

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO AQUIFERO GUABIROTUBA EM UMA REGIÃO CENTRAL DA CIDADE DE CURITIBA, PARANÁ – BRASIL

Marcell Mariano Corrêa Maceno^(a); Karina Scurupa Machado^(b); Thaís Gaissler Velozo^(c); Maria Carolina Vieira da Rocha^(d); Sandro José Froehner^(e)

Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar a água subterrânea do aquífero Guabirotuba em um poço artesiano na região central da cidade de Curitiba, Paraná. Para avaliar a qualidade da água, foi utilizado um indicador químico de contaminação por esgoto doméstico (cafeína), um teste microbiológico e a identificação de metais. Os resultados obtidos para cafeína mostraram uma concentração abaixo do limite de detecção do HPLC (<0,4 µg/L). O teste microbiológico mostrou ausência de coliformes fecais e 5,2 de coliformes totais NMP/100 mL. Os metais analisados apresentaram baixas concentrações. Apesar disso, para o caso de uso desta água com fins de consumo humano, o cádmio ultrapassou o limite estabelecido pelo CONAMA 396/2008 e Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.

Palavras-chave: Aquífero, qualidade das águas, cafeína, coliformes, metais

Abstract

This study evaluated the groundwater of the Guabirotuba aquifer in an artesian well in the city of Curitiba, Paraná. To assess the quality of water was used a chemical indicator of domestic waste water (caffeine), the microbiological test and the identification of heavy metal. The results of the caffeine was under that the LD (limit of detection) of the HPLC (< 0,4µg/L). The microbiological test showed absence of the Escherichia coli and 5,2 NMP/100 mL of the total coliform. The heavy metal had low concentration. However, for human consumption, the cadmium exceeded the limit laws CONAMA 396/2008 and Port. 518 (MS).

(a) Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico – Curitiba (PR), (41) 33613134, marcell.maceno@gmail.com

(b) Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico – Curitiba (PR), (41) 33613134, ksmachado@hotmail.com

(c) Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico – Curitiba (PR), (41) 33613134, thais.g.velozo@gmail.com

(d) Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico – Curitiba (PR), (41) 33613134, ayarriba@hotmail.com

(e) Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico – Curitiba (PR), (41) 33613146, froehner@ufpr.br

1 - INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico tem se intensificado nas últimas décadas ocasionando a formação de aglomerados urbanos que degradam cada vez mais os recursos naturais. A água corresponde ao elemento mais importante da natureza e fundamental a todas as formas de vida. Entretanto, tornou-se um dos bens naturais mais degradados pelo aumento populacional, principalmente nas regiões urbanas [1].

As águas subterrâneas sofrem diretamente este efeito de poluição através dos despejos de efluente doméstico não tratado e do uso indiscriminado de compostos químicos, deteriorando, ao longo do tempo, a qualidade dos aquíferos subterrâneos [2]. Outra forma de poluição destes corpos hídricos ocorre através lavagem e percolação de águas da chuva no solo. Este fenômeno ocasiona o carreamento de uma grande variedade de contaminantes. Segundo Prestes *et al.* [3], os metais pesados correspondem aos principais poluentes presentes na chuva. Sua ocorrência se dá, principalmente, em regiões com alta concentração de tráfego veicular [3]. Alguns metais, tais como cobre e cádmio, ocorrem na chuva devido a lavagem de coberturas residenciais [3].

A qualidade das águas subterrâneas pode ser avaliada pela combinação de parâmetros físico-químicos e microbiológicos, utilizando como bioindicadores os microorganismos das espécies *Escherichia coli* e *Enterococcus*, e parâmetros físico-químicos, tais como pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, dentre outros parâmetros que possam representar a atividade antropogênica na região de interesse [4].

Os bioindicadores são um grupo de microrganismos que indicam a possibilidade de ocorrência de patógenos na água, provenientes de contaminação por efluente doméstico. Já a análise de parâmetros físico-químicos possibilita a detecção de contaminação proveniente de fontes antrópicas [4].

Alguns parâmetros químicos podem ser considerados como marcadores químicos, pois, trata-se de substâncias presentes exclusivamente no metabolismo humano ou atividade humana, não havendo portanto, fontes naturais de produção [5].

Um exemplo de marcador químico é a cafeína, um estimulante que atua no sistema nervoso central e encontra-se presente em alguns fármacos tais como analgésicos,

medicamentos contra a gripe e inibidores de apetite, além de ser uma das substâncias mais consumidas no mundo. Pode ser encontrada em diversos produtos tais como: café, chá, erva-mate, pó de guaraná, refrigerantes a base de cola, condimentos e etc [6]. A presença deste composto no meio ambiente é sobretudo de origem antrópica, e tem sido associada, na maioria dos casos, às elevadas concentrações de nitrato. Alguns estudos têm mostrado que uma certa porcentagem deste composto não é absorvida pelo organismo e é excretada pela urina. Somando-se a isso, uma grande quantidade de produtos alimentícios, contendo cafeína, é descartada nas residências e estabelecimentos comerciais, fazendo com que esteja presente nos efluentes domésticos [7]. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular da cafeína.

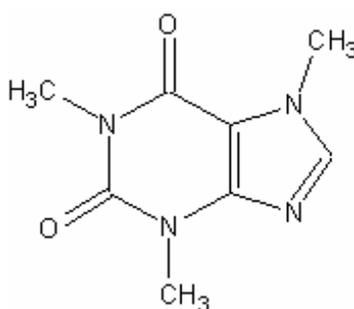


Figura 1 Estrutura Molecular da Cafeína [6].

Assim sendo, neste estudo tivemos como objetivo avaliar a qualidade da água do aquífero Guabirotuba, localizado em uma região central da cidade de Curitiba, estado do Paraná (Brasil). Trata-se de uma região com considerável geração de resíduos urbanos, sendo suas bacias hidrográficas: Iguaçu, Barigui, Ribeirão dos Padilhas, Atuba-Bacacheri e Belém [8]. Para isso, foi verificada a presença de poluição por efluente doméstico através do marcador químico cafeína, a presença de metais e, também, de coliformes fecais na água subterrânea.

2 - MATERIAS E MÉTODOS

2.1 – Área de Estudo

A cidade de Curitiba localiza-se no leste do estado do Paraná, Brasil. Sua população aproximada é de 1.797.408 [9]. O município compõe-se de seis bacias hidrográficas [8]. Sua região central apresenta baixo desenvolvimento industrial e alta

concentração de edificações residenciais, com hidrografia composta pela bacia do rio Belém e pelo Aquífero do Guabirotuba [10].

A região de estudo corresponde a um poço artesiano localizado nas imediações do centro de Curitiba. Esta fonte de água serve como recurso hídrico para a população de uma determinada edificação.

2.2 – Amostragem de Água

A coleta da água foi realizada de acordo com o *Standard Methods from the Examination of Water and Wastewater* [11]. Foram coletados quatro litros de água. Três litros foram acondicionadas em frascos âmbar de um litro com tampa de teflon para análises de cafeína e metais. Um litro foi disposto em um recipiente estéril de vidro para análise microbiológica. As amostras foram dispostas em uma caixa térmica, devidamente armazenadas, para o transporte e posterior análises de qualidade.

2.3 – Análises Químicas

A vidraria não volumétrica utilizada nas análises foi mantida a 400°C por 2 horas para remoção de quaisquer contaminantes. Já as vidrarias volumétricas foram mantidas em Extran 8% por 48 horas.

Os solventes orgânicos utilizados (acetonitrila e metanol) foram de grau HPLC (cromatografia líquida de alta performance) da marca J.T.Baker. Os ácidos clorídrico e nítrico, P.A., da Quimex e os padrões analíticos utilizados para análise de metais foram Sigma-Aldrich, na forma de nitrato, com teor de pureza superior à 99,99%. Já o padrão analítico de cafeína foi de procedência da Sigma Aldrich e com teor de pureza superior à 98%.

A cafeína foi quantificada seguindo a metodologia descrita por Khasanov *et al.* [12], Ingrand [13], Petkam [14] e apresentados pela norma DIN 10777-2 [15]. Sucintamente, o método consistiu, primeiramente, na filtração das amostras em membrana com 0,45 µm de porosidade. Em seguida, o material filtrado foi passado pelo cartucho de extração em fase sólida de 6 mL contendo 1 g de octadesilcilano (C18) previamente condicionado com 5 mL de metanol e 5 mL de água para a retenção da cafeína. Após a sua passagem pelo cartucho, este foi desidratado com auxílio de uma bomba à vácuo por 15 min. O conteúdo de cafeína presente no cartucho foi então eluído com a passagem de 4 alíquotas de 3 mL

de acetonitrila e 4 alíquotas de 3 mL de metanol, pelo cartucho seco. Estas alíquotas somadas, foram evaporadas em capela de exaustão e rediluídas em 1 mL de metanol com a utilização de ultrassom para total solubilização. Por fim, as amostras foram analisadas em HPLC da Shimadzu modelo LC 20AT com detector de ultravioleta com arranjo de diodos, coluna cromatográfica ODS Hipersil C18 250 mm x 4mm da Thermo Cientific. espectrofotômetro de absorção atômica da Perkin Elmer modelo 2280. Foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: comprimento de onda: 274 nm, fluxo: 1,4 mL/min, fase móvel: metanol e água nas proporções de 24:76, respectivamente, sem gradiente.

A quantificação dos metais consistiu, primeiramente, na obtenção de uma alíquota de 500 mL de amostra preservada com ácido clorídrico a pH 3,0 e adicionados 10 mL de ácido clorídrico e 5 mL de ácido nítrico, concentrados. Em seguida, a mistura foi concentrada 10 vezes, permanecendo a aproximadamente 100 °C até redução do volume a 50 mL. O extrato obtido foi analisado em espectrofotômetro de absorção atômica da Perkin Elmer modelo 2280, contendo as lâmpadas dos respectivos metais analisados. A análise foi realizada em uma única amostra, porém os resultados obtidos são a média de 3 leituras consecutivas, fornecidas pelo equipamento de absorção atômica. Já a análise de cafeína foi feita em duplicata.

2.4 – Análise microbiológica

A análise de coliformes totais e fecais foi realizada através do teste de coliformes do substrato enzimático [11].

Inicialmente, o material utilizado para a análise foi autoclavado para esterilização. Após este procedimento, uma alíquota de 100 mL de amostra foi adicionada a um balão volumétrico (estéril), com o auxílio de uma proveta (estéril) de 100 mL. Neste balão, foi adicionado o substrato enzimático e, após breve mistura, a solução produzida foi acondicionada em uma cartela Quanti-Tray®/2000, igualmente distribuída. Em seguida, a cartela foi selada com o auxílio de uma seladora Quanti-Tray Sealer Model 2X e incubada em uma estufa a temperatura de 35 °C±1 °C por 24 horas.

Após este período, as cartelas foram analisadas. A presença de cúpulas na cartela com coloração amarela indicava positividade para presença de coliformes totais na amostra. Após a identificação da presença desta coloração, as cartelas eram analisadas com o auxílio de uma lâmpada ultravioleta para identificação de presença de *Escherichia*

coli. O teste era considerado positivo para *E. Coli*, quando da presença de fluorescência nas cúpulas da cartela. Os resultados obtidos foram expressos de acordo com a tabela NMP/100 mL (números mais prováveis em 100 mL) dada pelo método.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para as análises de cafeína, metais e coliformes são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultado das análise de qualidade da água subterrânea.

Metais	Concentração	CONAMA 396/2008 – Consumo humano
Cobre (Cu)	10 µg/L	2000 µg/L
Chumbo (Pb)	< 0,9 µg/L	10 µg/L
Cádmio (Cd)	8,7 µg/L	5 µg/L
Cromo (Cr)	< 3 µg/L	50 µg/L
Manganês (Mn)	4 µg/L	100 µg/L
Zinco (Zn)	75 µg/L	5000 µg/L
Cafeína	< 0,4 µg/L	–
Coliformes Totais	5,2 NMP	–
Coliformes Fecais	Ausente	Ausentes

A análise de cafeína realizada através do HPLC mostrou o seguinte cromatograma como resultado (Figura 2). Como comparação, é apresentado o cromatograma da amostra padrão de 1 ppm (Figura 3).

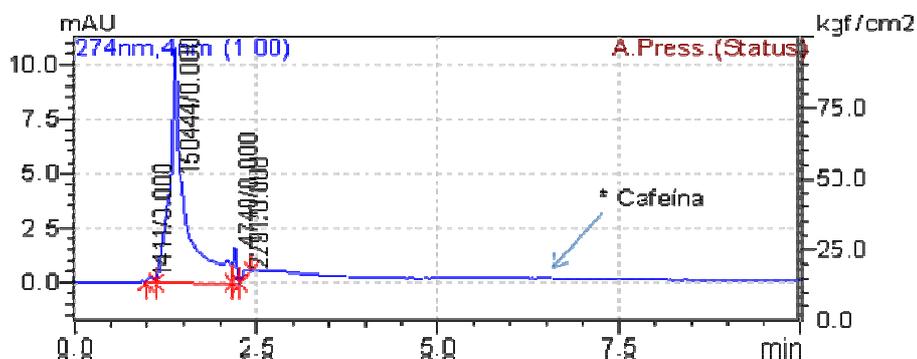


Figura 2: Cromatograma da amostra da água de poço artesiano. * Concentração < LD (limite de detecção). LD de 0,4 µg/L

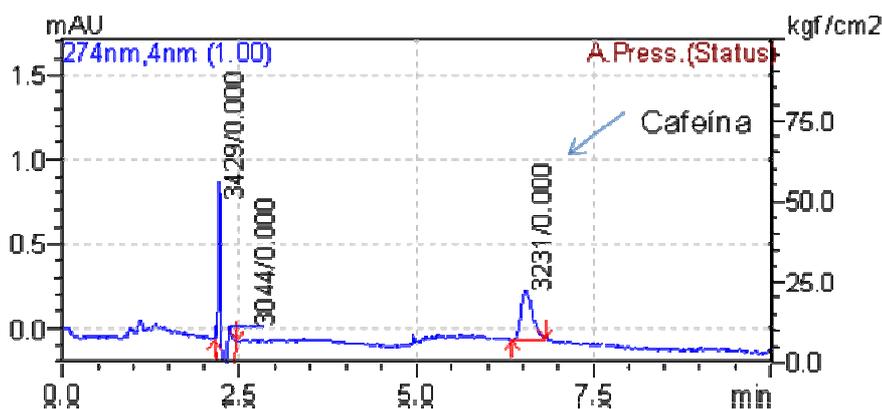


Figura 3: Cromatograma do padrão de cafeína 1000 µg/L.

De acordo com a análise cromatográfica, a concentração de cafeína na amostra da água de poço artesiano não atingiu o limite de detecção do HPLC, sendo considerada, dessa forma, menor que 0,4 µg/L.

A análise de microorganismos mostrou ausência de coliformes fecais e 5,2 NMP/100 mL de coliformes totais.

A cafeína, assim como os coliformes fecais, é um potencial indicador de presença de esgoto doméstico no ambiente [16]. Assim sendo, a ausência da cafeína e coliformes fecais indicam que a água não está contaminada por esgotos domésticos. Seiler *et al.* [16] obtiveram concentrações de cafeína inferiores à 0,23 µg/L em ambientes subterrâneos. De acordo com Chen *et al.* [17], as concentrações de cafeína em corpos hídricos subterrâneos apresentam-se ligeiramente inferiores à 0,5 µg/L. Além disso, pode ocorrer um processo de degradação desse composto durante o transporte no aquífero [17]. Considerando que, segundo a SANEPAR [18], a região central de Curitiba apresenta um eficiente sistema de captação de esgoto, percebe-se a coerência dos resultados dos indicadores químico e microbiológico de esgoto doméstico.

Os metais apresentaram concentrações abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA 396/2008 [19] e portaria 518/2004 do Ministério da Saúde [20] para os diferentes fins e usos de água subterrânea, com exceção do cádmio, o qual ultrapassou o limite definido pela legislação no caso de uso com fins de consumo humano.

Para Leung e Jiao [21], as concentrações encontradas nos aquíferos de áreas bastante urbanizadas foram inferiores aos encontrados neste estudo. Por exemplo, o cobre apresentou concentração média de 0,10 µg/L na estação chuvosa e de 0,88 µg/L na estação seca. Já o cádmio apresentou concentração de 0,03 µg/L na estação seca e 0,09 µg/L na estação chuvosa.

Segundo Prestes *et al.* [3], as concentrações de chumbo e cobre na água da chuva encontram-se entre 5 e 200 µg/L, enquanto que a de cádmio não é superior a 12 µg/L. A água da chuva da cidade de Curitiba apresentou as concentrações de 15, 8,3 e 0,32 µg/L de chumbo, cobre e cádmio, respectivamente [3].

Uma provável justificativa para a presença de cádmio acima dos limites estabelecidos pela legislação para águas de consumo humano seria devido a infiltração da água da chuva e conseqüente acúmulo no aquífero.

4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise preliminar da água subterrânea do aquífero Guabirota, no centro de Curitiba, mostrou ausência de poluição por esgoto doméstico. Apesar disso, o cádmio ultrapassou os limites estabelecidos pela legislação, indicando outra fonte de poluição.

Mesmo assim, seria necessários a realização de estudos mais detalhados sobre qualidade da água neste aquífero, afim de garantir o seu potencial de uso.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Przybysz, L.C.B; Andreoli, C.V.; Fernandes, C.V.S. **A gestão de recursos hídricos sob a ótica do usuário de saneamento: Estudo de caso da bacia do Alto Iguaçu.** Dissertação de Mestrado apresentado a Universidade Federal do Paraná, Área de Recursos Hídricos e Ambiental. 2007.

[2] Alexandre, G.A.L. e SZIKSZAY, M. **O Comportamento Geoquímico do As, Cu, Pb e Zn em Solos com Culturas de Uvas.** *Revista Brasileira de Toxicologia*, 12, 1, 6, 1999.

[3] Prestes, E.C.; Dos Anjos, V.E.; Sodré, F.F.; Grassi, M.T. **Copper, Lead and Cadmium Loads and Behavior in Urban Stormwater Runoff in Curitiba, Brazil.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 17, 1 , 53-60, 2006.

[4] Machado, K.S.; Botelho, D.; Cordova da Rosa, E.; Froehner, S. **Tracking anthropogenic inputs biomarkers in Barigui River – Brazil.** *Journal of Environmental Management*. Em análise.

- [5] Ferreira, A.P. **Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems.** *Cad Saúde Pública.* 21, 1884–1892, 2005.
- [6] Raimundo, ; Cassiana, C.M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia,** Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Estadual de Campinas, Área de Química Analítica. 2007.
- [7] Ghiselli, G.; Jardim, W.F. **Interferentes Endócrinos no Ambiente.** *Química Nova.* 30, 3, 695-706, 2007.
- [8] IPPUC - Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba. 2006. Disponível em:<www.ippuc.org.br>. Acesso em: Março 2009.
- [9] IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2007. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: Março 2009.
- [10] SUDERSHA – Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. 2004. Disponível em:<www.suderhsa.pr.gov.br>. Acesso em: Março 2009.
- [11] APHA, AWWA e WPC. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 20 th. Ed. Washington, DC:APHA, 1999.
- [12] Khasanov V.V., Dychko K.A., Kuryaeva T.T., Ryzhova G.L., Malt'tseva E.V., **A new procedure for caffeine determination,** *Russian Journal of Applied Chemistry,* 78, 9, 1427-1429, 2005.
- [13] Ingrand, V.; Herry, G.; Beausse, J.; Roubin, M.R. **Analysis of steroid hormones in effluents of wastewater treatment plants by liquid chromatography–tandem mass spectrometry,** Recherche-Vivendi Water, Emerging Parameters, Saint Maurice, France, 2003.

- [14] Petkam, R.; Renaud, R.L.; Freitas, A.M.M.S.; Canário, A.V.M.; Leatherland, J.F. **In vitro metabolism of progesterone, androgens and estrogens by rainbow trout embryos**, *Fish Physiology and Biochemistry*. 27, 117-128, 2003.
- [15] DIN. **Analysis of coffee and coffee products: determination of caffeine content: HPLC rapid method**, DIN 10777-2:1994. [Berlim], 1994.
- [16] Seiler, R.L.; Zaugg, S.D.; Thomas, J.M.; Howcroft, D.L. **Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells**. *Ground Water*. 37, 3, 405-410, 1999.
- [17] 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**. *Water Research*, 36, 4830-8, 2002.
- [18] SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná. 1999. Disponível em:<www.ippuc.org.br>. Acesso em: Março 2009.
- [19] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 396 de abril de 2008. Disponível em:<www.mma.gov.br/port/conama>. Acesso em: Março 2009.
- [20] Portaria 518 do Ministério da Saúde. 2004. Disponível em:<portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: Março 2009.
- [21] Leung, C-M e Jiao, J.J. **Heavy metal and trace element distributions in groundwater in natural slopes and highly and urbanized spaces in Mid-Leves area, Hong Kong**. *Water Research*. 40, 753-767, 2006.