

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**MÁRCIA CRISTIANE KRAVETZ ANDRADE**

**AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES NO RIO IGUAÇU: VARIAÇÃO DA  
CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA, HSFs E DO IGCH**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA**

**2020**

MÁRCIA CRISTIANE KRAVETZ ANDRADE

**AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES NO RIO IGUAÇU: VARIAÇÃO DA  
CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA, HSFs E DO IGCH**

**Contaminant assessment in the Iguazu River: variation of the concentration of  
caffeine, HSFs and IGCH.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência em Tecnologia Ambiental  
Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo

**CURITIBA**

**2020**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite que outros distribuam, remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho, mesmo para fins comerciais, **desde que lhe atribuam o devido crédito pela criação original.**



MARCIA CRISTIANE KRAVETZ ANDRADE

**AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES NO RIO IGUAÇU: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA, HSFS E DO IGCH**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Ciência E Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais.

Data de aprovação: 20 de novembro de 2020

Prof Julio Cesar Rodrigues De Azevedo, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Alinne Mizukawa, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Prof.a Maurici Luzia Charnevski Del Monego, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo folego de vida, por me guiar no caminho da vida e realizar as escolhas certas e por colocar aqueles que são mais que essenciais na vida de qualquer ser humano, a família. Obrigada ao meu esposo André Paulo que muitas vezes me via surtar e nunca largou minha mão nessa caminhada, sempre me ajudou a enfrentar todas as barreiras. Ao meu filho Isaac, que mesmo sem saber me aplicava uma dose de amor e carinho todos os dias. Aos meus pais Albino e Marilene, e a minha irmã Tâmey, que mesmo discretamente sempre torcem pelo meu sucesso, e minha querida tia Mari, que sempre vem com guloseimas.

Em especial agradeço ao meu orientador Júlio, que não mediu esforços em me orientar, mesmo nos momentos mais difíceis que passei nessa caminhada e mesmo estando longe, me ajudou e sempre me incentivou a continuar, com ideias e direcionamentos mais que importantes.

E quando não tinha meu orientador tinha uma professora que me abraçou como orientanda dela, professora Maurici, como a incomodei sendo a única aluna de Geoestatística, mas que me ensinou muito, e como sou grata pelas observações nesta dissertação e por todo o conhecimento compartilhado.

No meu curso Técnico em Meio Ambiente, conheci o professor que me fez se envolver na área ambiental, que fez eu descobrir qual caminho seguir, e que além de um excelente profissional, é meu amigo, Jean Carlos Padilha, minha gratidão por tudo.

Ao meu querido amigo e professor Augusto Lima da Silveira, que mesmo antes do processo seletivo acreditou no meu potencial, me ajudou em meu projeto, emprestou livros para estudo e sempre torceu para que esta conclusão acontecesse.

A todos os meus colegas de trabalho da Pós-Graduação do Centro Universitário UNINTER, que sempre estiveram me apoiando, em especial professora Sandra Maria Lopes de Souza, que em todos os momentos acreditou em mim e fez eu ter forças e não desistir, uma mãezona.

A todos os integrantes do LEAQUA e do Projeto Integra, obrigada por todo o conhecimento repassado em forma de análises, de dissertações e dicas.

Ao meu amigo, Rafão, que me ajudou sem medidas no mestrado, principalmente quando enferma, e sem nada em troca, simplesmente pela amizade. Aos amigos que a vida colocou em meu caminho e que torcem por mim, Dai Mamuthynho, Antônio Carlos (quase um irmão, peguei no colo), Nano, Gaby,

Presbítero Rodrigo, Idalina (minha querida discipuladora) e aos demais que estão no círculo de amizade.

Mas também não posso esquecer, da *Blue Fin* Idiomas, em especial ao professor Marcelo e ao professor André, que em determinado momento fizeram a diferença nesta caminhada, gratidão por toda a ajuda.

Enfim, agradeço a todos que sempre me apoiaram e me ajudaram.

*Deus nos deu duas mãos: Uma para receber e outra para dar. Nós não somos cisternas feitas para acumular, somos canais feitos para compartilhar! (Billy Graham)*

## RESUMO

ANDRADE, Márcia Cristiane Kravetz. Avaliação de contaminantes no Rio Iguaçu: variação da concentração de cafeína, HSFs e do IGCH. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 82f. 2020.

A rápida urbanização e industrialização romperam o equilíbrio natural do ecossistema, contaminando quase todos os compartimentos ambientais com uma variedade de poluentes. Como resultado, a disponibilidade de água potável de alta qualidade diminuiu drasticamente. O rio Iguaçu, no Paraná, onde o estado e o rio pertencem a Região Hidrográfica Paraná que ocupa 10% do território brasileiro abrangendo sete estados. Uma região populosa com grande desenvolvimento econômico do país, necessitando de grande demanda por recursos hídricos. Com toda essa demanda, estudar um rio de grande porte, que apresenta capacidade de abastecimento e com potencial de energia como o rio Iguaçu, é relevante. Dentro desse cenário, o objetivo desta pesquisa foi avaliar as concentrações de OD,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , cafeína, estrona, estradiol e etinilestradiol ao longo do rio Iguaçu, entre os anos de 2014 a 2017, nas áreas do Alto e Médio Iguaçu realizando um comparativo junto aos dados demográficos da região e o IGCH – Índice Geral de Contaminação Humana. Os parâmetros físicos e químicos são importantes para a caracterização de um ambiente aquático e contribuem para avaliar a qualidade da água que é analisada. Além disso, os contaminantes emergentes que são compostos químicos sintéticos ou naturais, cuja existência nas matrizes ambientais não era reportada até recentemente, estão aumentando cada vez mais. Neste caso temos a cafeína que devido as propriedades físicas e químicas e ao elevado consumo, tem sido empregada como traçador antrópico para ecossistemas aquáticos, e os hormônios, que podem atingir os mananciais pela contaminação com esgoto doméstico, ou com pesticidas ou outros compostos aplicados no solo. Foram realizadas 11 coletas em 09 pontos amostrais, sendo realizadas análises estatísticas dos dados obtidos e, desta forma obter uma associação dos contaminantes emergentes com os parâmetros físicos e químicos analisados. Foi possível determinar que o ponto (IG2D) encontra-se com os valores altos em todos os parâmetros estudados, uma vez que este ponto está localizado após a ETE Atuba Sul, que pode não estar apresentando uma eficiência no tratamento dos efluentes, tornaram este ponto do rio Iguaçu um desafio na garantia de padrões determinantes na qualidade da água. Ao observar o IGCH, depois do IG2, o rio tende a se auto depurar, mesmo tendo outros aportes de poluição como no ponto IG4 e IG7. Mesmo no ponto IG9 a qualidade da água não é igual mais próximo da nascente do rio Iguaçu (IG1, Canal de Água Limpa).

**PALAVRAS CHAVE:** Cafeína. Estradiol. Estrona. Etinilestradiol. Hormônios.

## ABSTRACT

ANDRADE, Márcia Cristiane Kravetz. Contaminant Assessment in the Iguaçu River: variation of the concentration of caffeine, HSFs and IGCH. Masters dissertation. Postgraduate Program in Environmental Science and Technology. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 82f. 2020.

Rapid urbanization and industrialization have disrupted the natural balance of the ecosystem, contaminating almost all environmental compartments with a variety of pollutants. As a result, the availability of high-quality drinking water has decreased dramatically. The Iguaçu River, in Paraná, where the state and the river belong to the Paraná Hydrographic Region, which occupies 10% of the Brazilian territory covering seven states. A populous region with great economic development in the country, in need of great demand for water resources. With all this demand, studying a large river, which has a supply capacity and has energy potential like the Iguaçu River, is relevant. Within this scenario, the objective of this research was to evaluate the concentrations of OD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, caffeine, estrone, estradiol and ethinylestradiol along the Iguaçu River, between the years 2014 to 2017, in the areas of the Upper and Middle Iguaçu by performing a comparison with the demographic data of the region and the IGCH - General Index of Human Contamination. Physical and chemical parameters are important for the characterization of an aquatic environment and contribute to assess the quality of the water that is analyzed. In addition, emerging contaminants that are synthetic or natural chemical compounds, whose existence in environmental matrices was not reported until recently, are increasing more and more. In this case, we have caffeine which, due to its physical and chemical properties and high consumption, has been used as an anthropogenic tracer for aquatic ecosystems, and hormones, which can reach water sources by contamination with domestic sewage, or with pesticides or other compounds applied in ground. Eleven collections were made at 09 sample points, with statistical analysis of the data obtained and, thus, obtaining an association of emerging contaminants with the physical and chemical parameters analyzed. It was possible to determine that the point (IG2D) meets the high values in all the studied parameters, since this point is located after the ETE Atuba Sul, which may not be showing an efficiency in the treatment of effluents, made this point of the Iguaçu River a challenge in guaranteeing determining standards in water quality. When observing the IGCH, after the IG2, the river tends to purify itself, even with other pollution inputs, as in point IG4 and IG7. Even at point IG9 the water quality is not the same closer to the source of the Iguaçu River (IG1, Clean Water Channel).

**KEY WORDS:** Caffeine. Estradiol. Estrona. Ethinylestradiol. Hormones.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Total de água consumida no Brasil .....	23
Figura 2 – Disponibilidades e Demandas Hídricas – Estado do Paraná .....	24
Figura 3 – Unidades Hidrográficas do Iguaçu .....	36
Figura 4 – Mapa de localização das bacias do alto e médio Iguaçu, área dos pontos amostrados.....	38
Figura 5 – Esquema dos subafluentes do rio Iguaçu de possível interferência nos pontos coletados .....	39
Figura 6 – Principais ETEs destacadas no rio Iguaçu ao longo dos pontos monitorados na Sub-bacias do alto Iguaçu .....	41
Figura 7 – População total e rural dos pontos estudados .....	42
Figura 8 – Mapa da ocupação urbana e industrial .....	42
Figura 9 – PIB das Sub-bacias.....	43
Figura 10 – Tratamento e Coleta de Esgoto.....	46
Figura 11 – Fluxograma do processo de extração das amostras para cromatografia .....	48
Figura 12 – Concentração de Cafeína .....	51
Figura 13 – Concentração de Etinilestradiol.....	53
Figura 14 – Concentração de Estradiol.....	54
Figura 15 – Concentração de Estrona.....	55
Figura 16 – Concentração de OD.....	56
Figura 17 – Concentração de N-NH <sub>4</sub> .....	58
Figura 18 – Concentração de Ortofosfato .....	58
Figura 19 – Índice Geral de Contaminação Humana considerando todos os parâmetros e análises realizadas em cada ponto (N = 59 para cada ponto) .....	60
Figura 20 – Variação da concentração de cafeína nos pontos amostrados.....	61
Figura 21 – Valores de IGCH da cafeína nos pontos amostrados no rio Iguaçu.....	61
Figura 22 – Valores de IGCH da DBO e do COD nos pontos amostrados .....	62
Figura 23 – Valores de IGCH dos valores de nitrogênio (amoniaco, nitrato, nitrito, orgânico e nitrogênio total) nos pontos amostrados no rio Iguaçu .....	63
Figura 24 – Valores de IGCH dos valores de fósforo total e do ortofosfato nos pontos amostrados no rio Iguaçu .....	63

Figura 25 – Valores de IGCH do oxigênio dissolvido (OD) nos pontos amostrados no rio Iguaçu.....64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas da cafeína .....	31
Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas dos hormônios estudados.....	34
Tabela 3 – Informação dos pontos de coleta na bacia do alto e médio Iguaçu .....	38
Tabela 4 – Principais Estações de Tratamento de Esgotos localizadas na bacia do Alto Iguaçu com o rio receptor.....	40
Tabela 5 – Distribuição da renda média com densidade demográfica da bacia do rio Iguaçu .....	44
Tabela 6 – Demandas Hídricas .....	45
Tabela 7 – Datas das coletas realizadas.....	46
Tabela 8 – Análises físicas/químicas realizadas nas amostras de água coletadas...	47

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	Agência Nacional das Águas
APHA	<i>American Public Health Association</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CLAE	Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COMEC	Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEs	Desreguladores Endócrinos
DQA	Diretiva-Quadro Água
E1	17 $\beta$ -estradiol
E2	Estrona
EE1	17 $\alpha$ -etinilestradiol
EFS	Fase Sólida
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
HCL	Ácido Clorídrico
HSF	Hormônio Sexual Feminino
IAT	Instituto Água e Terra
IGCH	Índice Geral de Contaminação Humana
IQA	Índice de Qualidade das Águas
K <sub>bio</sub>	Constante de Biodegradação
K <sub>ow</sub>	Coeficiente de Partição Octanol/Água
LABEAM	Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Neto
LEAQUA	Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NBR	Norma Técnica
NIPTA	Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais
N-NH <sub>4</sub>	Nitrogênio Amoniacal
OD	Oxigênio Dissolvido
ONU	Organização das Nações Unidas
PET	Poli Tereftalato de Etila

pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
pKa	Constante de Dissociação Ácida
PLERH	Plano Estadual de Recursos Hídricos
PNRH	Política Nacional de Recursos Hídricos
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ortofosfato
RALF	Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado
RMC	Região Metropolitana de Curitiba
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
SEMA	Secretaria Estadual de Meio Ambiente
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SNUC	Sistema Nacional de Unidade de Conservação
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
SUREHMA	Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente
T1/2	Tempo de Meia Vida
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UHGRHs	Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USP	Universidade de São Paulo
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UTM	<i>Universal Transverse Mercator</i>

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>18</b>
3.1 CRESCIMENTO POPULACIONAL E A URBANIZAÇÃO .....	18
3.2 RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL .....	20
3.3 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS E RIOS .....	25
3.4 PARÂMETROS FÍSICOS, QUÍMICOS E BIOLÓGICOS .....	27
3.5 CONTAMINANTES EMERGENTES NOS CORPOS D'ÁGUA .....	29
3.5.1 Cafeína .....	30
3.5.2 Hormônios Sexuais Femininos .....	32
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>36</b>
4.1 ÁREA DE ESTUDO .....	36
4.1.1 Estações de Tratamento de Esgoto no rio Iguaçu .....	39
4.1.2 Dados Socioeconômicos do Local de Estudo .....	41
4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS .....	46
4.2.1 Metodologia analítica para determinação dos contaminantes .....	47
4.2.2 Método analítico .....	47
4.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	49
4.4 CÁLCULO DO IGCH .....	50
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>51</b>
5.1 DETERMINAÇÃO DA CAFEÍNA E DE HSFs NO RIO .....	51
5.1.1 Cafeína .....	51
5.1.2 Hormônios Sexuais Femininos .....	53
5.2 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS ANALISADOS .....	55
5.3 ÍNDICE GERAL DE CONTAMINAÇÃO HUMANA .....	59
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>65</b>
<b>7 RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS</b> .....	<b>67</b>

REFERÊNCIAS.....	68
------------------	----

## 1 INTRODUÇÃO

As questões ambientais, principalmente as que englobam os elementos naturais, vêm ganhando destaque no cenário global. O fácil acesso à informação, além dos frequentes alertas sobre as formas de uso dos principais recursos da natureza pela sociedade, levam as pessoas a refletirem sobre quais são os limites possíveis para a utilização e a apropriação desses recursos (SAUER; PINTO, 2016).

Os problemas ambientais são de responsabilidade do ser humano, que utiliza o meio ambiente para obter os recursos necessários para produção de bens e serviços que estes necessitam e dos despejos de materiais e energia não provenientes do meio ambiente; uma vez que os recursos naturais são bens e serviços originais ou primários dos quais todos os demais dependem. O nível de produção que o meio ambiente pode sustentar tem gerado conflitos há tempos, sendo a escassez de recursos naturais uma das maiores preocupações humanas (BARBIERI, 2006).

Mesmo com toda esta preocupação, os recursos naturais vêm sofrendo forte comprometimento e alteração devido aos impactos que estão ocorrendo, tanto no meio terrestre como aquático. Cabe aqui reforçar então, os impactos e comprometimento dos recursos hídricos.

Com o crescimento populacional juntamente com as diversas ocupações o comprometimento dos recursos hídricos vem se tornando cada vez maior, e muitos estudos têm sido realizados. Uma das maiores preocupações da humanidade está relacionada à escassez da água, sendo a água um recurso fundamental para a manutenção da vida.

Um dos problemas que está em foco na atualidade é a degradação dos recursos hídricos unido ao aumento da demanda de água para consumo, sendo que essa problemática é agravada com o crescimento populacional dos centros urbanos e também com a ampliação dos níveis de consumo, aumentando a pressão sobre os mananciais de abastecimento público (FILIPPE, 2018). A rápida urbanização e industrialização romperam o equilíbrio natural do ecossistema, contaminando quase todos os compartimentos ambientais com uma variedade de poluentes. Como resultado, a disponibilidade de água potável de alta qualidade diminuiu drasticamente (AHMAD, *et.al.* 2019).

Segundo a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico – ANA (2020), em termos globais, a quantidade de água que no Brasil é boa, estima-se que possua



cerca de 12% da disponibilidade de água doce do planeta. Mas a distribuição natural desse recurso não é equilibrada dentro das regiões brasileiras, por exemplo, a região Norte, concentra aproximadamente 80% da quantidade de água disponível, mas representa apenas 5% da população brasileira. Já as regiões próximas ao Oceano Atlântico possuem mais de 45% da população, porém, menos de 3% dos recursos hídricos do país.

A nossa área de estudo é o rio Iguaçu, onde o estado e o rio pertencem a Região Hidrográfica Paraná, o qual ocupa 10% do território brasileiro, abrangendo sete estados: São Paulo, Paraná, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Goiás, Santa Catarina e Distrito Federal. É a região mais populosa e de maior desenvolvimento econômico do país. Por isso, possui as maiores demandas por recursos hídricos, tendo como destaque o uso industrial. É também a região com maior área irrigada e maior aproveitamento do potencial hidráulico disponível (ANA, 2015).

Com toda essa demanda no uso dos recursos hídricos, estudar um rio de grande porte, que apresenta capacidade de abastecimento e com potencial de energia como o rio Iguaçu, é relevante tanto para a parte acadêmica como para o poder público, principalmente para os municípios em que estão que estão inseridos na bacia hidrográfica do rio.

A pressão antrópica nas Sub-bacias do rio Iguaçu – Alto e Médio Iguaçu – podem estar acarretando e afetando a qualidade desse recurso com a contaminação, sendo por descarte de resíduos sólidos e/ou efluentes. Essa contaminação pode ser detectada através de análises de determinados parâmetros (oxigênio dissolvido, amônia, ortofosfato), como também contaminantes emergentes e cafeína, que indicam interferência antrópica e hormônios sexuais femininos, onde muitas vezes pelo descarte desordenado podem ocasionar efeitos já pesquisados e ainda desconhecido, o que nos leva a estudar a ocorrência e comportamento desses compostos no meio ambiente (aquático).

Dessa forma, considerando a importância das regiões hidrográficas brasileiras para o planejamento e para a gestão dos recursos hídricos, é necessário que as cidades se desenvolvam de forma econômica, social e ambientalmente sustentável, mesmo sabendo que são grandes os desafios, mas precisamos realizar ações que contribuam com a sustentabilidade (CIDADES SUSTENTÁVEIS, 2012), e visar à minimização dos problemas encontrados nas grandes cidades.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as concentrações de alguns parâmetros tradicionais, cafeína e hormônios sexuais femininos nas áreas do Alto e Médio do rio Iguaçu, realizando comparativo junto aos dados demográficos da região.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar alguns parâmetros abióticos (oxigênio dissolvido, amônia, ortofosfato) nas amostras de água dos pontos amostrados;
- Avaliar a variação das concentrações de cafeína e hormônios sexuais femininos em amostras de água superficial do rio Iguaçu;
- Verificar o IGCH – Índice Geral de Contaminação Humana ao longo do rio Iguaçu;
- Comparar as concentrações encontradas com os dados demográficos;
- Relacionar a presença dos contaminantes emergentes com os parâmetros demográficos analisados de forma a compreender a dinâmica da poluição na bacia do rio Iguaçu.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 CRESCIMENTO POPULACIONAL E A URBANIZAÇÃO

Desde o surgimento do ser humano na Terra e com o desenvolvimento das primeiras sociedades até a Idade Contemporânea com as sociedades informais, o planeta tem vivenciado diferentes formas de relação e apropriação de recursos. É possível perceber que o desenvolvimento das novas tecnologias levou o ser humano a um novo modo de pensar e agir sobre o meio ambiente (SAUER; PINTO, 2016).

O processo de urbanização no Brasil, intensificado a partir dos anos 70, com o avanço da industrialização, desdobra-se em uma ampla rede, que inclui, além das metrópoles nacionais, metrópoles regionais, cidades médias e núcleos urbanos. O êxodo rural alimentou um crescimento demográfico de inúmeros núcleos urbanos, formando uma distribuição relativamente desconcentrada, configurando um quadro bastante complexo, onde aglomerações de diferentes tamanhos se somam às metrópoles, que ainda se constituem no elemento dominante do sistema urbano (BARCELLOS; MAMMARELLA, 2010 *apud* SIVELIRA; JARDIM, 2017).

O Brasil tem passado por inúmeras transformações em diversas áreas; entre elas, a urbanização; onde a concentração e densidade urbanas são apontadas por muitos como as grandes culpadas pela desorganização do ambiente, produção de resíduos e consumo voraz de recursos. Algumas transformações ocorrem progressivamente em um tempo longo, mas outras foram drásticas, e em um período curto, mas diversas dessas transformações são significativas, como podemos observar a dinâmica demográfica, que tem impacto direto sobre o perfil e distribuição da população como implica no padrão de desenvolvimento do país (SYDENSTRICKER-NETO *et.al.*, 2015). Além disso, quando iniciado a dinâmica demográfica, cabe ressaltar que o Brasil é um país urbano, sendo que em 2010 mais de 84% de sua população residiam em cidades e aglomerados urbanos; mas entre 1950 e 1960, a situação era respectivamente, 36% e 45% da população residiam em áreas urbanas e em 1970, mais da metade (56%) da população se concentrava em áreas urbanas (SYDENSTRICKER-NETO *et.al.*, 2015).

No Brasil, as áreas urbanizadas normalmente são áreas centrais das cidades, que são regiões com melhor infraestrutura, maior concentração de edificações e melhor acesso a serviços públicos. A cidade revela as maneiras pelas quais a

sociedade se organiza no território, e transforma o ambiente natural. Como essa alteração tem sido mais veloz do que a dinâmica dos processos físicos, têm contribuído grandemente na criação e ampliação de riscos que, em numerosas situações, se transforma em desastres. Com a expansão dos centros urbanos, determinada pela demanda de áreas e pelas restrições políticas que direcionam o uso do solo, e associada à vulnerabilidade da população, onde em muitos casos esse avanço se dá em direção a ambientes frágeis, como florestas, encostas e mananciais. Outro fator é que o avanço torna os deslocamentos da população mais longos, causa maior poluição e consumo de energia (NUNES, 2015). Com esse padrão de urbanização implica-se nos usos e ocupações problemáticos do solo e fortes impactos socioambientais (SYDENSTRICKER-NETO *et.al.*, 2015).

A rápida urbanização é impulsionada pelo crescimento econômico e associada à conversão de terras rurais em terras urbanas (ZHU *et. al.*, 2017). Com a rápida urbanização regional, novas áreas urbanas estão em constante expansão, obscurecendo a fronteira entre as regiões urbanas e rurais (SCHNEIDER, 2012). As zonas periurbanas são áreas de transição com estruturas únicas que ligam ecossistemas urbanos e rurais, onde fornecem as matérias-primas, energia e alimentos para a cidade, assimilando também os poluentes e resíduos industriais e domésticos gerados pela cidade (ZHU *et. al.*, 2017). Portanto, as zonas peri-urbanas são as áreas de conflito mais intensivas para os serviços ecossistêmicos. O aumento da urbanização leva a mudanças drásticas nos ecossistemas aquáticos e afeta especialmente a qualidade da água nas zonas periurbanas (TANG *et. al.*, 2019).

Sydenstricker-Neto *et.al.* (2015), ressaltam que a expansão da mancha urbana concorre para a supressão ou empobrecimento de ecossistemas, como mangues, várzeas, matas ou remanescentes de mata. Problemas com a regulação e regularização do solo urbano colocam sérios entraves para fazer frente à proliferação de assentamentos precários nas periferias. Grupos sociais já vulneráveis e com acesso limitado a serviços públicos e infraestrutura urbana veem-se crescentemente expostos a enchentes e deslizamentos, que muitas vezes redundam em tragédias. A busca de padrões urbanos mais sustentáveis passa, de um lado, pelo adensamento populacional e intensificação dos usos de áreas centrais e, de outro, pela melhoria das condições nas periferias. Com esse modelo de desenvolvimento nas cidades e periferias, há crescente demanda por recursos naturais e espaço físico, com isso áreas que deveriam servir como suporte à preservação ambiental como as margens

de córregos e rios passam a serem ocupadas de forma desordenada e sem planejamento, o que acarreta em diversos problemas ambientais urbanos como inundações, proliferação de doenças veiculadas a água, despejo de efluentes sanitários nos corpos hídricos, deslizamentos de terra, enchentes, aumento do escoamento superficial, dentre outros (SILVA *et.al.* 2016).

Analisar impactos ambientais em áreas urbanas torna-se fundamental para o planejamento e desenvolvimento, a necessidade de desenvolvimento da sociedade propõe um modelo de apropriação do espaço geográfico através da utilização principalmente de seus recursos naturais (SILVA *et.al.* 2016). Diante disso Almeida *et.al.* (2010), expõem que os impactos ambientais decorrentes das ações antrópicas podem determinar o desequilíbrio no sistema, desestabilizando o meio ambiente. A amplitude dessa desestabilização depende do grau de interferência que o meio sofre. Em se tratando de bacia hidrográfica, seja de grande ou pequeno porte não é diferente, pois, os cursos da água natural e toda a unidade fisiográfica da área de sua abrangência têm representatividade essencial para a vida silvestre.

Os impactos nos recursos hídricos urbanos são invariavelmente ocasionados pelo desenvolvimento dos centros urbanos, e a ocupação da bacia hidrográfica segundo Tucci (2005), tende a ocorrer de jusante para montante, devido às características do relevo. Os recursos hídricos através de suas bacias hidrográficas assumem importante papel no planejamento e gestão ambiental, porque todos os fatores que afetam a produção e o equilíbrio no meio ambiente refletem sobre suas características físicas, bióticas e antrópicas (RESCK, 1992).

### 3.2 RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL

A regulamentação dos recursos hídricos começou a ter maior visibilidade no Brasil na década de 1930, onde ocorreu grandes mudança, desde o crescimento da população urbana como das atividades agrícolas; e diante disso, a demanda por água passou a ser diferenciada. Neste contexto, as ações para gestão foram conduzidas até final da década de 1980, após esse período a gestão dos recursos hídricos passou a ser trabalhada em conjunto com a gestão ambiental, considerando fatores como equilíbrio ambiental e conservação dos recursos naturais (TAVEIRA, 2018).

Os recursos hídricos são compreendidos como fontes de valor econômico essencial para a sobrevivência e desenvolvimento dos seres vivos. Eles são

abundantes na natureza e, por isso, durante muitos anos se pensou que a falta de água potável era impossível. Isso causou certa despreocupação com a preservação desse recurso e as sociedades modernas continuaram a se desenvolver formando grandes centros urbanos a qualquer custo, deixando de lado a preocupação com a possível contaminação do meio ambiente (KOBAYAMA, MOTA & CORSEUIL, 2008).

A gestão de recursos hídricos no Brasil esteve por longo tempo reduzida à avaliação quantitativa das reservas hídricas, especialmente para fins de produção de energia, resultado do modelo de gestão centralizado então em vigor, basicamente voltado às necessidades de planejamento estratégico do setor de hidroeletricidade (MUÑOZ, 2000).

Na gestão de recursos hídricos, a disponibilidade e a demanda são peças-chaves, porque é com base nesse balanço que são aplicados os instrumentos de gestão, no sentido de garantir o uso múltiplo da água. No Brasil, os princípios da gestão de recursos hídricos preconizam um caráter descentralizado, a demanda hídrica geralmente é calculada por bacia hidrográfica (TAVEIRA, 2018). Segundo a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico – ANA (2018), instrumentos de planejamento são importantes na prevenção e na solução dos problemas relacionados à gestão das águas, e devem ser elaborados levando em conta os interesses sociais, econômicos, políticos e ambientais, que devem ser negociados e compromissados nos comitês de bacia e nos conselhos de recursos hídricos.

Como a água é um recurso natural escasso, é fundamental a promoção da sua conservação e preservação a partir de ações relevantes para o meio ambiente visando à manutenção da quantidade e qualidade da água em uma região. Braga, *et. al.* (2005) salienta que é fundamental que os recursos hídricos apresentem condições físicas e químicas adequadas para sua utilização pelos organismos. Portanto, há duas formas de caracterizar os recursos hídricos: com relação à sua quantidade e com relação à sua qualidade, estando essas características intimamente relacionadas. A qualidade da água depende diretamente da quantidade de água existente para dissolver, diluir e transportar as substâncias benéficas e maléficas para os seres que compõem as cadeias alimentares. (BRAGA, *et. al.* 2005).

No Brasil, ocorrem situações distintas em relação à disponibilidade de água em cada região, em determinados locais, uma análise superficial revela casos de escassez e degradação, resultante da poluição doméstica, industrial e agrícola. Assim como na maioria dos países em desenvolvimento e pobres, o Brasil detém baixo índice

de cobertura de saneamento básico, e altas taxas de perdas físicas no abastecimento de água tratada/potável. Parte significativa da população brasileira não é atendida pelos sistemas esgotamento sanitário, resultando em esgoto não tratado lançado nas calhas dos rios, lagos e mar (SCHMITZ & BITTENCOURT, 2017).

Segundo o Atlas Esgotos (2018) da ANA, no Brasil 43% da população possui seu esgoto coletado e tratado e 12% utilizam-se de solução individual, ou seja, 55% possuem tratamento considerado adequado. Ainda sobre os dados, 18% têm seu esgoto coletado e não tratado, o que pode ser considerado como um atendimento precário, e 27% não possuem coleta nem tratamento, isto é, sem atendimento por serviço de coleta sanitário, uma vez que são geradas 9,1 mil toneladas/dia de esgoto.

Além disso, segundo o relatório do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS (Brasil, 2018), na média do país, o índice de atendimento total com rede de abastecimento de água é de 83,6%. Onde o consumo médio de água no país, em 2018, foi de 154,9 litros por habitante ao dia, um aumento de 0,5% em comparação a 2016. Segundo relatório da ANA (2019), a água é utilizada no Brasil principalmente para irrigação, abastecimento humano e animal, indústria, geração de energia, mineração, aquicultura, navegação, turismo e lazer (FIGURA 1). A previsão é de que, até 2030, a retirada aumente 24%. O histórico da evolução dos usos da água está diretamente relacionado ao desenvolvimento econômico e ao processo de urbanização do país. (ANA, 2019).

No Brasil, entre os dispositivos legais que objetivam garantir a qualidade ambiental e hídrica, tem-se a Lei do Sistema Nacional de Unidade de Conservação (SNUC; Lei nº 9.985 — BRASIL, 2000) e a Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei nº 9.433/97). Ambas constituem em iniciativas para garantir a conservação e preservação de territórios dotados de água, biodiversidade e conhecimentos tradicionais (CARVALHO *et. al*, 2019).

**Figura 1 – Total de água consumida no Brasil.**



FONTE: ANA, 2019.

A Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), Lei nº 9.433 de 1997 (BRASIL, 1997), conhecida como lei das águas, prevê que a água deve fazer parte do debate na sociedade, com a participação dos atores visando à preservação deste recurso natural bem como o uso racional com vistas a sustentabilidade e o equilíbrio dos ecossistemas, buscando atender sobremaneira o consumo humano e a dessedentação de animais. E para tal, um dos instrumentos que busca o uso sustentável e a gestão das águas é o Plano de Recursos Hídricos, o qual é um documento oficial produzido para a gestão das águas bacias hidrográficas, conforme preconizado pela PNRH (RHODEN, 2016), onde tem como objetivo definir diretrizes e políticas públicas voltadas para a melhoria da oferta de água, em quantidade e qualidade, gerenciando as demandas. Tudo isso, considerando ser a água um elemento estruturante para a implementação das políticas setoriais (saneamento, conservação ambiental, agricultura, indústria, etc.), sob a ótica do desenvolvimento sustentável e da inclusão social (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA, S/D).

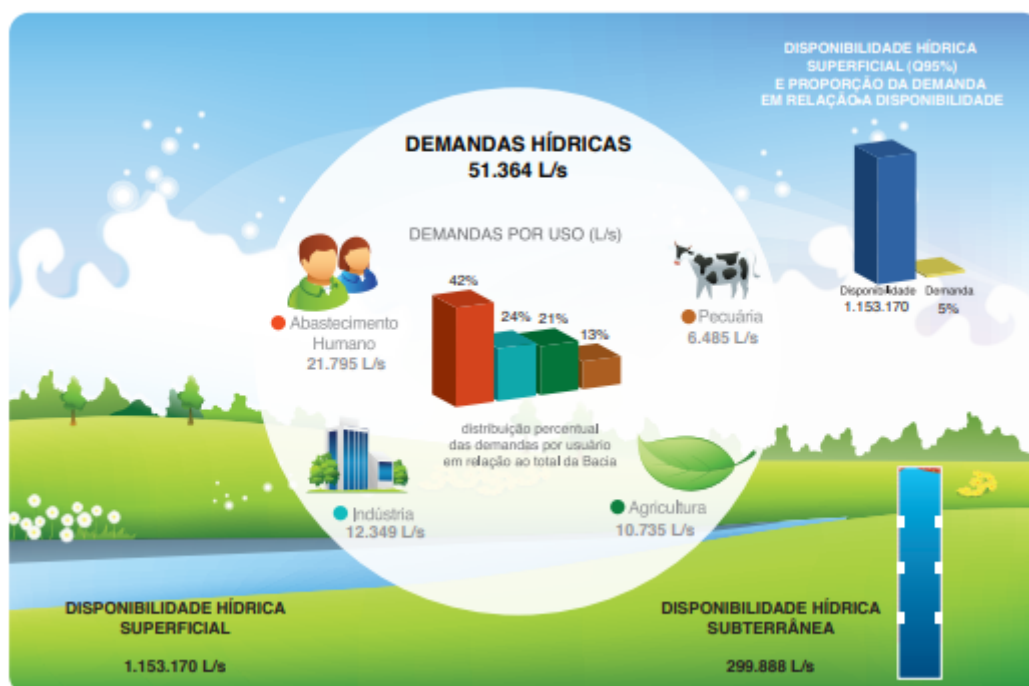
No que se refere ao Estado do Paraná, onde localiza-se o rio Iguaçu, em 2006, instituiu-se 12 Unidades Hidrográficas de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UHGRH), da mesma forma que delimitou a área de abrangência de suas 16 bacias hidrográficas. E, ainda, com o objetivo de promover uma atuação mais eficiente do estado na gestão de seus mananciais por estar presente localmente, foram definidos escritórios regionais com estruturas administrativas junto ao sistema público de gestão



ambiental em conformidade com as bacias hidrográficas (IAT – INSTITUTO ÁGUA E TERRA, 2020).

As informações de demandas e disponibilidades hídricas estimadas pelo Plano Estadual de Recursos Hídricos Paraná – PLERH/PR (2010), estão sintetizadas em painéis que ilustram, por bacia e unidade hidrográfica, a proporção do consumo de água entre os principais usuários e a representatividade dos valores disponíveis e utilizados de cada bacia em relação ao total do estado (FIGURA 2). No entanto, é preciso considerar que esta situação aparentemente confortável não se mantém quando se considera as diferentes UHGRHs. Por exemplo, na Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, a relação disponibilidade/demanda é de 23%, ao passo que na UHGRH Baixo Ivaí é de 4%. Comparativamente, o risco de conflitos pelo uso da água é maior na primeira. Em uma escala mais aproximada, a Região Metropolitana de Curitiba, contida na UHGRH Alto Iguaçu e Afluentes do Ribeira, tem em seu território um número de usuários capaz de gerar demandas muito altas por água, o que potencializa conflitos, já que está localizada nas cabeças do rio Iguaçu, região com vazões específicas muito baixas.

**Figura 2 – Painel de Síntese das Disponibilidades e Demandas Hídricas – Estado do Paraná**



FONTE: PLERH/ARANÁ, 2010.

A qualidade da água é tão importante quanto à quantidade, quando se trata de atender às necessidades básicas dos seres humanos e do meio ambiente; entretanto, as atividades humanas, assim como os processos naturais, podem alterar as características físicas, químicas e biológicas da água, com ramificações específicas para a saúde humana e do ecossistema (ANA, 2013). A qualidade da água é afetada por mudanças em teores de nutrientes, sedimentos, temperatura, pH, metais pesados, toxinas não metálicas, componentes orgânicos persistentes e agrotóxicos, fatores biológicos, entre muitos outros (CARR & NEARY, 2008).

Vários fatores podem contribuir para a melhoria da qualidade da água. Os avanços no controle da poluição hídrica, notadamente por meio do tratamento de esgotos, e o aperfeiçoamento do controle da poluição industrial e das práticas agrícolas, têm acentuada influência sobre a melhora no IQA – Índice de Qualidade de Água. Variáveis climáticas, tais como mudanças prolongadas no regime de chuvas e no escoamento superficial, também têm o potencial de afetar a evolução do indicador, para melhor ou para pior (ANA, 2019).

### 3.3 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS E RIOS

A degradação dos corpos hídricos está relacionada com o aumento populacional e com a ocupação desordenada do território. Aliados a esses fatores tem-se a fabricação de diferentes produtos em larga escala, o ineficiente tratamento e coleta de efluentes domésticos e industriais, a geração de resíduos em excesso e sua deposição inadequada, gerando impactos na qualidade desses recursos e no equilíbrio do ecossistema (TAYLOR, 2014; CARVALHO *et. al.*, 2015). Fato relacionado e extremamente relevante é o alto índice de contaminação dos corpos hídricos, os quais recebem altas cargas de esgotos urbanos, efluentes industriais, resíduos sólidos e agrotóxicos esse decorrente da ação antrópica (KOBİYAMA, MOTA & CORSEUIL, 2008).

Kobiyama, Mota & Corseuil (2008), ressaltam que a água depois de consumida dá origem ao que chamamos de esgoto. Segundo definição da norma brasileira NBR 9648 (ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1986), esgoto sanitário é o “despejo líquido constituído de esgotos doméstico e industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária”. Essa mesma norma define ainda define esgoto doméstico sendo o despejo líquido resultante do uso da água para higiene e

necessidades fisiológicas humanas; esgoto industrial o “despejo líquido resultante dos processos industriais, respeitados os padrões de lançamento estabelecidos; água de infiltração “toda água proveniente do subsolo, indesejável ao sistema separador e que penetra nas canalizações”; e contribuição pluvial parasitária “a parcela do deflúvio superficial inevitavelmente absorvida pela rede de esgoto sanitário”.

O lançamento de efluentes nos corpos d’água, predominantemente de esgotos domésticos sem tratamento, é outro problema crucial a ser considerado por não disponibilizar o uso da água devido à poluição hídrica, agravando o quadro de criticidade em termos de balanço hídrico (ANA, 2019).

Os corpos de água podem ser utilizados com a finalidade de assimilar e transportar os despejos neles lançados. A jusante do lançamento, as concentrações do poluente dependerão em parte da razão de diluição, isto é, da relação entre a vazão do rio e a vazão do despejo. Se a razão de diluição for alta, as concentrações podem ser baixas o suficiente para não causar impactos sobre outros usos de água. Os comportamentos dos corpos de água como receptores de despejos variam em função de suas características físicas, químicas e biológicas e da natureza das substâncias lançadas. (BRAGA, *et. al.* 2005). Para Sisino & Filho (2013), além das interações dos contaminantes com os componentes abióticos do ambiente tem-se uma interação mais ativa com a biosfera facilitando a transferência do contaminante biótico do sistema. De modo geral, um contaminante introduzido no ambiente aquático sofrerá dispersão, interação com material particulado em suspensão, deposição (sedimentação) e absorção biológica.

Os rios urbanos são um dos recursos ambientais mais utilizados, sendo submetidos a insumos tratados e não tratados de descargas de águas residuais, pluviais e esgoto combinado; canalização de controle de inundação, bueiro, invasão da costa, erosão e sedimentação; e espécies invasoras. Assim, os rios urbanos são sistemas complexos, onde a qualidade da água emerge como resultado de inúmeros processos de atuação. Podemos citar como exemplo, um evento de precipitação que pode levar a mais entrada de poluente através do escoamento, mas também há mais fluxo para diluir a carga recebida. Por isso, é frequentemente difícil entender rios urbanos olhando para um parâmetro usando apenas um método de análise. A abordagem para entender a qualidade da água deve ter várias camadas, observando vários parâmetros usando vários métodos de análise e estabelecendo múltiplas linhas

de evidência. Monitoramento e análise de dados associados (por exemplo, gráficos de concentrações de poluentes ao longo do rio, comparação com os padrões critérios) pode permitir uma avaliação da qualidade da água. A modelagem matemática pode ser usada para desenvolver um quantitativo dos insumos e processos que afetam a água qualidade (MATHEW, 2011).

### 3.4 PARÂMETROS FÍSICOS, QUÍMICOS E BIOLÓGICOS

Parâmetros físicos e químicos são importantes para a caracterização de um ambiente aquático. A interpretação desses parâmetros auxilia a entender a dinâmica de um ecossistema, conseqüentemente esses dados também contribuem para avaliar a qualidade da água que é analisada. Parâmetros como oxigênio dissolvido, pH, salinidade, nutrientes, quantidade de matéria orgânica, sólidos, entre outros, são importantes instrumentos para caracterização e controle dos processos que ocorrem dentro de um ecossistema alvo (ESTEVES, 2011).

O oxigênio dissolvido (OD), que é de suma importância para a preservação da vida aquática e está, por sua vez, tem papel fundamental na manutenção de processos importantes que ocorrem nos corpos hídricos como a autodepuração. As águas poluídas por esgotos apresentam baixa concentração de OD, pois este é consumido no processo aeróbio de decomposição da matéria orgânica. Concentrações de OD abaixo de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  caracterizam situação de hipóxia e comprometem a vida aquática, principalmente dos peixes. Por outro lado, as águas com boa qualidade apresentam concentrações de OD mais elevadas, geralmente superiores a  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . O oxigênio costuma ser introduzido nas águas através de processos físicos (aeração) e por meio da fotossíntese. Os baixos valores de OD concentram-se, em sua maioria, nas regiões metropolitanas ou próximos aos centros urbanos. Exceções são valores baixos de OD no Pantanal que ocorrem de forma natural durante o período da decoada, devido, provavelmente, à grande quantidade de matéria orgânica dissolvida na coluna d'água e que passa a entrar em decomposição. (ANA 2019).

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica presente na água por meio da decomposição microbiana aeróbia. Acredita-se que um tratamento adequado dos efluentes domésticos possa reduzir os níveis de DBO nos rios brasileiros de maneira

significativa (ANA, 2019), pois os piores níveis de DBO são nas regiões metropolitanas.

O COD (Carbono Orgânico Dissolvido) corresponde tanto a fração lábil (da DBO) com as frações refratárias (como as substâncias húmicas). O COD é capaz de influenciar a dinâmica dos ecossistemas aquáticos, como fonte primária de energia, complexador de metais, podendo precipitar ou aumentar sua mobilidade, como o cálcio e mercúrio. Apresenta função relevante no crescimento das algas e bactérias do meio onde está presente (FINDLAY & SINSABAUGH, 2003)

O lançamento irregular de esgoto sanitário também é uma das principais fontes de nutrientes em corpos d'água, assim como atividades agropecuárias, onde a contribuição dessas duas atividades chega a 60% da carga de nutrientes como nitrogênio e fósforo sob diferentes formas em bacias hidrográficas (BLAAS; KROEZE, 2016), uma vez que são importantes nutrientes onde seu excesso pode causar a eutrofização das águas. Em condições naturais, a disponibilidade de fósforo na água é geralmente limitante para o crescimento de algas e plantas aquáticas, uma vez que o nitrogênio pode ser obtido diretamente da atmosfera por meio de fixação biológica e química. Os limites de fósforo variam para ambientes lênticos, como lagos e reservatórios e para ambientes lóticos, como os rios (ANA, 2019).

No caso do nitrogênio, quando lançado por esgotos sanitários, suas principais formas são o nitrogênio orgânico e a amônia, produto final da mineralização do nitrogênio orgânico. Uma vez em meio aquático a amônia é instável, podendo ser convertida ao íon amônio (ESTEVES, 2011). Essas são duas formas reduzidas e geralmente são quantificadas e identificadas como nitrogênio amoniacal no meio aquático.

O fósforo assim como o nitrogênio é essencial para a vida, uma vez que está relacionado à produção de energia primária e com a estrutura celular (MANSOR, 2005). A fonte desse nutriente no ambiente pode ser tanto natural como artificial. Entre os processos naturais estão o intemperismo de rochas, mobilização do sedimento e chuvas e deposição de material particulado. Já os artificiais são principalmente o aporte de efluentes domésticos e industriais não tratados e a deposição de particulados de origem antrópica (ESTEVES, 2011). Porém os esgotos sanitários possuem altas cargas de fósforo, oriundos principalmente de detergentes e agentes de limpeza. A forma mais encontrada de fósforo em águas superficiais é o ortofosfato (CETESB, 2009).

### 3.5 CONTAMINANTES EMERGENTES NOS CORPOS D'ÁGUA

O constante crescimento populacional e o aumento dos centros urbanos, aliados com o desenvolvimento de novas tecnologias e produtos, aumentaram o número de compostos químicos, e conseqüentemente, o número de compostos identificados com potencial risco aos organismos (BOLONG *et. al.*, 2009), que podem entrar e persistir no meio ambiente; sendo detectados em teores cada vez menores. Entre esses novos compostos, estão os poluentes chamados de contaminantes emergentes (BAUDISCH, 2017), que se encontram diversas classes de fármacos como analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos de uso humano e veterinário, hormônios, esteroides e produtos presentes em protetores solares, produtos de cuidado pessoal, reguladores lipídicos, hormônios sintéticos e outros (AQUINO, 2013).

Conforme constatação de Filippe (2018), o mais preocupante é que os contaminantes emergentes ainda não são regulamentados, ou seja, não há uma legislação que determina limites de lançamento para este tipo de substância. Entretanto, com a realização de vários estudos na área este cenário tem mudado.

No meio ambiente a entrada de contaminantes emergentes é realizada por caminhos distintos, sendo o lançamento de efluentes *in natura* diretamente aos ambientes aquáticos; eliminação de compostos não utilizados como é o caso de muitos fármacos que são descartados sem uso, podendo chegar inalterados no ambiente aquático e efluentes de estações tratamento de esgoto (ETE) (BOUND; VOULVOULIS, 2005). Além disso, o escoamento superficial das águas pluviais e lixiviação dos compostos no solo são caminhos importantes que contribuem com a introdução contínua de diversos compostos em ambientes aquáticos (XIA *et. al.*, 2005; TOPP *et. al.*, 2008). A deposição atmosférica é uma fonte significativa de poluentes emergentes em águas abertas. No entanto, a maioria desses poluentes não está incluída em acordos internacionais com programas de monitoramento de rotina; portanto, seu impacto no meio ambiente não é bem conhecido (ONU, 2019).

A mais importante entre as propriedades físicas e químicas, que têm maior influência sobre a permanência dos compostos no meio é afinidade dessas substâncias pela matéria orgânica: o coeficiente de partição octanol/água ( $\log K_{ow}$ ) e a solubilidade em água (DÍAZ CRUZ; LOPEZ DE ALDA; BARCELÒ, 2003; RAIMUNDO, 2011). O tempo de meia vida ( $T_{1/2}$ ) dos compostos é outra propriedade

relevante que deve ser considerada, uma vez que por meio do T1/2 é possível compreender a dinâmica dos contaminantes no meio ambiente.

A biodegradação também é um dos principais mecanismos de degradação dos contaminantes emergentes. A partir da constante de biodegradação ( $k_{bio}$ ), que considera tanto as reações de metabolização quanto de co-metabolização, é possível estimar a remoção biológica de alguns compostos. Fármacos e outros compostos podem ser consumidos pelos microrganismos como fonte de carbono e, então, ser mineralizados ou degradados em diferentes metabólitos (MARGOT *et. al.*, 2015).

Por sua vez, a estrutura dos contaminantes emergentes está ligada com a remoção deles do meio, ou seja, moléculas mais complexas, com grupos de halogênios e estruturas aromáticas tendem a ser mais persistentes (VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2012).

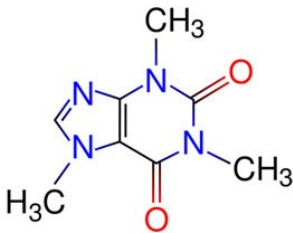
### 3.5.1 Cafeína

A cafeína foi isolada em 1820 e a estrutura correta desta metilxantina foi finalmente estabelecida na última década do século XIX (DALY, 2007), observar a Tabela 1. Ela pertence ao grupo de xantinas trimetiladas (1,3,7-trimetilxantina), sendo uma substância amplamente consumida na dieta do ser humano (cafés, refrigerantes, chás e chocolate, além de suplementos alimentares) como a droga mais consumida em todo o mundo (FILIPPE, 2018). A cafeína também está presente na composição de uma extensa gama de medicamentos, podendo ser encontrada em analgésicos e antipiréticos (15 a 64 mg U<sup>-1</sup>) e estimulantes (100 a 200 mg U<sup>-1</sup>) (SRISUPHAN; BRACKEN, 1986; DALY, 2007; TAVARES; SAKATA, 2012). Pela sua presença em muitos produtos, o consumo desta substância é amplo, apresentando uma média global entre 37 e 320 mg/habitante/dia, variando com os costumes e hábitos da população local (GRACIA-LOR *et. al.*, 2017). O consumo médio de cafeína no Brasil encontra-se na ordem de 200mg/habitante/dia (BUERGE *et. al.*, 2003 *apud* PEIXOTO, 2020).

A cafeína é um estimulante neurológico que atua, principalmente, como um bloqueador de adenosina de absorção rápida. Tendo como possíveis efeitos de sua ingestão: perda de peso, uma melhoria na capacidade cognitiva, além de uma diminuição da fadiga aparente, estimulação cardíaca e diurese. Entre 4 a 5 horas após o consumo, apenas 1-5% da dose original da cafeína é excretada pela urina em

adultos, sendo este número muito maior em crianças (85%) (BEAUCHAMP; AMADUCCI; COOK, 2017).

**Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas da cafeína.**

Fórmula Estrutural	Propriedades da Molécula	
	Massa molar	194,19 g mol <sup>-1</sup>
	Solubilidade em água	2,1x10 <sup>4</sup> mg L <sup>-1</sup>
	Coefficiente de participação octanol-água (log Kow)	0,01
	Tempo de meia-vida (T <sub>1/2</sub> )	20h-30h

Fonte: Adaptado de TOXNET, 2019.

Apesar da cafeína apresentar um risco muito baixo, ou até negligenciável, à saúde humana (RODRÍGUEZ-GIL *et. al.*, 2018; MIZUKAWA *et. al.*, 2019), o estudo sobre a sua presença na água é justificado pela possibilidade de seu uso como traçador químico devido ao seu uso e descarte contínuo (mesmo, tendo um curto tempo de meia vida, de 20 a 36 horas, TOXNET, 2019), além da sua estabilidade em diferentes condições ambientais, alta solubilidade (21 µg L<sup>-1</sup>) e baixa volatilidade, para poluição em rios e lagos. Já que a cafeína apresenta uma persistência ambiental considerável e a carga apresentada em corpos hídricos é originária, principalmente, de atividades humanas, a cafeína se apresenta como uma alternativa viável como traçador químico (BUERGE *et. al.*, 2003; KURISSERY *et. al.*, 2012).

Em ambientes aquáticos, a principal fonte de cafeína é o esgoto, isso implica que a cafeína encontrada em rios e lagos certamente provém de esgoto não tratado (MIZUKAWA *et. al.* 2019), ou seja, presença de cafeína em corpos d'água pode ocorrer a partir do lançamento de esgotos *in natura* ou tratado, já que estações de tratamento de esgotos podem remover parcialmente a cafeína e outras substâncias emergentes (CETESB (2009) *apud* Sodr e *et. al.* (2010)), sendo facilmente eliminada no tratamento de águas residuais (ETAR), como mostra Froehner *et. al.* (2011), onde os resultados revelaram uma taxa de remo o próxima de 100%.

Diante de todas as informa es que estão disponíveis sobre a cafeína, fica evidente a importância de estudar e elaborar um banco de dados interpretados no que tange a qualidade da água, em rela o a bacias hidrográficas de interesses econ micos diversos, com ênfase em rios que tem demanda de abastecimento



público, como é o caso do rio Iguaçu, que percorre o estado do Paraná e tem imperativa importância para a população (SCIPIONI, 2018).

Para Mizukawa *et. all.* (2019), a análise da cafeína pode ser uma abordagem adequada para monitoramento ambiental, apresentando correlação com os parâmetros tradicionais, indicando a influência das atividades humanas em um ambiente aquático, sendo que a análise de cafeína pode ser adotada como uma ferramenta fundamental para o melhor entendimento dos efeitos antropogênicos sobre os recursos hídricos.

### 3.5.2 Hormônios Sexuais Femininos

Os hormônios são produtos naturais secretados por glândulas endócrinas, encontrados em baixas concentrações no sangue e tem um papel importante no desenvolvimento, crescimento e reprodução dos seres vivos (US EPA, 1997). Estes são transportados das glândulas para os tecidos através da corrente sanguínea. Os hormônios se ligam aos receptores nos tecidos-alvo para induzir funções que afetam o crescimento, a reprodução e o metabolismo (SACDAL *et. al.*, 2020).

Há algum tempo, uma série de setores da ciência tem se preocupado com o potencial efeito danoso desses estrogênios, pois eles afetam o sistema endócrino e desse modo são classificados como desreguladores endócrinos por diversas entidades. Os estrógenos são hormônios biologicamente ativos derivados do colesterol e liberados pelo córtex adrenal, testículos, ovário e placenta em humanos e animais. Os compostos estrogênicos também foram encontrados em plantas (ADEEL *et al*, 2017; HAMID e ESKICIOGLU, 2012; YING *et al.*, 2002 ).

Estes desreguladores endócrinos (DEs), que são capazes de interferir na resposta normal da atividade hormonal, bloqueando ou imitando o efeito de determinado hormônio. Essa alteração de resposta pode causar diversos impactos na saúde humana, de animais e no meio ambiente (PESSOA, 2012). Os cientistas começaram a se interessar pelo tema por causa do aumento da relação entre o aparecimento de problemas na saúde humana e a presença de DEs em matrizes ambientais (PESSOA, 2012).

Para a Cetesb (2009), os DEs, podem atingir os mananciais pela contaminação com esgoto doméstico ou com pesticidas ou outros compostos aplicados no solo. Como principais compostos estrogênicos, que despertam maior preocupação, podem-

se citar o  $17\beta$ -Estradiol, o qual pode ser natural e também sintético, a estrona, de fonte exclusivamente natural, o  $17\alpha$ -etinilestradiol, que foi produzido comercialmente para usos terapêuticos (Sacdal *et. al.*, 2020), sendo o estrogênio sintético mais utilizado na formulação de contraceptivos e a progesterona que é produzida naturalmente e em significativas quantidades por mulheres não gestantes (Reis Filho *et. al.*, 2006; Bila; Dezotti, 2007; Raimundo, 2007), além disso, foram recentemente incluídas na lista de observação da União Europeia (Carere *et. al.* 2015), de substâncias para monitoramento de águas superficiais. Este mecanismo de lista de observação foi projetado para permitir o monitoramento direcionado de substâncias potencialmente preocupantes em toda a UE para apoiar o processo de priorização em futuras revisões da lista de substâncias prioritárias sob a Diretiva-Quadro Água (DQA) (KASE *et. al.* 2018).

Os hormônios são excretados através da urina e das fezes, sendo lançados na rede de esgoto e, posteriormente, podem alcançar o meio ambiente. As principais formas de contaminação de corpos hídricos são: lançamento de efluentes *in natura*, ou seja, sem tratamento; ou ineficácia, que pode ser tanto tecnológica quanto operacional, de remoção de micropoluentes em estações de tratamento de esgoto (REIS FILHO, 2006).

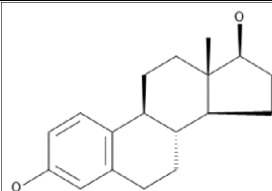
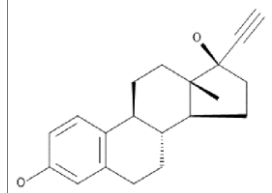
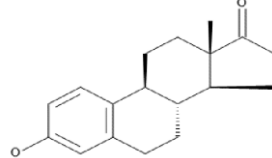
Moura *et al.* (2008), informar em suas pesquisas que os estrógenos naturais possuem meia vida curta, aproximadamente 10 dias, são constantemente introduzidos no ambiente, o que faz com adquiram caráter de persistência. De acordo com Reis (2006) "estudos relatam que até 40% das doses ministradas de estrógenos sintéticos podem ser disponibilizadas para o ambiente".

A presença de hormônios estrógenos no ambiente indica a presença de algumas fontes de contribuição passíveis de causar contaminação ambiental, tais como: o aporte de esgoto doméstico, lançamento de resíduos provenientes de atividades como criação e manejo animal (pecuária/aquicultura/carcinicultura) e agricultura. Os estrógenos naturais são produzidos no organismo humano e excretados nas fezes e/ou urina diariamente, sendo assim lançados constantemente ao ambiente. Os estrógenos sintéticos são apenas expelidos por organismos submetidos a práticas de tratamentos hormonais (MORAES, 2018).

O estrona (E2) é um estrógeno natural, eliminado continuamente, e presente em maior concentração em mulheres no período de menopausa e na gravidez podendo chegar a 600  $\mu\text{g}/\text{dia}$ . (DALLEGRAVE, 2012). O  $17\beta$ -estradiol (E1) está

relacionado ao desenvolvimento das características sexuais femininas e à reprodução, podendo ser um estrogênio produzido naturalmente ou utilizado em anticoncepcionais e em casos de reposição hormonal (IKEHATA *et al.*, 2006). Especialmente em mulheres grávidas, a quantidade excretada desse hormônio pode chegar a ordem de 259 µg/dia, dependendo do estágio da gravidez (BILLA; DEZOTTI, 2007). Por ser constantemente excretado através da urina, o E2 pode atingir facilmente o meio ambiente (DALLEGRAVE, 2012). O hormônio sintético, EE1 (17 $\alpha$ -etinilestradiol), utilizado em reposições hormonais e como anticoncepcional, e suas concentrações variam de 15 a 50 µg por comprimido (VIALI, 2016 *apud* GOODMAN; GILMAN, 2005). Existe preocupação com relação a este tipo de hormônio, uma vez observando a quantidade contínua lançada no meio ambiente, bem como seu grande potencial em causar alterações no sistema endócrino na concentração de 1 ng L<sup>-1</sup> (ALDA & BARCELÓ, 2001; REIS FILHO *et al.*, 2006), podemos observar na TABELA 02, as propriedades físicas e químicas destes hormônios.

**Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas dos hormônios estudados.**

Composto	Estrutura	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Solubilidade			T1/2
			em H <sub>2</sub> O a 25°C (mg L <sup>-1</sup> )	apKa	bLogKOW	
Estradiol		272,39	3.9	10.6	4.01	2h - 40h
Etinilestradiol		396,40	11.3	10.4	3.67	-
Estrona		270,37	30.0	10.5	3.13	33 dias

Fonte: Adaptado de TOXNET, 2019; PUBCHEM, 2020.

Tais compostos possuem coeficiente variáveis de partição octanol-água (Kow - que indica sua hidrofobicidade): os que têm valor de log Kow > 4 são potencialmente

adsorvidos pelas partículas sólidas (Froehner *et. al.*, 2012) e os compostos com log Kow entre 2,4 e 4 são moderadamente hidrofóbicos (Adeel *et. al.*, 2017). Por serem compostos hidrofóbicos (característica de material ou substância que não absorve ou não se mistura com a água), o destino final dessas substâncias são, predominantemente, o sedimento, atuando como fonte de hormônio e expondo a biota a esses compostos (SANGSTER *et. al.*, 2014).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Hidrográfica do rio Iguaçu está localizada na porção sul do estado do Paraná, na região Sul do Brasil. Possui clima Temperado Úmido, com verão brando, geadas frequentes no inverno. A temperatura média do mês mais quente é inferior a 22°C e do mês mais frio é inferior a 18°C (PARANÁ, 2016). Sua bacia hidrográfica possui uma área total de 65.893 km<sup>2</sup>, sendo aproximadamente 54.820 km<sup>2</sup> no estado do Paraná (SEMA, 2013; ANA, 2015). De acordo com a Resolução 49/2006 do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Paraná, a Bacia está dividida em três Unidades Hidrográficas: Alto, Médio e Baixo Iguaçu, apresentado na FIGURA 3.

**Figura 3 – Unidades Hidrográficas do Iguaçu.**



FONTE: ADAPTADO DE RESOLUÇÃO 49/2006 CERH

O rio Iguaçu tem sua nascente junto ao lado ocidental da Serra do Mar, e sua foz situa-se no rio Paraná, que representa a fronteira do estado do Paraná. Seu alcance na bacia do Alto Iguaçu é de 90 km aproximadamente, com área de drenagem de 3.000 km<sup>2</sup>. Esta região tem como ocupação do solo, 421 km<sup>2</sup> urbanizado, com 46% de baixa urbanização, 37% média urbanização, 8% alta urbanização e 9% de área industrial (FERNANDES; AZEVEDO; PORTO, 2014) e com 48,19% de disponibilidade hídrica e 19,84 % de disponibilidade utilizada (IPARDES, 2017)

O processo de concentração da população nos grandes centros urbanos impacta também na densidade demográfica. Em 2016, a bacia do Alto Iguaçu

apresentou a maior densidade no Estado, com 276,8 hab./ km<sup>2</sup> (IPARDES, 2017) e essa urbanização se deve ao fato da bacia do Alto Iguaçu englobar com área de drenagem a cidade de Curitiba e parte da Região Metropolitana de Curitiba (RMC). Como se trata de uma região de nascentes com concentração de população urbana, seus tributários encontram-se em condições insatisfatórias de qualidade de água, refletindo na qualidade da água de seu rio principal (FERNANDES, AZEVEDO & PORTO, 2014).

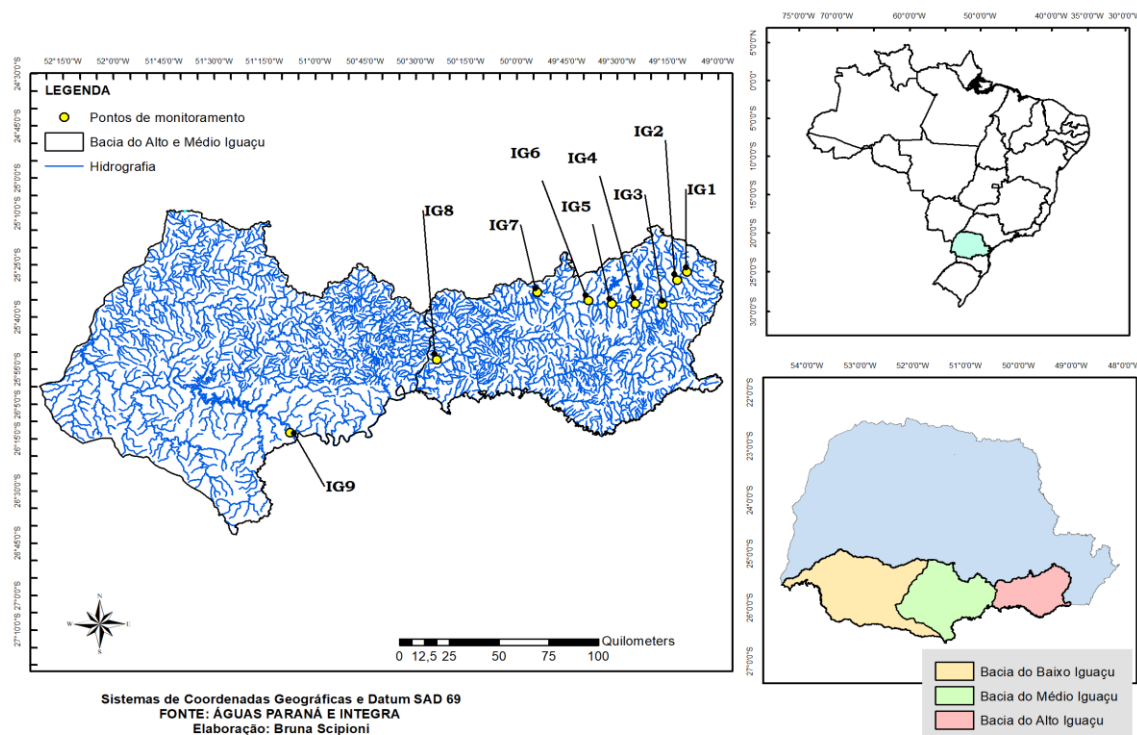
A região do Médio Iguaçu possui uma área de 17.073 km<sup>2</sup> e, conforme dados do último Censo, em 2010, contava com uma população de 403.425 habitantes distribuídos em 17 municípios. A densidade demográfica é bem inferior à do Alto Iguaçu, 23,6 hab/ km<sup>2</sup>, com um grau de urbanização de 73,2%. Possui o maior percentual de famílias pobres no estado, com 12,6% das 128.299 famílias residentes e com 95,53% de disponibilidade hídrica e 7,74 % de disponibilidade utilizada (IPARDES, 2017).

A área determinada para estudo é a bacia do Alto Iguaçu e um ponto situado na bacia do Médio Iguaçu, FIGURA 4. Para a área de estudo em questão foram definidos nove pontos de amostragem ao longo do rio Iguaçu, nas regiões da bacia do Alto e Médio Iguaçu.

Os pontos delimitados, descritos na TABELA 3, já são monitorados pelo projeto denominado Integra, que vem sendo realizado pela Universidade Federal do Paraná (UFPR), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e Universidade de São Paulo (USP).

O ponto IG1 (rio Iraí) situa-se em uma área menos urbanizada, com pequenas propriedades. O IG2 está localizado logo após a confluência entre os rios Iraí (margem esquerda, IG2E) e Atuba (margem direita, IG2D), assim cada uma das margens apresenta características distintas de qualidade da água. O entorno do ponto IG3 caracteriza-se por menor urbanização, com as ETEs, Belém, Iguaçu I e Padilha Sul (SANEPAR, 2015). O IG4 está localizado quase no exutório da grande mancha urbana da RMC. Os pontos IG5 a IG9 estão localizados em regiões com menor urbanização, com maior presença de campos e vegetação e com pequenos agrupamentos urbanos.

**Figura 4 – Mapa de localização das bacias do alto e médio Iguçu, área dos pontos amostrados.**



FONTE: SCIPIONI, 2018.

**Tabela 3 – Informação dos pontos de coleta na bacia do alto e médio Iguçu.**

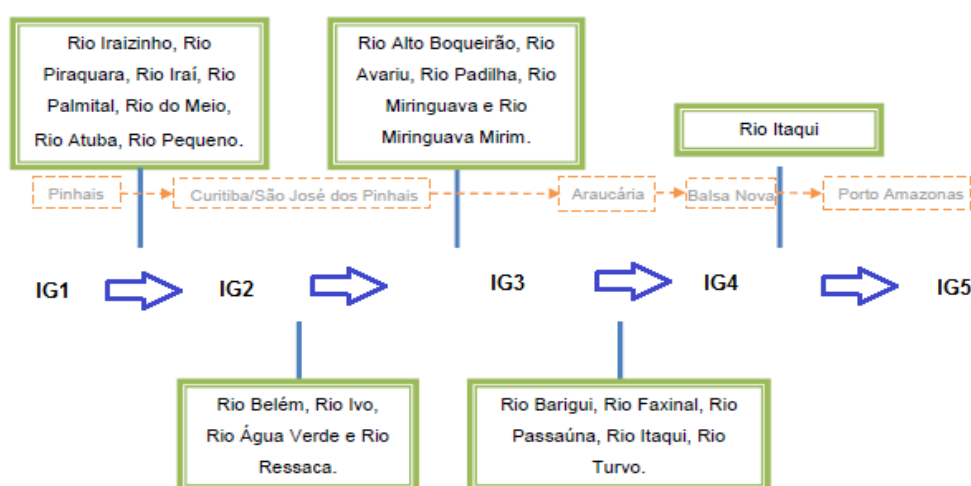
Ponto	Identificação Estação	Município	Área de drenagem km <sup>2</sup>	UTM (m)		Distância da nascente (km)
				Latitude	Longitude	
IG 1	Canal de Água Limpa	Piraquara	282,88	7184651,35	686974,22	21,82
IG 2 (E/D)	Ponte BR 277	São José dos Pinhais	625,53	7180287,79	682025,92	28,97
IG 3	Ponte do Umbarazinho	São José dos Pinhais	1283,65	7167578,84	674659,45	45,03
IG 4	ETE Cachoeira	Araucária	2122,22	7167597,18	660896,97	65,32
IG 5	Ponte do Guajuvira	Araucária	2577,76	7167732,33	649296,46	79,12
IG 6	Balsa Nova	Balsa Nova	3048,69	7169311,30	637420,05	93,64
IG 7	Porto Amazonas	Porto Amazonas	3662	7173883,51	611572,87	129,47
IG 8	São Mateus	São Mateus do Sul	6050	7137918,39	561142,42	230,34
IG 9	União da Vitória	União da Vitória	24500	7099293,64	487354,43	384,43

FONTE: FERNANDES; AZEVEDO; PORTO (2014).

Os rios afluentes que chegam ao rio Iguçu são de extrema importância quando se discute a qualidade da água, FIGURA 5, pode-se observar melhor a influência desses rios nos pontos coletados ao longo do rio Iguçu.

Tem-se com o esquema uma visualização de quais rios influenciam nos pontos amostrados. Os principais e de influência maior para o ponto IG2 são o rio Iraí, na margem esquerda (IG2E) e o rio Atuba na margem direita (IG2D). Além disso, outros rios estão em constante pesquisa devido à preocupação com qualidade já que os pontos IG2 e IG3 são pontos em áreas de bastante ocupação por áreas urbanas e áreas industriais, que acabam afetando a qualidade dos rios.

**Figura 5 – Esquema dos subafluententes do rio Iguaçu de possível interferência nos pontos coletados.**



FONTE: Adaptado de LINDNER (2013).

#### 4.1.1 Estações de Tratamento de Esgoto no rio Iguaçu

De acordo com Nuvolari et al. (2003) *apud* Pereira e Ribeiro (2014), a finalidade de uma (ETE) é diminuir cargas poluidoras de esgoto sanitário por meio das unidades de tratamento que geram a separação entre poluentes em suspensão e dissolvidos, fazendo com que a água lançada no corpo receptor atinja os parâmetros de qualidade.

De acordo com Oliveira e Von Sperling (2005) o devido tratamento de águas residuais tem adquirido importante papel no controle da poluição dos mananciais, reduzindo os teores de poluentes. Entretanto, sem ganhar um tratamento eficiente, os esgotos domésticos podem causar danos à qualidade da água (NUVOLARI *et. al.* 2003 *apud* PEREIRA & OLIVEIRA, 2014), alterando suas características físico-químicas e biológicas: como temperatura, oxigênio dissolvido, cor, pH, turbidez e *Escherichia Coli*. Sperling (2005) descreve que o impacto do lançamento de efluentes



originados de estações de tratamento de esgoto (ETE) em corpos d'água é motivo de grande preocupação para a maioria dos países.

Entre os usos múltiplos dos corpos hídricos, o lançamento e a diluição de efluentes merecem atenção e acompanhamento adequado por parte dos órgãos gestores, por meio do monitoramento dos efluentes e do impacto na qualidade da água do corpo receptor. A capacidade de diluição de um corpo receptor deve considerar as condições iniciais da qualidade da água e a variação do regime hidrológico, impedindo o lançamento de cargas poluidoras que ultrapassem a sua capacidade de autodepuração (MARÇAL, 2017).

As plantas de tratamento recebem inúmeros compostos presentes em esgotos sanitários ou efluentes industriais, sendo que estes podem ser totalmente, parcialmente ou passar pelo processo sem que ocorra remoção. Além de algumas substâncias passam pelo processo de tratamento, e encontram ambiente propício com outros compostos ou microrganismos, tornando-se parte de metabólitos, sendo descartados e ficarem disponíveis na água ou em sedimentos (LINS, 2010).

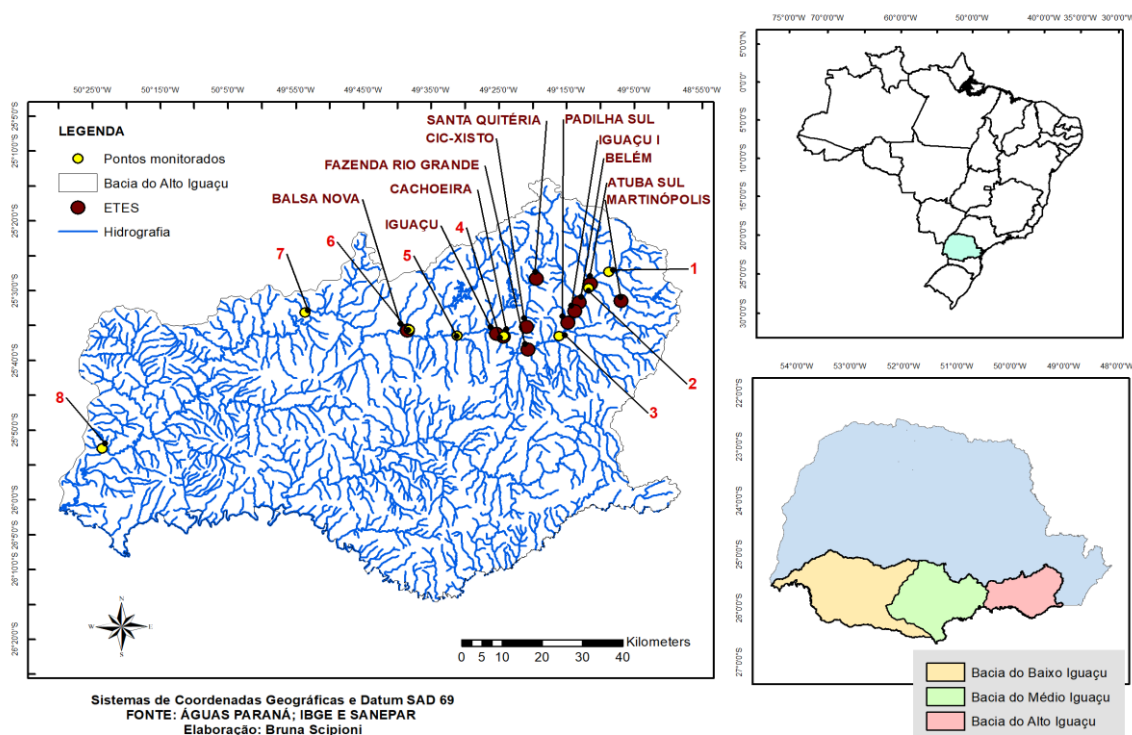
Desta maneira pontuar as localizações de ETEs (FIGURA 6) em monitoramentos de qualidade de água, faz-se necessário; assim estão listadas as ETEs próximas ao rio Iguaçu (TABELA 4), que podem contribuir com a presença ou não de contaminantes emergentes no rio Iguaçu.

**TABELA 4 – Principais Estações de Tratamento de Esgotos localizadas na bacia do Alto Iguaçu com o rio receptor**

Nome da estação	Corpo receptor	Vazão de atendimento ( $m^3 s^{-1}$ )	Unidades componentes
ETE Santa Quitéria	Rio Barigui	0,56	RALFs e 2 unidades de flotação
ETE CIC Xisto	Rio Barigui	0,91	7 RALFs e lagoa anaeróbia
ETE Atuba Sul	Rio Iguaçu na confluência com o Rio Atuba	1,68	16 RALFs 4 módulos de flotação
ETE Padilha	Rio Padilha	0,42	Lagoa anaeróbia e lagoas aeradas
ETE Belém	Rio Belém	2,5	Lodos ativados, 2 tanques de aeração e 2 decantadores secundários
ETE Iguaçu I	Rio Iguaçu		Reator anaeróbio e lagoas aeradas

FONTE: SANEPAR, 2015.

**Figura 6 – Principais ETEs destacadas no rio Iguaçu ao longo dos pontos monitorados na Sub-bacias do alto Iguaçu.**



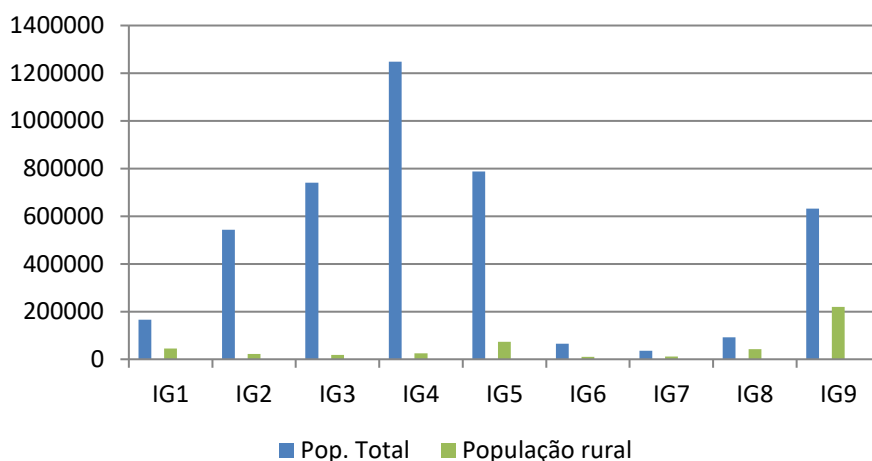
FONTE: SCIPIONI, 2018.

#### 4.1.2 Dados Socioeconômicos do Local de Estudo

Cabe ressaltar que segundo dados da COMEC (2017), em 2015, 31,37% da população paranaense habitava a RMC, sendo uma das mais populosas do estado, sendo a população total da RMC superior a 3.8 milhões de habitantes. Outro ponto que demonstra a importância da RMC, tanto para o estado do Paraná, quanto para o Brasil, é o fato de 42% do PIB (Produto Interno Bruto), paranaense ser produzido nesta região, referente a R\$ 157 bilhões de reais (COMEC, 2017), dados importantes quando temos determinados pontos de coleta que se encontram na malha urbana da RMC.

Conforme observado na FIGURA 7, podemos verificar a população total e rural dos pontos amostrados, com alta concentração populacional no IG4, seguidos dos pontos IG3 e IG5, que estão localizados na RMC. O IG9 (União da Vitória), também apresenta um alto índice populacional, porém este ponto tem a maior população rural, quanto aos locais estudados.

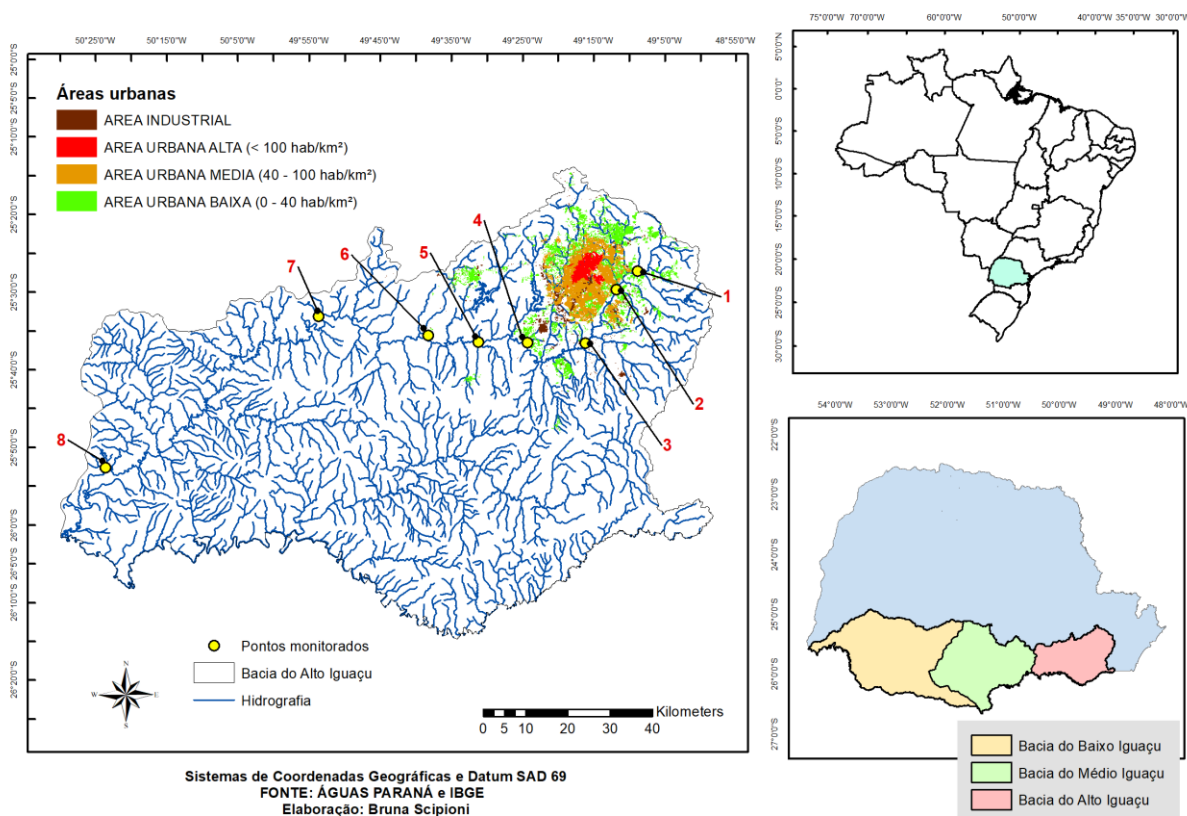
**Figura 7 – População total e rural dos pontos estudados**



FONTE: Autora, 2020.

A escolha destas áreas de estudo e análises se fazem principalmente pela grande área de concentração urbana e industrial na extensão da RMC, na bacia do Alto Iguaçu, onde existe grande agrupamento populacional e atividades industriais, comerciais e de serviços (FIGURA 8).

**Figura 8 – Mapa da ocupação urbana e industrial**

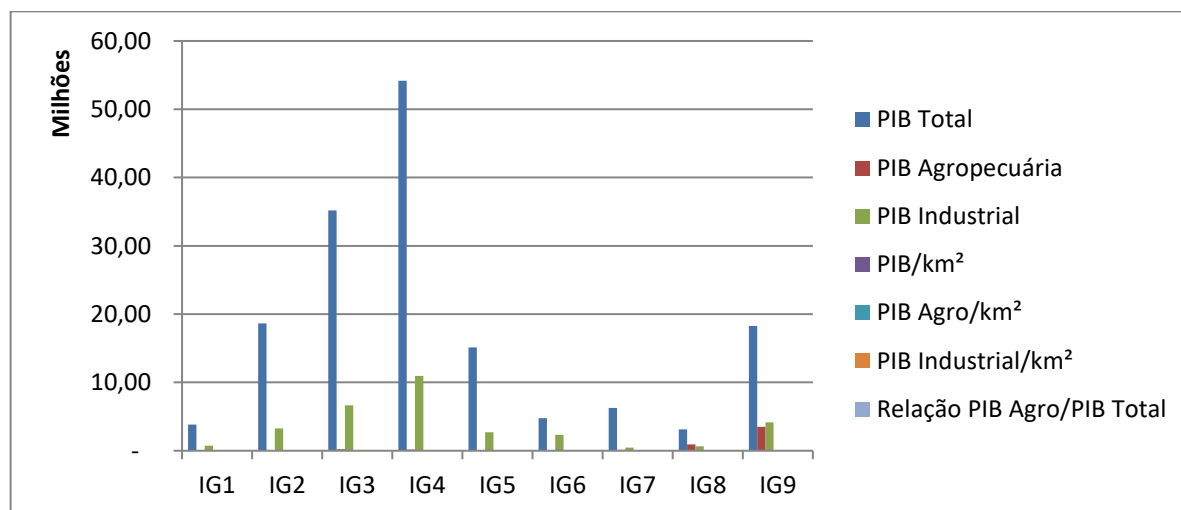


FONTE: Adaptação de SCIPIONI, 2018.

A bacia do Alto Iguaçu conta com diversidade de seus ambientes naturais, principalmente na parte leste, próximo a Serra do Mar, onde localiza-se a nascente, com Floresta Atlântica. O contraste a esta realidade começa na Região Metropolitana de Curitiba, que vem aumentando a pressão em mananciais e várzeas de rios, com ocupações vulneráveis em áreas de restrição ambiental. Resumindo o maior problema da bacia em qualidade das águas para abastecimento (PARANÁ, 2015).

Em relação às atividades econômicas na região do Alto Iguaçu destaca-se áreas industriais, comerciais e de construção civil. Com 34,8% de emprego formal no setor industrial, 46,5% emprego formal no setor de comércio, serviços e administração pública, 51,6% de emprego formal no setor da construção civil. Já a atividade agropecuária, a produção de batata, fumo, erva-mate e feijão se sobressaem com maior plantio seguindo a ordem colocada. A criação de aves, suínos e bovinos também acontece na bacia, com relevância para aves (PARANÁ, 2015), ainda podemos verificar está diferenças com o PIB arrecadado nos pontos estudados (FIGURA 9).

**Figura 9 – PIB das Sub-bacias**



FONTE: Adaptado IBGE, 2010.

Segundo o IPARDES (2017), na Bacia do Alto Iguaçu a atividade pecuária não é expressiva, sendo responsável apenas por 1,64% do rebanho de bovinos, 4,14% do de suínos e 5,44% do plantel de aves no estado. A bacia também contribui com 8,58% da área estadual de florestas plantadas de pinus e eucalipto. Ao todo possui 15% de sua área com remanescentes florestais e 14% de sua extensão protegida por

Unidades de Conservação de Proteção Integral ou de Desenvolvimento Sustentável. A região é a mais industrializada do estado, como já descrito anteriormente, e possuía 10.198 das 36.258 indústrias no do Paraná em 2015, cerca de 28,1% do total do estado (IPARDES, 2017). Já a bacia do Médio Iguaçu não apresenta perfil industrial, sendo que em 2015 detinha apenas 3,2% das indústrias do Paraná, ou 1.169 indústrias (IPARDES, 2017)

A região da bacia do Alto Iguaçu apresenta uma situação socioeconômica variada. Dados da COMEC (2017) e IPARDES (2020), a renda familiar média mensal do Brasil e de, aproximadamente, 2,7 salários mínimos, do estado do Paraná é de 3 salários mínimos, e da RMC e de, aproximadamente, 3,2 salários mínimos. Na TABELA 5, podemos observar a renda média ao longo do curso do rio, juntamente com a densidade demográfica. Segundo IPARDES (2017), os setores com menor renda estão situados nas áreas mais periféricas e ao longo de cursos d'água, como as áreas lindeiras ao rio Iguaçu.

**Tabela 5 – Distribuição da renda média com densidade demográfica da bacia do rio Iguaçu**

<b>Pontos</b>	<b>Habitantes com renda &lt;1 Salário Mínimo</b>
IG1	19.706
IG2	48.258
IG3	55.554
IG4	101.313
IG5	79.505
IG6	7.563
IG7	5.609
IG8	20.726
IG9	115.784

FONTE: Adaptado IBGE, 2010.

Quanto a parte de abastecimento a região que concentra o maior número de usuários, e possui a maior demanda por água, é a unidade hidrográfica do Alto Iguaçu e Afluentes do Ribeira, com cerca de 23% do volume total demandado no estado. O uso para o Abastecimento Público é o mais significativo nas unidades hidrográficas de gerenciamento de recursos hídricos do Alto Iguaçu e Afluentes do Ribeira, Médio e Baixo Iguaçu, Litorânea, Ribeira e Paraná 3. Os resultados obtidos permitem espacializar as ações do PLERH/PR frente às demandas específicas e usos

preponderantes, ressaltando a importância da regionalização para gestão de recursos hídricos.

Segundo dados PLERH/PR (2010), no Paraná para atender aos atuais usos e usuários de recursos hídricos, são necessários cerca de 51 mil l/s e o uso para Abastecimento Público chega a 42% deste total, seguido pela Indústria e pela Agropecuária, observar TABELA 6.

**Tabela 6 – Demandas Hídricas**

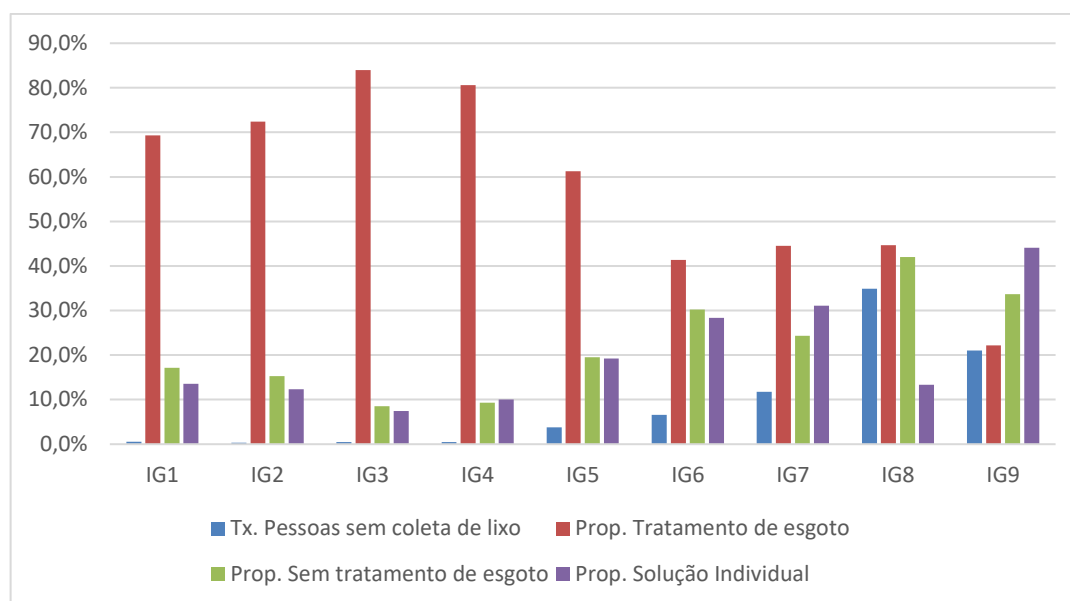
Bacia Hidrográfica	Unidade Hidrográfica	Demanda Por Uso* (L/s)				Total
		Abastecimento Público	Setor Industrial	Setor Agrícola	Setor Pecuário	
Iguaçu	Alto Iguaçu	8.095(75%)	1.555 (15%)	1.066 (10%)	152 (1%)	10.868
	Médio Iguaçu	650 (30%)	772 (36%)	498 (23%)	253 (12%)	2.173
	Baixo Iguaçu	1.579 (73%)	674 (31%)	135 (6%)	1.129 (52%)	3.516
	Total	10.324 (63%)	3.001 (18%)	1.699 (10%)	1.534 (9%)	16.557 (32%)

FONTE: Adaptado de PLERH/PR, 2010.

Os municípios que estão inseridos na bacia do Alto e Médio Iguaçu, contam com diferenças na cobertura de saneamento básico, enquanto Curitiba aponta tratamento coletivo de esgoto (em ETEs mantidas pela Sanepar) em quase todo o esgoto urbano produzido, alguns municípios apresentam uma dependência muito maior de soluções individuais (como tanques sépticos residenciais), além de deixarem de coletar uma parcela muito maior de todas as águas residuais produzidas nas suas respectivas zonas urbanas.

Com base nos dados do Atlas Esgoto (2018) o Estado do Paraná possui um índice de atendimento de 64,05% de esgoto coletado e tratado, 23,54% não coletado e não tratado, 11,3% de solução individual e 1,11% coletado e tratado. Na FIGURA 10, podemos observar a porcentagem de propriedades com a situação do esgoto nos pontos amostrados, bem como a coleta de resíduos.

Figura 10 – Tratamento e Coleta de Esgoto



FONTE: Autora, 2020.

## 4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

As coletas de amostras foram realizadas entre os anos de 2014 a 2017, perfazendo um total de 11 coletas (TABELA 7), estas realizadas e fornecidas pelo projeto Integra, com monitoramento de pontos no rio Iguaçu.

Tabela 7 – Datas das coletas realizadas

Coleta n.º	Data
C1	21/03/2014
C2	22/07/2014
C3	15/10/2014
C4	02/03/2015
C5	01/06/2015
C6	30/11/2015
C7	14/03/2016
C8	06/06/2016
C9	21/11/2016
C10	03/04/2017
C11	14/08/2017

FONTE: Autora, 2020.

As amostras de água do rio Iguaçu foram coletadas em garrafa de Van Dorn de 5 L, e armazenadas em frascos âmbar para análise de cafeína, e em garrafas PET (500 mL), para análise de nutrientes. Os recipientes foram armazenados em

caixas térmicas a 4°C e levados a laboratório para imediata análise. As garrafas para coleta de nutrientes foram previamente descontaminadas em ácido clorídrico 5%. Os frascos âmbaros foram lavados com detergente Extran, passando 3 minutos em ultrassom, secos e encaminhados a mufla.

#### 4.2.1 Metodologia analítica para determinação dos contaminantes

As análises foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) e no Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (NIPTA), ambos na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Neto (LABEAM) da UFPR.

Em campo, realizou-se as medições de parâmetros como Oxigênio Dissolvido, Temperatura e pH com uso de sondas multiparamétricas da marca Hanna, modelo HI9828.

Em laboratório foram realizadas análises de nitrogênio amoniacal, ortofosfato dissolvido e fósforo total. As análises foram realizadas no mesmo dia da coleta, após serem filtradas, em membrana de acetato de celulose 0,45 µm. As metodologias empregadas foram as descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e resumidas na TABELA 8.

**Tabela 8 – Análises físicas/químicas realizadas nas amostras de água coletadas.**

Parâmetros	Metodologia	Faixa de Trabalho
Nitrogênio amoniacal (N-NH <sub>4</sub> )	4500-NH <sub>3</sub> Fenato/azul de Indo fenol	10 – 2000 µg NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>
Ortofosfato(P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	4500-P E. Método do ácido ascórbico	
Fósforo total	Digestão alcalina/ácido ascórbico	4 – 1500 µg L <sup>-1</sup>

FONTE: Adaptação de SCIPIONI, 2018.

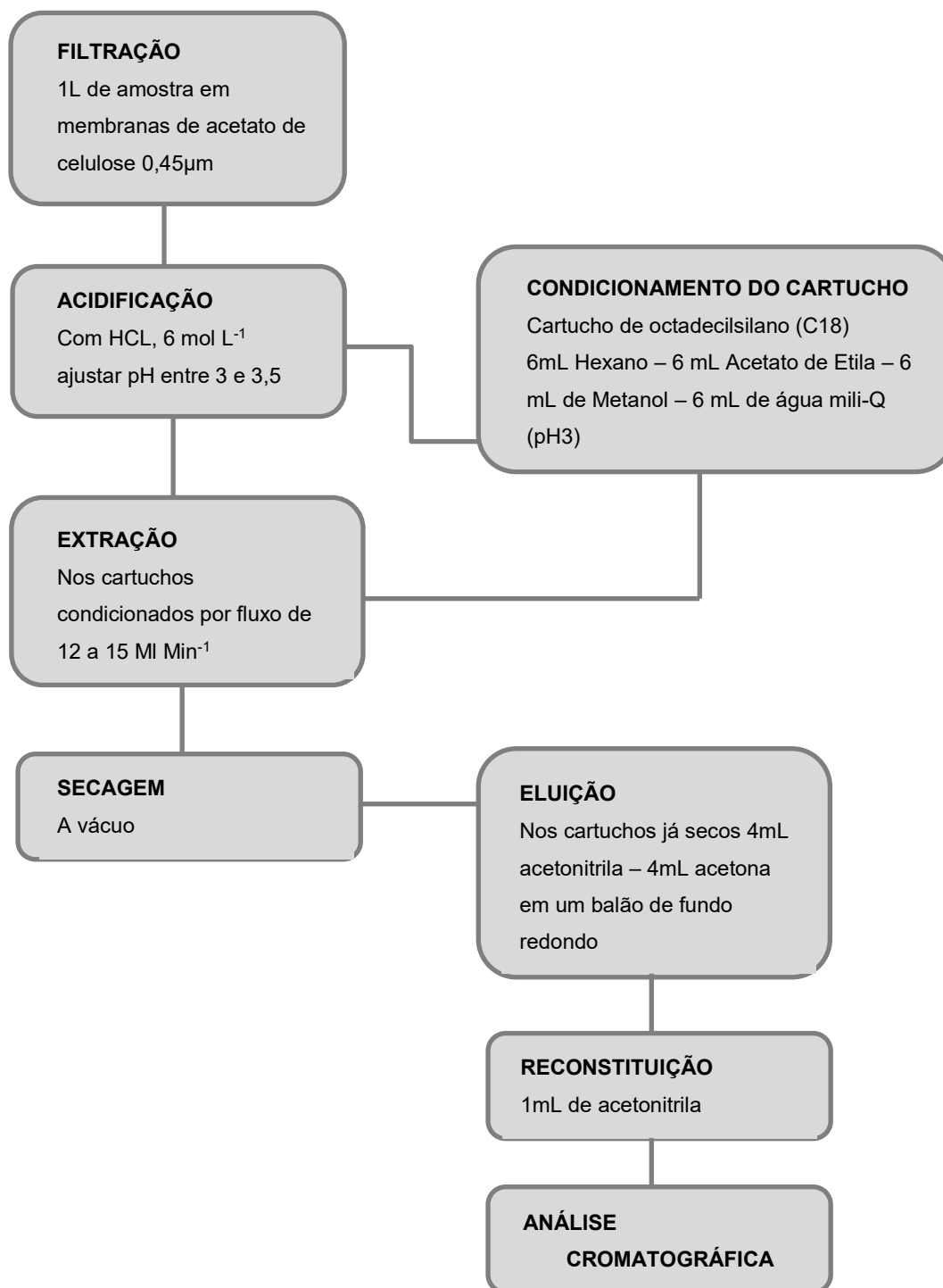
#### 4.2.2 Método analítico

Para a análise da concentração de cafeína e homônios empregou-se a extração em fase sólida (EFS), em inglês SPE (*solid phase extraction*). Nesta etapa foi realizado também um isolamento, pré-concentração do analito e separação do composto de



interesse, de acordo com fluxograma (FIGURA 11), que constam as etapas da extração.

Figura 11 – Fluxograma do processo de extração das amostras para cromatografia.



FONTE: Adaptado de SCIPIONI, 2018.

Explicando o fluxograma temos: para a detecção das concentrações utilizou-se o volume de 1,0 L da amostra para extração. A amostra foi filtrada em membrana de acetato de celulose 0,45 µm para remover o material particulado. Após, foi ajustado o pH para 3 por meio de adição de HCl solução de 6 mol L<sup>-1</sup> para protonar os grupos carboxílicos dos analitos.

Para o processo de extração, aplicou-se um cartucho de octadecilsilano, C18, pré-condicionado com 6 mL de hexano, 6 mL de acetato de etila, 6 mL de metanol e 6 mL de água *mili-Q* com o pH 3. A etapa de condicionamento dos cartuchos teve como objetivo disponibilizar os sítios ativos da fase sólida para adsorver os analitos da amostra.

Após a filtração e acidificação, as amostras foram passadas nos cartuchos condicionados com fluxo de 12 a 15 mL min<sup>-1</sup> e secadas a vácuo.

A eluição dos analitos foi realizada com uma porção de 4 mL de acetonitrila e outra de 4 mL de acetona, recolhidos em balões de fundo redondo. Após este processo de eluição, as amostras foram submetidas a secagem em rotaevaporador e reconstituídas com 1 mL de acetonitrila, passando pelo ultrassom por 30 segundos. A partir deste extrato, a amostra é destinada a análise por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE) com detector com arranjo de fotodiodos da marca Agilent, modelo 1260.

A preparação da amostra foi realizada a partir do método desenvolvido por Ide (2014) e detectada por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE), modelo 1260 da Agilent, com detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260 da Agilent, bomba quaternária de 600 bar, equipado com uma coluna de octadecilsilano (*Eclipse Plus C18*) com 5 µm de diâmetro de poro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno.

Utilizou-se eluição isocrática com composição da fase móvel 1:1 entre solução ácida pH 3,5 e acetonitrila. O comprimento de onda monitorado para a cafeína foi de 273 nm.

### 4.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os dados foram agrupados em tabela, fazendo assim os primeiros gráficos para análise preliminar. Após, os dados foram processados em outro software, originando novos gráficos com a finalidade de auxiliar nas discussões dos resultados.

Cabe ressaltar que ao analisar os dados não foi utilizada a média, uma vez que a média não era representativa do conjunto de dados optou-se pelo valor máximo de cada parâmetro analisado julgando ser o pior caso.

#### 4.4 CÁLCULO DO IGCH

O Índice Geral de Contaminação Humana (IGCH) é calculado através da normalização dos dados, considerando a média igual zero e desvio padrão igual 1 (IDE, *et. al.*, 2017). Após a normalização, os dados são separados por pontos e assim, divididos pelo maior valor daquele parâmetro. Para os parâmetros DBO, N-amoniaco, fósforo total, ortofosfato e contaminantes emergentes, quando o valor de IGCH for próximo de 1,0 o ambiente apresenta maior influência de contaminação. Já quando o valor se aproxima de 0,0 indica que o ambiente apresenta menor influência de contaminação humana.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para compreender melhor a dinâmica e comportamento dos compostos analisados no rio Iguazu, foram realizadas análises estatísticas dos dados obtidos e assim foi possível obter uma associação dos contaminantes emergentes com os parâmetros físicos e químicos analisados, sendo considerado valor mais alto para caracterizar o pior cenário.

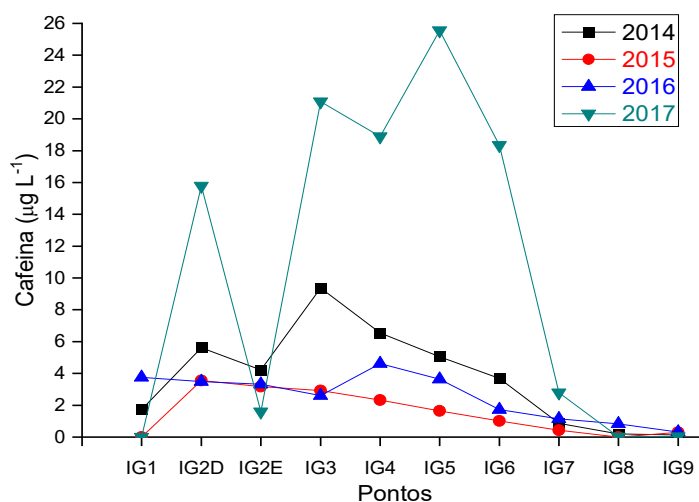
### 5.1 DETERMINAÇÃO DA CAFEÍNA E DE HSFs NO RIO

#### 5.1.1 Cafeína

Na Figura 12 constam as variações das concentrações de cafeína encontradas no rio Iguazu nas amostras realizadas.

A cafeína foi quantificada em praticamente todas as amostras analisadas, porém, nas coletas de 2015 e 2017, no IG1, próximo da nascente do rio Iguazu, a cafeína ficou abaixo do seu limite de quantificação ( $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ ), o que ocorreu também nas coletas dos pontos IG8 e IG9, nas campanhas amostrais realizadas no estudo, isso se caracteriza pela pouca urbanização, com presença de campos e vegetação. Fernandes (2018) encontrou cafeína presente em 98% das amostras realizadas na área de estudo.

**Figura 12 – Concentração de Cafeína.**



FONTE: Autora, 2020.

De 2014 a 2016 observa-se um certo padrão das concentrações de cafeína nos pontos amostrais. Em 2017 observou-se maiores concentrações de cafeína nos pontos amostrados, onde fatores como crescimento populacional e maior consumo de cafeína, ou maior geração da contaminante e baixa eficiência no tratamento, ou ainda descarte do esgoto sem o tratamento.

O IG2D (rio Atuba) apresenta uma concentração de  $15,77 \mu\text{g L}^{-1}$  visto que antecedendo a este ponto, temos o rio Iraí confluyente com o rio Atuba como corpo receptor da ETE Atuba, que segundo a SANEPAR (2017), tem de 1,680 l/s capacidade de tratamento, com sistema RALF (Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado) e módulos de flotação. Sendo assim, indica que neste ponto ocorre a interferência da ETE devido a possíveis fatores como a baixa eficiência dos tratamentos, ou descarte irregular do mesmo. Para o IG2E (Iraí), que apresenta  $1,60 \mu\text{g L}^{-1}$  percebe-se que a ETE não interfere no ponto de amostragem.

O IG3 e IG4 com níveis de cafeína altos, onde o IG3 pode sofrer influência de estações de tratamento, visto que se encontra logo após as ETEs Belém, Iguazu I e Padilha Sul, com sistemas de tratamento como RALF e lodo ativado. Ainda temos o IG4 que está próxima a ETE Cachoeira, próxima a um núcleo urbano, onde seu sistema de tratamento é RALF. Então, sendo pontos próximos a áreas urbanas e áreas industriais, especificamente na RMC, pode gerar comprometimento da qualidade do rio.

O maior pico de concentração de cafeína está no IG5/20017, onde comparado aos demais anos estudados foi a maior ocorrência neste ponto. A resposta para esse aumento de concentração pode estar na influência de demais rios que são subafluentes do rio Iguazu, além de pequenos agrupamentos urbanos, quando comparados a RMC e também a contribuição de ETEs que estão localizadas nas proximidades.

Observa-se que no IG6 mesmo tendo menor urbanização ainda encontra-se com um nível de concentração alto em 2017, cerca de  $18,34 \mu\text{g L}^{-1}$ , uma vez que está na mesma região da ETE Balsa Nova. Após este ponto, IG7, IG8 e IG9 os valores diminuiriam no decorrer dos anos, visto que a malha urbana é menor comparada a outros pontos, e que predomina vegetação e campos, além da autodepuração natural do rio e da diluição.

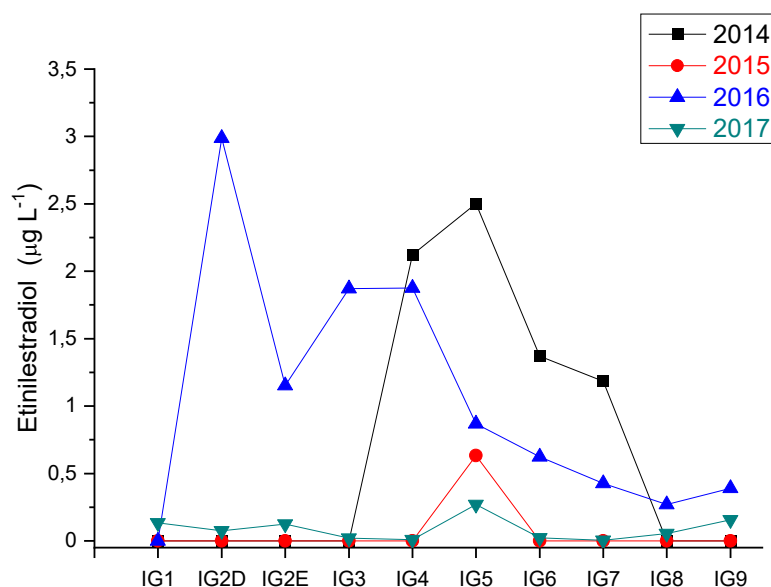
### 5.1.2 Hormônios Sexuais Femininos

Os hormônios sexuais femininos (HSFs) detectados com maior frequência no rio Iguaçu foram o estradiol e o etinilestradiol (Figura 13). A maior presença destes HSFs pode estar atrelada ao fato de que além de serem produzidos pelo corpo humano, ambos são sintetizados pelas indústrias farmacêuticas e fazem parte da composição de medicamentos de reposição hormonal, caracterizando presença de efluentes domésticos nos ambientes amostrados. Segundo Adeel *et.al.* (2017) a população humana do mundo, que tem cerca de 7 bilhões de pessoas adiciona aproximadamente 700 kg/ano de EE1 em matrizes ambientais.

Além disso, segundo Viali (2014), a quantidade de estrogênio excretada por uma mulher grávida pode ser até quatro mil vezes maior do que de uma mulher em atividade normal, dependendo do estágio da gravidez.

A alta concentração no IG2D em 2016 pode estar associada ao rio Iguaçu ser confluyente com o rio Atuba como corpo receptor da ETE Atuba, ocorrendo a interferência direta, mas analisando podemos verificar que no ano anterior e no ano seguinte ocorreu uma queda na concentração de etinilestradiol. A quantidade de EE1 no efluente da estação de tratamento liberado para o ambiente varia dependendo da época e da eficácia do tratamento, sendo que, uma maior concentração de EE1 é detectada em áreas mais urbanizadas (LIU *et al.*, 2012 *apud* Gomes, 2018).

**Figura 13 – Concentração de Etinilestradiol.**



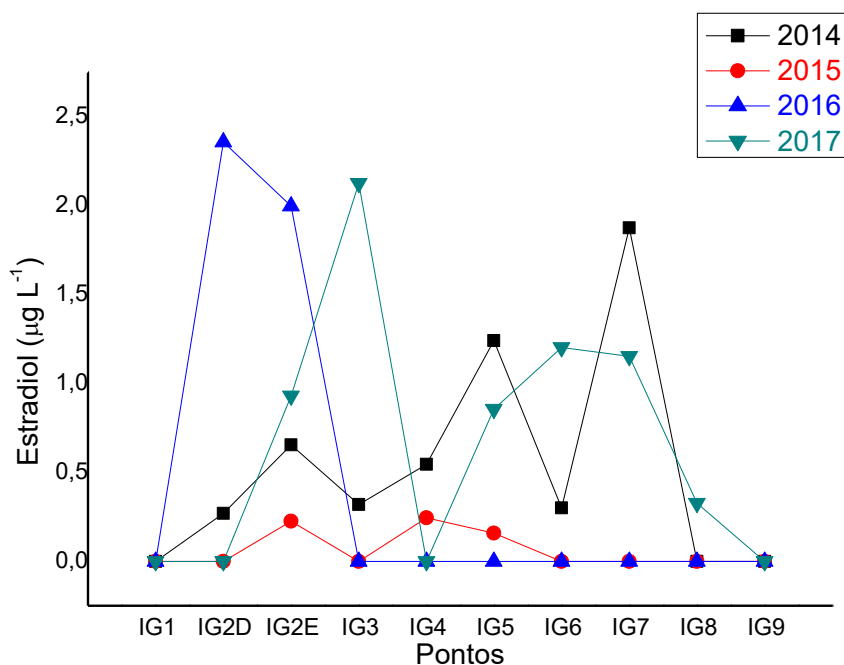
FONTE: Autora, 2020.

No geral, as faixas de concentrações dos HSFs, em água superficial, encontradas neste estudo, apresentaram valores um pouco inferiores dos obtidos em outros rios pertencentes à Bacia do Alto Iguaçu, e comparativamente com trabalhos realizados no exterior, as faixas de concentração encontradas em águas superficiais do rio Iguaçu são mais elevadas do que as quantificadas em afluentes e efluente de ETEs.

Estudos tem constatado que concentrações de  $0,001 \mu\text{g L}^{-1}$  de EE1 podem ocasionar algum efeito tóxico a organismos aquáticos (ÖRN *et al.*, 2003; PETERS *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2010; AOKI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012). Para o estradiol (E1) apresentado na Figura 14 e para a estrona (E2), Figura 15, os valores também foram acima da concentração mínima capaz de causar algum efeito tóxico à biota, que é de  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$  para estes hormônios (BAREL-COHEN *et al.*, 2006).

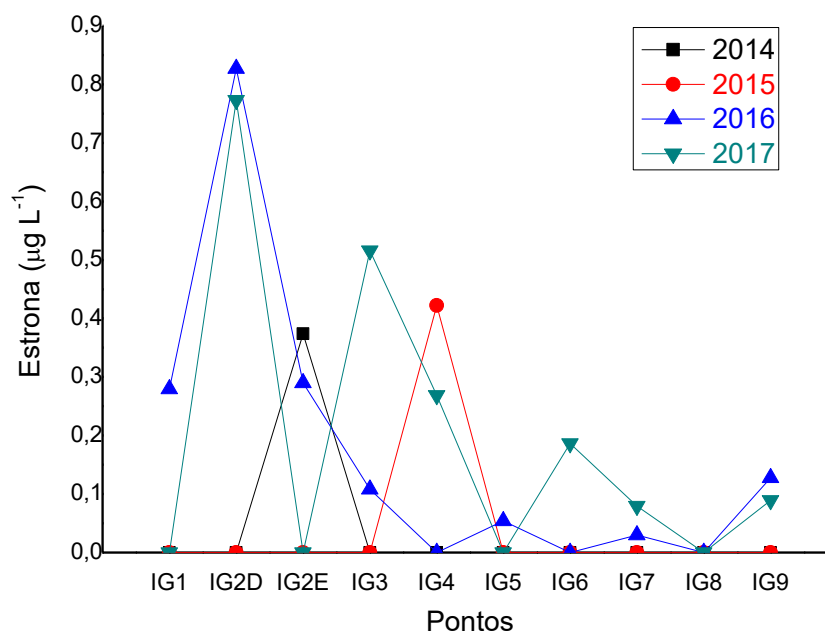
Os estrogênios naturais, E1 e E2, são facilmente degradados por reação biológica no tratamento das ETEs, com o auxílio de bactérias ou microrganismos sob condições aeróbicas ou anaeróbicas (ARIS; SHAMSUDDIN & PRAVEENA, 2014).

Figura 14 – Concentração de Estradiol.



FONTE: Autora, 2020.

**Figura 15 – Concentração de Estrona.**



FONTE: Autora, 2020.

Considerando que os organismos aquáticos estão expostos a efluentes de esgoto contendo uma mistura desses esteroides e outros contaminantes, os efeitos podem ser potencializados e as concentrações capazes de causar algum efeito adverso podem ser menores do que as determinadas.

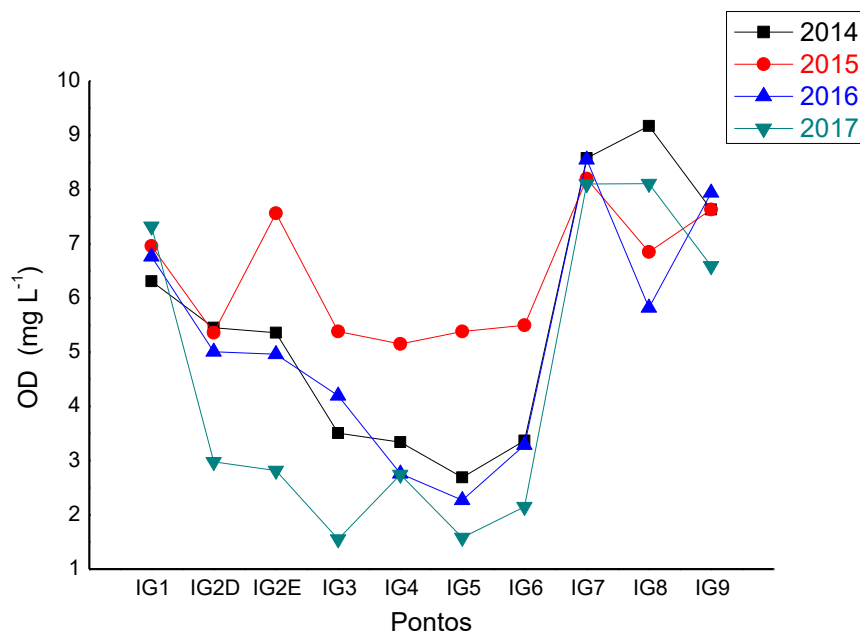
## 5.2 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS ANALISADOS

Estaremos discutindo sobre alguns parâmetros físicos e químicos analisados no rio Iguaçu (OD, N-amoniaco e  $PO_4^{3-}$ ), para verificação de alguns padrões relacionados à qualidade da água da área de estudo considerando a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento.

A quantidade de oxigênio dissolvido interfere nos processos que ocorrem no meio, sendo observada variação da concentração do OD nos pontos amostrados (Figura 16).



Figura 16 – Concentração de OD.



FONTE: Autora, 2020.

A concentração de oxigênio dissolvido na água depende da interação de diversos processos que tendem a aumentar ou diminuir sua concentração. A produção fotossintética e a reaeração atmosférica colaboram para o aumento da concentração de oxigênio na água, enquanto que o consumo de oxigênio para decomposição da matéria orgânica e a respiração realizada pelo ecossistema aquático proveem a diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido na água (JANZEN; SCHULZ; LAMON, 2008 *apud* SCIPIONI, 2018).

Verificou-se diminuição da concentração ao longo dos pontos IG2 a IG6, que pode estar relacionada com a interferência antrópica, seguida de decomposição de compostos lábeis, no qual é utilizado o oxigênio em seus processos. Para Lima (2019), em áreas de maior densidade demográfica, maior a chance de efluentes lançados diretamente no corpo hídrico e, por consequência, menores as concentrações de oxigênio dissolvido no ambiente pela dificuldade do rio de sofrer autodepuração, ressaltando que entre os pontos IG2 e IG4, a grande urbanização pela malha urbana de Curitiba e Região Metropolitana.

Porém, dos pontos IG7 a IG9, ocorre uma elevação na concentração de OD, onde ocorre a autodepuração natural do rio e a diluição, sendo a malha urbana menor comparada a outros pontos, predominando a vegetação e campos. Para Abdala

(2019) além de sofrer interferência da contribuição de afluentes, a concentração de OD também é influenciada por inúmeros fatores, como insolação, simbiose entre algas e bactérias, declividade do rio, demanda bentônica, autodepuração.

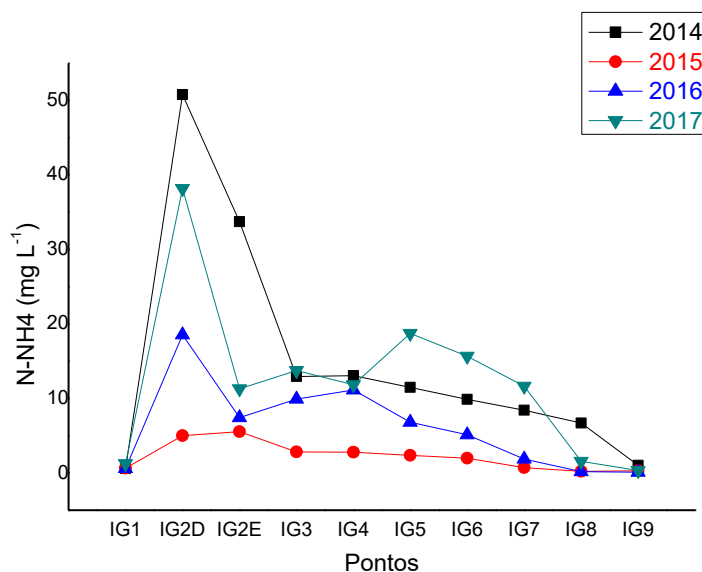
Conforme Resolução CONAMA n. 357/05, artigo 17º para estar enquadrado em águas de classe 4, as condições e padrões para OD, são superiores a 2,0 mg/L em qualquer amostra, podemos observar as condições nos pontos analisados, apenas os pontos IG3 e IG5 em 2017, estão abaixo do limite estipulado para classe 4.

A partir dos resultados foi verificada tendência de crescimento da degradação do rio Iguaçu, com o aumento na concentração de N-amoniaco em determinados pontos e coletas. Considerando que o N-amoniaco é um composto formado pela hidrólise da ureia na água, supõe-se que o rio Iguaçu, esteja recebendo uma provável carga constante de efluentes domésticos que ocasiona um aumento progressivo da poluição do rio conforme ele atravessa áreas com maior densidade demográfica.

Observando a Figura 17, é possível verificar que em todos os anos, mesmo 2015 sendo menor, a concentração de N-amoniaco no ponto IG2D, é relativamente alta aos demais pontos, podemos justificar pelo estudo realizado por Peixoto (2020), onde observou que em determinados pontos estudados, onde está localizada a ETE Atuba Sul, denotasse que como o principal processo de tratamento realizado nesta estação é anaeróbio (que não remove o nitrogênio, apenas transforma suas formas oxidadas em sua forma amoniaco), o grande aumento na concentração de nitrogênio amoniaco, além de COD, no rio, a jusante do aporte da ETE, denota a possibilidade de ineficiência nos processos terciários nesta. Tornando este ponto um grande foco de aporte de matéria orgânica e nitrogenada.

Em 2017, temos o ponto IG5 com concentração de 18,75 mg/L e o ponto IG6 15,66 mg/L de N-amoniaco, onde a densidade demográfica tende a ser pequena, com mais faixas de campo e vegetação. Mesmo assim, a presença pode ser justificada pela contribuição de ETES que estão localizadas nas proximidades, principalmente no ponto IG6, próximo a ETE Balsa Nova, com sistema de tratamento RALF.

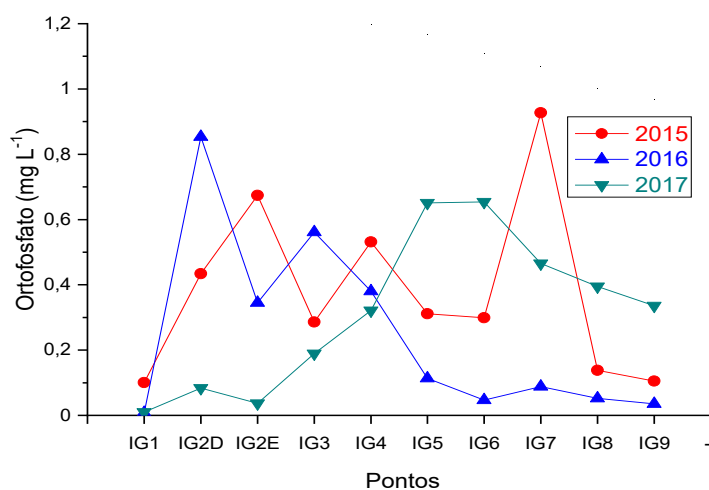
**Figura 17 – Concentração de N-NH<sub>4</sub>.**



FONTE: Autora, 2020.

Outro parâmetro analisado para verificar a qualidade da água do rio Iguaçu foi o ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Na Figura 18, constam as variações das concentrações de  $\text{PO}_4^{3-}$  obtidas nos pontos amostrados considerando coletas realizadas.

**Figura 18 – Concentração de Ortofosfato.**



FONTE: Autora, 2020.

Não há no CONAMA 357/05 um valor limite específico para o ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), apenas para concentrações de fósforo total e em classe 3, não tendo para a classe 4. Portanto, considerando os limites máximos de fósforo total para rios de

classe 3 a Resolução CONAMA 357/05 estabelece como permitido o limite máximo de  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ . Sendo o  $\text{PO}_4^{3-}$  apenas uma fração do fósforo total, observou-se que na grande maioria, os pontos encontram-se fora deste padrão.

Em 2015, dos 9 pontos estudados 3 pontos estão dentro da legislação, sendo a maior concentração no ponto IG7, sendo este ponto com predominância de vegetação e campos, com pouco urbanização. Segundo Mansor (2005), os ortofosfatos são aplicados como fertilizantes a solos agrícolas cultivados, sendo carregados para as águas superficiais por escoamento superficial causado pelas precipitações.

Em 2016, dos pontos amostrados a maior concentração está nos pontos IG2D ao IG3m que estão acima dos limites estabelecidos para a sua classe 3, sendo que essa alteração no ambiente aquático pode estar relacionada ao deságue dos efluentes das ETE correlacionadas a cada ponto. Porém em 2017 os pontos IG1, IG2D e IG2E estão dentro deste limite. Sendo assim, é possível verificar que parte do rio Iguaçu se encontra fora do enquadramento da Resolução CONAMA 357/05 para este parâmetro, mesmo verificando uma classe inferior ao que o rio Iguaçu se enquadra.

Os resultados obtidos retrataram as consequências de um possível crescimento populacional desordenado no entorno do rio Iguaçu, que levaram à ocupação de áreas de preservação permanente, como às margens do rio, sendo este um grande fator de contaminação das águas aliado a carência de serviços públicos essenciais (como coleta de lixo, rede de esgoto e rede de água). Segundo Peixoto (2020), assim como a presença de nitrogênio amoniacal, de ortofosfato pode ser devida a intrusão de esgotamento clandestino, contaminação das águas subterrâneas ou pela contaminação das águas de escoamento superficial.

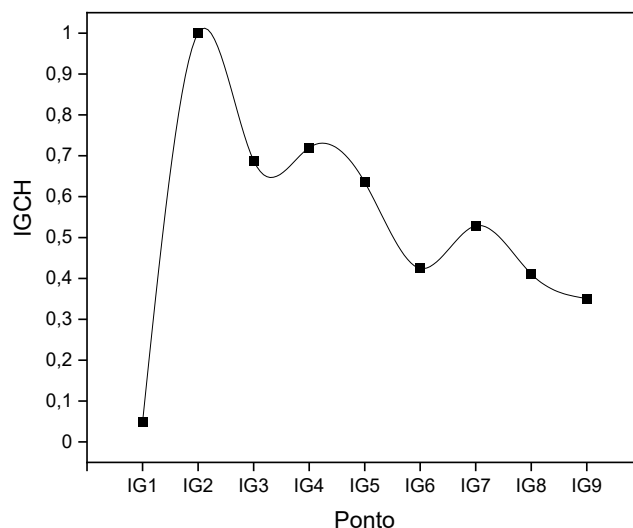
Observamos que alguns pontos como IG1, IG7, IG8 e IG9 a concentração de OD, N-amoniacal e Ortofosfato é menor do que nos demais pontos, visto suas localizações, onde IG1 está mais próximo da nascente e IG7 a IG9, densidade demográfica pequena.

### 5.3 INDICE GERAL DE CONTAMINAÇÃO HUMANA

O valor do IGCH, considerando todos os parâmetros consta na Figura 19. Através da Figura 19 foi possível verificar que o rio Iguaçu sofre uma grande contaminação no ponto IG2, que é após a ETE Atuba Sul. Depois o rio tende a se auto

depurar, mesmo tendo outros aportes de poluição como no ponto IG4 e IG7. Mesmo no ponto IG9 a qualidade da água não é igual mais próximo da nascente do rio Iguaçu (IG1, Canal de Água Limpa).

**Figura 19 – Índice Geral de Contaminação Humana considerando todos os parâmetros e análises realizadas em cada ponto (N = 59 para cada ponto)**

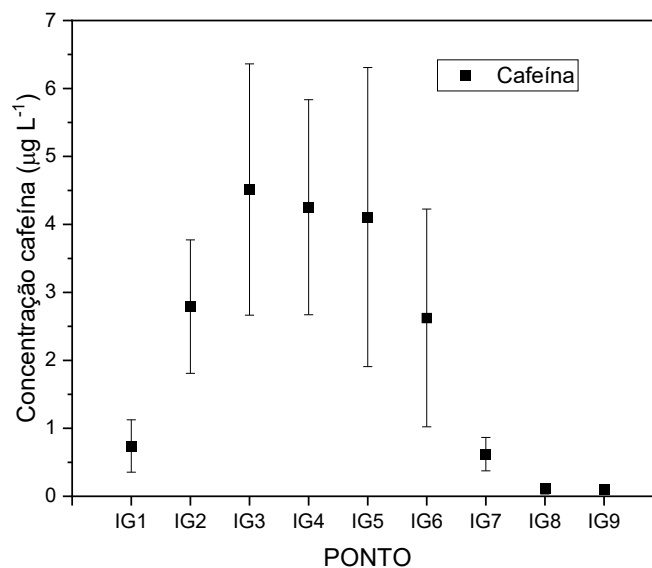


FONTE: Autora, 2020.

Considerando a variação da concentração de cafeína nos pontos amostrados (Figura 20) observou-se que os pontos que apresentam as maiores concentrações foram nos pontos IG3 até o IG5, indicando assim que nestes pontos são os mais poluídos, pois a cafeína é considerada como um traçador de atividade antropogênica, principalmente, proveniente de efluentes domésticos. A variação do valor médio da concentração de cafeína está relacionada com a sazonalidade e períodos precipitação.

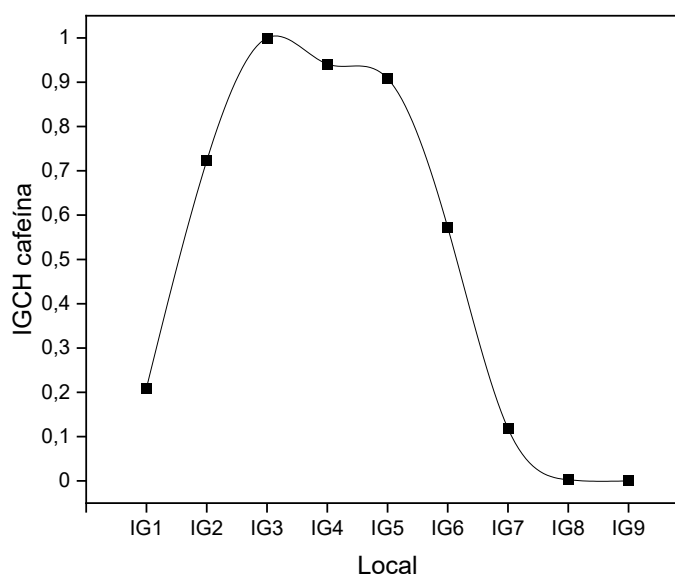
Na Figura 21 consta os valores do Índice Geral de Contaminação Humana (IGCH) calculado para as concentrações de cafeína, pois este parâmetro é considerado como traçador de atividade antropogênica e assim, da Contaminação Humana. Este IGCH da cafeína foi comparado com os demais parâmetros determinados nos pontos amostrados.

**Figura 20 – Variação da concentração de cafeína nos pontos amostrados**



FONTE: Autora, 2020.

**Figura 21 – Valores de IGCH da cafeína nos pontos amostrados no rio Iguaçu.**

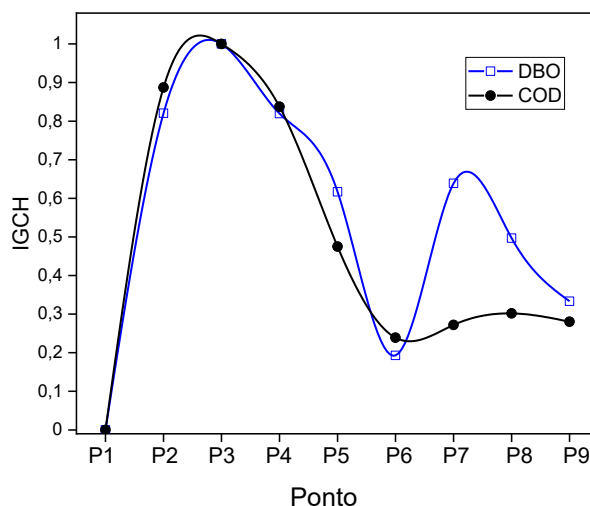


FONTE: Autora, 2020.

O IGCH do DBO e COD fornece alguns pontos importantes, como pode ser observado na Figura 22. O primeiro pico (IG3) indica que a DBO nestes pontos foi proveniente de efluentes domésticos, pois se assemelham a da cafeína (Figuras 20 e 21). Já o segundo pico da DBO no ponto IG7 indica outra fonte de DBO que, provavelmente, não proveniente de efluentes domésticos. Já o COD nos pontos do

IG2 até o IG6 foi proveniente da mesma fonte da DBO e da cafeína, ou seja, efluentes domésticos, mas nos pontos IG7 ao IG9, não correspondeu a mesma fonte da DBO.

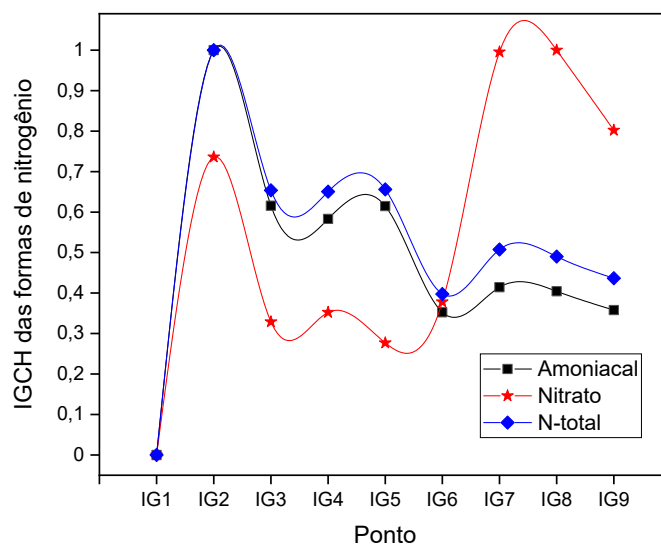
**Figura 22 – Valores de IGCH da DBO e do COD nos pontos amostrados.**



FONTE: Autora, 2020.

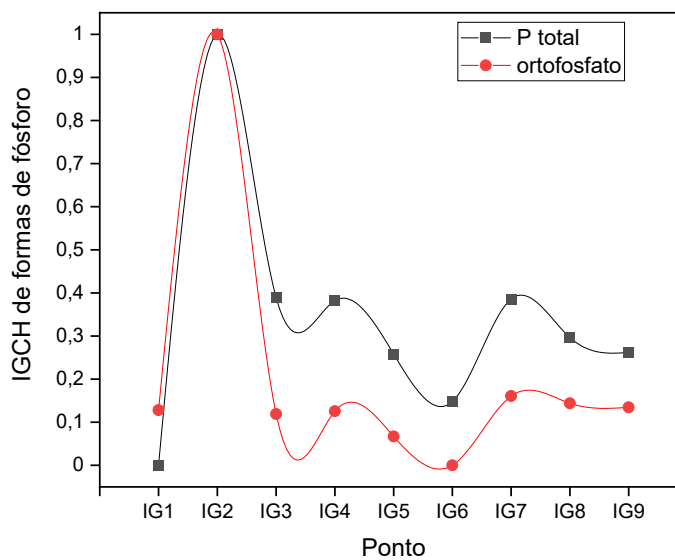
Em termos de nitrogênio (Figura 23) e fósforo (Figura 24) observou-se que existem três picos. Em termos de N-amoniaco o mais intenso é no IG2, após a Estação de Tratamento de Esgotos ETE – Atuba Sul, com sistema anaeróbio de tratamento, favorecendo efluente do tratamento com predomínio de espécies químicas no estado reduzido. Após, surge o pico nos pontos IG4, após outra ETE, caracterizando assim estes efeitos de contaminação observados no IGCH. Já no ponto IG7, provavelmente, a fonte de nitrogênio deve ser proveniente a fertilizantes ou resíduos da criação, pois em Porto Amazonas a maior renda municipal é a agropecuária.

**Figura 23 – Valores de IGCH dos valores de nitrogênio (amoniacal, nitrato, nitrito, orgânico e nitrogênio total) nos pontos amostrados no rio Iguazu.**



FONTE: Autora, 2020.

**Figura 24 – Valores de IGCH dos valores de fósforo total e do ortofosfato nos pontos amostrados no rio Iguazu.**



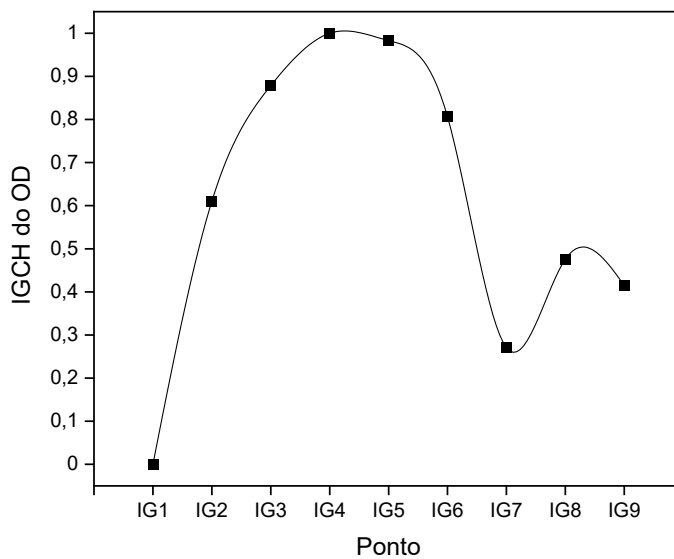
FONTE: Autora, 2020.

Em termos de nitrato observou-se os mesmos picos, mas o de maior intensidade está nos pontos IG7 e IG8 onde ocorre a recuperação da qualidade da água, observado pela diminuição do IGCH da cafeína, DBO e N-amoniacal. Este aumento em termos de nitrato é devido a oxigenação da água com a diminuição do



IGCH do OD, ocorrendo a oxidação do N-amoniaco a N-nitrato, indicando assim sua recuperação (Figura 25).

**Figura 25 – Valores de IGCH do oxigênio dissolvido (OD) nos pontos amostrados no rio Iguaçu.**



FONTE: Autora, 2020.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao estudar um rio de grande importância como o rio Iguaçu, neste caso a bacia do Alto e Médio Iguaçu, verificamos o quanto precisa ser mensurado para determinar seus poluentes e contaminantes, e como é essencial monitorar a qualidade da água. Esse monitoramento, precisa ser periódico, pois a cada dia novos compostos são lançados ou são descobertos como contaminantes, assim o monitoramento atende a legislação.

Ao analisar os pontos amostrais, determinado ponto (IG2D) encontra-se com os valores altos em todos os parâmetros estudados. Mesmo sabendo que neste ponto 72,4% das residências possuem coleta e tratamento de esgoto, com uma baixa porcentagem não atendida (15,3%), que pode estar associada à falta de ligações das residências à rede coletora, uma vez que é após a ETE Atuba Sul, pode não estar apresentando uma eficiência no tratamento dos efluentes, tornaram este ponto do rio Iguaçu um desafio na garantia de padrões determinantes na qualidade da água.

E quando observado o IGCH, depois do IG2, o rio tende a se auto depurar, mesmo tendo outros aportes de poluição como no ponto IG4 e IG7. Mesmo no ponto IG9 a qualidade da água não se assemelha a qualidade da água próxima a nascente. rio Iguaçu (IG1, Canal de Água Limpa).

Com todo o exposto neste estudo, podemos entender que além da necessidade de estudar diferentes características e parâmetros de qualidade de água, deve ocorrer uma gestão eficiente dos recursos hídricos, subsidiando as ações de fiscalização e licenciamento e a gestão ambiental.

A efetiva gestão de bacia hidrográfica envolve a integração dos órgãos gestores e a participação da população nos comitês de bacia. No âmbito dos comitês a cobrança pelos usos da água é muito importante para obtenção de recursos financeiros previsto pela Política Estadual de Recursos Hídricos, pois poderão ser destinados a ações de educação ambiental, recuperação de matas ciliares, ações de saneamento e gestão, visando atender aos requisitos de quantidade e qualidade de água necessários aos usos múltiplos dos recursos hídricos.

Cabe ressaltar que a definição dos cenários para um determinado Plano de Recursos Hídricos, envolve à delimitação do contexto da implantação e operacionalização do sistema de gestão de recursos hídricos, ou ainda do contexto

em que os instrumentos de gestão, previstos em lei, deverão ser aplicados, determinando as condições de sua operacionalização.

É necessário todo este entendimento pois continuar a monitorar índices ambientais, sem a real compreensão de toda a complexidade envolvida na degradação dos recursos hídricos e sua gestão, servirá apenas para a observação dos dados e com crescente ou queda dos poluentes/contaminantes.

Por isso, compreender toda a dinâmica do ecossistema, juntamente com ampliação de dados sempre atualizados, novas tecnologias com baixo custo, estas análises podem ser aplicadas para determinado planejamento e gestão da qualidade dos recursos hídricos, bem como para tratamento de efluentes.

## **7 RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

Com as análises realizadas e os dados estudados, é possível verificar a abertura para novos estudos no local, podendo ampliar inserindo novos parâmetros a serem analisados, bem como mais pontos, além de observar o entorno de cada local, estudando solo, fauna, flora, etc., podendo assim compreender melhor o estudo atual e contribuir para demais estudos futuros.

A continuidade de estudos e monitoramento, criando um banco de dados, podem contribuir para as políticas públicas de cada região onde o ponto encontra-se, e até mesmo na ajuda para programas de gestão dos recursos hídricos.

## REFERÊNCIAS

ABDALA, S. A. Evolução da Qualidade das Águas do Rio Tiête e os Fatores que a Influenciam. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Programa de Pós-graduação em Saúde Pública, São Paulo, 2019. Disponível em <[https://teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6143/tde-14062019-142523/publico/SammilaAndradeAbdala\\_ORIGINAL\\_MTR2388.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6143/tde-14062019-142523/publico/SammilaAndradeAbdala_ORIGINAL_MTR2388.pdf)>. Acesso em 05 out.2020.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9648 – estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1986. Disponível em <<https://pt.scribd.com/doc/243757538/nbr-9648-1986-pdf>>. Acesso 28 ago. 2020.

ADEEL, M.; SONG, X.; WANG, Y.; FRANCIS, D.; YANG, Y. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. Volume 99, 2017, Pages 107-119. Disponível em : <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016304494>>. Acesso 19 fev. 2020.

AHMAD, J.; NAEEM, S.; AHMAD, M.; USMAN, A. R. A.; AL-WABEL, M.I. A critical review on organic micropollutants contamination in wastewater and removal through carbon nanotubes. Journal of Environmental Management. Volume 246, 2019, Pages 214-228. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479719307807>>. Acesso 19 fev. 2020.

ALDA, M.J.L.; BARCELÓ, D. Determination of steroid sex hormones and related synthetic compounds considered as endocrine disrupters in water by fully automated on-line solid-phase extraction–liquid chromatography– diode array detection. Journal of chromatography A. v. 911, p. 818-824, 2001. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967301005179?via%3Dihub>>. Acesso em 19 fev.2020.

ALMEIDA, J.W.L (et.al). Geotecnologias aplicadas ao uso do solo: Estudo de Caso da bacia do Vieira no município de Montes Claros-MG. Anais XVI Encontro Nacional de Geógrafos. Porto Alegre, 2010.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. Cuidando das águas: soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos / Agência Nacional de Águas, Ministério do Meio Ambiente, Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. 2ª edição, Brasília 2013. Disponível em <[http://biblioteca.ana.gov.br/index.asp?codigo\\_sophia=60542](http://biblioteca.ana.gov.br/index.asp?codigo_sophia=60542)>. Acesso em 11 ago. 2019.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. Planos de recursos hídricos e enquadramento dos corpos de água. Volume 5. Brasília: ANA, 2013. Disponível em <<https://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2013/planoDeRecursoSHidricosEnquadramento.pdf>>. Acesso 23 set. 2020.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: Regiões Hidrográficas Brasileiras – Edição Especial. Brasília, 2015. Disponível em <<http://www.snirh.gov.br/portal/snirh/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/regioeshidrograficas2014.pdf>>. Acesso em 29 set.2020.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. Atlas esgotos: despoluição de bacias hidrográficas / Agência Nacional de Águas, Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. -- Brasília: ANA, 2018. Disponível em <[https://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/ATLASESGOTOSDespoluicaoodeBaciasHidrograficas-ResumoExecutivo\\_livro.pdf](https://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/ATLASESGOTOSDespoluicaoodeBaciasHidrograficas-ResumoExecutivo_livro.pdf)>. Acesso 24 set. 2020.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: informe 2018. Brasília, 2019. Disponível em <[http://biblioteca.ana.gov.br/index.asp?codigo\\_sophia=77855](http://biblioteca.ana.gov.br/index.asp?codigo_sophia=77855)>. Acesso em 11 ago. 2019.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. ODS 6 no Brasil: visão da ANA sobre os indicadores. Brasília: ANA, 2019. Disponível em <<https://www.ana.gov.br/aceso-a-informacao/institucional/publicacoes/ods6/ods6.pdf>>. Acesso em 09 out. 2020.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. Quantidade de Água. 2020. Disponível em <<https://www.ana.gov.br/monitoramento/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua>>. Acesso em 11 out.2020.

AOKI, J. Y.; HATSUYAMA, A.; HIRAMATSU, N.; SOYANO, K. Effects of ethynylestradiol on vitellogenin synthesis and sex differentiation in juvenile grey mullet (*Mugil cephalus*) persist after long-term exposure to a clean environment. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, v. 154, n. 4, p. 346-352, 2011. Disponível <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1532045611001268>>. Acesso em 24 fev. 2020.

APHA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Part 4000 Inorganic Nonmetallic Constituents Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 18, n. 3, p. 187-204, jul./set. 2013.

ARIS, A., Z., SHAMSUDDIN, A., S., PRAVEENA, S. M. Occurrence of 17 $\alpha$ ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: A review. *Environment International*, v. 69, p.104–119, 2014. Disponível em <[https://www.researchgate.net/publication/262191706\\_Occurrence\\_of\\_17a-ethynylestradiol\\_EE2\\_in\\_the\\_environment\\_and\\_effect\\_on\\_exposed\\_biota\\_a\\_review](https://www.researchgate.net/publication/262191706_Occurrence_of_17a-ethynylestradiol_EE2_in_the_environment_and_effect_on_exposed_biota_a_review)>. Acesso em 01 out. 2020.

BARBIERI, J. C. Gestão ambiental empresarial. São Paulo: Saraiva, 2004.

BAREL-COHEN, K.; SHORE, L. S.; SHEMESH, M.; WENZEL, A.; MUELLER, J.; KRONFELD-SCHOR, N. Monitoring of natural and synthetic hormones in a polluted river. *Journal of Environmental Management*, v. 78, n. 1, p. 16-23, 2006. Disponível em < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479705001507>>. Acesso em 24 fev. 2020.

BAUDISCH, S. K. Quantificação de contaminantes emergentes e biomonitoramento da macrofauna bêntica em rios de mananciais da bacia do altíssimo Iguaçu. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental – Curitiba, 2017.

BARCELLOS, Tanya; MAMMARELLA, Rosetta. Processos e territorialidades na urbanização do RS. In: CONCEIÇÃO, Octávio *et al.* (Org.). *A evolução social*. 211-240. Porto Alegre: FEE, 2010. (Três décadas de economia gaúcha, 3). Disponível em: <<https://www.fee.rs.gov.br/3-decadas/detalhe.php?ref=08&vol=volume3>>. Acesso em fev.2020

BEAUCHAMP, G.; AMADUCCI, A.; COOK, M. Caffeine Toxicity: A Brief Review and Update. *Clinical Pediatric Emergency Medicine*, Elsevier Inc., v. 18, n. 3, p. 197–202, 2017. ISSN 15582310. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S152284011730040X?via%3Dihub>>. Acesso em fev.2020.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n3/26.pdf>>. Acesso em 19 fev.2020.

BLAAS, H.; KROEZE, C. Excessive nitrogen and phosphorus in European rivers: 2000–2050. *Ecological Indicators*, v. 67, p. 328–337, 2016.

BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, v. 238, n. 1-3, p. 229-246, 2009.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom. *Environmental health perspectives*, v. 113, n. 12, p. 1705, 2005.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L. *et al.* Introdução à engenharia ambiental. 2ª Edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Brasília, 1997.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: 24º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2018. Brasília: SNS/MDR, 2019. 180 p.: il. Disponível em <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-anual-agua-e-esgotos/diagnostico-dos-servicos-de-agua-e-esgotos-2018>>. Acesso em 31 set. 2020.

BUERGE, I. J. *et al.* Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 4, p. 691–700, 2003. ISSN 0013936X.

CARERE, M.; POLESELLO, S.; KASE, R.; GAWLIK, B. M. The Emerging Contaminants in the Context of the EU Water Framework Directive. 2015. Disponível em <[https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F698\\_2015\\_5011](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F698_2015_5011)>. Acesso 19 fev. 2020.

CARR, G.M.; NEARY, J.P. (2008). *Water Quality for Ecosystem and Human Health*, 2nd Edition. United Nations Environment Programme Global Environment Monitoring System. Disponível em <[http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/12217/water\\_quality\\_human\\_health.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/12217/water_quality_human_health.pdf?sequence=1&isAllowed=y)> Acesso 11 ago. 2019

CARVALHO, W. S.; DOURADO, J. D. A.; FERNANDES, P. S. R.; BERNARDES, B. O.; MAGALHÃES, C. R. Consumo e perda de água potável na região metropolitana do Rio de Janeiro. *Revista Produção e Desenvolvimento*, v. 1, n. 3, p. 80–89, 2015. Disponível em <<https://pdfs.semanticscholar.org/b1bb/2c35865cacdf6d374c0f180deae6912553.pdf>>. Acesso 05 ago. 2019

CARVALHO, S. S de; PIMENTAL, M. A. da S.; LIMA, A. M. M. de. Desafios da área de proteção ambiental em território insular: Proposição de planejamento para gestão de recursos hídricos sob a perspectiva dos moradores da Ilha do Combu, Belém, Pará. *RBCIAMB*. N.51; 62-78. 2019. Disponível em <[http://www.rbciamb.com.br/index.php/Publicacoes\\_RBCIAMB/article/view/435/374](http://www.rbciamb.com.br/index.php/Publicacoes_RBCIAMB/article/view/435/374)>. Acesso 05 ago. 2019

CERH/PR – CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS DO PARANÁ. Dispõe sobre a instituição de Regiões Hidrográficas, Bacias Hidrográficas e Unidades Hidrográficas de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado do Paraná. Resolução n.49, de 20 de dezembro de 2006. Diário Oficial do Estado, Curitiba, 31 jan. 2007.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo, Série Relatórios, 2009. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/109-variaveis-de-qualidade-dasaguas>>. Acesso em 17 fev. 2020.



CIDADES SUSTENTÁVEIS. Programa Cidades Sustentáveis. 2012 - 5ª edição. Disponível em <<https://www.cidadessustentaveis.org.br/institucional/pagina/pcs>>. Acesso em 02 set. 2020.

COMEC – COORDENAÇÃO DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA. Plano de desenvolvimento integrado da região metropolitana de Curitiba e plano de proteção ambiental e reordenamento territorial em áreas de mananciais. Curitiba: COMEC, 2017. Disponível em <[http://www.comec.pr.gov.br/sites/comec/arquivos\\_restritos/files/documento/2019-11/pdi\\_2006.pdf](http://www.comec.pr.gov.br/sites/comec/arquivos_restritos/files/documento/2019-11/pdi_2006.pdf)>. Acesso em 22 fev. 2020.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 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, e dá outras providências. Disponível em <[http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO\\_CONAMA\\_n\\_357.pdf](http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf)>. Acesso em 07 set. 2020.

DALLEGRAVE, A. Determinação de hormônios estrógenos e progestágenos em amostras ambientais por GC-MS. 112f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012. Disponível em <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/66440>>. Acesso em 19 fev. 2020.

DALY, J. W. Caffeine analogs: biomedical impact. Cellular and Molecular Life Sciences, v. 64, n. 16, p. 2153-2169, 2007.

DÉVIER, M.-H.; MENACH, K. LE; VIGLINO, L.; *et al.* Ultra-trace analysis of hormones, pharmaceutical substances, alkylphenols and phthalates in two French natural mineral waters. Science of The Total Environment, v. 443, p. 621–632, 2013.

DÍAZ-CRUZ, M. S.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÒ, D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. Trends in Analytical Chemistry, Amsterdam, v. 22, n. 6, p. 340-351, 2003.

ESTEVES, F. A. Fundamentos de Limnologia. 3 Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R.; PORTO, M. F. A. Integra 2: Bases Técnicas para Integração de Instrumentos de Gestão de Recursos Hídricos. Relatório Parcial n. 1, Detalhamento da bacia do Alto Iguaçu. Edital MCTI/ CNPq/ CT-Hidro n. 35/2013. Processo: 404259/2013-08. Universidade Federal do Paraná, UFPR; Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR; Universidade de São Paulo, USP; Agosto/ Dezembro de 2014.

FERNANDES, J. G. Ocorrência de poluentes emergentes nos rios Piraí, Paraíba do Sul, Gandu e na água de abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Tese (Doutorado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2018. 104p. Disponível em <[https://teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-28052019-142211/publico/BIT18004\\_C.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-28052019-142211/publico/BIT18004_C.pdf)>. Acesso em 15 set. 2020.

FILIPPE, T.C. Cafeína, fármacos, hormônios e produtos de cuidados pessoais no Rio Palmital – PR. Dissertação (mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Curitiba, 2018.

FINDLAY, S. E. G.; SINSABAUGH, R. L. Aquatic Ecosystems. San Diego: Academic Press, 2003.

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K.S.; AISSE, M.M. (2011) Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 216, p. 463-471. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v18n3/1413-4152-esa-18-03-00187.pdf>>. Acesso 17 fev. 2020.

FROEHNER, S.; MACHADO, K.S.; STEFAN, E.; BLENINGER, T.; da ROSA, E.C.; MARTINS, C.C. Occurrence of selected estrogens in mangrove sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 1, p. 75–79, 2012. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025326X11005613>>. Acesso em 06 out. 2020.

GOMES, J. P. Análise da ocorrência do hormônio estrogênico, 17 $\alpha$ -etinilestradiol, no Lago Paranoá. Dissertação (mestrado) – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca. Brasília, 2018. 92 f. Disponível em <[https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/34185/2/ve\\_Juliana\\_Pinheiro\\_ENSP\\_2018](https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/34185/2/ve_Juliana_Pinheiro_ENSP_2018)>. Acesso em 18 set. 2020.

GOODMAN & GILMAN. As Bases Farmacológicas da Terapêutica. 10<sup>2</sup> Ed. Editora McGrawHill, 2005.

GRACIA-LOR, E. *et al.* Estimation of caffeine intake from analysis of caffeine metabolites in wastewater. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 609, n. June, p. 1582–1588, 2017. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717319770?via%3Dihub>> . Acesso em 23 jan.2020

HAMID, H.; ESKICIOGLU, C. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: a review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water Res.*, Volume 46, Issue 18, 2012, Pages 5813-5833. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412005581>>. Acesso 19 fev. 2020.

IAT – INSTITUTO ÁGUA E TERRA. Relatório de conjuntura dos recursos hídricos do Estado do Paraná / Instituto Água e Terra. Curitiba: IAT - Instituto Água e Terra, 2020. Disponível em <[http://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-terra/arquivos\\_restritos/files/documento/2020-07/relatorio\\_conjuntura\\_recursohidricos\\_2020.pdf](http://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-terra/arquivos_restritos/files/documento/2020-07/relatorio_conjuntura_recursohidricos_2020.pdf)>. Acesso em 15 set.2020.

IDE, A. H.; OSAWA, R. A.; MARCANTE, L. O.; DA COSTA PEREIRA, J.; DE AZEVEDO, J.C.R. Occurrence of pharmaceutical products, female sex hormones and caffeine in a subtropical region in Brazil. *CLEAN-Soil Air Water*, v.45, p.1600437, 2017.

IKEHATA, K., NAGHASHKAR, N.J., EL-DIN, Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes; A Review. *Ozone Science e Engineering*, v. 28, p. 353-414, 2006. Disponível em <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01919510600985937>>. Acesso em 19 fev. 2020.

IPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. Indicadores de Desenvolvimento Sustentável por bacias hidrográficas do estado do Paraná. Paraná: 2017. Disponível em <[http://www.ipardes.pr.gov.br/sites/ipardes/arquivos\\_restritos/files/documento/2019-09/Revista%20Indicadores%20de%20Desenvolvimento%20Sustent%C3%A1vel.pdf](http://www.ipardes.pr.gov.br/sites/ipardes/arquivos_restritos/files/documento/2019-09/Revista%20Indicadores%20de%20Desenvolvimento%20Sustent%C3%A1vel.pdf)>. Acesso 12 out.2020.

IPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. Cadernos Municipais. 2020. Disponível em <[http://www.ipardes.gov.br/index.php?pg\\_conteudo=1&cod\\_conteudo=30](http://www.ipardes.gov.br/index.php?pg_conteudo=1&cod_conteudo=30)>. Acesso em 09 out.2020.

JANZEN, J. G.; SCHULZ, H. E.; LAMON, A. W. Medidas da concentração de oxigênio dissolvido na superfície da água. *Eng. Sanitária e ambiental*, v. 13, n. 3, p. 278-283, jul/set 2008. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v13n3/a06v13n3.pdf>>. Acesso em 23 fev. 2020.

KASE, R. *et al.* Screening and risk management solutions for steroidal estrogens in surface and wastewater. Volume 102, 2018, Pages 343-358. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993617304375>> Acesso em 19 fev. 2020.

KOBIYAMA, M.; MOTA, A.A.; CORSEUIL, C.W. (2008) Recursos hídricos e saneamento. 1. ed. Curitiba: Organic Trading, 160p. Disponível em: <<http://logatti.edu.br/images/recursoshidricossaneamento.pdf>>. Acesso em 11 ago. 2019.

KURISSERY, S. *et al.* Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. *Ecological Indicators*, Elsevier Ltd, v. 23, p. 501-508, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X12002002?via%3Dihub>> . Acesso em 17 fev. 2020.

LIMA, B. A. de. Estudo da poluição hídrica do complexo estuarino de Paranaguá - PR, causado pela presença de HPAS, N-alcanose contaminantes emergentes. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2019.

LINDNER, B. Diagnóstico espacial-temporal da qualidade da água do rio Iguaçu na região da bacia do Alto Iguaçu. 102 f. Trabalho de Conclusão de Curso de (Graduação

em Engenharia de Produção Civil) Departamento Acadêmico de Construção Civil - DACOC - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba, 2013.

LINS, G. A. Impactos Ambientais em Estações de Tratamento de Esgotos. 286f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Escola Politécnica e Escola Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em < <http://dissertacoes.poli.ufrj.br/dissertacoes/dissertpoli491.pdf>>. Acesso em 11 out. 2020.

LIU, Y.; TAM, N. F. Y.; GUAN, Y.; GAO, B. Influence of a marine diatom on the embryonic toxicity of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol to the Abalone *Haliotis diversicolor supertexta*. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 223, n. 7, p. 4383-4395, 2012. Disponível < <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-012-1202-9>

LIU, S., YING G., G., ZHOU L., J., ZHANG R., Q., CHEN Z., F., LAI H., J. Steroids in typical swine farm and their release into the environment. *Water Res*; 46:3754–68, 2012. Disponível em < <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22591816/>>. Acesso em 01 out. 2020.

MANSOR, M. T. C. Potencial de poluição de Águas Superficiais por Fontes não Pontuais de Fósforo na Bacia Hidrográfica do ribeirão do Pinhal, Limeira, SP. 2005. 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade de Campinas, Campinas, 2005. Disponível em < [http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/257255/1/Mansor\\_MariaTeres\\_aCastilho\\_D.pdf](http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/257255/1/Mansor_MariaTeres_aCastilho_D.pdf)>. Acesso em 11 ago. 2019.

MARÇAL. D. A.; SILVA, C. E. Avaliação do impacto do efluente da estação de tratamento de esgoto ETE-Pirajá sobre o Rio Parnaíba, Teresina (PI). *Eng Sanit Ambient.* v.22 n.4. Jul/Ago 2017. Disponível em <<https://www.scielo.br/pdf/esa/v22n4/1809-4457-esa-22-04-00761.pdf>>. Acesso em 11 out.2020.

MARGOT, J.; ROSSI, L.; BARRY, D. A.; HOLLIGER, C. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *Wires Water*, v. 2, 457-487, 2015.

MATHEW, M. *et al.* Anatomy of an urban waterbody: A case study of Boston's muddy river. *Environmental Pollution*, Elsevier Ltd, v. 159, n. 8-9, p. 1996–2002, 2011. ISSN 02697491. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749111000923?via%3Dihub>> . Acesso em 24 jan. 2020.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional de Recursos Hídricos. S/D. Disponível em <<https://www.mma.gov.br/component/k2/item/427-plano-nacional-de-recursos-h%C3%ADricos.html>>. Acesso 27 ago.2020.

MORAES, P. C. V DE. Avaliação da Distribuição de Esteróis e Hormônios Estrógenos no Sedimento como Marcador Pontencial de Contaminação e Toxicidade - Rio Jaguaribe/CE. Tese ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, outorgada pela Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2018. 139 f.

Disponível em  
<[http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/43231/1/2018\\_tese\\_pcvmorais.pdf](http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/43231/1/2018_tese_pcvmorais.pdf)> 09  
out. 2020.

MOURA, J. A.; LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R; SOUZA, J. B. G. S. Hormônios Estrogênicos no Ambiente e Eficiência das Tecnologias de Tratamento para Remoção em Água e Esgoto. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 13, n. 4, p. 123–131, 2008. Disponível em  
<<https://www.abrhidro.org.br/SGCv3/publicacao.php?PUB=1&ID=13&SUMARIO=162>>. Acesso 19 fev. 2020.

MIZUKAWA, A. *et al.* Caffeine as a chemical tracer for contamination of urban rivers. *Rbrh*, v. 24, n. 0, 2019. ISSN 1414-381X. Disponível em  
<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2318-03312019000100225](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2318-03312019000100225)>. Acesso em 24 jan. 2020

MUÑOZ, H. R. Razões para um debate sobre as interfaces da gestão dos recursos hídricos no contexto da Lei de Águas de 1997. In: MUÑOZ, H. R. (Coord.) *Interfaces da Gestão de Recursos Hídricos: Desafios da Lei de Águas em 1997*. 2. ed. Brasília: Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente. p.13-30. 2000.]

NUNES, Lucí Hidalgo. *Urbanização e desastres naturais*. São Paulo: Oficina de Textos, 2015.

NUVOLARI, Ariovaldo. *Esgoto Sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola*. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2003. 520p.

OLIVEIRA, S. M. A. C; VON SPERLING, M. Avaliação de 166 ETEs em operação no país, compreendendo diversas tecnologias – Parte 1 – Análise de desempenho. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. V10(4), p347-357. 2005. Disponível em <<https://www.scielo.br/pdf/esa/v10n4/a11v10n4.pdf>>. Acesso em 11 out.2020.

ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. Estudo mostra alta concentração de antibióticos nas águas de rios do mundo. 2019. Disponível em <<https://nacoesunidas.org/estudo-mostra-alta-concentracao-de-antibioticos-nas-aguas-de-rios-do-mundo/>>. Acesso em 19 fev. 2020.

ÖRN, S.; HOLBECH, H.; MADSEN, T. H.; NORRGREN, L.; PETERSEN, G. I. Gonad development and vitellogenin production in zebrafish (*Danio rerio*) exposed to ethinylestradiol and methyltestosterone. *Aquatic Toxicology*, v. 65, n. 4, p. 397-411, 2003. Disponível em  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0166445X03001772>>. Acesso em 24 fev. 2020.

PARANÁ, Governo do Estado. Programa integrado de inclusão social e requalificação urbana família paranaense. Secretaria de Estado do Planejamento e Coordenação Geral, SEPL; Secretaria de Estado da Família e Desenvolvimento Social, SEDS Companhia de Habitação do Paraná, COHAPAR, jul. 2015.

PARANÁ, Secretaria de Educação (SEED). Um pouco de história. 2016. Disponível em <<http://www.geografia.seed.pr.gov.br/modules/galeria/detalhe.php?foto=1570&evento=5>>. Acesso em: 16 set.2020.

PEIXOTO, L. O. M. Avaliação da poluição em corpos hídricos urbanos: estudo de caso da bacia do rio Atuba. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná–Curitiba, 2020.

PEREIRA, D. G.; RIBEIRO, R. DE LIMA. Qualidade da água na área de influência da ETE de Aparecida do Rio Doce, GO. 2014. Disponível em <<http://www.unirv.edu.br/conteudos/fckfiles/files/QUALIDADE%20DA%20AGUA%20NA%20AREA%20DE%20INFLUENCIA%20DA%20ETE%20DE%20APARECIDA%20DO%20RIO%20DOCE%20GO.pdf>>. Acesso 11 out. 2020.

PESSOA, G. D. P., SANTOS, A. B., SOUZA, N. C., ALVES, J. A. N., Desenvolvimento de metodologia para avaliar remoção de estrogênios em estações de tratamento de esgotos. Química Nova, v. 35, n. 5, p. 968–973, 2012. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n5/a19v35n5.pdf>>. Acesso 19 fev. 2020

PETERS, R. E.; COURTENAY, S. C.; HEWITT, L. M.; MACLATCHY, D. L. Effects of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol on early-life development, sex differentiation and vitellogenin induction in mummichog (*Fundulus heteroclitus*). Marine environmental research, v. 69, n. 3, p. 178-186, 2010. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141113609001287>>. Acesso em 24 fev. 2020.

PLERH/PR – Plano Estadual de Recursos Hídricos Paraná. Resumo Executivo. Paraná, 2010. Disponível em <[http://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-terra/arquivos\\_restritos/files/documento/2020-03/resumo\\_executivo\\_plerh.pdf](http://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-terra/arquivos_restritos/files/documento/2020-03/resumo_executivo_plerh.pdf)>. Acesso em 10 out. 2020.

PUBCHEM; **Open Chemistry Database**, PubChem Compound. Disponível em <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>>. Acesso em: 25 set. 2020.

RAIMUNDO, C. C. M. Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica. 2011. 203p. Tese de Doutorado. Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, 2011.

REIS FILHO, W. R.; VIEIRA, J. C. DE A. E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 817–822, 2006. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n4/30264.pdf>> Acesso 19 fev. 2020.

RESCK, D.V.S. Manejo e Conservação do Solo em Microbacias Hidrográficas. Planaltina: Embrapa – CPAC, 1992. 17p. (EMBRAPA – CPAC. Documentos, 40).

RHODEN, A. C.; FELDMANN, N. A.; MUHL, F. R.; RITTER, A. F. S.; MOREIRA, A. A importância da água e da gestão dos recursos hídricos. Revista Ciências Agroveterinárias e Alimentos; n. 1, 2016. Disponível em

<<http://revista.faifaculdades.edu.br/index.php/cava/article/view/196/91>>. Acesso 05 ago. 2019.

RODRÍGUEZ-GIL, J. L. *et al.* Caffeine and paraxanthine in aquatic systems: Global exposure distributions and probabilistic risk assessment. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 612, p. 1058–1071, 2018. ISSN 18791026. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717320648?via%3Dihub>>. Acesso em 17 fev. 2020

SACDAL, R.; MADRIAGA, J.; ESPINO, M. P. Overview of the analysis, occurrence and ecological effects of hormones in lake waters in Asia. *Environmental Research* Volume 182, 2020. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935119308874>>. Acesso em 19 fev. 2020.

SANEPAR, Companhia de Saneamento do Paraná. Plano Diretor do Sistema de Esgotamento Sanitário Integrado de Curitiba e Região Metropolitana (SEIC). Plano Diretor de Esgotamento Sanitário dos Sistemas Isolados da Região Metropolitana de Curitiba. Plano Diretor dos Resíduos Sólidos Gerados nos Sistemas de Abastecimento de Água e nos Sistemas de Esgotamento Sanitário. 225 f. Curitiba, Sanepar, 2015.

SANEPAR, Companhia de Saneamento do Paraná. Plano Diretor do Sistema de Esgotamento Sanitário Integrado de Curitiba e Região Metropolitana (SEIC). Plano Diretor de Esgotamento Sanitário dos Sistemas Isolados da Região Metropolitana de Curitiba. Plano Diretor dos Resíduos Sólidos Gerados nos Sistemas de Abastecimento de Água e nos Sistemas de Esgotamento Sanitário. 113 f. Curitiba, Sanepar, 2017. Disponível em <<https://mid.curitiba.pr.gov.br/2017/00211736.pdf>>. Acesso em 10 out.2020.

SANGSTER, J.L. ; ZHANG, Y. ; HERNANDEZ, R. ; GARCIA, Y.A. ; SIVILS, J.C. ; COX, M.B. ; SNOW, D.D.; KOLOK, A.S. ; BARTELT-HUNT, S.L. Bioavailability and fate of sediment-associated trenbolone and estradiol in aquatic systems. *Sci. Total Environ.*, 496, pp. 576-584. 2014. Disponível em <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25108798/>> Acesso em 25 set. 2020.

SAUER, C. E.; PINTO, R. C. *Sociedade, Natureza e Espaço Geográfico*. Curitiba: Intersaberes, 2016.

SCHMITZ, A. P.; BITTENCOURT, M. V. L. Crescimento econômico e pressão sobre recursos hídricos. *Estud. Econ.*, São Paulo, vol.47, n.2, p.329-363, abr.-jun. 2017. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/ee/v47n2/0101-4161-ee-47-02-0329.pdf>>. Acesso 05 ago. 2019.

SCHNEIDER, A. Monitoring land cover change in urban and peri-urban areas using dense time stacks of Landsat satellite data and a data mining approach. *Remote Sensing of Environment*. Volume 124, 2012, Pages 689-704. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0034425712002428>>. Acesso 19 fev.2020.

SCIPIONI, B. Avaliação da interferência antrópica na bacia do alto e médio Iguaçu, utilizando contaminantes emergentes como indicadores de qualidade da água. Dissertação (Mestrado) Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, da Universidade Federal do Paraná, 2018.

SEMA. Secretaria do Meio Ambiente. Bacias Hidrográficas do Paraná: Série Histórica. Curitiba: SEMA, 2013.

SILVA, R. F.; SANTOS, V. A.; GALDINO, S.M.G. Análise dos impactos ambientais da Urbanização sobre os recursos hídricos na sub-bacia do Córrego Vargem Grande em Montes Claros-MG. Caderno de Geografia, v.26, n.47, 2016. Disponível em <<http://periodicos.pucminas.br/index.php/geografia/article/view/p.2318-2962.2016v26n47p966>>. Acesso 19 fev.2020

SISINNO, C. L. S.; FILHO, E. C. O. Princípios de toxicologia ambiental: conceitos e aplicações. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

SIVELIRA; JARDIM, 2017. Crescimento demográfico e urbanização nas cidades médias gaúchas: alterações na dinâmica urbana regional do Rio Grande do Sul. Anais do VIII Seminário Internacional sobre Desenvolvimento Regional Territórios, Redes e Desenvolvimento Regional: Perspectivas e Desafios Santa Cruz do Sul, RS, Brasil, 13 a 15 de setembro de 2017. Disponível em <<http://online.unisc.br/acadnet/anais/index.php/sidr/article/view/16660>>. Acesso em fev. 2020

SODRÉ, F.F., LOCATELLI, M.A.F., JARDIM, W.F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. Water Air and Soil Pollution, n. 206, p. 57-67, 2010. Disponível em <[https://www.researchgate.net/publication/225795561\\_Occurrence\\_of\\_Emerging\\_Contaminants\\_in\\_Brazilian\\_Drinking\\_Waters\\_A\\_Sewage-To-Tap\\_Issue](https://www.researchgate.net/publication/225795561_Occurrence_of_Emerging_Contaminants_in_Brazilian_Drinking_Waters_A_Sewage-To-Tap_Issue)>. Acesso em 17 fev. 2020.

SPERLING, M.V. (2005) Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/Universidade Federal de Minas Gerais. 243 p.

SRISUPHAN, W.; BRACKEN, M. B. Caffeine consumption during pregnancy and association with late spontaneous abortion. American Journal of Obstetrics & Gynecology, v. 154, p.14-20, 1986.

SYDENSTRICKER-NETO J.; SILVA, H.; MONTE-MÓR, R. L. Dinâmica populacional, urbanização e meio ambiente: (subsídios para o Rio+20). Brasília: UNFPA-Fundo de População das Nações Unidas, 2015. Série população e desenvolvimento sustentável. Disponível em <<http://www.unfpa.org.br/Arquivos/urbanismo1.pdf>>. Acesso em fev.2020



TANG, J.; XINHU L.; CAO, C.; LIN, M.; QIU, Q.; XU, Y.; REN, Y. Compositional variety of dissolved organic matter and its correlation with water quality in peri-urban and urban river watersheds. *Ecological Indicators*

Volume 104, 2019, Pages 459-469. Disponível <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X1930370X>>. Acesso em 19 fev.2020.

TAVARES, C.; SAKATA, R. K. Cafeína para o tratamento de dor. *Revista Brasileira de Anestesiologia*, v. 62, n. 3, p. 394-401, 2012.

TAVEIRA, B. D. de A. *Hidrogeografia e gestão de bacias*. Curitiba: Intersaberes, 2018.

TAYLOR, R. When wells run dry. *Nature*, v. 516, p. 179180, dez. 2014. Disponível em < [http://www.hydrology.nl/images/docs/dutch/2014.12.20\\_Taylor.pdf](http://www.hydrology.nl/images/docs/dutch/2014.12.20_Taylor.pdf)>. Acesso 05 ago. 2019.

TOPP, E.; MONTEIRO, S. C.; BECK, A.; COELHO, B. B.; BOXALL, A. B.; DUENK, P. W.; LI, H. Runoff of pharmaceuticals and personal care products following application of biosolids to an agricultural field. *Science of the Total Environment*, v. 396, n. 1, p. 52-59, 2008.

TOXNET – Toxicology Data Network. Disponível em <[toxnet.nlm.nih.gov](http://toxnet.nlm.nih.gov)>. Acesso em 07 out 2019.

TUCCI, Carlos E. M. *Gestão de Águas Pluviais Urbanas/– Ministério das Cidades – Global Water Partnership - World Bank – Unesco 2005*.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment - A review. *Science of the Total Environment*, v. 429, pp. 123-155, 2012.

VIALI, A. de M. *Avaliação da Eficiência de Remoção de Hormônios em Estações de Tratamento de Efluentes*. Trabalho Final de Curso. Juiz de Fora Faculdade de Engenharia da UFJF, 2014. Disponível em < <http://www.ufjf.br/engsanitariaeambiental/files/2014/02/Avalia%C3%A7%C3%A3o-da-Efici%C3%Aancia-de-Remo%C3%A7%C3%A3o-de-Horm%C3%B4nios-em-Esta%C3%A7%C3%B5es-de-Tratamentos-de-Efluentes.pdf>> Acesso em 18 fev. 2020.

XIA, K.; BHANDARI, A.; DAS, K.; & PILLAR, G. Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in biosolids. *Journal of environmental quality*, v. 34, n. 1, p. 91-104, 2005.

YING, G. G. KOOKANA, R.S.; RU, Y.J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environ. Int.*, Volume 28, Issue 6, 2002, Pages 545-551. Disponível <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412002000752>>. Acesso 19 fev. 2020.

ZHANG, H.; KONG, F. X.; YU, Y.; SHI, X. L.; ZHANG, M.; TIAN, H. E. Assessing the combination effects of environmental estrogens in fish. *Ecotoxicology*, v. 19, n. 8, p. 1476–1486, 2010. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10646-010-0533-9>>. Acesso em 24 fev. 2020.

ZHU, Y-G.; REID, B. J.; MERHARG, A. A.; BANWART, S. A.; FU, B-J. Optimizing Peri-URban Ecosystems (PURE) to re-couple urban-rural symbiosis. *Science of The Total Environment*. Volume 586, 2017, Pages 1085-1090. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896971730342X>>. Acesso 19 fev. 2020.