

IV-056 - CARACTERIZAÇÃO DA POLUIÇÃO EM ÁGUAS NATURAIS NA CIDADE DE CAMPINA GRANDE ATRAVÉS DA IDENTIFICAÇÃO DE CAFEÍNA

Alvânia Barros de Queiróz⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba-UEPB.

Gustavo Fontes de Sousa

Graduando em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba-UEPB.

Larissa Manuelle Pereira Alves

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba-UEPB.

Neyliane Costa Souza

Professora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB. Doutora e Mestre em saneamento ambiental pela Universidade Federal do Ceará- UFC. Química Industrial pela UFC.

Weruska Brasileiro Ferreira

Professora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

Endereço⁽¹⁾: Rua André Celestino de Gouveia, 96 – Santa Tereza - Soledade - PB - CEP: 5815-5000 Brasil - Tel: (83) 96170502 - e-mail: alvaniabarros@hotmail.com.

RESUMO

Para monitorar a contaminação por esgotos domésticos podem ser necessários marcadores apropriados tanto para detectar como para localizar as fontes de poluição na água. Um potencial marcador químico para águas residuais é a cafeína. Esta proposta de pesquisa pretende identificar a cafeína como marcador químico de contaminação por esgoto em águas naturais existentes na Região de Campina Grande – PB. Foram realizados experimentos de desenvolvimento de metodologia para identificação da cafeína, e ensaios de extração líquido-líquido testando os solventes clorofórmio e diclorometano. Foram coletadas amostras neste primeiro trimestre de 2015 em corpos d'água que recebem contribuição de esgotos domésticos localizados na cidade de Campina Grande como o açude do bodocongó e realizados ensaios de parâmetros físico-químicos (oxigênio dissolvido, temperatura, pH, turbidez, condutividade), além da identificação da cafeína nas amostras, através de método desenvolvido. Das coletas realizadas somente em uma amostra pôde-se identificar a presença de cafeína, onde não foi possível quantificá-la, para isso será necessário desenvolvimento de um novo método de extração e detecção da cafeína mais adequado.

PALAVRAS-CHAVE: Cafeína, poluição hídrica, marcador químico.

INTRODUÇÃO

As funcionalidades dos sistemas ambientais vêm sendo afetadas, a cada dia, pelas alterações impostas pelas ações antrópicas, e isso vem refletindo tanto no ambiente natural como na própria sociedade onde se vive. A quantidade e a qualidade da água seria umas das principais preocupações atualmente, e estas características geralmente são modificadas por atividades que utilizam a água, que geralmente consomem e retornam ao meio ambiente na forma de esgotos domésticos e industriais, dos quais interferem nas funcionalidades dos sistemas ambientais.

Indicadores químicos aumentam a exatidão no rastreamento e consomem menos tempo para a preparação e análise de amostras. Dentre os indicadores químicos emergentes, destaca-se a cafeína. Embora a cafeína tenha sido detectada em águas naturais há mais de 30 anos, apenas em 1996 seu uso como um marcador químico de contaminação antrópica foi proposto de maneira mais consistente (OGUNSEITAN, 1996 apud CANELA *et al.*, 2014).

Desde então, muitos outros estudos vêm construindo evidências para o uso dessa substância como indicadora de atividades antrópicas ou como marcadora de contaminação fecal, ou seja, proveniente do esgoto sanitário (RAIMUNDO, 2011)

Segundo Martins, Gomes *et al.* (2008), os compostos da classe dos esteróis e estanois são os marcadores químicos mais utilizados em estudos sobre o aporte de esgotos, devido à especificidade com material fecal de origem humana. Tal composto algumas vezes é utilizado como marcador químico para avaliação do aporte de esgotos brutos ou tratados, que, dentre as metilxantinas existentes na natureza a cafeína é a que mais prevalece na dieta humana, além de estar presente na maioria dos medicamentos analgésicos (AUGUSTO, 2006).

Este composto apresenta meia vida estimada entre 120 e 240 dias, alta solubilidade, baixo coeficiente de partição e baixa volatilidade, constituindo-se, desta forma, como um marcador estável. Embora uma parcela pequena da população consuma cafeína na forma de fármacos, como por ex. antigripais, grande parte deste alcalóide é ingerida na forma de bebidas. (ANDRADE, 1994 apud MOREIRA e DE MARIA, 2007).

A cidade de Campina Grande é um grande centro urbano que tem vários corpos hídricos de importância que podem estar contaminada por esgotos domésticos e industriais, que possivelmente podem trazer problemas de saúde a população que faz uso desta água. Para monitorar a contaminação por esgotos domésticos podem ser necessários marcadores apropriados tanto para detectar como para localizar as fontes de poluição. Assim, como objetivo deste trabalho é identificar e avaliar a poluição de águas naturais localizadas na zona urbana de Campina Grande, através de análises de qualidade de água e identificação de cafeína.

MATERIAIS E MÉTODOS

Local de estudo

As amostras foram coletadas em águas superficiais de importância para a cidade de Campina Grande onde tem a contribuição de esgotos sanitários e/ou industriais.

O açude de Bodocongó está localizado na área urbana do município de Campina Grande, na mesorregião do Agreste Paraibano, zona oriental do Planalto da Borborema, na bacia do Médio Paraíba; com latitude sul de 07° 13' 50" e longitude oeste de 35° 52' 52". Inicialmente, foi realizado um levantamento bibliográfico, para embasamento teórico e entendimento aprofundado sobre o tema. O açude Bodocongó foi o corpo hídrico selecionado, por causa da importância histórica e pelo processo de degradação que se encontra, sendo construído em 1915 para abastecimento, no entanto os elevados níveis de salinidade o impossibilitaram. (ver Figura 1)



Figura 1: Imagem e localização do açude Bodocongó, Campina Grande-PB. (Fonte: Google earth, 2015).

Atualmente, encontram-se instalados nas áreas circunvizinhas do açude, além dos bairros Bodocongó e Novo Bodocongó (Vila dos Teimosos), o complexo industrial com empresas que dependem do açude para abastecimento de água (CARVALHO, 2007). Resíduos domésticos, de detergentes, óleos e outros derivados de petróleo, além de outras substâncias utilizadas na limpeza de caminhões são lançados cotidianamente no leito do açude. Apesar da evidente falta de qualidade da água para uso doméstico, a população carente a utiliza para fins recreativos, lavagens de roupas, lavagem de animais, lavagem de veículos, entre outros.

Existe um projeto em implantação no açude, onde será realizado a revitalização das margens e do entorno do Açude de Bodocongó, o projeto paisagístico fará as seguintes intervenções: implantação de calçadas, ciclovias e muros de contenção da orla; instalação de praças de Esportes e Cultura, infantil e de idosos; plantio de mudas e gramíneas; execução de sistema de drenagens pluviais; terraplenagem e pavimentação de ruas adjacentes; execução do sistema de esgotamento sanitário da comunidade Vila dos Teimosos e áreas do entorno; sistema de iluminação pública; e estacionamentos junto às praças. Espera-se que com este novo cenário, possa-se ter a melhoria da qualidade da água deste manancial.

Desenvolvimento de identificação da Cafeína

A detecção da cafeína tem sido realizada mediante a extração líquido- líquido (ELL) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com detector de arranjo de diodos (DAD). Algumas amostras ainda se encontram em análise laboratorial e deverão ser comparadas às demais variáveis.

Foram realizados ensaios de extração da cafeína e amostras com o solvente clorofórmio e diclorometano com soluções aquosas de baixa e alta concentração de 2ppm e 200ppm respectivamente. Foram adicionados 10mL da solução aquosa em um funil de separação e depois 3 vezes de 5ml do solvente e coletada a fase orgânica em seguida. Do coletado foi retirada a água ainda presente com $MgSO_4$ anidro e depois filtrado. O filtrado foi seco em rota-evaporador e diluído para 1mL de clorofórmio e depois seguida para análise em HPLC.

Para as amostras coletas, a extração ELL procedeu-se com 250mL de amostra acidificada a pH 3, filtrada em filtro de fibra de vidro e depois extraída com 15 mL de diclorometano e 15mL de clorofórmio. Do coletado foi retirada a água com $MgSO_4$ anidro e depois filtrado. O filtrado foi seco em rota-evaporador e diluído para 1mL de clorofórmio e depois seguida para análise em HPLC.

Caracterização da amostra

Foram realizadas coletas quinzenais a margem do açude Bodocongó, nos meses de março a abril de 2015, no período da manhã. As análises realizadas foram (pH, temperatura, Oxigênio dissolvido, turbidez e condutividade), de acordo com Standard Methods (APHA, 2005). Esta etapa de caracterização foi realizada no Laboratório de Pesquisa em ciências ambientais (LAPECA), localizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UEPB.

RESULTADOS

Os resultados das coletas estão apresentados na Tabela 1, com os seguintes valores médios dos parâmetros físico-químicos encontrados.

Tabela 1: Parâmetros de qualidade físico-químicos do açude Bodocongó, PB.

PARÂMETROS	UNIDADE	VALORES MÉDIOS
pH	----	8,3
TEMPERATURA	°C	26,4
CONDUTIVIDADE	mS/cm ²	1,7
TURBIDEZ	uT	16,8
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	mgO ₂ /L	3,2

De acordo com os valores médios apresentados na Tabela 1 para pH e turbidez, verificou-se que de acordo com a resolução 357/05, o açude pode se enquadrar em para classe III e IV, onde para valores da portaria 2914/11 do ministério da saúde recomenda que o pH esteja entre 6,5 e 8,5 dentro dos padrões de potabilidade para pH, já os valores de Oxigênio dissolvido(OD) ficaram abaixo da resolução 357/05 de classificação de corpos hídricos de água doce classe III . Esse alto valor de turbidez e baixo de OD pode ser elucidado pelo acúmulo de matéria orgânica em decomposição proveniente das cargas poluentes que são depositadas nas margens desse açude.

Para a identificação da cafeína, observou-se que das 4 amostras analisadas somente em uma amostra se identificou a cafeína. O método empregado de pré-concentração foi o de extração líquido-líquido, que geralmente apresentar valores baixos de recuperação, quando comparado com outros métodos.

O tratamento de amostra mais utilizado para análise de água na determinação de cafeína consiste em utilizar um material sorvente que tem a propriedade de extrair os contaminantes, transferindo-os da amostra para esse material, onde as substâncias ficam retidas a exemplo a extração em fase sólida. (SIMPSON, 2000) Depois dessa etapa, a concentração dos contaminantes é determinada utilizando-se análise instrumental. As propriedades físico-químicas da cafeína e os baixos níveis de concentração fazem com que a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS) seja a técnica mais adequada, por atingir baixos limites de detecção com elevada seletividade (SNYDER *et al.*, 2010).

Os métodos e técnicas utilizados neste trabalho são bem diferentes de outros métodos já aplicados na identificação da cafeína, portanto, deve-se ainda realizar mais ensaios de desenvolvimento de metodologia para melhor identificação e quantificação da cafeína. Outros fatores também podem ter interferido na identificação da cafeína em todas as amostras, questões como a degradação e condições ambientais. Em águas superficiais continentais, os níveis de cafeína variam em função de aspectos como sazonalidade, proximidade das fontes de aporte, condições hidrológicas e padrão de consumo.

Concentrações mais elevadas de cafeína têm sido encontradas em águas superficiais brasileiras em comparação com estudos realizados em outros países. Um trabalho realizado em 2010, na cidade de Campinas, SP, evidenciou o papel do esgoto bruto como principal fonte de cafeína para águas superficiais utilizadas como mananciais para produção de água para consumo humano (Sodré *et al.*, 2010).

Salienta-se que a presença de cafeína como um indicador químico da qualidade da água deve-se ter em mente que quanto maior a concentração de cafeína, maior a probabilidade de que uma dada amostra de água apresente atividade estrogênica. Ou seja, apresenta riscos a quem se utiliza dessa água para fins de consumo humano, com a presença de compostos interferentes endócrinos que possuem atividade estrogênica. De acordo com Montagner *et al.*, 2014 são encontrados em níveis de subnanogramas por litro, as quais muitas vezes estão abaixo da detectabilidade analítica do método empregado, que só é possível porque as concentrações de cafeína são cerca de 100 vezes maiores que as concentrações de inúmeros contaminantes emergentes presentes na mesma amostra.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Os valores encontrados para os parâmetros físico-químicos de qualidade só refletem os problemas causados pelos lançamentos de esgoto domésticos e industriais, além de resíduos sólidos depositados nas margens e no entorno do açude Bodocongó.

A identificação de cafeína em uma das amostras demonstra a potencialidade de aplicação da cafeína como indicador de poluição antrópica neste corpo hídrico, sendo necessários ajustes na metodologia de identificação.

A presença de cafeína pode revelar uma possível contaminação estrogênica, devido à presença de outros contaminantes interferentes endócrinos na amostra que participam da mesma rota de excreção humana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDRADE, L.R.S. ; SOUZA, M.Z.S. ; FERNANDES, M.S.M ; ALVES, R.V. ; BARBOSA, T.L.A. ; COSTA, T.C. ; LIMA, S.A. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA DO AÇUDE DE BODOCONGÓ NA CIDADE DE CAMPINA GRANDE-PB. 53º Congresso Brasileiro de Química Realizado no Rio de Janeiro/RJ, de 14 a 18 de Outubro de 2013.ISBN: 978-85-85905-06-4
2. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed., Washington, D.C: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 1998.
3. CARVALHO, A. P. Diagnóstico da degradação ambiental do Açude de Bodocongó em Campina Grande-PB. Campina Grande 2007. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Centro Ciências, Tecnologia e Recurso Naturais, Universidade Federal de Campina Grande.
4. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357 de 17 de março 2005: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Resoluções CONAMA, <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.
5. MONTAGNER, C. C.; UMBUZEIRO, G. A.; PASQUINI, C.; JARDIM, W. F. Caffeine as an indicator of estrogenic activity in source waters. Environmental Science: Processes & Impact, no prelo, 2014.
6. RAIMUNDO, C. C. M. Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: ocorrência, sazonalidade e atividade estrogênica, 2011, 204f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
7. SIMPSON, N. J. K. Solid-phase extraction: principles, techniques, and applications. New York, Marcel Dekker, 2000. SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J; DOLAN, J. W. Introduction to modern liquid chromatography. New York, John Wiley, 2010.
8. SODRÉ, F. F.; PESCARA, I. C.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatographytandem mass spectrometry. Microchemical Journal, v. 96, p. 92-98, 2010.
9. WHO, World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations. – 3rd ed. 2006.