

I-152 - AVALIAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES CAFEÍNA E BISFENOL A EM ÁGUA BRUTA E ÁGUA TRATADA

Amanda Gonçalves Kieling⁽¹⁾

Dr.^a em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Professora nos cursos de graduação de Engenharia Ambiental e Gestão Ambiental da UNISINOS.

Henrique Ludvig Vogt⁽²⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos.

Gabriela Kern⁽³⁾

Graduanda do curso de Engenharia Química da Universidade do Vale do Rio dos Sinos

Endereço⁽¹⁾: Av. Unisinos, 950, Cristo Rei – São Leopoldo - RS - CEP: 93022-000 - Brasil - Tel: (51) 3591-1122- e-mail: amandag@unisinos.br

Endereço⁽²⁾: Av. Unisinos, 950, Cristo Rei – São Leopoldo - RS - CEP: 93022-000 - Brasil - Tel: (51) 3591-1122- e-mail: henriqueudvig@hotmail.com

Endereço⁽³⁾: Av. Unisinos, 950, Cristo Rei – São Leopoldo - RS - CEP: 93022-000 - Brasil - Tel: (51) 3591-1122- e-mail: gabrielakern@unisinos.br

RESUMO

Os contaminantes emergentes são uma nova classe de substâncias que se encontram no meio ambiente em quantidades muito pequenas (nanogramas e microgramas). Os seus reais efeitos tanto para saúde humana como para a biota em geral são pouco conhecidos. Porém, existe a possibilidade de algumas destas substâncias afetarem o sistema endócrino. Estes compostos estão presentes nas águas utilizadas para o abastecimento público e dependendo da forma de tratamento da estação, quando realizado de maneira convencional, não apresentam efetividade na remoção destes contaminantes. A cafeína é uma substância utilizada em produtos como fármacos e bebidas e a sua ocorrência no meio ambiente é resultado de atividades antrópicas. O bisfenol A é um composto químico empregado na fabricação de diversos produtos como embalagens de alimentos e em revestimento de proteção em latas de metal. O objetivo deste trabalho foi avaliar a presença dos contaminantes emergentes cafeína e bisfenol A em água bruta e água tratada de um mesmo sistema de abastecimento. Para tanto, amostras de água bruta e de água tratada foram coletadas. A quantificação dos analitos foi realizada com extração em fase sólida e cromatografia líquida de alta eficiência com espectrometria de massas do tipo single quadrupolo e sistema eletro spray ionização (ESI). Os resultados obtidos confirmam a presença de cafeína e bisfenol A na água bruta e na água disponibilizada para o abastecimento público.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de água, cafeína, bisfenol A.

INTRODUÇÃO

Levando em conta o atual nível de desenvolvimento industrial e a iminente necessidade de expansão urbana, efluentes tanto domésticos como industriais são lançados de maneira indiscriminada no meio ambiente, sem levar em conta que estes podem causar danos à saúde humana e o desequilíbrio de ecossistemas aquáticos.

A precariedade de políticas públicas e dos serviços de saneamento básico, aliados ao desordenado crescimento populacional em grandes centros urbanos têm sido uma das principais causas para a diminuição da qualidade dos recursos hídricos. Além disso, a ausência na destinação de recursos financeiros e planejamento baseado em critérios toxicológicos e ambientais originaram uma situação em que o lançamento de efluentes domésticos in natura, juntamente com efluentes industriais remanescentes, vêm causando sérios danos aos sistemas de águas superficiais (RAIMUNDO, 2007).

Os contaminantes lançados em corpos hídricos são tanto de origem industrial como doméstica e causam diversos danos ao meio ambiente, comprometendo principalmente a qualidade das águas superficiais e subterrâneas, que são utilizadas para o abastecimento humano.

Diferentes contaminantes são lançados em corpos hídricos, mas uma classe recente de contaminantes vem chamando a atenção das autoridades e da comunidade científica. Estes contaminantes são conhecidos como contaminantes emergentes e podem estar presentes no meio aquático e terrestre. Existem diversas substâncias classificadas como contaminantes emergentes, entre elas: progesterona, testosterona, bisfenol A, atrazina, triclosan, cafeína e outros (RAIMUNDO, 2007). Estas substâncias estão presentes no meio ambiente em baixas concentrações, conforme Bila e Dezotti, (2007), na ordem de nanogramas por litro e microgramas por litro e podem estar contaminando os corpos hídricos utilizados como mananciais para o abastecimento público.

Segundo Bila e Dezotti (2007), algumas substâncias químicas que se encontram no meio ambiente podem afetar o sistema endócrino de humanos e outras espécies, alterando a saúde, o crescimento e a reprodução. Desta forma, estas substâncias vêm despertando grande interesse científico. Entre estes compostos, a cafeína é apresentada como um indicador de atividade antrópica e o bisfenol A como uma substância que possivelmente pode causar alterações no sistema endócrino.

Os contaminantes emergentes não são abordados por legislações e não possuem limites para controle. Além disto, as estações de tratamento de efluentes e as estações de tratamento de água operam utilizando tratamentos convencionais e que não são efetivas na remoção de diversos contaminantes, que por sua vez podem se encontrar inclusive na água utilizada para o consumo (RAIMUNDO, 2007). A existência de desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto e fontes de água potável evidência que é indispensável à avaliação dos processos de tratamento envolvidos na remoção destes compostos (BILA E DEZOTTI, 2007).

A água utilizada para o abastecimento humano é a que recebe o fim mais nobre. Para prevenir danos à saúde e o bem-estar do homem, a água utilizada para o abastecimento doméstico deve possuir características sanitárias e toxicológicas adequadas, tais como ser isenta de organismos patogênicos e substâncias tóxicas (BRAGA et al., 2005).

OBJETIVO

Considerando o exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a presença dos contaminantes emergentes cafeína e bisfenol A em água bruta e água tratada de um mesmo sistema de abastecimento.

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema analisado é da cidade de Porto Alegre/RS e possui uma área de abastecimento de 1041 hectares, atendendo uma população de aproximadamente 43.978 habitantes (RAMIRES, 2013). A metodologia para análise dos contaminantes foi desenvolvida nas seguintes etapas: campanha amostral, procedimentos de coleta e preservação, extração e análise cromatográfica.

Campanha Amostral

Foram efetuadas 3 campanhas amostrais respeitando um intervalo de 7 dias entre cada uma delas. Em cada campanha amostral selecionaram-se 2 pontos de amostragem: água de captação e água pós tratamento. A água bruta é captada no Lago Guaíba e a ligação entre a estação de tratamento de água e a estação de bombeamento de água bruta é realizada por uma adutora com 294 metros de extensão. O ponto de amostragem 1 foi em uma mangueira que disponibiliza água bruta. Após todas as etapas de tratamento a água é armazenada e posteriormente distribuída para a população. O ponto para amostragem 2 da água tratada foi em uma torneira.

Procedimentos de Coleta e Preservação das amostras

Para a realização dos procedimentos de coleta, transporte e armazenamento, adotaram-se técnicas limpas durante todas as etapas envolvidas neste trabalho, visando a não contaminação das amostras. Além disso, todos os materiais e vidrarias utilizados para realizar as coletas foram devidamente limpos.

Extração e Análise cromatográfica

As amostras foram filtradas em papel UNIFIL (0,7-12 μm) para a retirada de qualquer material suspenso que pudesse interferir ou até mesmo dificultar o processo de extração.

Para a extração em fase sólida, foram utilizados os cartuchos de extração “CARTUCHO SPE CERTIFY 130 mg, 3 ml BOND ELUT, marca AGILENT”; sistema manifold (SUPELCO), com bomba a vácuo acoplada; solventes e padrões; unidade filtrante Millex GV de PVDF Durapore, diâmetro 33 mm e diâmetro de poro de 0,22 μm ; Vial 2 mL âmbar rosqueável com tampa de vial 9 mm de rosca azul septo PTFE. Durante a passagem de 1 litro de amostra pelos cartuchos, tomou-se cuidado com a velocidade de passagem tanto dos solventes, como das amostras, para evitar a secagem do cartucho.

Após a eluição e ressuspensão dos cartuchos, as amostras contendo cafeína e bisfenol A em matriz água bruta/tratada, foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência, no modo fase reversa (fase móvel polar e fase estacionária, coluna, apolar). Foi utilizado o equipamento Cromatógrafo Líquido, modelo 1260, marca Agilent com detector de espectro de massas (MS) single quadrupolo, modelo 6120, também da marca Agilent. A coluna (fase estacionária) utilizada para a separação dos analitos, no modo fase reversa, foi a Zorbax XDB-C18 (15 x 5 mm e tamanho de partícula de 0,45 μm). A fase móvel foi constituída dos seguintes reagentes: Solução de Ácido Acético a 0,1%, Acetonitrila grau HPLC e solução de Formiato de Amônio a 5 mmol. Foi necessário usar gradiente de reagentes para melhorar o processo de identificação e separação dos analitos.

Após a identificação dos analitos no modo SCAN, foi realizada a corrida no modo SIM (Single Ion Monitoring), onde somente os íons dos analitos foram identificados e seus devidos tempo de retenção. Neste modo a identificação torna-se mais precisa e seletiva a análise.

O detector espectrômetro de massa possui fonte de ionização eletro Spray (Electro Spray Ionization – ESI) e opera nos modos: positivo (ESI +) e no negativo (ESI -). Neste trabalho, para a identificação da cafeína foi utilizado o modo ESI + (ganhando um elétron) e para o Bisfenol A o modo ESI – (perdendo um elétron). Para o desenvolvimento das curvas de calibração, foi necessária a fortificação de amostras, preferencialmente de mesma matriz, contendo os analitos em diferentes concentrações. Estas soluções foram preparadas a partir de concentrações conhecidas dos padrões externos. Foram fortificadas 5 amostras, nas concentrações de: 25, 50, 100, 250 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Todas as amostras, inclusive as curvas de calibração, foram realizadas em quadruplicata para garantir a qualidade do resultado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 e 2 são apresentadas as curvas analíticas e os coeficientes de correlação para cafeína e para o bisfenol A. As curvas analíticas estão associadas à linearidade do método analítico, ou seja, a capacidade que ele tem de demonstrar que os resultados atingidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado (ANVISA, 2003).

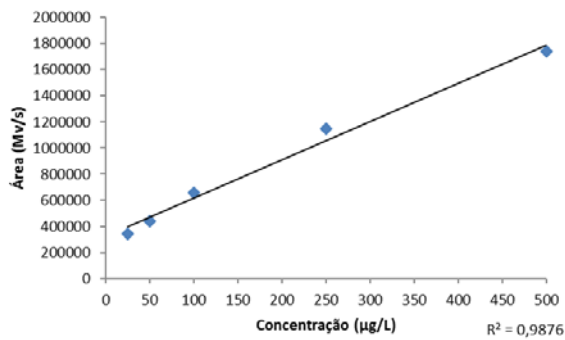


Figura 1 – Curva analítica e coeficiente de correlação para cafeína

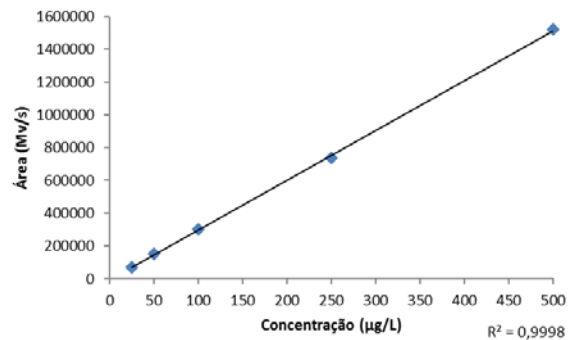


Figura 2 – Curva analítica e coeficiente de correlação para bisfenol A

Os resultados das análises cromatográficas das amostras de água tratada são apresentados na Figura 3. Eles apontam a presença de cafeína, bisfenol A e um interferente.

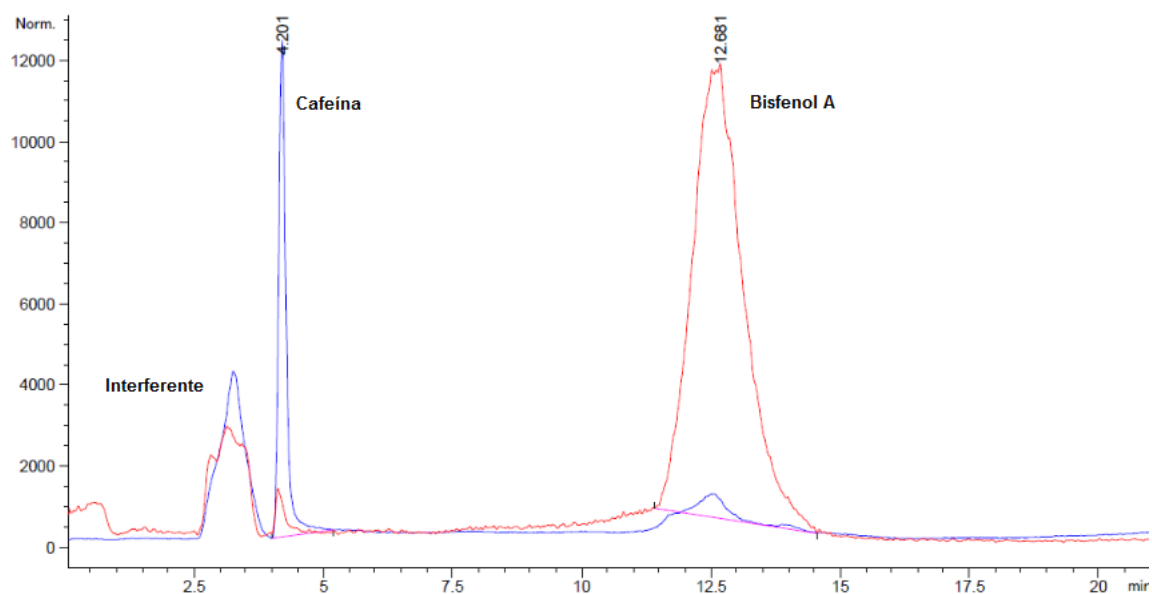


Figura 3 – Cromatograma da amostra de água tratada com a presença de cafeína e bisfenol A

A análise das curvas obtidas indica que o método desenvolvido através de cromatografia líquida para a identificação e quantificação dos analitos de interesse foi satisfatório. O cromatograma ficou bem definido, os picos para a cafeína e para o bisfenol A ficaram bem intensos e o interferente que foi detectado possivelmente é o solvente utilizado durante o processo de quantificação. Além disso, foi possível detectar os dois analitos em uma mesma corrida, salientando que estes se encontram em diferentes condições, a cafeína no modo positivo (ESI +) e o bisfenol A no modo negativo (ESI -).

Durante as 3 campanhas amostrais realizadas foi possível detectar cafeína e bisfenol A na água bruta. A Tabela 1 apresenta os resultados médios das 4 injeções feitas no equipamento.

Tabela 1 – Concentrações médias de cafeína e bisfenol A na água bruta

CAMPANHA AMOSTRAL	CAFEÍNA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BISFENOL A ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Campanha 1	20,46	3,76
Campanha 2	24,63	76,16
Campanha 3	31,39	45,67

Observa-se uma variação entre os valores de quantificação obtidos para as substâncias durante as 3 campanhas amostrais. Este fato pode estar associado ao ponto de coleta de água bruta, que fica junto ao canal de navegação do Guaíba. Este aspecto deve ser levado em consideração, tendo em vista que qualquer movimentação nas águas do lago possa ter revolvido os sólidos depositados no fundo e conseqüentemente ocorrer a ressuspensão da cafeína e bisfenol A.

Diversos autores realizaram pesquisas sobre a presença de cafeína e bisfenol A em águas utilizadas para o abastecimento. Raimundo (2011) estudou os mananciais que abastecem o município de Campinas, encontrando concentrações de cafeína entre 0,2 – 41,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ e bisfenol A entre 0,002 e 0,141 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Ghiselli (2006) também analisou diferentes corpos hídricos na região de Campinas (SP) e determinou a presença de cafeína em quantidades de 1,1 – 106 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 2,2 – 64,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o bisfenol A. Gonçalves (2008) encontrou cafeína em concentrações entre 0,16 a 47,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em amostras coletadas no Rio Paqueta em Teresópolis/RJ.

Comparando os resultados, os valores encontrados tanto para cafeína como bisfenol A não fogem muito dos valores já mencionados na literatura. É importante destacar que todas as regiões onde foram realizadas as coletas de água bruta localizam-se em grandes centros urbanos e encontram-se contaminadas tanto por cafeína como por bisfenol A.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados médios das 4 injeções feitas no equipamento para as amostras de água tratada.

Tabela 2 – Concentrações médias de cafeína e bisfenol A na água tratada

CAMPANHA AMOSTRAL	CAFEÍNA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BISFENOL A ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Campanha 1	30,68	54,54
Campanha 2	23,33	23,51
Campanha 3	22,04	33,75

Neste estudo, as concentrações de cafeína na água tratada variaram de 22,042 – 30,683 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de bisfenol A entre 23,513 – 54,538 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Raimundo (2011) também analisou a água tratada em diferentes bairros no município de Campinas, com o intuito de analisar a eficiência das estações de tratamento de água do município e verificar a qualidade da água que é distribuída à população, quanto à presença de interferentes endócrinos e cafeína. As concentrações de bisfenol A variaram entre 0,0015 e 0,026 $\mu\text{g L}^{-1}$, e esteve presente em todos os pontos amostrais, não apresentando variações entre os períodos de secas e cheias dos rios. As concentrações de cafeína variaram entre 0,047 – 4,324 $\mu\text{g L}^{-1}$, variando significativamente entre os períodos de seca e estiagem.

Ghiselli (2006) avaliou a concentração de cafeína e bisfenol A, em águas tratadas na Região Metropolitana de Campinas (SP), e encontrou concentrações de 2 – 3,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o bisfenol A e de 0,4 – 3,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a cafeína. Conforme Canela et al. (2011), as concentrações de cafeína encontradas em diferentes pontos do abastecimento de água de Porto Alegre, ficaram entre 0,122 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 2,769 $\mu\text{g L}^{-1}$.

As concentrações encontradas tanto para a cafeína como para o bisfenol A na água tratada, são consideradas elevadas, demonstrando que o tratamento do tipo convencional empregado pela estação de tratamento de água é ineficiente na remoção destas duas substâncias.

Conforme Potrich (2014) processos oxidativos possuem a capacidade de degradação dos poluentes e utilizam agentes oxidantes para a mineralização destes. Dentre os processos oxidativos, destacam-se os processos oxidativos avançados, que estão se tornando importantes para o tratamento de efluentes industriais e domésticos, visando à remoção de contaminantes emergentes. Sendo assim, uma alternativa para as estações de tratamento de água melhorarem a sua eficiência e removerem os contaminantes emergentes, seria a utilização de processos oxidativos avançados.

Os contaminantes emergentes são substâncias que se encontram no meio ambiente em concentrações muito baixas e os seus reais efeitos a saúde humana ainda são desconhecidos. Tendo em vista esta situação, existe a necessidade de que estações de tratamento de água removam estas substâncias e distribuam água de boa qualidade e livre de contaminantes emergentes para a população.

CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos das análises da água bruta foi possível perceber que as águas do Lago Guaíba estão contaminadas tanto com cafeína e bisfenol A. Estas substâncias permanecem na água tratada sugerindo que o tratamento empregado pela estação de tratamento de água, utilizando tratamento do tipo convencional, não apresenta-se efetivo na remoção destes contaminantes.

Neste sentido, quantidades consideráveis de cafeína e bisfenol A estão sendo distribuídos para a população em forma de água tratada. Pesquisas como essa são fundamentais para demonstrar a situação real dos corpos hídricos quanto à contaminação e são importantes para suprir a carência de informações sobre essas substâncias, além de ser uma fonte de dados para acompanhar os níveis de contaminação do Lago Guaíba e da água tratada com cafeína e bisfenol A.

Desta forma, os indícios de substâncias como a cafeína e o bisfenol A, tanto em mananciais utilizados para o abastecimento, como em água potável devem servir de alerta as autoridades e pesquisadores. Estudos devem ser realizados para definir os reais efeitos destas substâncias e os métodos utilizados tanto para o tratamento de água como para o tratamento de efluentes devem ser revistos, tendo em vista a contaminação dos recursos hídricos por estes poluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003.
2. BILA, M. D.; DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. Química Nova, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
3. BRAGA, B. et al. Introdução à engenharia ambiental. 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
4. CANELA, M.C. et al. Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil – Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas – INCTAA. São Carlos: Cubo, 2014. 96 p.
5. GHISELLI, G. Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas, ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal. [Tese de Doutorado]. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.p.190p.
6. GONÇALVES, E. S. Uso de cafeína como indicador de contaminação de esgoto doméstico em águas superficiais.[Dissertação de Mestrado]. Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2008.p. 90p.
7. POTRICH, L. Degradação de cafeína por processos oxidativos avançados. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.p. 36p.
8. RAIMUNDO, C. C. M. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia. [Dissertação de Mestrado]. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.p.126p.
9. RAMIRES, L. R. (Coord.). Plano municipal de saneamento básico: modalidade abastecimento de água. 1 ed. Porto Alegre, 2013.