

IV-155 - AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BACIA DO ALTO IGUAÇU UTILIZANDO A CAFEÍNA COMO PARÂMETRO PARA DETERMINAÇÃO DE DESPEJOS DOMÉSTICOS

Alessandra Honjo Ide⁽¹⁾

Graduanda em Química Tecnológica com ênfase Ambiental e em Tecnologia em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Mauricius Marques dos Santos⁽¹⁾

Graduando em Química Tecnológica com ênfase Ambiental /Licenciatura em Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Fernanda Dittmar Cardoso⁽¹⁾

Graduanda em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Karina Scurupa Machado^(1,2)

Graduada em Tecnologia em Química Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Doutoranda em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela UFPR

Júlio César Rodrigues de Azevedo^(1,2)

Graduado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUC-PR). Mestre em Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Doutor em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais pela UEM. Professor Adjunto do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR

Endereço⁽¹⁾: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. Departamento Acadêmico de Química e Biologia-DAQBi. Avenida Sete de Setembro, 3165 - Rebouças – Curitiba - PR - CEP: 80230-901 - Brasil - Tel: (41) 3310-4666 - e-mail: alessandrahide@hotmail.com

Endereço⁽²⁾: A Universidade Federal do Paraná-UFPR. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental - PPGERHA. Jardim das Américas– Curitiba - PR - CEP: 81531-990 - Brasil - Tel: (41) 3361-3143.

RESUMO

A análise de algumas características limnológicas de corpos de água urbanos, a fim de constatar ou não a influencia antrópica no meio, apresenta-se importante para determinar a qualidade da água para o ecossistema. No entanto, um outro parâmetro, a cafeína, tem se mostrado um indicador mais eficaz de águas residuárias domésticas, pois constitui-se de substância de uso exclusivo humano e apresenta alto consumo entre toda a população, tanto em produtos alimentícios como em medicamentos. O estudo foi realizado na Bacia do Alto Iguaçu e foram encontradas concentrações de cafeína variando de 0,170 a 22,84 $\mu\text{g L}^{-1}$, dependendo do grau de degradação do ambiente..

PALAVRAS-CHAVE: Bacia do Alto Iguaçu, cafeína, despejos domésticos

INTRODUÇÃO

A modernidade apresenta intensa complexidade entre as relações sociais e destas com a natureza, gerando consideráveis problemas sócio-ambientais nas últimas décadas e que vem se agravando à medida que houve a necessidade de novos materiais e aumento da produção, ocasionando degradação das condições de vida humana e do meio ambiente. Mesmo assim a cidade de Curitiba repassou uma imagem nacional de Capital Ecológica (MENDONÇA, 2002).

O sistema mais comprometido e de vital importância para a humanidade são os ambientes aquáticos e, principalmente, na Região Metropolitana de Curitiba (RMC), a bacia do Rio Iguaçu, que é o principal manancial de abastecimento de água desta região. Nos mananciais da RMC, atualmente existem grande número de moradias irregulares, desprovidas de coleta e tratamento de esgotos. Desta forma, a expansão urbana em direção a áreas de proteção ambiental consiste numa grande fonte de poluição e ameaça aos mananciais de abastecimento de Curitiba e região, uma vez que a qualidade da água potável está ligada a qualidade da água bruta dos rios (ANDREOLI *et al.*, 2003)

Somados aos problemas relacionados com o crescimento demográfico, podemos relatar ainda o consumo de novos produtos lançados no mercado e o aumento na demanda de outros, como os anticoncepcionais. Este crescimento traz algumas consequências negativas: maior consumo de água, necessidade de mais matérias-primas, geração de novos poluentes (contaminantes emergentes) e a falta de estudos dos efeitos destes contaminantes ao meio ambiente. Assim, substâncias químicas novas e não regulamentadas e que não eram detectadas ou, não eram consideradas como um risco ambiental, como os contaminantes emergentes, têm sido estudados, com o objetivo de relacionar sua presença com a de despejos domésticos em corpos aquáticos (SODRÉ *et al.*, 2007). Os contaminantes emergentes são compostos orgânicos sintéticos ou naturais presentes em diversos bens de consumo utilizados pela maioria da população, que acabam chegando aos ecossistemas aquáticos através de efluentes domésticos com ou sem tratamento.

A preocupação do homem com os danos que os contaminantes emergentes podem provocar tem proposto novos métodos analíticos mais sensíveis e precisos, possibilitando assim o avanço em pesquisas relacionadas com a avaliação da qualidade das águas destinadas à recreação e consumo humano (SUI *et al.*, 2010). Os métodos analíticos mais utilizados para detecção e quantificação desses novos poluentes são a cromatografia líquida e gasosa.

Tradicionalmente são utilizados parâmetros microbiológicos, físicos e químicos para determinar a qualidade das águas. Entretanto, pesquisas mostram que a determinação da concentração da cafeína pode ser empregada com maior eficiência, devido a sua natureza antrópica, confirmando a entrada de esgotos (FERREIRA, 2005; GARDINALI e ZHAO, 2002, PELLER *et al.*, 2006). A cafeína tem tendência a persistir na água, como consequência da sua alta solubilidade (13,5 g/L), possui baixo coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow} = 0,01$) (GOSSETT *et al.*, 1983) e volatilidade insignificante (WEINBERG e BEALER, 2001), constituindo desta forma, um marcador estável, diretamente relacionado a atividades humanas, sem chances de ser proveniente de fontes biogênicas (GARDINALI & ZHAO, 2002).

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) (figura 1) é uma das substâncias que têm sido estudadas como potencial indicador do grau de contaminação, por constituir-se de um composto de uso exclusivamente humano (CHEN *et al.*, 2002; FERREIRA, 2005; GARDINALI e ZHAO, 2002, PELLER *et al.*, 2006). Ela está presente em diversos alimentos consumidos diariamente pela maior parte da população, como café, chocolates, refrigerantes e chás e é um dos medicamentos mais prescritos no mundo (SIEGENER e CHEN, 2002).

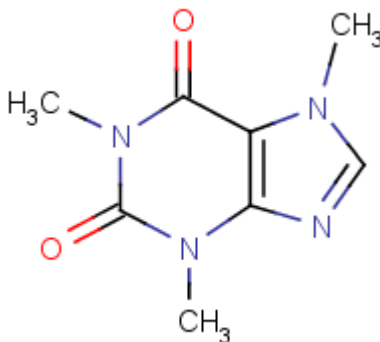


Figura 1: Fórmula estrutural da cafeína

Estudos indicam que o organismo humano é eficiente no metabolismo da cafeína, sendo que somente cerca de 3 a 10% da cafeína consumida é excretada, principalmente na urina, sem ser metabolizada. No entanto, alimentos e bebidas não consumidos que são jogados na pia constituem importante fonte deste estimulante nos efluentes (TANG-LIU *et al.*, 1983). A biotransformação da cafeína é complexa e pelo menos 17 subprodutos são gerados após seu consumo, sendo que o principal metabólito em humanos é a paraxantina (KLEBANOFF *et al.*, 1999).

Desta forma, o presente estudo tem como objetivos determinar a concentração da cafeína na Bacia do Alto Iguaçu para detectar ou não a presença de esgotos e tentar relacionar esses resultados com os resultados das análises limnológicas e microbiológicas, concluindo então se a cafeína pode ser utilizada como um traçador de atividade antrópica.

METODOLOGIA

ÁREA DE ESTUDO

A bacia do Alto Iguaçu, localizada na Região Metropolitana de Curitiba (RMC), tem suas nascentes junto a Serra do Mar, sendo utilizada para o abastecimento público. Durante as últimas décadas, os órgãos responsáveis direta ou indiretamente pela gestão dos recursos hídricos e urbanização da RMC, perceberam que os rios situados na margem direita do Rio Iguaçu (rios Palmital, Atuba, Iraí, Belém, Barigui) apresentavam grande risco de contaminar os mananciais de Curitiba. Para que isso não ocorresse, foram tomadas medidas como: avaliação da distribuição territorial e seu reordenamento; remoção da população em áreas de risco; proibição de extração de areia nos mananciais; construção do canal de água limpa (canal extravasor ou paralelo) para transporte águas até a ETA Iguaçu, reduzindo assim alguns impacto antrópicos (MONTEIRO, 2006).

Neste estudo foram realizadas amostragens nos rios Iguazu, Palmital, Atuba, Pequeno, Itaquí, Iraí, no Canal Extravisor, nas Cavas e no ambiente Cidade Jardim (Figura 2).

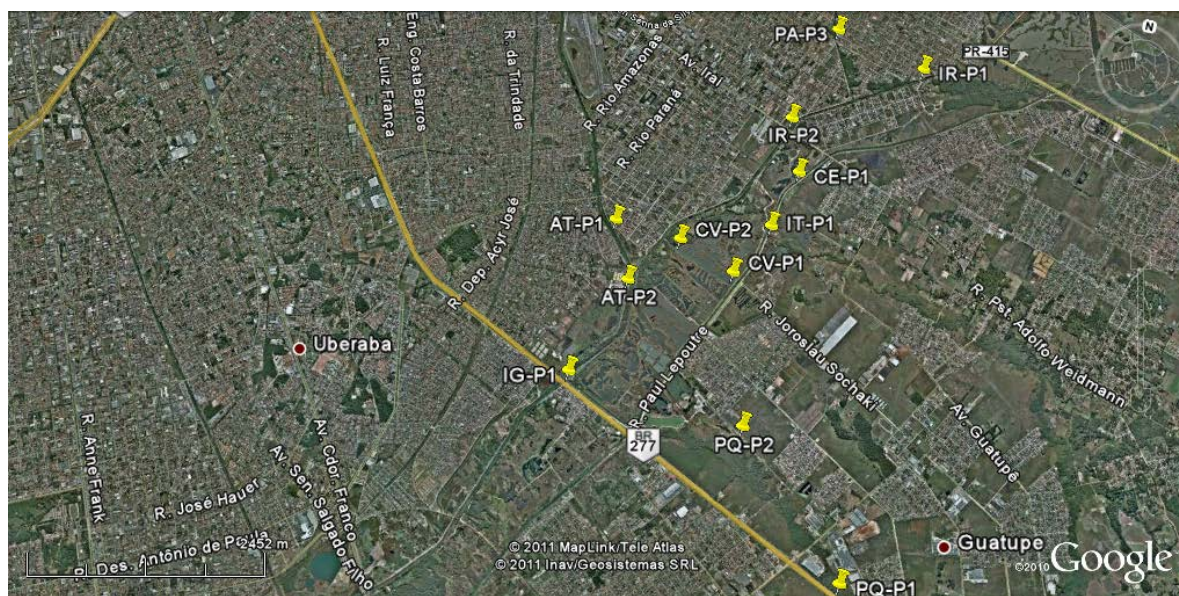


Figura 2: Alguns pontos amostrados na Bacia do Alto Iguaçu (os pontos CJ-P1 e CJ-P2 localizam-se mais ao sul e os pontos PA-P1 e PA-P2, mais ao norte)

AMONSTRAGENS

Foram realizadas coletas durante o ano de 2010 avaliando parâmetros microbiológicos, físicos e químicos e a determinação da concentração de cafeína, sendo os frascos descontaminados em estufa a 350°C por duas horas, para eliminação de possíveis resíduos orgânicos.

Em campo, realizou-se a medição da temperatura da água e do ar, pH, oxigênio dissolvido e saturação de oxigênio, condutividade com o auxílio da sonda multiparâmetros marca Hanna, modelo HI9828. A turbidez foi medida com o equipamento da marca Hanna, modelo HI98703.

As análises físicas e químicas da água foram realizadas em amostras in natura e filtradas, utilizando-se membranas Millipore de éster de celulose, 0,45 µm de acordo com o descrito em APHA (1998).

Para a extração da cafeína, 1L de cada amostra foi filtrado em membrana de acetato de celulose de 0,45 μm . Após a filtração, as amostras tiveram seu pH ajustado para 3 através da adição de ácido clorídrico 6 mol.L⁻¹. Em seguida, passaram por cartuchos de extração em fase sólida (Agilent SampliQ 1,000 mg-C18 de 6 mL), previamente condicionados com metanol, acoplados num manifold conectado a uma bomba de vácuo. Os cartuchos foram secos com fluxo de N₂ por 10 minutos e depois eluídos com 4 frações de 3 mL de acetonitrila grau HPLC. As amostras foram então levadas à secura no rotaevaporador e em seguida foram reconstituídas

com 1 mL de metanol, sendo a seguir submetidas ao equipamento de ultra-som. As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta resolução (Shimadzu HPLC LC20) equipado com um detector UV (274 nm). Foram injetados 50 µL da amostra utilizando uma coluna ODS Hypersil 25 x 4 mm x 5 µm. A fase móvel empregada foi uma mistura isocrática de metanol-acetonitrila numa proporção 1:1 com fluxo de 0.65 mL/min. O tempo de retenção para a cafeína foi entre 7 e 8 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A entrada de matéria orgânica decorrente de despejos domésticos em águas naturais ocasiona diminuição da concentração de oxigênio dissolvido, prejudicando a qualidade da águas. Portanto, monitora-se a DBO, que é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana para uma forma inorgânica estável. Outros parâmetros monitorados são nitrogênio amoniacal e ortofosfato, por estarem presentes em altas concentrações em águas residuárias domésticas e *E. coli*, pois está relacionada a presença de material fecal de animais de sangue quente.

As variações das concentrações de DBO (Figura 3), nitrogênio amoniacal (Figura 4), ortofosfato (Figura 5) e *E. coli* (Figura 6) podem estar relacionadas ao aporte de águas residuárias domésticas que os rios apresentam.

A influência que o Rio Atuba apresentou pode estar ligada à forte urbanização, principalmente, na sua parte central, e também ao fato de ser corpo receptor da ETE Atuba-Sul.

No rio Palmital, o PA-P1 localiza-se próximo à nascente, o PA-P2 entre os Municípios de Colombo e Curitiba e o PA-P3 próximo a sua foz com o Rio Irai. Este rio é susceptível a inundações no período de chuvas, devido ao carreamento de esgoto e lixo existente em galerias pluviais e valetas de drenagem, acarretando em grandes alterações na qualidade das suas águas, semelhante a lagoa de contenção de cheias da Vila Zumbi (ZB) e Cidade Jardim (CJ).

Na sub-bacia do Iraí está localizado o reservatório do Iraí, que abastece cerca de 40% da RMC e que, desde 2001, vem sofrendo com florações de cianobactérias, que têm comprometido a qualidade das águas e o aumentado o custo do seu tratamento, ocasionado, provavelmente pela entrada de esgotos domésticos.

Os ambientes do lado esquerdo da bacia do Alto Iguaçu, as Cavas, o Canal Extravasador, os rios Pequeno e Itaqui, apresentam melhor qualidade da água, pois possuem menor densidade demográfica e, consequentemente, menor aporte de esgotos domésticos.

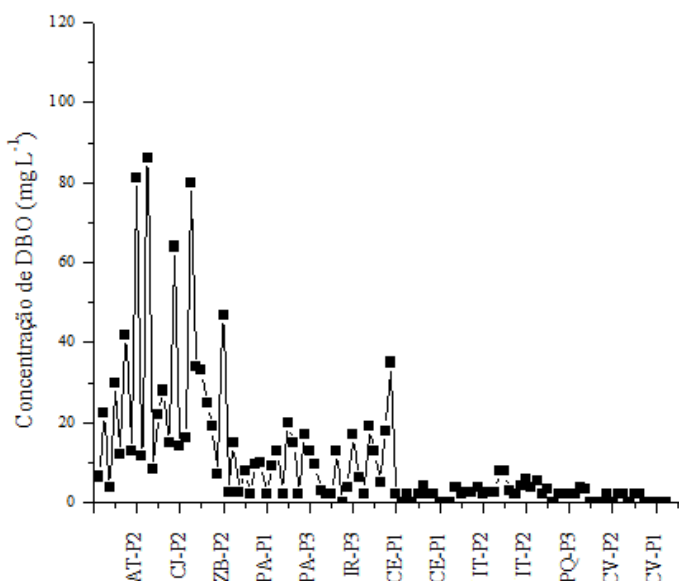


Figura 3: Variação da concentração da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) nos diferentes ambientes amostrados

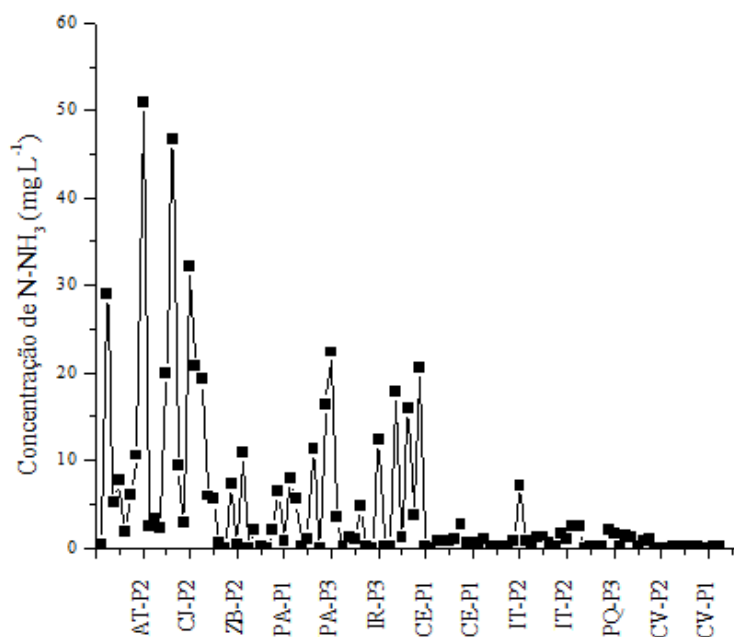


Figura 4: Variação da concentração do nitrogênio amoniacal (N-NH₃) nos diferentes ambientes amostrados

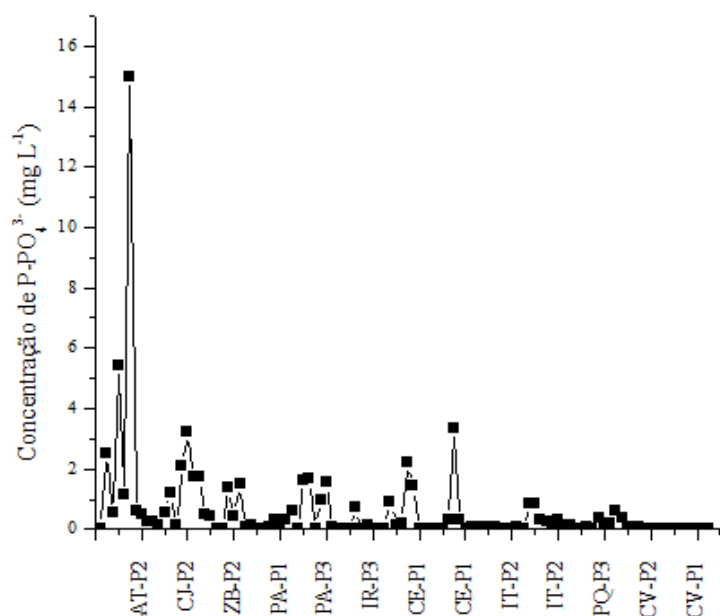


Figura 5: Variação da concentração do ortofosfato (P-PO₄³⁻) nos diferentes ambientes amostrados

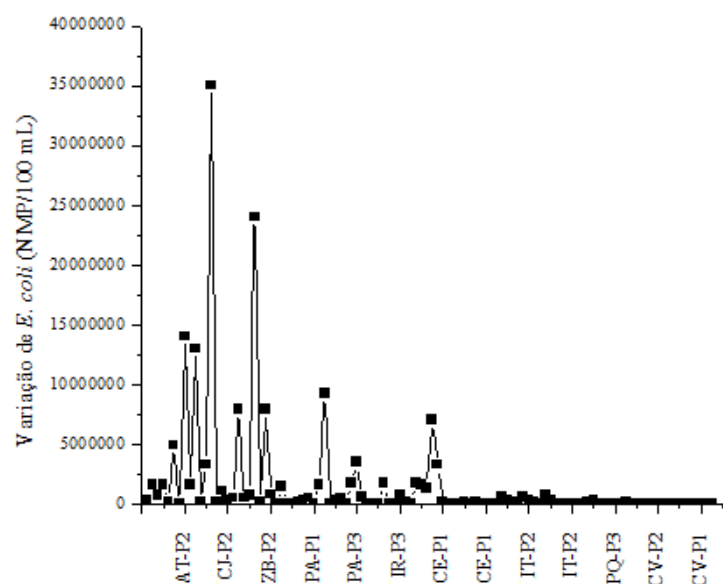


Figura 6: Variação da concentração de *E. coli* nos diferentes ambientes amostrados

Na Tabela 1 constam os valores médios da concentração de cafeína obtidos para cada ambiente, durante o período amostrado. A concentração variou de 0,170 a 22,84 $\mu\text{g/L}$, dependendo do rio e da coleta realizada. Os valores de concentração de cafeína encontrados foram condizentes com o grau de degradação dos ambientes em estudo, sendo que a maior concentração foi obtida no Rio Iraí, que apresenta as maiores influências demográficas da Região Metropolitana de Curitiba. Já os rios da margem esquerda do Rio Iguaçu, como o rios Pequeno e Itaqui e o Canal Extravisor, foram os que apresentaram menores concentrações ou inferiores ao limite de detecção, pois sofrem pouca influência antrópica e apresentam boa qualidade de águas em comparação a outros rios como o Atuba, o Palmital (exceto PA-P1) e o Iraí.

Tabela 1: Valores médios (em $\mu\text{g/L}$) das concentrações de cafeína encontradas nos diferentes ambientes aquáticos pertencentes à Bacia do Alto Iguaçu

Ponto	Desvio	
	Média	Padrão
AT – P1	4,42	3,49
AT – P2	4,31	0,82
PA – P1	0,06	0,00
PA – P2	13,19	4,90
PA – P3	5,82	0,84
IG – P1	13,42	3,65
IR – P1	2,71	5,14
IR – P2	13,33	3,62
CE – P1	0,09	0,00
PQ – P1	0,09	0,00
PQ – P2	0,20	0,05
IT – P1	0,27	0,14

No Rio Palmital, o PA-P1, por estar localizado próximo às suas nascentes, em área de baixo adensamento populacional, apresentou baixas concentrações de cafeína. No entanto, o PA-P2, que fica nas proximidades da chamada “Vila Zumbi”, região de forte ocupação humana sem coleta e tratamento de efluentes, apresentou a maior média dentre os três pontos amostrados neste rio. No PA-P3, localizado na região central do município de Pinhais, a influência antrópica também é considerável e o Rio Palmital neste ponto encontra-se bastante comprometido.

O Rio Atuba, devido à grande influência antrópica e também por ser o corpo de água receptor da ETE Atuba-Sul, encontra-se muito degradado. O ponto AT-P1, localizado no município de Pinhais, representa uma região ambientalmente muito frágil devido ao crescente número de moradias irregulares instaladas nas margens deste rio. As concentrações de cafeína encontradas no ponto AT-P1 foram, na maioria das coletas, maiores que no ponto AT-P2.

Deve-se considerar que a cafeína determinada corresponde à fração do composto que é excretada sem ser metabolizada pelo organismo humano e que o tempo de meia vida da cafeína em ambientes aquáticos naturais é curto. Porém, por constituir-se de uma substância altamente consumida por grande parte da população e por ser constantemente eliminada nos efluentes domésticos pode ser quantificada, principalmente, no ambiente que contiver maior entrada de efluentes domésticos recentes, corroborando com os valores de DBO, N-amoniaco, ortofosfato e E. coli obtidos nestas amostragens.

CONCLUSÕES

A presença de cafeína, mesmo em baixos níveis, na área de estudo, evidencia que o esgoto doméstico é uma importante fonte de contaminação de águas superficiais. Sua determinação, juntamente com parâmetros microbiológicos e limnológicos, indica que pode ser um bom indicador quando se trata da influência antrópica nos ecossistemas urbanos, desta forma, conclui-se que a cafeína pode ser utilizada como um traçador de atividade antrópica.

Desta forma, com a detecção da cafeína na Bacia do Alto Iguaçu e sua associação com a presença de esgotos domésticos, pode-se inferir que outros compostos também podem ser encontrados nessa região. Torna-se interessante o estudo dos contaminantes emergentes, pois muitos de seus efeitos sobre os organismos são desconhecidos, devendo-se avaliar suas consequências para o consumo humano dessas águas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREOLI, C. V.; HOPPEN, C.; PEGORINI, E. S. e DALARMI, O. “A crise da água e os mananciais de abastecimento”. In: ANDREOLI, C. V. (org.). Mananciais de abastecimento: planejamento e gestão – estudo de caso do Altíssimo Iguaçu. Curitiba, Companhia de Saneamento do Paraná – Sanepar; Financiadora de Estudos e Projetos – Finep, p. 33-84, 2003.
2. APHA-AWWA-WPCF, 1998. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20th ed, American Public Health/ American Water Works Association/ Water Pollution Control Federation, Washington DC, USA, 1998.
3. CHEN, Z.; PAVELIC, P.; DILLON, P.; NAIDU, R. Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. Elsevier Science, 2002.
4. FERREIRA, A. P. Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro, vol. 21, n. 6, p. 1884-1892, 2005.
5. GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (LC-APCI-MS). Elsevier Science, 2002.
6. GOSSETT, R. W.; BROWN, D. A.; YOUNG, D. R. Predicting the bioaccumulation of organic compounds in marine organisms using octanol/water partition coefficients. Marine Pollution Bulletin. vol.14,p. 387-392, 1983.
7. KLEBANOFF, M. A.; LEVINE, R. J.; DERSIMONIAN, R.; CLEMENS, J. D.; WILKINS, D. G. Maternal serum paraxanthine, a caffeine metabolite, and the risk of spontaneous abortion. The New England Journal of Medicine, vol. 341, n. 22, p. 1639-44, 1999.
8. MENDONÇA, F. Aspectos da problemática ambiental urbana da cidade de Curitiba/PR e o mito da Capital Ecológica. GEOUSP Espaço e Tempo, São Paulo, n. 12, p 1 – 8, 2002.

9. MONTEIRO, M.F. Análise sócio ambiental de bacias hidrográficas de mananciais da Região Metropolitana de Curitiba, baseada no acelerado processo de urbanização. Dissertação de Mestrado - Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba-PR, 2006.
10. PELLER, K. A.; OPSAHL, S. P.; CHANTON, J. P. Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine systems. *Environmental Science & Technology*, vol. 40, no. 24, p. 7616-22, 2006.
11. SIEGENER, R.; CHEN, R. F. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 44, p. 383-387, 2002.
12. SODRÉ, F.; LOCATELLI, M.; MONTAGNER, C.; JARDIM, W. Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. *Caderno temático*, vol. 6, 2007.
13. SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G.; FAN, Q. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*, n. 44, p. 417-426, 2010.
14. TANG-LIU, D.; WILLIAMS, R.; RIEGELMAN, S. Disposition of caffeine and its metabolites in man. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, vol. 24, p. 180-185, 1983.
15. VENTURA, C.; LAGOS, P.; FERNANDES, L. F.; GOBBI, E. F.; GOBBI, M.; RECKSIDER, R.; CARNEIRO, C. Distribuição horizontal das cianobactérias no Reservatório do Iraí, Pinhais, Paraná. *Anais do IX Congresso Brasileiro de Limnologia*, Juiz de Fora, 2003.