todas as amostras foram coletadas, extraídas em fase sólida e analisadas por cromatografia em fase gasosa, utilizando detecção por captura de elétrons. As da Baía foram amostradas nas estações seca e chuvosa, em diferentes anos. As extrações de todas as amostras obtiveram excelente repetibilidade e recuperações superiores a 76%. As águas potáveis do Rio de Janeiro e Niterói apresentaram teores de ftalatos em concentrações muito menores do que as informadas para cidades da Europa e Estados Unidos. Tais teores puderam ser correlacionados com as extensões das redes dos sistemas de abastecimento de ambas as cidades. Todas as amostras da Baía mostraram contaminações qualitativas muito inferiores, quando comparadas a outros ambientes costeiros. O estudo do biomonitoramento ativo evidenciou a eficiência e rapidez da depuração dos ftalatos nos mexilhões mais contaminados do ecossistema da Baía de Guanabara.

Palavras-chave: Ftalatos; Interferentes Endócrinos; Águas Potáveis; Águas superficiais; Sedimentos; Mexilhões; Baía de Guanabara.

Abstract

Loureiro, Isabella Rodrigues; Moreira, Isabel Maria **The importance and occurrence of Phthalates in potable waters and samples from the Guanabara Bay ecosystem.** Rio de Janeiro, 2002. 143p. Doctorate Thesis - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Phthalates are the most used plasticizers in industrial products, worldwide distributed in environments. Their presence is often used to indicate a region industrialization degree. Although their reported toxicity is low, phthalates are indicated for possible endocrine disrupting effects, specially in male reproductive system. In Brazil, there are few studies about the environmental occurrence and distribution of phthalates. This thesis studied the occurrence of those compounds in potable waters samples from residential areas of Rio de Janeiro and Niterói cities, and in samples from the ecosystem of Guanabara Bay (waters, sediments and mussels), which receives several industrial inputs. All the samples were collected, solid-phase extracted and the phthalate contents analyzed by gas chromatography with electron capture detection. The ones from the Bay were sampled during the dry and rainy seasons, in different years. All the extractions presented excellent repeatability and recoveries above 76%. The potable water samples from both cities presented phthalate values considerably lower than those reported for European and American cities. The results could be correlated with the water net distribution lengths for both cities. All results from the Bay ecosystem showed lower contamination when compared to other coastal environments. The controlled transplant proved quick and efficient phthalate depuration of contaminated organisms from Guanabara Bay.

Keywords: Phthalates; Endocrine disruptors; Potable waters; Superficial waters; Sediment; Mussels; Guanabara Bay.

Sumário

1 – Introdução	15
2 - Interferentes Endócrinos e Meio Ambiente	18
2.1- Sistema Hormonal e Ação dos Interferentes	20
2.2- Evidências dos Efeitos destes Compostos	23
2.3- Importância da Química Analítica no estudo dos interferentes	27
3 – Origem, Propriedades e Usos dos Ftalatos	29
3.1- Propriedades Químicas dos Principais Ftalatos	30
3.2- Usos Industriais de Ftalatos	32
3.2.1- Ftalatos como Plastificantes de PVC	33
3.2.2- Outras aplicações dos Ftalatos	36
3.3- Ftalatos e Derivados no Brasil	37
4- Toxicologia dos Ftalatos	39
4.1- Absorção e metabolismo de Ftalatos na biota	43
4.2- Ftalatos como Interferentes Endócrinos	45
5- Ftalatos no Meio Ambiente	50
5.1- Fontes de Ftalatos para o Meio Ambiente	51
5.2- Comportamento dos Ftalatos no Meio Marinho	53
5.3- Processos de Remoção no Ambiente Marinho	57
5.4- Efeitos dos Ftalatos Interferentes no Meio Marinho	61
6 - Área de Estudo	62
6.1- Sistema de Abastecimento de Águas do Guandu	63
6.1.1- Cedae – Abastecimento do Rio de Janeiro	64
6.2.2- Águas de Niterói – Abastecimento de Niterói	67
6.2- Baía de Guanabara	68
6.2.1- Água	70
6.2.2- Sedimentos	73
6.2.3- Biota	73
7 - Experimental	77

7.1- Amostragem e Tratamento das Amostras	82
7.1.1- Amostras de Águas	82
7.1.1.A) Águas potáveis	82
7.1.1.B) Águas superficiais da Baía de Guanabara	82
7.1.2- Amostras de Sedimentos	83
7.1.3- Amostras de Mexilhões <i>Perna perna</i>	84
7.1.3-A) Mexilhões coletados de 1997 à 2000	85
7.1.3-B) Mexilhões do Biomonitoramento	86
7.2- Descontaminação do Material Utilizado	89
7.3- Determinação dos Ftalatos	90
7.3.1- Extração das Amostras	90
7.3.1-A) Amostras de Águas	90
7.3.1-B) Amostras de Sedimentos e Mexilhões	91
7.3.2- Análise por Cromatografia em Fase Gasosa	91
7.4.2-A) Águas potáveis	92
7.4.2-B) Amostras do ecossistema da Baía de Guanabara	92
8 - Resultados e Discussão	94
8.1- Amostras de Águas potáveis	97
8.2- Amostras de Águas superficiais da Baía de Guanabara	101
8.3- Amostras de Sedimentos	106
8.4- Amostras dos Mexilhões: 1997 - 2000	109
8.5- Amostras dos Mexilhões do Biomonitoramento	118
9 - Conclusões	120
10- Referências bibliográficas	123
Apêndice I - Curvas de Calibração de resposta do detector versus concentração de ftalatos para análise quantitativa das amostras de Águas Potáveis	137
Apêndice II - Curvas de Calibração de resposta do detector versus concentração de ftalatos para análise quantitativa para as amostras do ecossistema da Baía de Guanabara.	
Apêndice III – Espectro de massas típico de amostras de sedimento	

Apêndice IV – Espectro de massas típico de amostras de mexilhão

Apêndice V - Concentração de ftalatos nos mexilhões

Lista de Figuras

Figura.1 - O sistema endócrino humano	20
Figura.2 - Como agem os interferentes endócrinos	22
Figura.3 - Etapas de preparação dos ftalatos	23
Figura.4 - Dados do Uso de PVC no Brasil em 1995	35
Figura.5 - Avaliação de Níveis Fetotóxicos de DEHP	40
Figura.6 - Estrutura dos ftalatos interferentes endócrinos	46
Figura.7 - Efeitos do DEHP no sistema endócrino reprodutivo	47
Figura.8 - Foto da Poluição na maré vazante na Baía de Guanabara	53
Figura.9 - Mecanismos de biodegradação dos Ftalatos	54
Figura.10 - Ilustração de Sistema Marinho Costeiro para DEHP	58
Figura.11 - Biodegradação Aeróbica dos Ftalatos	59
Figura.12 - Biodegradação Anaeróbica dos Ftalatos	60
Figura.13 – Vista aérea da Estação de Tratamento de Água do Guandu	63
Figura.14 - Sistema de distribuição da ETAG	66
Figura.15 - Sistema de abastecimento de Água do Município de Niterói	67
Figura.16 - Bacia da Baía de Guanabara	68
Figura.17 - Principais atividades industriais na Baía de Guanabara	69
Figura.18 - Classificação da qualidade das águas da Baía de Guanabara	71
Figura.19 - Classificação da composição dos sedimentos da Baía de Guanabara	72
Figura.20 - Morfologia interna do mexilhão <i>Perna perna</i>	74
Figura.21 - Pontos de Coleta das Águas Potáveis nas cidades do Rio de Janeiro e Niterói	78
Figura.22- Localização das Estações de Amostragem na Baía de Guanabara	81
Figura.23 - Medição dos mexilhões triados para o estudo	84
Figura.24 – Abertura dos mexilhões triados para retirada dos tecidos	85
Figura.25- Fluxograma do transplante	86
Figura.26 - Foto das gaiolas utilizadas no monitoramento	87
Figura.27 - Foto da estrutura do transplante na Ilha d'Água	87
Figura.28 - Cromatograma típico para o branco do sistema de extração	94
Figura.29 – Espectro de massas que identificou os picos do padrão misto	

de ftalatos	95
Figura.30 - Cromatograma típico para águas potáveis	97
Figura.31 - Cromatograma típico para águas superficiais	101
Figura.32 - Águas superficiais: concentração de DEP (ng.L ⁻¹)	102
Figura.33 - Águas superficiais: concentração de DIBP (ng.L ⁻¹)	103
Figura.34 - Águas superficiais: concentração de DBP (ng.L ⁻¹)	103
Figura.35 - Águas superficiais: concentração de DEHP (ng.L ⁻¹)	104
Figura.36 - Concentração dos principais Ftalatos (ng.g ⁻¹) encontrados nas amostras de sedimentos superficiais, por ponto de coleta	107
Figura.37 - Concentração dos Ftalatos nos mexilhões (ng.g ⁻¹) na estação seca de 1997	110
Figura.38 - Concentração dos Ftalatos nos mexilhões (ng.g ⁻¹) na estação chuvosa de 1997	111
Figura.39 - Concentração dos Ftalatos nos mexilhões (ng.g ⁻¹) na estação seca de 1998	111
Figura.40 - Concentração dos Ftalatos nos mexilhões (ng.g ⁻¹) na estação chuvosa de 1998	112
Figura.41 - Concentração dos Ftalatos nos mexilhões (ng.g ⁻¹) na estação seca de 1999	113
Figura.42 - Concentração dos Ftalatos nos mexilhões (ng.g ⁻¹) na estação chuvosa de 1997	113
Figura.43 - Concentração dos Ftalatos nos mexilhões (ng.g ⁻¹) na estação seca de 2000	114
Figura.44 - Concentração dos Ftalatos nos mexilhões (ng.g ⁻¹) na estação chuvosa de 2000	114
Figura.45 - Concentração de DHP nos mexilhões (ng.g ⁻¹) nos pontos de coleta, ao longo dos anos.	115
Figura.46 - Concentração de BBP nos mexilhões (ng.g ⁻¹) nos pontos de coleta, ao longo dos anos.	116
Figura.47 - Concentração de DEHP nos mexilhões (ng.g ⁻¹) nos pontos de coleta, ao longo dos anos.	117
Figura.48 - Variação da Concentração de DEHP durante monitoramento	119

Lista de Tabelas

Tabela.1 - Classificação de Interferentes endócrinos	19
Tabela.2 - Efeitos associados a Interferentes Endócrinos	24
Tabela.3 - Analitos considerados no estudo piloto da EPA no Rio Neuse	28
Tabela.4 - Propriedades Fisico-Químicas dos principais Ftalatos em Estudo	31
Tabela.5 - Efeito dos aditivos nas propriedades finais do PVC	33
Tabela.6 - Conteúdo de Plastificante em alguns produtos	34
Tabela.7 - Plastificantes ftálicos fabricados no Brasil	37
Tabela.8 - Estimativa de Absorção Intestinal de Ftalatos em Ratos	43
Tabela.9 - Comparação entre fatores de Bioconcentração (BCF) previstos e reais para vários Ftalatos	44
Tabela.10 - Estimativa de consumo diário de ftalatos por adultos	44
Tabela.11 - Efeitos de Ftalatos no sistema reprodutivo masculino de ratos	48
Tabela.12 - Concentrações para as quais nenhum efeito foi verificado (Predicted no effect concentration – PNEC)	50
Tabela.13 - Valores Médios de Concentração de Ftalatos ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) nas várias frações do lixo doméstico	52
Tabela.14 - Comportamento de alguns Ftalatos em Sistemas Aquosos e Sedimentos	56
Tabela.15 - Degradação microbiológica dos Ftalatos	57
Tabela.16 - Localização e profundidade das estações de coleta de sedimentos na Baía de Guanabara	83
Tabela.17 - Limites de Detecção Instrumental dos ftalatos em estudo ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	95
Tabela.18 – Recuperação obtida com o método de extração por tipo de amostra	96
Tabela.19 - Concentração de DEHP nas amostras de água mineral($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	98
Tabela.20 - Concentração de DEHP nas amostras de águas potáveis dos bairros da cidade do Rio de Janeiro ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	98
Tabela.21 - Concentração de DEHP nas amostras de águas potáveis dos bairros da cidade de Niterói ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	99
Tabela.22 - Concentração de DEHP em águas potáveis ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) na	

literatura	100
Tabela.23 - Resultados das amostras de águas superficiais	102
Tabela.24 - Concentração de DEHP em águas costeiras (ng.L ⁻¹) na literatura	105
Tabela.25 - Resultados das amostras de sedimentos (ng.g ⁻¹)	106
Tabela.26 - Concentração de Ftalatos em sedimentos (ng.g ⁻¹) na literatura	108
Tabela.27 - Concentração do DEHP nos mexilhões do biomonitoramento	118
Tabela.28 - Resultados dos Mexilhões 1997 – 2001 (ng.g ⁻¹)	143

Na natureza, nada se
perde, tudo se transforma...