



Utilização do nitrato e cafeína como indicadores de contaminação em águas superficiais por esgoto domésticos no rio Barigui

Use of nitrate and caffeine as indicators of contaminations in surface water by domestic sewage in the baigui river

Thais Cristine Nastally Cano^{*}, Rebeca de Mello Cesar[#], Luana Mayumi Takahasi Marques[§], Bárbara Alves de Lima[&], Gabriela Reichert^ª, Júlio Cesar de Rodrigues de Azevedo^β

RESUMO

Foi monitorada concentrações de contaminantes emergentes e nutrientes em dois trechos do rio Barigui. O objetivo é certificar que há despejo de efluentes domésticos no curso do rio. A comprovação realizada através das análises de nitrato e cafeína, que podem indicar contaminação por efluentes domésticos. A concentração de nitrato foi baixa de acordo com o estabelecido pelo CONAMA 375/05 que classifica corpos de água e define diretrizes ambientais para o seu enquadramento, que por sua vez padroniza concentrações de lançamento de efluentes, sendo o padrão de lançamento de nitrato é cerca de 10,0 mg L⁻¹ e foi encontrado valores menores. Para a cafeína foi encontrado valores significativos no corpo hídrico, marcador convencional de despejo de efluente, dado pelo seu uso exclusivo humano. Os resultados das concentrações de cafeína e nutrientes em águas superficiais do rio Barigui permitiu verificar a contribuição de esgotos domésticos nos pontos amostrados, que diminuem a qualidade da água deste rio.

Palavras-chave: Nitrato, cafeína, corpo hídrico, águas superficiais, esgoto doméstico;

ABSTRACT

Concentrations of emerging contaminants and nutrients were monitored in two stretches of the Barigui river. The objective is to certify that there is discharge of domestic effluents along the river. The proof was made through analysis of nitrate and caffeine, which indicate contamination by domestic effluents. The nitrate concentration was low in accordance with CONAMA 375/05, which classifies water bodies and defines environmental guidelines for its classification, which in turn standardizes effluent discharge concentrations, and the nitrate discharge standard is approximately of 10.0 mg L⁻¹ and lower values were found. For caffeine, significant values were found in the water body, a conventional marker of effluent discharge, given by its exclusive human use. The results of the concentrations of caffeine and nutrients in surface waters of the Barigui river allowed us to verify the contribution of domestic sewage in the sampled points, which reduces the water quality of this river.

Keywords: Nitrate, caffeine, body water, surface water, domestic sewage

1

¹ * Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil; thaiscano23@hotmail.com

[#]Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil; rebecaacesar@gmail.com

[§] PPGCTA, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil; luanam@alunos.utfpr.edu.br

[&]PPGERHA, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil; engbarbaradelima@gmail.com

^ªPPGERHA, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil gabrielareichertamb@gmail.com

^βPPGCTA, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil; jcrazevedo@hotmail.com



1 INTRODUÇÃO

O monitoramento de contaminantes em corpos hídricos é fundamental para a construção de dados que auxiliam no estudo de limites para a presença de contaminantes, visto que ainda não há legislação para tal (MACHADO 2015, p.39). A avaliação da qualidade das águas superficiais é de grande utilidade para a humanidade, pois tem influência direta na manutenção da vida. A preservação do meio é importante já que compõe os processos de umidade do solo, garantem o fluxo dos cursos d'água, além do uso para atividades antrópicas. De maneira geral, nutrientes e contaminantes emergentes são encontrados em corpos hídricos, como o nitrato e a cafeína, amplamente utilizados como traçadores convencionais para contaminação de águas superficiais (IDE 2011, p.43).

A quantificação da cafeína em conjunto com traçadores convencionais tornou-se um método comum e poderoso na avaliação de uma gama de possíveis impactos antrópicos em corpos hídricos (LEITHOLD 2017, p.89). Mesmo em baixas concentrações, os contaminantes em águas superficiais, podem apresentar riscos às comunidades (BERNEGOSSI; OGURA; CASTRO; FELIPE; SILVA; CORBI, 2021, p.294). Uma das principais causas da contaminação das águas é o gerenciamento ineficiente do esgotamento sanitário (MINISTERIO DA SAÚDE, 2006 p.25). Por isso o monitoramento de recursos hídricos é de suma importância, sendo que as águas superficiais são a principal fonte de abastecimento humano.

O avanço em pesquisas relacionadas com a avaliação da qualidade dos recursos hídricos destinados ao consumo humano, possibilita novos métodos analíticos mais sensíveis e precisos. Para detectar, quantificar e validar o estudo, foi utilizado equipamentos como cromatografia líquida (HLPC) e espectrofotometria em massa. Os instrumentos analíticos modernos têm capacidade de detectar concentrações muito baixas (ng/L e µg/L) de compostos orgânicos (SILVA, 2016, p.29).

Desta forma, devido aos problemas ambientais causados pelos despejos clandestinos do esgotamento doméstico, a pesquisa utiliza a cafeína e nitrato como indicadores de contaminação das águas superficiais no rio Barigui.

2 MÉTODO

2.1 Área de estudo

A maior bacia de Curitiba é a do rio Barigui, que corta o município de norte a sul, num total de 1408 km² (FANINI 2008, p.20). Nos trechos de Almirante Tamandaré o rio se enquadra na classe 2, de acordo com a resolução do CONAMA 375/05. No percurso, foram coletadas amostras de água superficial em 2 pontos de amostragem. Ambos os pontos se localizam na região de Almirante Tamandaré. O ponto 1 localizado a jusante de uma estação de tratamento de águas (ETA) e o ponto 2 após a estação de tratamento de esgoto (ETE) São Jorge.

2.2 Coleta de amostras

Foram realizadas três campanhas amostrais em dois pontos do rio Barigui. A primeira coleta em 22 fevereiro de 2021, a segunda coleta em 29 março de 2021 e a terceira coleta em 26 abril de 2021. Coletada cerca de 1 litro de água em cada ponto, as amostras foram encaminhadas ao LEAQUA (Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental) para as análises de nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e ortofosfato e contaminantes emergentes.



2.3 Análises de nutrientes

O método de análise de nitrato é determinado pela quantificação do nitrito, e isso se faz pela passagem da amostra em uma coluna contendo cádmio metálico. Empacotada com grãos de cádmio (Cd) e tratado com sulfato de cobre (CuSO₄) (APHA, 2012) está por sua vez reduz o nitrato presente na amostra ao nitrito.

O preparo da curva analítica é feito através das metodologias empregadas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Uma solução intermediária é preparada, a partir da solução estoque de nitrato (100 mg.L⁻¹), de concentração igual a 10 mg.L⁻¹. Desta solução intermediária separa-se 6 soluções com concentrações de 0,1 mg.L⁻¹ a 1, mg.L⁻¹ em balões de 50 mL, esta se deve passar pela coluna de cádmio. Após a passagem da amostra na coluna, adicionar nas amostras 0,2 mL de reativo colorido para nitrito e realizar a leitura até duas horas após o preparo da amostra em espectrofotômetro em 543 nm. O espectrofotômetro, se baseia na medida da absorção da luz (de forma quantitativa), nas soluções. A concentração na solução da substância que está absorvendo, será proporcionalmente igual à quantidade de luz absorvida.

2.4 Análise dos Contaminantes Emergentes

As amostras foram filtradas em membrana de acetato e celulose 0,45µm, aferido o volume de 1 litro em balão volumétrico por ponto analisado, assim interferentes são minimizados. Primeiramente fazemos um Branco (1 litro de água ultrapura acidificada (pH 3,0/3,5), para comparação de parâmetros. O pH da amostra já filtrada, ajustada com adição de HCl 6 mol.L⁻¹, para faixa de 3,0 até 3,5, desta forma, serão criados sítios ativos para a reação química com o cartucho a ser acondicionado. A extração em fase sólida, realizada após o ajuste do pH, utilizando cartuchos Chromabond (C18, 500 mg, 6 mL), pré-condicionados com 6 mL de hexano, 6 mL de acetona, 6 mL de metanol e 6 mL de água ultrapura, a finalidade dos cartuchos é oferecer sítios ativos da fase sólida para adsorver os analitos da amostra. As amostras passam pelos cartuchos acoplados ao manifold ligado na bomba a vácuo com um fluxo 10 a 12 mL.min⁻¹ e na sequência secados a vácuo por 30 minutos. Para a eluição dos analitos, utilizando 12 mL de acetonitrila, recolhidos em balões de fundo redondo. Na sequência, as amostras foram levadas para secar em rotaevaporador e em seguida, após o resfriamento, reconstituídas com 1 mL de acetonitrila e levadas ao ultrassom por 30 segundos para retirada dos contaminantes de interesse (a metodologia utilizada foi adaptada de IDE 2014, p.50).

As amostras foram analisadas por meio da cromatografia líquida da marca Agilent 1260 Infinity, acoplada à espectroscopia de massas triplo quadrupolo Agilent Ultivo. A coluna utilizada da Agilent Technologies modelo Poroshell 120 EC-C18 2.1x100 mm, 2,7 µm para a separação do analito com pré-coluna, acoplado em série no espectrômetro de massas triploquadrupolo modelo Ultivo MS/TQ com fonte de ionização eletrospray (ESI). Curvas de calibração foram injetadas para o cálculo da concentração das amostras. A fonte ESI-MS/MS foi mantida na temperatura de 200°C, com fluxo do gás N₂ de 9 mL/min e pressão do nebulizador de 20 psi. A voltagem do capilar foi mantido em 3500 V. Foi realizado o Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM) utilizando como íon precursor a massa de 136.9 m/z e o íon produto a massa 93 m/z (MARQUES; REICHERT; CESAR; NASTALLY, 2021, p.2).

3 RESULTADOS

A água coletada nos pontos de Almirante Tamandaré, mostraram que há tendência de poluição por esgoto, resultado de ações antrópicas no meio. Dados evidentes, no ponto 1 localizado próximo à nascente, foram observadas menores concentrações de nitrato (Tabela 1). Concentrações superiores no



ponto 2, localizado ao lado da fábrica “Ambev” encontrado as maiores concentração de nitrato de 2,55 mg.L⁻¹ e de cafeína 0,487 µg L⁻¹.

Tabela 1 – Variação média da concentração de nitrato (mg.L⁻¹)

NITRATO	Concentração (mg.L ⁻¹)	
	Ponto 1	Ponto 2
Coleta 1- 22/02	0,37	2,55
Coleta 2- 29/03	0,51	1,91
Coleta 3-26/04	0,27	1,06

Fonte: autoria própria (2021)

3.1 Nutriente

Analisando os valores de nitrato da coleta 1, coleta 2 e coleta 3, estão dentro das normas previstas pelo CONAMA 357/05 para rios de classe 2, valores menores que 10,0 mg/L N, legislação que se aplica ao lançamento de esgoto e à proteção dos corpos d'água superficiais.

3.2 Variação de cafeína

A substância cafeína foi detectada em todos os pontos de amostras coletadas, significando que há existência de efluentes domésticos no rio Barigui (ver tabela 2). As concentrações variaram entre 0,106 µg L⁻¹ até 0,487 µg L⁻¹. O primeiro ponto amostrado se trata de um local aparentemente melhor conservado, pelas baixas concentrações em relação ao ponto dois, com exceção da coleta 2.

Tabela 2 – Variação média da concentração de cafeína (µg L⁻¹)

CAFEÍNA	Concentração (µg L ⁻¹)	
	Ponto 1	Ponto 2
Coleta 1- 22/02	0,177	0,326
Coleta 2- 29/03	0,487	0,220
Coleta 3-26/04	0,106	0,187

Fonte: autoria própria (2021)

A cafeína possui um dos maiores percentuais de degradação entre os micropoluentes, sendo um total de 93%, com base na literatura (TAKASHINA, 2018, p.6). Porém mesmo com tamanha eficiência de remoção, a cafeína ainda assim é encontrada nos corpos hídricos em concentrações elevadas, como na coleta 2 (0,487 µg L⁻¹). Um dos principais problemas desse composto é a sua grande utilização (KUMMERER, 2010, p.58).



4 CONCLUSÃO

Após a quantificação de contaminantes emergentes e nutrientes em água superficial, encontramos valores consideráveis de nitrato e cafeína, traçadores convencionais, concluindo que há descarte de esgotos domésticos *in natura* no rio Barigui. A análise dos dados obtidos, sugere que os pontos mais afetados pelo despejo de esgotamento sanitário é o ponto 2, por ser uma área de maior concentração de ocupação populacional e próximo a ETEs. Os resultados obtidos no ponto 1, apesar de baixas concentrações de nitrato e cafeína, nos mostram que o ambiente está sofrendo com o despejo ilegal de efluentes doméstico ou também a ineficiência dos tratamentos de esgoto, mas é um ambiente com menores impactos de relações antrópica em relação ao ponto 2.

A presença de nitrato e cafeína, podem significar a existência de outros contaminantes emergentes, como fármacos e hormônios, o que causam efeitos nocivos para organismos aquáticos devido a sua constante exposição a estes compostos. No entanto, o grau e o impacto de tais contaminações são ainda pouco esclarecidos. Estudos são feitos para os prejuízos que estes contaminantes fazem para o meio e nos mostram como o monitoramento do ambiente aquático é de suma importância para ajudar nas pesquisas. Os resultados da pesquisa realizada no LEAQUA, auxiliam nestes estudos pois os contaminantes estão sendo quantificados com tecnologia avançada e dados precisos.

O estudo feito no LEAQUA aprofundou meus conhecimentos de biologia e química, visto que quantificamos, no laboratório, amostras como nutrientes como nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, sulfatos, fósforo e relacionamos os problemas que estes fazem em excesso ao ecossistema como por exemplo a eutrofização.

AGRADECIMENTOS

A UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná) e CNPQ pelo financiamento de parte da pesquisa. Bárbara Alves de Lima, Gabriela Reichert, Luana Mayumi Takahasi Marques e Rebeca de Mello Cesar, que contribuíram para a realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

- MACHADO, Genikelly Cavalcanti. **Contaminantes químicos emergentes em águas naturais e de abastecimento público: Desenvolvimento analítico e estudo de caso envolvendo capitais estaduais do Brasil**. 2015. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- IDE, Alessandra Honjo; ARTIGAS, Andressa Vianna. **Utilização da cafeína como traçador de atividade antrópica na Bacia do Alto Iguaçu**. 2011. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- LEITHOLD, Juliana. **Variabilidade espacial e temporal da matéria orgânica no ecossistema aquático nas bacias hidrográficas do alto e médio Iguaçu**. 2017. 181 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017. Cap. 4.
- BERNEGOSSI, Aline Christine; OGURA, Allan Pretti; CASTRO, Gleyson Borges; FELIPE, Mayara Caroline; SILVA, Mara Rubia de Lima e; CORBI, Juliano José. **Gestão ambiental nos trópicos úmidos: impactos das ações humanas nos recursos naturais das fronteiras amazônicas**. Guarujá: Científica, 2021. 306 p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Ministério da Saúde (org.). **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília: Ms, 2006. 213 p. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental.



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

- SILVA, Juliana Aparecida da. **Determinação de cafeína em águas superficiais como indicador de contaminação por esgoto doméstico**. 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Aplicada, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016. Cap. 2.
- FANINI, Noemi Morceli. **Atlas geográfico do município de Curitiba**. Curitiba: Pde, 2008. 47 p
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 22nd ed. [s.l: s.n.].
- IDE, Alessandra Honjo. **Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no rio Iguaçu e seus afluentes**. 2014. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- MARQUES, Luana M. T.; REICHERT, Gabriela; CESAR, Rebeca M.; NASTALLY, Thais. **Desenvolvimento, validação e aplicação de metodologia em cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas para análise de ácido acetilsalicílico e ácido salicílico**. In: SIMDAQBI 4, Curitiba p. 1-2, 2021.
- TAKASHINA, Thiago Atsushi. **Tratamento de efluentes de café com uso de processos baseados em ozônio**. 2018. 104 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.
- KUMMERER, K. **Pharmaceuticals in the Environment**. *Annual Review of Environment and Resources*, v. 35, pp. 57, 2010