



LEVANTAMENTO DE EVIDÊNCIAS ENTRE CÂNCER E THMs EM ÁGUA TRATADA

Roberto Delatorre Ferraz¹; Lucas Camillo da Rocha²; Ricardo Andreola³

¹ Acadêmico do Curso de Engenharia Química, UNICESUMAR – Universidade Cesumar, Maringá/PR. Bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC/UniCesumar). robertodf@outlook.com

² Acadêmico de Mestrado na UNICESUMAR – Universidade Cesumar, Maringá/PR, Colaborador do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC/UniCesumar).

³ Orientador, Doutor, Docente no Curso de Engenharia Química na UNICESUMAR – Universidade Cesumar, Maringá/PR. Pesquisador do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação (ICETI).

RESUMO

A água fornecida pela companhia de saneamento precisa estar em conformidade com diversas normas que determinam quantidades máximas de cloro e de trihalometanos (THMs). No interior das caixas de água pode ocorrer depósito de material orgânico com o decorrer do tempo e a reação da matéria orgânica com cloro livre gera THMs adicionais aos já gerados no processo de tratamento. A reação desse material orgânico depositado no interior das caixas com o cloro livre em água resulta na formação de novos trihalometanos que podem ser extremamente danosos à saúde e desencadear diversos tipos de cânceres, principalmente colorretais. As amostras de água serão coletadas de domicílios de indivíduos que sofreram com esse tipo de câncer para verificar a relação da presença de THMs com casos clinicamente diagnosticados em câncer colorretal. A metodologia empregada utilizará cromatografia gasosa com espectrometria de massas para determinar a concentração de THMs nas amostras, além de determinação de matéria orgânica em compostos húmicos e fúlvicos por UV-254 nm e cloro residual livre por método colorimétrico *in loco*. Os dados serão tratados estatisticamente por análise de variância. Espera-se obter correlações positivas entre incidência de THMs e câncer colorretal.

PALAVRAS-CHAVE: Câncer; Legislação; Trihalometanos.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o país com a maior área do aquífero Guarani (70,2%) seguido pela Argentina (18,9%), Paraguai (6,0%) e Uruguai (4,9%). A área de afloramento do aquífero Guarani é de aproximadamente 153 km², sendo 102 km² localizados em diversos estados do Brasil. O Aquífero Serra Geral (aquífero livre ou freático) é muito importante porque abrange todo o Terceiro Planalto paranaense, onde estão localizadas as cidades de Guarapuava, Cascavel, Foz do Iguaçu, Londrina, Maringá e Campo Mourão (ÁGUAS PARANÁ, 2020).

Um poço tubular profundo em Maringá tem, em geral, entre 100 e 150 metros de profundidade. O poço tubular atravessa várias camadas do solo até chegar ao aquífero. O lençol freático fica entre 40 e 60 metros de profundidade. O poço atravessa o lençol e segue até atingir o Aquífero Serra Geral Norte ou Botucatu. O aquífero Guarani passa em parte da cidade de Maringá (ÁGUAS PARANÁ, 2020). Existem muitos poços tubulares atualmente em uso para abastecer a população em Maringá. A companhia de abastecimento (Sanepar) supre aproximadamente 15% da população com água subterrânea (de poço tubular). Estas águas apresentam, de forma geral, menor concentração em matéria orgânica (ANDREOLA *et al.*, 2019).

As culturas agrícolas representam grande potencial de contaminação tanto da água subterrânea como da água superficial devido, principalmente, ao uso de defensivos agrícolas (inseticidas, herbicidas e fungicidas). Na cultura de cana-de-açúcar, por exemplo, cultivada em muitas regiões de recarga dos aquíferos brasileiros, são usados herbicidas à base de diuron e hexazinona. Além de possivelmente tóxicos ao ser humano podem contribuir para a formação de



subprodutos halogenados quando a água é desinfetada com o uso de cloro (DI BERNARDO; PAZ, 2015).

A rede de abastecimento mantida pela Sanepar de Maringá está disponível para 100% da população urbana. O sistema de captação de água localizado próximo ao Rio Pirapó realiza a captação da água bruta superficial advinda da bacia Rio Pirapó, onde é predominante a ocupação rural, principalmente na atividade de agricultura e pecuária. (SANEPAR, 2018). Entretanto, também estão presentes atividades industriais e agroindustriais. Isso faz com que tanto a água superficial como a subterrânea usada para abastecimento se encontra exposta a riscos diversos de contaminação. Estes contaminantes em contato com o cloro livre usado para desinfecção podem produzir altas concentrações de subprodutos da desinfecção, como trihalometanos (THMs) e ácidos halo acéticos (ANDREOLA *et al.*, 2019).

Devido à ingestão da água estar relacionada diretamente a vários órgãos do corpo humano, considerando seu metabolismo e o dos compostos que ela carrega, por muito tempo cogitou-se a possibilidade de o câncer de bexiga estar relacionado aos THMs. Entretanto, estudos evidenciaram um panorama diferente. Alguns estudos epidemiológicos centraram-se no estudo de uma possível associação entre o risco de câncer de bexiga com exposições a trihalometanos (THMs), exposições estas entendidas como por meio da ingestão direta, inalação durante o banho ou absorção dérmica. O estudo dos fatores que levam ao câncer de bexiga é complexo, pois existem muitos fatores de risco envolvidos. As tendências observadas nas taxas de câncer de bexiga em indivíduos acima de 45 anos podem estar relacionadas, principalmente ao tabagismo e não pareceram estar relacionadas com THMs na maioria dos casos. Dessa forma, o estudo em questão não observou ligações diretas entre os THMs e as tendências de câncer de bexiga, em oito países diferentes, nos quais os autores coletaram dados e realizaram análises (COTRUVUO; AMATO, 2019).

Um estudo de revisão de literatura com mais de 90 referências, focado em câncer colorretal e THMs foi publicado em 2016. Neste estudo, menciona-se que o carcinoma colorretal é o terceiro tipo de tumor mais comum em ambos os sexos, em todo o mundo. Uma associação entre a cloração da água e o desenvolvimento de carcinoma colorretal está bem estabelecida. O trabalho afirma que o risco de desenvolver tumores em diferentes locais do corpo, incluindo cólon e reto, em associação com exposição em longo prazo a subprodutos da desinfecção em água tratada, está bem estabelecida. Além do câncer colorretal também é citado de risco de desenvolvimento de câncer no intestino grosso, também devido aos THMs em água tratada. Resultado de uma causa multifatorial, o estudo também menciona que o risco é muito maior nos indivíduos que são ávidos consumidores de alimentos gordurosos e/ou suas refeições carecem de vegetais e frutas (EL-TAWIL, 2016).

Devido a diversos estudos apontarem a relação dos cânceres supra citados com a presença de THMs, propôs-se os seguintes objetivos para o projeto:

- Realizar um levantamento sobre casos de câncer colorretal na cidade de Maringá-PR;
- Com auxílio da Sanepar buscar informações sobre a localização do abastecimento de residências, quanto à rede de distribuição de água tratada superficial e água tratada subterrânea;
- Realizar a aplicação de um questionário semiestruturado em duas regiões específicas na rede de distribuição, sendo uma região abastecida por água tratada superficial e outra abastecida por água tratada subterrânea;
- Coletar amostras nas residências das duas regiões descritas;



- Realizar análises de cada amostra quanto à presença de trihalometanos totais, cloro residual livre e compostos orgânicos naturais.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Após a definição das duas regiões específicas de estudo na rede de distribuição, sendo uma região abastecida exclusivamente por água tratada superficial e outra abastecida exclusivamente por água tratada subterrânea, para comparação posterior entre a origem da água, serão aplicados dois tipos de instrumento de coleta de dados. Um deles aborda aspectos sócio demográficos (instrumento 'Critério Brasil') e outro aborda aspectos relacionados à manutenção do reservatório domiciliar (instrumento 'Reservatório') bem como informações relacionadas a incidência de tipos de câncer em um morador do domicílio. Nas duas regiões em estudo, serão selecionadas 10 residências para a aplicação dos instrumentos de coleta de dados.

O projeto obteve aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa (CEP), CAAE 26087919.7.0000.5539 em novembro de 2019, quando se submeteu a metodologia proposta por meio dos instrumentos de coleta de dados, bem como demais documentos necessários.

A seguir, descreve-se a metodologia analítica que será aplicada às amostras de água. As análises serão realizadas no Laboratório Interdisciplinar dos Cursos de Mestrado da UniCesumar.

2.1 MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE SUBPRODUTOS VOLÁTEIS EM ÁGUA PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA EM GC/MS

Para as amostras de água coletadas (1/l), as análises de subprodutos da desinfecção serão realizadas através da concentração e purificação das amostras de água por Extração em Fase Sólida (SPE), com cartuchos SPE de divinilbenzeno não polar (cartucho Bond Elut Plexa), Estireno-divinilbenzeno funcionalizado (Cartucho Bond Elut PPL), cartuchos Bond Elut Nexus e Bond Elut Nexus WCX como adsorvente e sistema a vácuo Supelco Visiprep SPE.

As amostras de água serão extraídas utilizando o seguinte procedimento: Condicionamento do cartucho com 5 mL de metanol (repetindo o procedimento por 2 vezes) seguido de 10 mL de água deionizada a um fluxo de 10 mL/min. Inserção de 1000 mL de amostra de água no cartucho SPE com fluxo de 10 mL/min. Lavagem do cartucho com 10 mL de água deionizada. Secagem do cartucho sob vácuo, por 20 min, para eliminar os traços de água. Eluição do cartucho com 5 mL de acetato de etila (sob vácuo), seguido de eluição do cartucho com 5 mL de diclorometano (sob vácuo). As alíquotas finais serão combinadas (10 mL de eluentes), concentradas por fluxo de N₂ à secura e ressuspendido para um vial de 2 mL com diclorometano para, em seguida, ser submetidas à análise por GC/MS.

O fator de concentração para as amostras de água deverá ser de 500, como estabelecido pelo método aplicado no Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR (APHA, 2005).

Condições cromatográficas para análise em GC/MS: As análises em GC/MS serão realizadas em um cromatógrafo a gás (modelo Agilent 7890B) com injetor automático (CTC PAL Control), acoplado a um espectrômetro de massa (modelo Agilent 5977A MSD), equipado com coluna HP-5MS UI Agilent com fase de 5% de fenil metil siloxano (30,0 m x 250 µm d.i. x 0,25 µm de espessura do filme). Para a separação adequada dos analíticos no sistema GC/MS, será utilizada a seguinte programação otimizada de temperatura do forno: temperatura inicial de 92°C mantida por 2,5 min, em seguida rampa de 15°C min⁻¹ até 175°C mantida por 13 min, e rampa de 20°C min⁻¹ até 280 °C



e mantida por 15 min. As demais condições do método de análise serão: volume de injeção de 1,0 μL , fluxo do gás de arraste (He, pureza 99,99999%) igual a 1,0 mL min⁻¹, ionização por impacto eletrônico de 70 eV, temperatura da fonte de ionização de 230°C, do quadrupolo de 150°C, da linha de transferência de 280°C e do injetor de 250°C. A aquisição dos dados será feita pelo software MassHunter e análise qualitativa dos espectros de massas pela biblioteca NIST 11.

2.2 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NATURAIS (CONS) POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Para a análise de compostos orgânicos naturais (CONS) será utilizado o método indireto de medida de concentração, n. 5910 do STANDARD METHODS (APHA, 2005), por absorção ultravioleta a 254 nm, o qual fornece as medidas de concentração da amostra em absorbância. Para evitar contaminação, todos os frascos utilizados nas coletas para análise de compostos orgânicos naturais foram submetidos, após uma lavagem prévia, a uma lavagem com solução de ácido clorídrico, 5%.

2.3 DETERMINAÇÃO DE CLORO RESIDUAL POR MÉTODO DPD COLORIMÉTRICO

Será usado o método colorimétrico DPD (N,N-dietil-p-fenil fenileno diamina) que gera valores mais exatos, tem maior precisão e faixa de leitura mais ampla do que o tradicional método com a orto-tolidina, para baixas concentrações e com a realização das análises no local da coleta (GARCIA-VILLANOVA *et al.*, 1997).

3 RESULTADOS ESPERADOS

A partir dos resultados por cromatografia gasosa espera-se observar a presença de trihalometanos em água para comparar com as outras condições verificadas no domicílio.

REFERÊNCIAS

ÁGUAS PARANÁ. **Serra Geral**. Disponível em: <http://www.aguasparana.pr.gov.br/>. Acesso em: 27 fev. 2020.

ANDREOLA, R.; RECHE, P. M.; TONO, G.; BIDO, G. S.; FELIPE, D. F.; MANNIGEL, A. R.; COSTA, A. R.; NOVAKOWSKI, G. C.; RICARDO, L. L.; MOURA LIBORIO, F. H.; FONSECA, S. R. A. V.; OLIVEIRA, I. S.; RASERA, G. P.; TEIXEIRA, T. M. Influence of Cleaning Time in Household Reservoirs on Trihalomethane Formation in Treated Water. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 11, p. 1389-1397, 2019.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th ed. Washington, DC: APHA, AWWA & WEF, 1998.

DI BERNARDO, L. PAZ, L. P. S. **Ocorrência de água na natureza**: seleção de tecnologias de tratamento de água. São Carlos: LDIBE, 2015. vol. 1.

COTRUVO, J. A.; AMATO, H. **National Trends of Bladder Cancer and Trihalomethanes in Drinking Water**: A Review and Multicountry Ecological Study. 2019.



EL-TAWIL, A. M. Colorectal cancers and chlorinated water. **World J Gastrointest Oncol.**, v. 8, n. 4, p. 402-409, 2016. Disponível em: <http://www.wjgnet.com/1948-5204/full/v8/i4/402.htm>. DOI: <http://dx.doi.org/10.4251/wjgo.v8.i4.402>.

GARCIA-VILLANOVA, R. J.; GARCIA, C.; ALFONSO GOMEZ, J. *et al.* Formation, Evolution and Modeling of Trihalomethanes in the Drinking Water of a Town: II. **In the Distribution System, Wat. Res.**, v. 31, n. 6, p. 1405-1413, 1997.

SANEPAR. Relatório anual da qualidade da água 2018 sistema de abastecimento de Maringá, 2018. Disponível em: <http://relatorioqualidadeagua.sanepar.com.br/2019/167.pdf>. Acesso em: 11 mar. 2020.