

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

ALESSANDRA HONJO IDE  
ANDRESSA VIANNA ARTIGAS

**UTILIZAÇÃO DA CAFEÍNA COMO TRAÇADOR DA ATIVIDADE  
ANTRÓPICA NA BACIA DO ALTO IGUAÇU**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA  
2011

ALESSANDRA HONJO IDE  
ANDRESSA VIANNA ARTIGAS

**UTILIZAÇÃO DA CAFEÍNA COMO TRAÇADOR DA ATIVIDADE  
ANTRÓPICA NA BACIA DO ALTO IGUAÇU**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo

CURITIBA

2011

# **TERMO DE APROVAÇÃO**

**ALESSANDRA HONJO IDE  
ANDRESSA VIANNA ARTIGAS**

## **UTILIZAÇÃO DA CAFEÍNA COMO TRAÇADOR DE ATIVIDADE ANTRÓPICA NA BACIA DO ALTO IGUAÇU**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1 – MS. KARINA SCURUPA MACHADO**

**Membro 2 – PROF. DR. THOMAZ AURÉLIO PAGIORO**  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

**Orientador – PROF. DR. JÚLIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Departamento Acadêmico de Química e Biologia

**Coordenadora de Curso – PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. VALMA MARTINS BARBOSA**

Curitiba, 25 de novembro de 2011.

## RESUMO

IDE, Alessandra Honjo; ARTIGAS, Andressa Vianna. Utilização da cafeína como traçador de atividade antrópica na Bacia do Alto Iguaçu. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

A qualidade dos recursos hídricos, que são de grande importância para o abastecimento público, está sendo afetada diretamente pelo crescimento populacional. Tendo em vista a influência antrópica, o presente trabalho tem como objetivo avaliar as concentrações de cafeína e compará-las com parâmetros físico, químicos e biológicos, verificando assim a possibilidade de ser mais um indicador da atividade antrópica. Para esse estudo foram realizadas quatro coletas bimestrais no período de fevereiro a dezembro de 2010 em 12 pontos na Bacia do Alto Iguaçu, na região Metropolitana de Curitiba. Foram analisados em campo pH, condutividade, temperaturas da água e do ar, oxigênio dissolvido, saturação de oxigênio e em laboratório foram realizadas análises de nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, nitrogênio orgânico, fósforo dissolvido, ortofosfato, fosforo total, alcalinidade, DBO, DQO, UV-VIS, fluorescência, carbono orgânico dissolvido e cafeína. Com os resultados obtidos observou-se que a cafeína se comporta como um indicador de águas residuárias, principalmente quando a entrada é recente, e em áreas com uma maior densidade populacional.

**Palavras-chave:** cafeína, despejos domésticos, Bacia do Alto Iguaçu

## ABSTRACT

IDE, Alessandra Honjo; ARTIGAS, Andressa Vianna. Use of caffeine as a tracer of anthropogenic activity in the Upper Iguaçu Basin. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

The quality of water resources, which are of great importance for public supply, is being directly affected by population growth. In view of the anthropogenic influences, this study aims to assess the concentrations of caffeine and compare them with physical and chemical parameters and biological, thus verifying the possibility to be more an indicator of anthropogenic activity. For this study four samples were taken bimonthly from February to December 2010 at 12 points in the Upper Iguaçu, in the metropolitan region of Curitiba. Were analyzed in the field at the time of collection the pH, conductivity, water temperatures and air, dissolved oxygen, oxygen saturation and laboratory analysis was performed of nitrite, nitrate, ammonia nitrogen, total nitrogen, organic nitrogen, dissolved phosphorus, orthophosphate, total phosphorus, alkalinity, BOD, COD, UV-VIS, fluorescence, dissolved organic carbon and caffeine. The results obtained showed that caffeine acts as an indicator of wastewater, especially when the entry is new, and in areas with greater population density.

**Keywords:** caffeine, domestic wastewater, Upper Iguaçu Basin

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - VALORES MÉDIOS PARA ALGUMAS VARIÁVEIS ABIÓTICAS: pH, FOSFATO, N-AMONÍACAL, OXIGÊNIO DISSOLVIDO E <i>E. coli</i> , OBTIDOS PARA OS RIOS PALMITAL (PA), IRAÍ (IR), ATUBA (AT), IGUAÇU (IG), PEQUENO (PQ), ITAQUI (IT) E CANAL EXTRAVASOR (CE) .....	28
TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES DE CAFEÍNA ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) ENCONTRADAS NOS DIFERENTES AMBIENTES AQUÁTICOS PERTENCENTES À BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO IGUAÇU .....	36
TABELA 3 - CONCENTRAÇÕES DE CAFEÍNA OBTIDAS EM PESQUISAS REALIZADAS EM OUTRAS ÁREAS DE ESTUDO.....	36

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PONTOS AMOSTRADOS NOS RIOS PALMITAL E IRAÍ .....	18
FIGURA 2 - PONTOS AMOSTRADOS NOS RIOS IGUAÇU, ATUBA, PEQUENO, ITAQUI E CANAL EXTRAVASOR.....	18
FIGURA 3 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO N-AMONÍACO NAS QUATRO COLETAS REALIZADAS EM 2010 (C1 = FEV; C2 = MAI; C3 = AGO E C4 = NOV) NOS PONTOS PA-P1, PA-P2 E PA-P3 DO RIO PALMITAL .....	23
FIGURA 4 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ORTOFOSFATO ( $P-PO_4^{3-}$ ) NAS QUATRO COLETAS REALIZADAS EM 2010 (C1 = FEV; C2 = MAI; C3 = AGO E C4 = NOV) NOS PONTOS PA-P1, PA-P2 E PA-P3 DO RIO PALMITAL.....	23
FIGURA 5 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO NAS QUATRO COLETAS REALIZADAS EM 2010 (C1 = FEV; C2 = MAI; C3 = AGO E C4 = NOV) NOS PONTOS PA-P1, PA-P2 E PA-P3 DO RIO PALMITAL.....	24
FIGURA 6 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO) NAS QUATRO COLETAS REALIZADAS EM 2010 (C1 = FEV; C2 = MAI; C3 = AGO E C4 = NOV) NOS PONTOS PA-P1, PA-P2 E PA-P3 DO RIO PALMITAL.....	24
FIGURA 7 - VARIAÇÃO DO NÚMERO MAIS PROVÁVEL DE <i>E. COLI</i> NAS QUATRO COLETAS REALIZADAS EM 2010 (C1 = FEV; C2 = MAI; C3 = AGO E C4 = NOV) NOS PONTOS PA-P1, PA-P2 E PA-P3 DO RIO PALMITAL.....	25
FIGURA 8 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO N-AMONÍACO NAS QUATRO COLETAS REALIZADAS EM 2010 (C1 = FEV; C2 = MAI; C3 = AGO E C4 = NOV) NOS PONTOS AMOSTRADOS.....	29
FIGURA 9 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ORTOFOSFATO NAS QUATRO COLETAS REALIZADAS EM 2010 (C1 = FEV; C2 = MAI; C3 = AGO E C4 = NOV) NOS PONTOS AMOSTRADOS.....	30
FIGURA 10 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO NAS QUATRO COLETAS REALIZADAS EM 2010 (C1 = FEV; C2 = MAI; C3 = AGO E C4 = NOV) NOS PONTOS AMOSTRADOS ....	30
FIGURA 11 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA DBO NAS QUATRO COLETAS REALIZADAS EM 2010 (C1 = FEV; C2 = MAI; C3 = AGO E C4 = NOV) NOS PONTOS AMOSTRADOS .....	31
FIGURA 12 - VARIAÇÃO DO NÚMERO MAIS PROVÁVEL DE <i>E. COLI</i> NAS QUATRO COLETAS REALIZADAS EM 2010 (C1 = FEV; C2 = MAI; C3 = AGO E C4 = NOV) NOS PONTOS AMOSTRADOS.....	31
FIGURA 13 - ESPECTROS SINCRONIZADOS ( $\Delta\lambda = 18$ NM) DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS: IRAI, PALMITAL, ATUBA, ITAQUI, PEQUENO, CANAL EXTRAVASSOR E IGUAÇU, DA QUARTA COLETA DE 2010 (C4) .....	32
FIGURA 14 - ESPECTROS SINCRONIZADOS ( $\Delta\lambda = 18$ NM) DAS AMOSTRAS DE AFLUENTE E EFLUENTE DA ETE ATUBA SUL.....	33
FIGURA 15 - COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS SINCRONIZADOS ( $\Delta\lambda = 18$ NM) DAS AMOSTRAS DE AFLUENTE DA ETE ATUBA SUL COM OS ESPECTROS SINCRONIZADOS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS IRAÍ, ATUBA, PEQUENO E IGUAÇU.....	33

FIGURA 16 - CROMATOGRAMA DA CAFEÍNA.....	35
FIGURA 17 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA AO LONGO DO RIO PALMITAL (P1, P2 E P3) EM DIFERENTES COLETAS (C1 = FEV; C2 = MAI; C3 = AGO E C4 = NOV).....	37
FIGURA 18 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA NOS RIOS DA MARGEM DIREITA (A) DO RIO IGUAÇU (RIOS PALMITAL, IRAI, ATUBA) E DA MARGEM ESQUERDA (B) (RIOS ITAQUI E PEQUENO, CANAL EXTRAVASSOR) P2 E P3) EM DIFERENTES COLETAS (C1 = FEV; C2 = MAI; C3 = AGO E C4 = NOV) .....	39
FIGURA 19 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA NA ETE ATUBA-SUL EM DIFERENTES ETAPAS DO TRATAMENTO EMPREGADO (A = AFLUENTE DA ETE; B = AFLUENTE DO RALF; C= EFLUENTE DO RAFL E D = EFLUENTE FINAL) .....	40



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>2 METODOLOGIA</b> .....	16
2.1 ÁREA DE ESTUDO.....	16
2.2 AMONSTRAGENS.....	17
2.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICOS.....	19
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	22
3.1 QUALIDADE DA ÁGUA.....	22
3.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA..	32
3.3 CAFEÍNA.....	34
<b>4 CONCLUSÕES</b> .....	42
<b>5 REFERÊNCIAS</b> .....	44

## 1 INTRODUÇÃO

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

O sistema mais comprometido e de vital importância para a humanidade são os ambientes aquáticos e, principalmente, na Região Metropolitana de Curitiba (RMC), a bacia do Rio Iguaçu, que é o principal manancial de abastecimento de água desta região. Ao passar pela RMC, o rio Iguaçu recebe alta carga de matéria orgânica e nutrientes de origem industrial, doméstica e do escoamento difuso, apresentando elevados índices de degradação (MENDONÇA, 2004). Além das águas residuárias domésticas (esgotos) lançadas nos mananciais que podem contribuir com a matéria orgânica dissolvida, outros fatores, podem contribuir para a degradação dos rios: crescimento populacional que, conseqüentemente, ocasiona aumento no consumo de água potável, degradação do solo, retirada da mata ciliar, despejos de lixo nas margens e dentro dos rios, como também a ineficiência dos sistemas de tratamento de efluentes existentes (ZARPELON, 2011).

Nos mananciais da RMC, atualmente existem grande número de moradias irregulares, desprovidas de coleta e tratamento de esgotos. Desta forma, a expansão urbana em direção a áreas de proteção ambiental consiste numa grande fonte de poluição e ameaça aos mananciais de abastecimento de Curitiba e região, uma vez que a qualidade da água potável está ligada a qualidade da água bruta dos rios. Para dar uma ideia dos problemas da qualidade e escassez da água, em 2006 ocorreu um período de grande estiagem, afetando diretamente a quantidade de água captada, havendo a necessidade de alternativas de fontes de água (PEREIRA, 2007).

A existência de grande atividade antrópica pode trazer como consequência contaminação por águas residuárias domésticas e industriais,

alterando as características naturais do ambiente em termos de nitrogênio, demanda química de oxigênio, fósforo, metais, contaminantes emergentes, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e outros (WHO, 1992). Devido a ocupações irregulares e ao crescimento desordenado e aleatório nas grandes cidades, os ecossistemas aquáticos recebem grande quantidade de esgoto, problema agravado pelas ligações clandestinas que são frequentemente realizadas, causando a degradação do ambiente (ANDREOLI *et al.*, 2000).

A importância de se analisar algumas características limnológicas do ambiente, além de constatar ou não a influência antrópica no meio e prever a atividade poluidora, consiste em determinar a qualidade da água para o ecossistema. Também é importante interpretar os resultados com relação à matéria orgânica dissolvida (OLIVEIRA, 2006), pois além de apresentar compostos autóctones, têm-se também os compostos alóctones, que podem ser pedogênicos ou antropogênicos (como esgotos).

Um dos constituintes existentes na água que pode vir a trazer problemas para o meio ambiente é a matéria orgânica, que pode ser de fonte antropogênica ou natural. A matéria orgânica natural (MON) é composta por uma complexa mistura de substâncias, formadas especialmente por proteínas, lipídios, carboidratos e ligninas, que são os componentes básicos dos organismos vivos (BUFFLE *et al.*, 1987; WILKINSON *et al.*, 1997). A grande variedade de fontes e mecanismos de transformação e degradação da matéria orgânica resulta numa complexa mistura de substâncias de diferentes composições estruturais, como as substâncias húmicas. Por esta grande variedade de compostos, torna-se difícil a identificação, mesmo aplicando métodos analíticos avançados, dos principais constituintes dissolvidos nos ambientes aquáticos (FRIMMEL, 1998). Já a matéria orgânica de fonte antropogênica, como esgotos, traz problemas imediatos ao ecossistema aquático através do consumo do oxigênio dissolvido do meio na decomposição desta matéria orgânica, podendo o ecossistema chegar a anoxia.

O estudo da matéria orgânica dissolvida também passa a ser importante para poder avaliar as condições do ecossistema aquático. A análise da absorvância na região ultravioleta ( $\lambda < 400$  nm) pode ser empregada para caracterizar a predominância da forma do carbono orgânico dissolvido (COD) proveniente, principalmente, da absorção da energia por compostos que

contêm grupos aromáticos com vários graus e tipos de substituição, como as substâncias húmicas orgânicas (KORSHIN *et al.*, 1997). As relações entre as absorvâncias em diferentes comprimentos de ondas são empregadas para caracterização do COD, como o quociente das absorvâncias  $A_{250}/A_{365}$  (250/365 nm) que é inversamente proporcional ao tamanho molecular e à aromaticidade (CHEN *et al.*, 2002). Artinger *et al.* (2000) determinaram os valores da razão das absorvâncias específicas em  $A_{300}/A_{400}$  ( $L\ g^{-1}\ cm^{-1}$ ) das substâncias húmicas, obtendo valores menores que 3,5 para ácidos húmicos e maiores que 3,5 para ácidos fúlvicos, indicando que essa relação diminui com o aumento do grau de humificação, aromaticidade e massa molecular.

A matéria orgânica também pode ser caracterizada através do auxílio da técnica espectroscópica de emissão de fluorescência. Este auxílio pode ser realizado aplicando a análise dos espectros de emissão, excitação, sincronizados e matrizes excitação-emissão (SENESI, 1990; HAUTALA *et al.*, 2000; PEURAVUORI *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2006), como o uso da excitação em 370 nm (WESTERHOFF e ANNING, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2006). De forma análoga à absorvância, a intensidade de fluorescência, em determinado comprimento de onda de emissão e excitação (geralmente 450 nm de emissão e 370 nm de excitação), é um indicativo da presença de compostos aromáticos. A razão (FR) entre dois comprimentos de onda de emissão de fluorescência, 450 e 500 nm (excitação de 370 nm) também é utilizada para a caracterização da origem da matéria orgânica (FRIMMEL, 1998; AZEVEDO *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2006,).

A intensidade de fluorescência também é alterada pelo aumento da massa molecular do soluto, ocorrendo deslocamento do pico para comprimentos de onda mais longos e diminuição da sua intensidade, devido à aproximação dos cromóforos aromáticos, aumentando assim a desativação do estado excitado pela supressão ou absorção, por outros cromóforos, da energia emitida (SENESI, 1990; MIANO & SENESI, 1992; RIVERO *et al.*, 1998; HAUTALA *et al.*, 2000; PEURAVUORI *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2003).

Os espectros de emissão sincronizada também auxiliam na caracterização da matéria orgânica dissolvida, através da identificação de alguns picos: para as substâncias húmicas, geralmente, o máximo de intensidade medida situa-se próximo de 450 nm, para os ácidos fúlvicos e entre

465 e 500 nm para os ácidos húmicos (SENESI, 1990; PEURAVUORI *et al.*, 2002). A emissão na região de comprimentos de onda 280/298 nm ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ ) é atribuída, principalmente, aos aminoácidos aromáticos e a alguns outros ácidos voláteis contendo estruturas alifáticas altamente conjugadas (PEURAVUORI *et al.*, 2002). Cabe destacar que picos nesta região foram encontrados em estudos de caracterização de esgoto doméstico realizados por Ahmad e Reynolds (1995) e Ma *et al.* (2001). Assim, alguns picos obtidos nos espectros de varredura sincronizada também são empregados nos estudos do COD. O pico entre 270-310 nm é considerado como semelhante a proteínas (FERRARI & MINGAZZINI, 1995; PEURAVUORI *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2003) ou proveniente da emissão de fluorescência de compostos monoaromáticos (FERRARI & MINGAZZINI, 1995). Peuravuori *et al.* (2002) consideram este pico (270-310 nm) proveniente da emissão de fluorescência de aminoácidos aromáticos ou ácidos voláteis, contendo estruturas alifáticas com ligações conjugadas. Para Ferrari & Mingazzini (1995), o pico de 310-370 nm está relacionado a dois anéis aromáticos; de 370-400 nm, ao ácido fúlvico; de 470 nm ou mais, ao ácido húmico. Já Peuravuori *et al.* (2002) dividem o espectro de varredura sincronizado ( $\Delta\lambda = 18$  nm) em: 330/348 nm - (excitação/emissão) característico de compostos com 2 anéis aromáticos (semelhantes aos naftalenos); 355/373 nm - policíclicos aromáticos com 3 ou 4 anéis; 400/418 nm - policíclicos aromáticos com 5 anéis; 460/478 - policíclicos aromáticos com sete ou mais anéis, ou de lignina que emitem fluorescência nesta região, podendo assim classificar a matéria orgânica através de algumas propriedades das estruturas moleculares, fornecendo indícios ou predomínio da fontes (autóctone ou alóctone) que matéria orgânica dissolvida apresenta.

Além dos problemas anteriormente citados, provenientes do crescimento demográfico, podemos relatar ainda o consumo de novos produtos lançados no mercado e o aumento na demanda de outros, como os anticoncepcionais. Este crescimento traz algumas consequências negativas: maior consumo de água, necessidade de mais matérias-primas, geração de novos poluentes (contaminantes emergentes) e a falta de estudos dos efeitos destes contaminantes ao meio ambiente. Assim, substâncias químicas novas e não regulamentadas e que não eram detectadas ou, não eram consideradas como um risco ambiental, como os contaminantes emergentes, tem sido estudado,

com o objetivo de relacionar sua presença com a de despejos domésticos em corpos aquáticos (SODRÉ *et al.*, 2007). Os contaminantes emergentes são compostos orgânicos sintéticos presentes em diversos bens de consumo utilizados pela maioria da população, que acabam chegando aos ecossistemas aquáticos através de efluentes domésticos com ou sem tratamento.

Ao entrar nos ambientes aquáticos, os microorganismos ali presentes possuem enzimas capazes de biotransformar essas substâncias em produtos passíveis de provocar efeitos adversos à biota e aos seres humanos (RAIMUNDO, 2007). Como exemplo, pode-se citar o caso dos hormônios sexuais femininos, que segundo Bila & Dezotti (2007), podem causar diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas e problemas no sistema reprodutivo desses animais. E no caso da espécie humana, esses desreguladores endócrinos estão relacionados à redução da fertilidade masculina e ao câncer de mama, testicular e de próstata (CHRISTIANSEN *et al.*, 2002). Outra classe de compostos que vem sendo recentemente estudados são os produtos de higiene pessoal (SOLIMAN *et al.*, 2004), que são amplamente utilizados na forma de fragrâncias, repelentes e filtros solares e, por apresentarem características lipofílicas, tendem a se acumular no meio ambiente (PIETROGRANDE & BASAGLIA, 2007).

Tais substâncias têm causado considerável preocupação, pois além de sua ocorrência extensiva, potencial de toxicidade para o meio aquático e riscos à saúde humana, ainda não existe legislação pertinente que dite os limites máximos desses compostos possíveis de estarem presentes nos diferentes ambientes aquáticos. Embora sejam encontradas em baixas concentrações ( $\text{ng.L}^{-1}$  a  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), seus efeitos ao organismo humano não podem ser ignorados, uma vez que algumas dessas substâncias apresentam características acumulativas nos tecidos humanos, resultando em efeitos crônicos nocivos à saúde (LIN *et al.*, 2010).

Com a preocupação do homem em relação aos danos que os contaminantes emergentes podem provocar, têm sido propostos novos métodos analíticos mais sensíveis e precisos, possibilitando assim o avanço em pesquisas relacionadas com a avaliação da qualidade das águas destinadas à recreação e consumo humano (SUI *et al.*, 2010). Os métodos analíticos mais utilizados para detecção e quantificação desses contaminantes

emergentes, tais como fármacos, hormônios sexuais femininos, produtos de higiene pessoal, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dentre outros, são a cromatografia líquida e gasosa, geralmente acoplados a um detector de massas. A escolha da fase móvel varia em função das características físico-químicas do analito (SEILER *et al.*, 1999; GÓMEZ *et al.*, 2009). A cromatografia gasosa tem como limitações a análise de compostos de alto peso molecular e termicamente lábeis, por isso a cromatografia líquida é mais empregada na análise de tais compostos, a menos que se utilize uma etapa de derivatização (BOYD *et al.*, 2003).

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

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é uma das substâncias que têm sido estudadas como potencial indicador do grau de contaminação, por constituir-se de um composto de uso exclusivamente humano (CHEN *et al.*, 2002; FERREIRA, 2005; GARDINALI e ZHAO, 2002, PELLER *et al.*, 2006). Ela está presente em diversos alimentos consumidos diariamente pela maior parte da população, como café, chocolates, refrigerantes e chás e é um dos medicamentos mais prescritos no mundo (SIEGENER E CHEN, 2001).

A quantidade de cafeína presente nos alimentos varia bastante: no café pode variar de 29 a 176mg/xícara, no chá, de 8 a 107mg/xícara, no chocolate de 5 a 10mg/xícara e no refrigerante do tipo cola de 32 a 65mg/360mL (BUNKER e MCWILLIAMS, 1979). Com relação aos medicamentos, a cafeína pode ser encontrada em comprimidos para resfriados e alergias, e em analgésicos (15 a 64mg/U), moderadores de apetite (50 a 200mg/U) e

estimulantes (100 a 200mg/U) (SRISUPHAN e BRACKEN, 1986). Levando em consideração todas as fontes, o consumo médio per capita de cafeína é de cerca de 200 mg/dia (BARONE & ROBERTS, 1996).

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

Desta forma, o presente estudo teve como objetivos determinar a concentração da cafeína em alguns pontos da Bacia do Alto Iguaçu para detectar ou não a presença de esgotos nesses ambientes e verificar sua relação com os resultados de alguns parâmetros químicos e microbiológicos, com a finalidade de avaliar se a cafeína pode ser utilizada como um traçador de atividade antrópica.



## 2 METODOLOGIA

### 2.1 ÁREA DE ESTUDO

A Região Metropolitana de Curitiba é constituída por 26 municípios, seguida de processo de expansão demográfica, fenômeno que foi mais intenso na década de 1990, quando as taxas de crescimento demográfico superaram a média nacional (COMEC, 2006). Neste contexto, observa-se que o processo de urbanização se intensifica cada vez mais nesta região e que a água começa a ocasionar conflitos sociais e ambientais, frente a sua qualidade e quantidade, principalmente, devido à proximidade da região metropolitana com os mananciais de abastecimento (ANDREOLI *et al.*, 2003).

A Bacia do Alto Iguaçu faz parte da Bacia do Rio Iguaçu, que integra a Bacia do Paraná. A Bacia do Alto Iguaçu tem suas nascentes junto a Serra do Mar, cujo rio principal estende-se por aproximadamente 90 km até o limite da Região Metropolitana de Curitiba, com uma área de drenagem de cerca de 3.000 km<sup>2</sup>. A população pertencente à bacia é de aproximadamente 3 milhões de habitantes, distribuídos em 14 municípios. A bacia em estudo concentra cerca de 25% da população total e 30% da população urbana do estado, com baixos índices de atendimento e tratamento de esgoto (PORTO *et al.*, 2007).

A bacia do Alto Iguaçu, localizada na RMC, foi escolhida como área de estudo por possuir uma configuração interessante em relação aos recursos hídricos existentes, com alto potencial para abastecimento humano e crescente ocupação antrópica (ANDREOLI *et al.*, 2000).

Com relação ao uso de suas águas, o abastecimento público é o principal destino. Não há, nesta bacia, derivação para usinas hidroelétricas e as atividades agrícolas demandam volume muito menor que as atividades urbanas. A região também não é utilizada para fins de navegação, uma vez que suas características não a tornam propícia para tal atividade (MAACK, 1981).

Durante as últimas décadas, os órgãos responsáveis direta ou indiretamente pela gestão dos recursos hídricos e urbanização da RMC, perceberam que os Rios situados na margem direita do Rio Iguaçu apresentavam grande risco de contaminar os mananciais de Curitiba. Para que

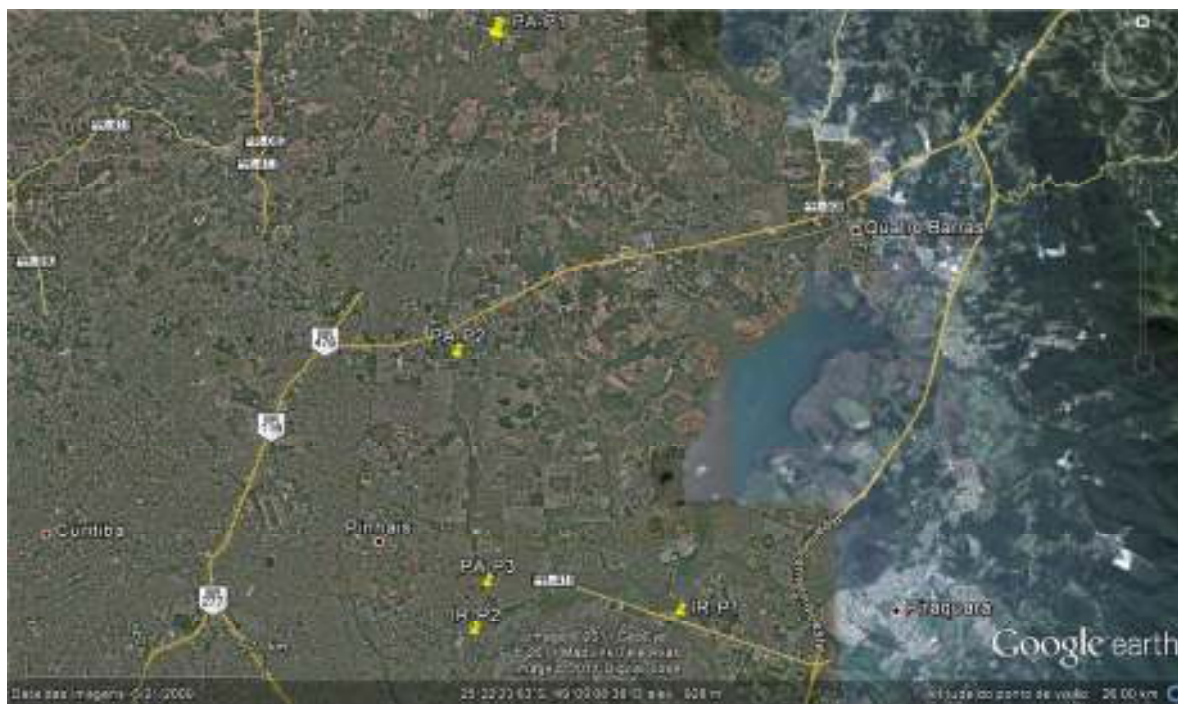
isso não ocorresse foram tomadas medidas como: avaliação da distribuição territorial e seu reordenamento; remoção da população em áreas de risco; proibição de extração de areia nos mananciais; construção do canal de água limpa (canal extravasor ou paralelo) para transporte águas até a ETA Iguaçu, reduzindo assim alguns impacto antrópicos (MONTEIRO, 2006).

Neste estudo foi monitorada a parte superior da Bacia do Alto Iguaçu, sendo três pontos ao longo do rio Palmital (PA-P1, PA-P2, PA-P3), dois no rio Atuba (AT-P1, AT,-P2), um no canal extravasor (CE-P1), dois pontos no rio Iraí (IR-P1, IR-P2), um ponto no rio Itaqui (IT-P1), dois pontos no rio Pequeno (PQ-P1, PQ-P2) e um ponto no Iguaçu (IG-P1).

## 2.2 AMONSTRAGENS

As coletas foram realizadas nos meses de fevereiro, maio, agosto e novembro de 2010, em 12 pontos da Bacia do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba, nos rios Iguaçu, Palmital, Iraí, Atuba, Pequeno, Itaqui e no Canal Extravasor (**Figuras 1 e 2**), com a finalidade de realizar análises microbiológicas, físicas e químicas e determinar a concentração de cafeína.

Foi realizada também uma coleta no mês de abril na Estação de Tratamento de Esgotos Atuba-Sul, para avaliar a capacidade de remoção de cafeína pelo sistema de tratamento empregado, por meio do Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (RALF). Na ETE foram amostrados 4 pontos: o primeiro sendo constituído pelo afluente da estação, o segundo na entrada do RALF, o terceiro na saída do RALF e o quarto sendo o efluente final do tratamento, que é lançado no Rio Atuba.



**Figura 1 - Pontos amostrados nos rios Palmital e Iraí**  
Fonte: Google Earth



**Figura 2 - Pontos amostrados nos rios Iguazu, Atuba, Pequeno, Itaquí e Canal Extravador**  
Fonte: Google Earth

Os materiais e vidrarias utilizados na coleta das amostras foram previamente descontaminados com ácido clorídrico 5% e em seguida lavados com água deionizada. Os frascos das amostragens de água para determinação

da cafeína foram de vidro âmbar, colocadas em estufa a 350°C por duas horas, para eliminação de possíveis resíduos orgânicos.

As amostras destinadas às análises físicas e químicas foram coletadas em garrafas de politereftalato de etileno. Todas as amostragens foram superficiais e as amostras coletadas foram mantidas em caixas térmicas até a chegada ao laboratório, as quais foram preservadas também em refrigeração até o momento das suas análises.

Os dados pluviométricos foram obtidos por meio do Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR), que possui duas estações: uma localizada em Curitiba e uma em Pinhais. Para o tratamento dos dados, os pontos localizados nos rios Atuba, Iguaçu, Pequeno e Itaqui correspondem à estação pluviométrica de Curitiba e os pontos localizados dos rios Palmital e Iraí e no Canal Extravasador correspondem à estação de Pinhais.

### 2.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICOS

Foram realizadas, em campo, a medição das temperaturas da água e do ar, pH, oxigênio dissolvido, saturação de oxigênio e condutividade elétrica com o auxílio da sonda multiparâmetros marca Hanna, modelo HI9828. A turbidez foi medida com o equipamento da marca Hanna, modelo HI98703.

As análises físicas e químicas da água foram realizadas em amostras *in natura* e filtradas, utilizando-se membranas Millipore de éster de celulose, 0,45 µm. Os parâmetros físicos e químicos analisados foram: fósforo (ortofosfato, fósforo total e fósforo total dissolvido) e nitrogênio (amoniaco, nitrito, nitrato e nitrogênio orgânico), de acordo com o descrito em APHA (1998).

O ortofosfato foi determinado pelo método do ácido ascórbico, que se baseia na reação do molibdato de amônio e do antimonil tartarato de potássio com o ortofosfato, em meio ácido, para formar o ácido fosfomolibdico, que reduz a intensidade do azul de molibdênio na presença do ácido ascórbico. A amônia foi analisada pelo método do fenol, no qual há formação de um composto de cor azul, o indofenol, pela reação da amônia com hipoclorito e fenol, catalisada por nitroprussiato de sódio. O nitrito foi determinado pelo método colorimétrico, no qual há formação de uma cor vermelho púrpura

produzida entre pH 2 e 2,5 depois da adição de sulfanilamida e N-(1-naftil) etilenodiamino a amostra. O nitrato foi determinado utilizando-se o método de redução por cádmio, no qual o nitrato é reduzido a nitrito na presença do metal cádmio, numa coluna, previamente tratado com  $\text{CuSO}_4$ . Posteriormente, o nitrito é quantificado pela reação com sulfanilamida e N-(1-naftil) etilenodiamino.

Os espectros da absorvância na região do ultravioleta e visível foram obtidos na faixa de 200 a 700 nm com o espectrofotômetro Cary 50 da Varian. Para as análises de fluorescência foi utilizado o aparelho Varian Cary Eclipse, aplicando de  $240 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ , fenda de 5 nm, obtendo um espectro cuja emissão de excitação varia em 314 nm e 370 nm e de varredura sincronizada com excitação de 250 a 600 nm ( $\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$ ), cubeta de quartzo de 1 cm e água Milli-Q como branco. Também foram realizados os espectros de matriz excitação-emissão, com varredura de 300 a 600 nm.

Os valores de carbono orgânico dissolvido (COD) foram obtidos através do aparelho HiPerTOC (Total Organic Carbon Analyzer) da marca Thermo Scientific.

As análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO5) – método de incubação com diluição (APHA, 1998) e Coliformes Totais – método dos tubos múltiplos (CETESB, 1993), foram realizadas pelo Instituto Ambiental do Paraná.

Foi realizada coleta para avaliar a degradação da cafeína pela ETE Atuba Sul, verificando assim o efeito que seu efluente teria sobre a qualidade da água do Rio Atuba. Foram amostrados 4 pontos do sistema da ETE, sendo afluente (indicado por A), entrada do Ralf (B), saída do Ralf (C) e efluente final (D). Para cada ponto foi retirado amostras compostas, onde foi respeitado o tempo de detenção hidráulico (TDH) entre os processos. Nestas amostras foram realizadas as análises de cafeína.

Para a extração da cafeína, 1L de cada amostra foi filtrado em membrana de acetato de celulose de  $0,45 \mu\text{m}$ . Após a filtração, as amostras tiveram seu pH ajustado para 3 através da adição de ácido clorídrico  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Em seguida, passaram por cartuchos de extração em fase sólida (Agilent SampliQ 1,000 mg-C18 de 6 mL), previamente condicionados com metanol e

água ultrapura, acoplados num manifold conectado a uma bomba de vácuo. Os cartuchos foram secos com fluxo de N<sub>2</sub> por 10 minutos seguidos de eluição da cafeína utilizando 4 frações de 3 mL de acetonitrila recolhidos em balões de fundo redondo. As amostras foram então levadas à secura no rotaevaporador e em seguida foram reconstituídas com 1 mL de metanol, sendo a seguir submetidas ao equipamento de ultra-som (adaptado de MACHADO, 2010).

As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta resolução (Shimadzu HPLC Modelo Prominence) equipado com um detector UV (274 nm). Foram injetados 20 µL da amostra utilizando uma coluna ODS Hypersil 25 x 4,6 mm x 5 µm da Thermo Scientific. A fase móvel empregada foi uma mistura isocrática de metanol-água numa proporção 30:70 com fluxo de 3,0 mL/min. O tempo de retenção para a cafeína foi entre 7 e 8 minutos (adaptado de MACHADO, 2010).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

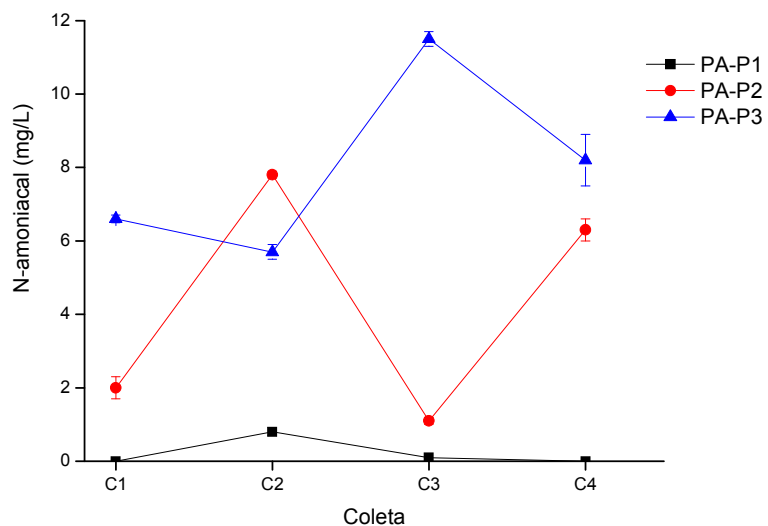
#### 3.1 QUALIDADE DA ÁGUA

Durante o período de amostragem na Bacia do Alto Iguaçu, de fevereiro de 2010 a novembro de 2010, foram observadas pequenas variações nos valores de pH. No ponto do Rio Iguaçu, o valor médio foi de  $6,47 \pm 0,64$  e no Rio Palmital, de  $7,34 \pm 0,29$ , sendo que este parâmetro é de grande importância para a vida aquática, cujo valor apropriado é de 6,0 à 9,0, conforme a Resolução CONAMA n. 375 de 2005.

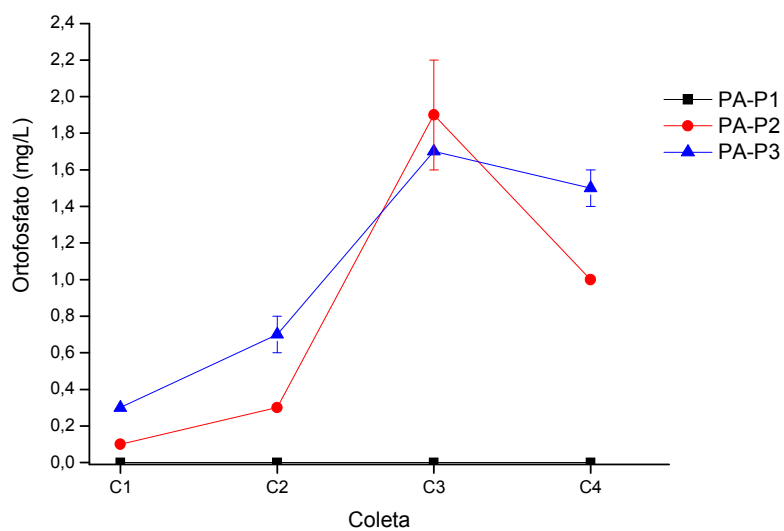
Para os pontos amostrados no Rio Palmital, foram obtidos resultados condizentes com as características de cada ponto quanto a suas localizações. No ponto PA-P1, localizado próximo à nascente, no município de Colombo, foram observadas baixas concentrações de nitrogênio amoniacal (**Figura 3**), cujo maior valor obtido foi de  $0,79 (\pm 0,02) \text{ mg.L}^{-1}$ , ortofosfato com valor máximo de  $2,7(\pm 0,2) \mu\text{g.L}^{-1}$  (**Figura 4**) e elevadas concentrações para o oxigênio dissolvido (**Figura 5**) cujo maior valor foi obtido na coleta 4. Nos pontos PA-P2 e PA-P3, localizados em áreas mais povoadas, foram notados valores de  $\text{DBO}_5$  médios de  $14,00 (\pm 5,34) \text{ mg.L}^{-1}$  e  $12,75 (\pm 6,75) \text{ mg.L}^{-1}$  (**Figura 6**), respectivamente, enquanto no P1 foram observados valores médios de  $2,15 (\pm 0,21) \text{ mg.L}^{-1}$  ).

O Rio Palmital é susceptível a inundações no período de chuvas, devido ao carreamento de esgoto e lixo existente em galerias pluviais e valetas de drenagem, acarretando em grandes alterações na qualidade das suas águas (ANDREOLI *et al.*, 1999), especialmente ao passar pelo município de Pinhais, onde localiza-se o terceiro ponto de amostragem deste rio.

Os valores de OD foram reduzidos, variando entre  $2,15 \text{ mg.L}^{-1}$  na coleta 4 e à  $4,95 \text{ mg.L}^{-1}$  na coleta 2, apontando para uma influência de esgotos domésticos maior nos pontos PA-P2 e PA-P3. A influência dos efluentes domésticos nos pontos PA-P2 e PA-P3 podem ser confirmados através da das maiores concentrações de *E. coli* obtidos nestes locais (**Figura 7**).

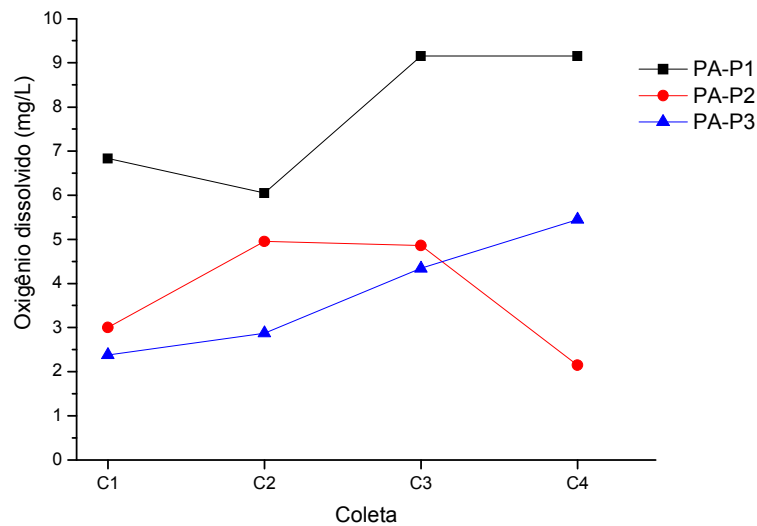


**Figura 3 - Variação da concentração do N-amoniacoal nas quatro coletas realizadas em 2010 (C1 = fev; C2 = mai; C3 = ago e C4 = nov) nos pontos PA-P1, PA-P2 e PA-P3 do rio Palmital**

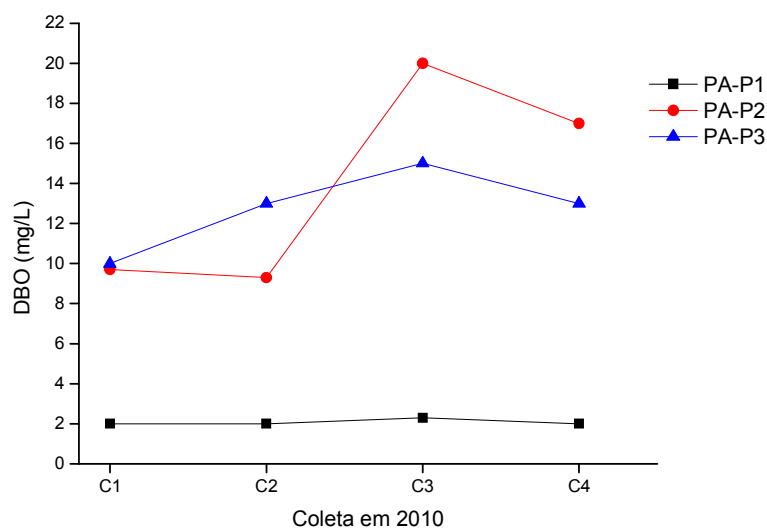


**Figura 4 - Variação da concentração do ortofosfato ( $P-PO_4^{3-}$ ) nas quatro coletas realizadas em 2010 (C1 = fev; C2 = mai; C3 = ago e C4 = nov) nos pontos PA-P1, PA-P2 e PA-P3 do rio Palmital**

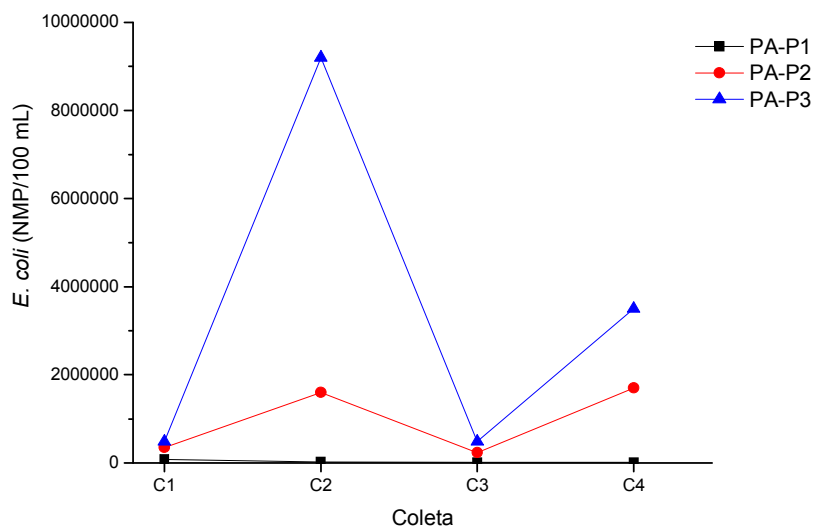




**Figura 5 - Variação da concentração do oxigênio dissolvido nas quatro coletas realizadas em 2010 (C1 = fev; C2 = mai; C3 = ago e C4 = nov) nos pontos PA-P1, PA-P2 e PA-P3 do rio Palmital**



**Figura 6 - Variação da concentração da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) nas quatro coletas realizadas em 2010 (C1 = fev; C2 = mai; C3 = ago e C4 = nov) nos pontos PA-P1, PA-P2 e PA-P3 do rio Palmital**



**Figura 7 - Variação do número mais provável de *E. coli* nas quatro coletas realizadas em 2010 (C1 = fev; C2 = mai; C3 = ago e C4 = nov) nos pontos PA-P1, PA-P2 e PA-P3 do rio Palmital.**

A sub-bacia do rio Iraí é afetada pela expansão da RMC, uma vez que a área é recortada pela BR-116 e pelo contorno leste, além de apresentar influência da crescente industrialização na região e das ocupações irregulares, ao sul da PR 415 (ANDREOLI *et al.*, 1999; SUDERHSA, 2007). Nesta sub-bacia localiza-se o reservatório do Iraí, que abastece cerca de 40% da RMC e que, desde 2001, vem sofrendo com florações de cianobactérias que têm comprometido a qualidade das águas e o aumentado o custo do seu tratamento (VENTURA *et al.*, 2003).

No Rio Iraí foram coletadas amostras em dois pontos. O primeiro ponto, IR-P1, próximo à nascente, apresentou os maiores valores de OD, com concentrações chegando a  $8,82 \text{ mg.L}^{-1}$ , e para o IR-P2, localizado após a entrada do Rio Palmital, os valores foram menores, variando de  $2,49 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $4,99 \text{ mg.L}^{-1}$ . Outro parâmetro analisado nesses pontos e que fornece informações a respeito da qualidade das águas do rio, foi o número mais provável de *Escherichia coli* (*E.coli*), um microorganismo encontrado exclusivamente no intestino humano e de animais homeotérmicos. Os valores obtidos foram abaixo de 230.000 NMP/100ml no IR-P1 e superiores à 7.000.000 NMP/100ml no IR-P2, ultrapassando os valores previstos pelo CONAMA 357 para rios de classe 2 ( $4.000 \text{ NMP/100mL}$ ). Quanto às concentrações de ortofosfato e nitrogênio amoniacal, foram obtidos valores

elevados na coleta 4 para o IR-P2, atingindo concentrações de nitrogênio amoniacal de  $17,85 \text{ mg.L}^{-1}$  para esse local, indicando a entrada de material de origem antrópica, principalmente efluentes domésticos (esgotos) recente.

Outro rio amostrado foi o Rio Atuba. A sub-bacia do Rio Atuba apresenta forte urbanização, principalmente na parte central da bacia. As áreas em torno do rio formam uma extensa planície de inundação e, somando essa característica ao fato de que o crescimento populacional ocasiona maior impermeabilização do solo, a questão das cheias tende a piorar. O rio Atuba é o corpo receptor da ETE Atuba-Sul. Foram monitorados dois pontos ao longo do rio Atuba: o AT-P1 a 500 m da ETE e o AT-P2 a jusante da ETE.

Pela análise dos dados, o AT-P1 apresenta-se em condições melhores que a do AT-P2. Tal fato foi verificado pelas concentrações de nitrogênio amoniacal e ortofosfato, que para o AT-P1 apresentaram-se baixas em todas as coletas, quando comparados ao AT-P2 cujos resultados referentes ao nitrogênio amoniacal apresentaram-se elevados na coleta 1,  $29,08 (\pm 0,62) \text{ mg.L}^{-1}$ , e na coleta 4,  $50,80 (\pm 2,94) \text{ mg.L}^{-1}$ . Tais concentrações se devem ao fato de o segundo ponto estar localizado a jusante ETE Atuba-Sul, cujo tratamento adotado, Reator Anaeróbio de Manto de Lodo e Fluxo ascendente (RALF), não remove nutrientes, mas sim transforma o nitrogênio orgânico na sua forma mais reduzida (N-amoniacal) e o fósforo orgânico em ortofosfato dissolvido. Além da elevada carga destes nutrientes, há uma grande quantidade de espuma originada dos resíduos de sabão e outros produtos presentes nesse efluente. Outra questão que influencia na qualidade das águas desse rio é a entrada das águas do Rio Bacacheri, que apresenta forte estado de degradação, fator que está ligado ao crescimento populacional e a impermeabilização do solo na região. Mesmo o ponto 1 (AT-P1) do Atuba apresentando concentrações menores em relação ao ponto 2 (AT-P2), apresenta-se bastante degradado pela entrada de esgotos domésticos.

No Rio Iguaçu, o ponto monitorado (IG-P1) localiza-se a cerca de 100 metros da foz dos Rios Atuba e Iraí (junção dos dois rios). Este ponto apresentou resultados característicos de locais com altas cargas de contaminações por efluentes domésticos, que podem ser observadas através das elevadas concentrações de *E. coli*, que variaram de 1.300.000 NMP/100ml na coleta 2 até 7.000.000 NMP/100ml na coleta 3, assim como os elevados

valores para os nutrientes apresentados na **Tabela 1**. Esses valores, juntamente com as concentrações de nitrogênio amoniacal, com valor médio de  $10,25 (\pm 8,23)$  mg.L<sup>-1</sup>, são indicadores da influência antrópica nesse rio, que constitui o principal manancial de abastecimento de Curitiba e região metropolitana.

O Canal Extravasador, também conhecido como Canal de Água Limpa, foi construído com a finalidade de atuar como uma barreira física a ocupação da área entre o rio e o canal e evitar as cheias que ocorrem no Rio Palmital. Ele conduz as águas do Rio Iraí até a ETA de captação do Iguaçu, desviando as águas do Rio Palmital (ALVARENGA *et al.*, 2005; MONTEIRO, 2006).

O Canal Extravasador corre em paralelo ao Rio Iguaçu e apresenta águas em melhores condições quando observadas as concentrações médias de OD,  $5,77 (\pm 1,13)$  mg.L<sup>-1</sup>, e de nitrogênio amoniacal,  $0,51 (\pm 0,42)$  mg.L<sup>-1</sup>.

O Rio Itaqui também apresentou valores baixos para as concentrações de nitrogênio amoniacal e DBO<sub>5</sub>. O ponto amostrado no Rio Itaqui foi o IT-P1, na sua foz no Canal Extravasador. A sub-bacia do Rio Itaqui, localizada na margem esquerda do Iguaçu, abrange os municípios de Piraquara e São José dos Pinhais com loteamentos e com um processo de ocupação acelerada, com parte da margem esquerda do Rio Itaqui com as matas ciliares conservadas e praticamente sem ocupação urbana. Já na sua margem direita, a mata ciliar é praticamente inexistente (COMEC, 1999).

Apesar de esse rio sofrer influência antrópica por meio de efluentes domésticos, industriais e também de pequenas e médias empresas, essa interferência é reduzida se comparada com os rios da margem direita do Iguaçu e não se observa com clareza nos resultados, pois o ponto amostrado, por se encontrar a jusante da lagoa do Itaqui, sofre influência da mesma, uma vez que a carga de nutriente é reduzida pelo processo de autodepuração ocorrido na lagoa.

No Rio Pequeno foram coletadas amostras no PQ-P1, localizado próximo à Serra do Mar, apresentando resultados com elevadas concentrações de OD ( $7,02 \pm 2,17$ ) e baixos valores de nitrogênio amoniacal ( $0,62 \pm 0,74$ ) e ortofosfato ( $0,15 \pm 0,21$ ). Este rio, assim como o Rio Itaqui, localiza-se na margem esquerda do Rio Iguaçu.

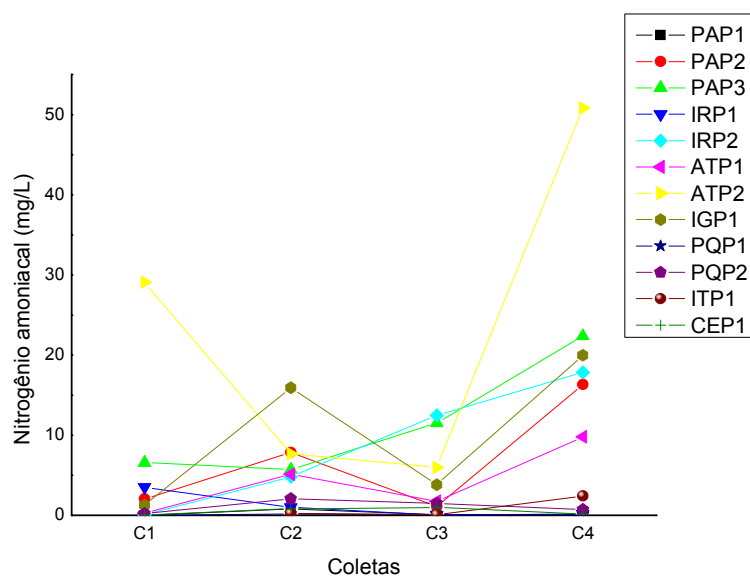
Os valores médios apresentados na **Tabela 1** foram determinados considerando os dados de todas as coletas realizadas e pontos amostrados ao longo dos rios, com a finalidade de avaliar os valores médios entre os rios.

**Tabela 1** - Valores médios para algumas variáveis abióticas: pH, fosfato, N-amoniacal, oxigênio dissolvido e *E. coli*, obtidos nos rios Palmital (PA), Iraí (IR), Atuba (AT), Iguaçu (IG), Pequeno (PQ), Itaquí (IT) e no Canal Extravisor (CE)

Locais de amostragem	pH	P-PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	N-NH <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	OD (mg.L <sup>-1</sup> )	<i>E. coli</i> (NMP/100ml)
PA	7,34 (±0,29)	0,66 (±0,71)	6,19 (±7,07)	7,46(±7,61)	1473375 (±2553704)
IR	7,21 (±0,29)	0,24 (±0,35)	5,00 (±6,3)	4,37(±2,02)	634122 (±705839)
AT	7,10 (±0,46)	3,23 (±5,01)	13,82(±16,65)	3,63(±1,40)	5229967 (±6065107)
IG	6,47 (±0,64)	1,00 (±0,92)	10,26(±8,23)	3,55(±1,64)	3300000 (±2327185)
PQ	6,63 (±0,72)	0,15 (±0,21)	0,62(±0,74)	7,02(±2,17)	79300 (±99098)
IT	6,94 (±0,29)	0,11 (±0,09)	0,93(±1,13)	5,33(±1,96)	25138 (±15723)
CE	6,72 (±0,40)	0,11 (±0,15)	0,51(±0,42)	5,77(±1,13)	48333 (±31005)

Comparando os valores para ortofosfato nos ambientes amostrados, percebe-se que os menores resultados foram detectados no IT-P1, com valores variando entre 0,00 mg.L<sup>-1</sup> na coleta 2 até 0,24 (±0,1) mg.L<sup>-1</sup> coleta 3, diferentemente de pontos como no Rio Atuba que apresentou os valores mais elevados, atingindo 15,00 (±0,6) mg.L<sup>-1</sup> para o P2 na coleta C3. Nas **Figuras 8, 9, 10, 11 e 12**, cujos rios localizam-se na margem direita do Rio Iguaçu, verifica-se que os pontos mais distantes dos locais com menor densidade demográfica – IR-P1, AT-P1 e PA-P1, apresentaram as menores concentrações de N-amoniacal (**Figura 8**) e de ortofosfato (**Figura 9**), maiores concentrações de OD (**Figura 10**) e de DBO (**Figura 11**) e menores quantidades de *E.coli* (**Figura 12**), confirmando que estes pontos não apresentam entrada tão intensa de esgotos, mais pelo fato da menor população do que proveniente de coleta de esgotos.

Já os rios da margem direita, que localizam-se mais próximos aos centros urbanos, também apresentam maiores quantidades de nutrientes e poluentes provenientes da descarga direta ou clandestina de esgotos, como ocorre nos Rios Irai e Palmital. Os rios Atuba e Iguaçu (pelo menos o ponto amostrado neste estudo) apresentam maior influência da estação de tratamento de esgoto (ETE Atuba Sul), indicando que o tratamento utilizado não está sendo adequado.



**Figura 8 - Variação da concentração do N-Amoniacal nas quatro coletas realizadas em 2010 (C1 = fev; C2 = mai; C3 = ago e C4 = nov) nos pontos amostrados**

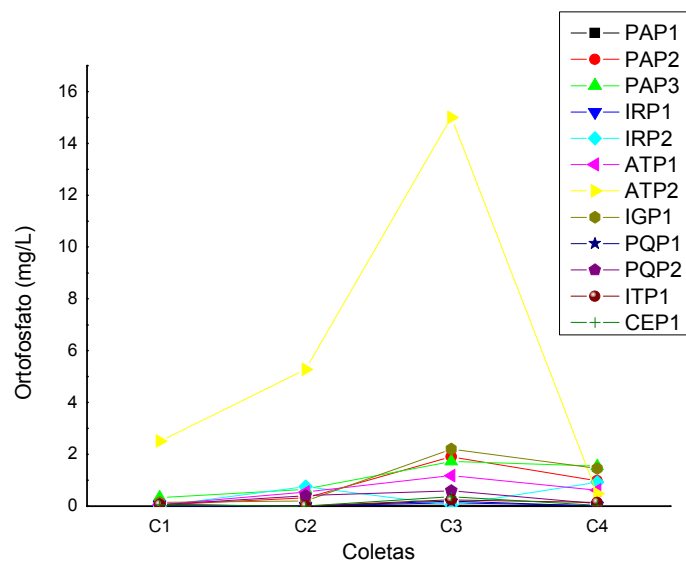


Figura 9 - Variação da concentração do ortofosfato nas quatro coletas realizadas em 2010 (C1 = fev; C2 = mai; C3 = ago e C4 = nov) nos pontos amostrados

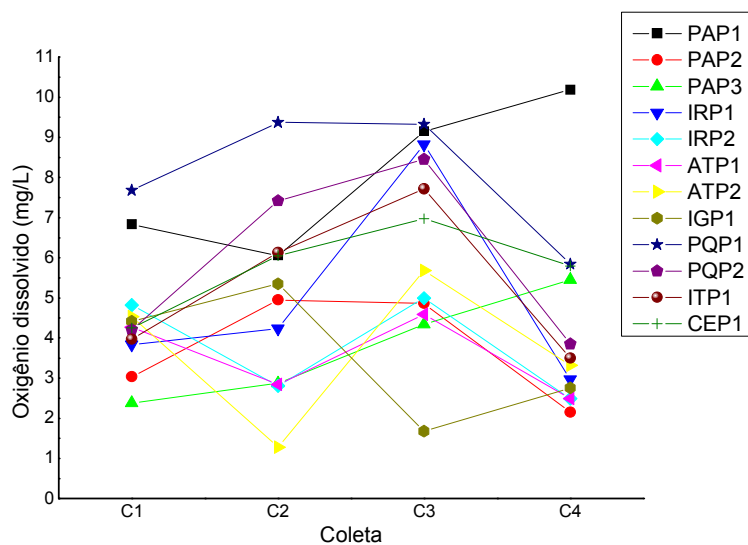


Figura 10 - Variação da concentração do oxigênio dissolvido nas quatro coletas realizadas em 2010 (C1 = fev; C2 = mai; C3 = ago e C4 = nov) nos pontos amostrados

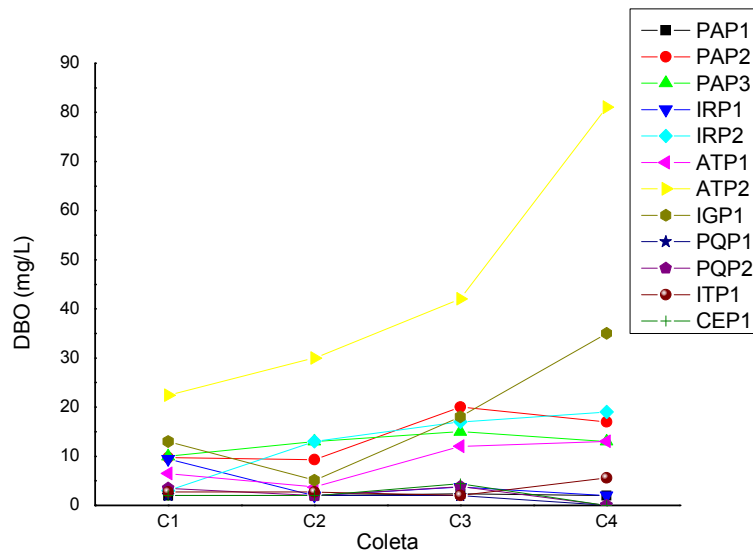


Figura 11 - Variação da concentração da DBO nas quatro coletas realizadas em 2010 (C1 = fev; C2 = mai; C3 = ago e C4 = nov) nos pontos amostrados

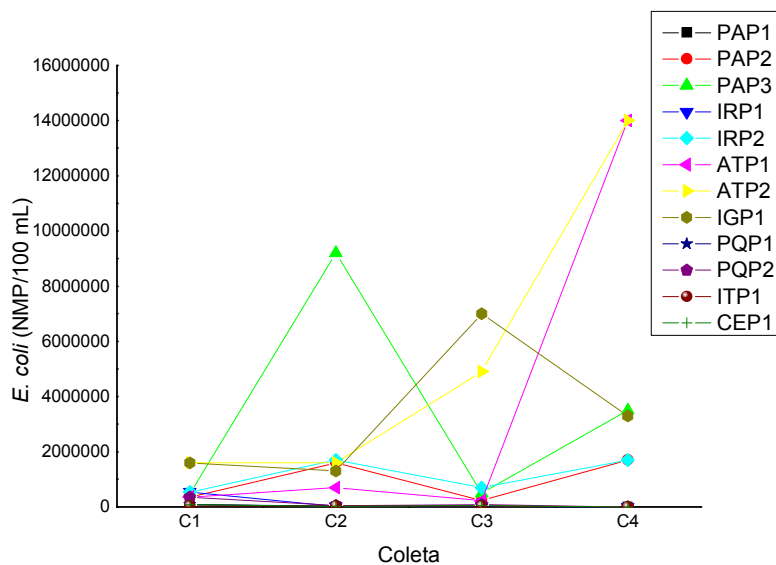
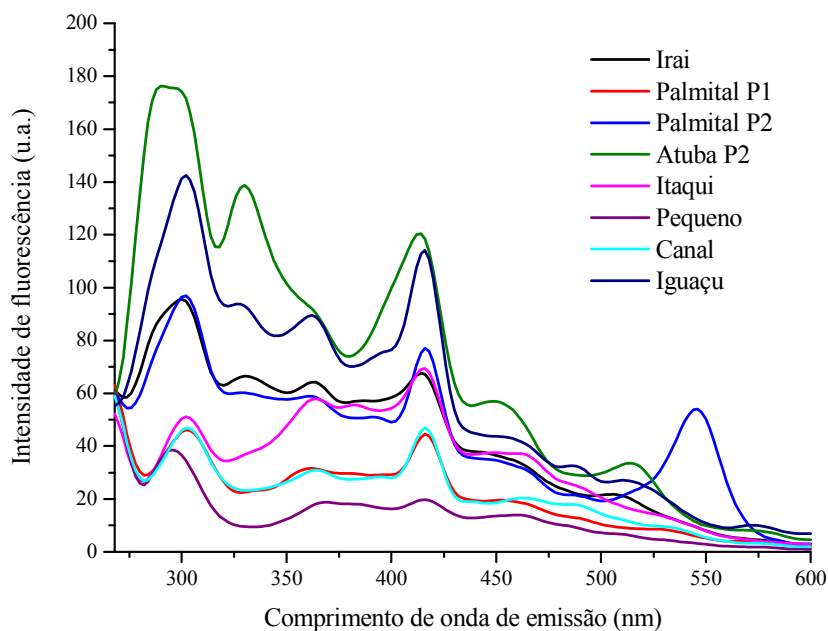


Figura 12 - Variação do número mais provável de *E. Coli* nas quatro coletas realizadas em 2010 (C1 = fev; C2 = mai; C3 = ago e C4 = nov) nos pontos amostrados



### 3.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA

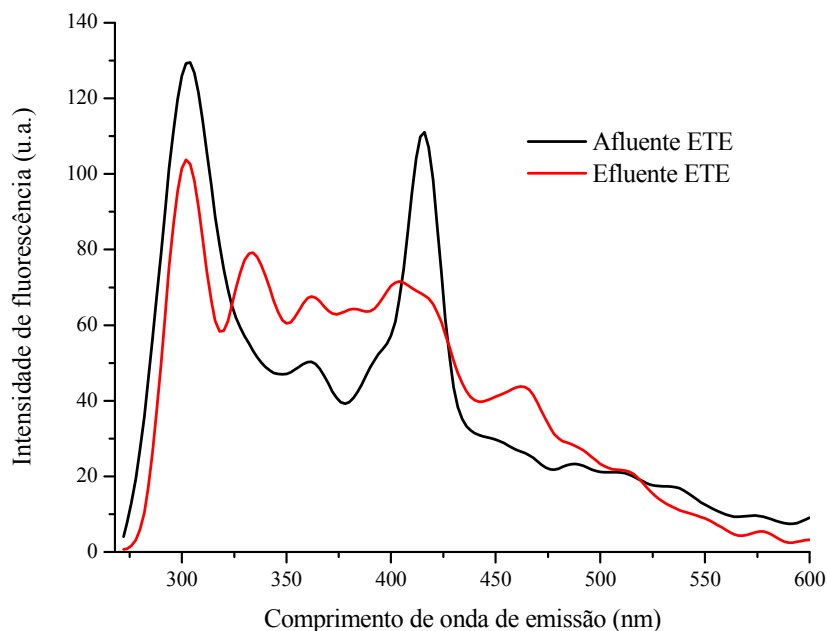
A avaliação da matéria orgânica dissolvida torna-se importante pelo fato de ser possível avaliar qual é a principal fonte de matéria orgânica dissolvida e os efeitos que esta matéria orgânica pode provocar nestes ambientes. Na **Figura 13** constam os espectros sincronizados, da quarta coleta de 2010, obtidos nas amostras, de alguns pontos, dos rios da Região Metropolitana de Curitiba. É possível verificar que existem semelhanças entre os espectros dos rios mais poluídos (Rios Atuba, Iguçu, Irai e Palmital P2) em relação aos rios com menor densidade demográfica (Rios Pequeno, Itaquí, Palmital P1 e Canal), conseqüentemente, com menores quantidades de esgotos existentes nestes pontos.



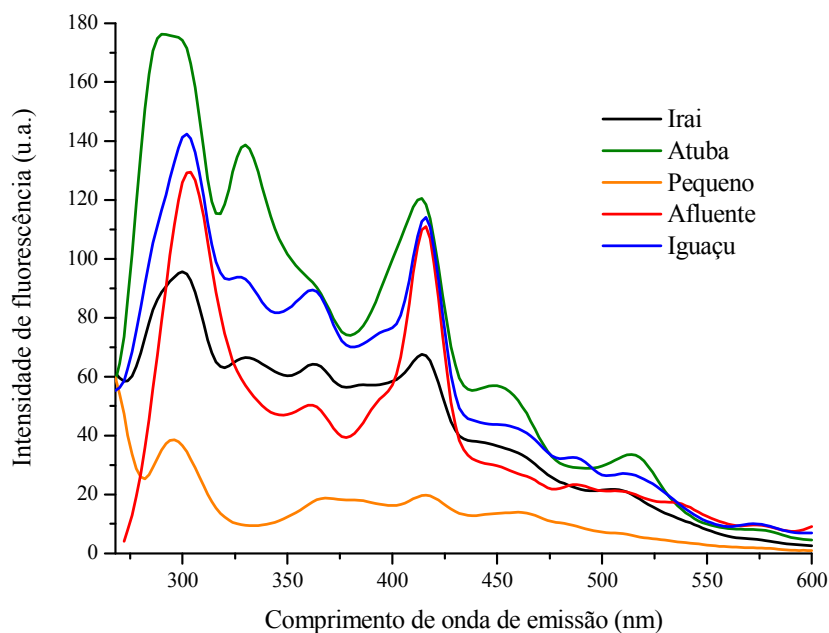
**Figura 13 - Espectros sincronizados ( $\Delta\lambda = 18$  nm) das amostras de água dos rios: Irai, Palmital, Atuba, Itaquí, Pequeno, Canal Extravassor e Iguçu, da quarta coleta de 2010 (C4)**

Na **Figura 14** constam os espectros sincronizados das amostras de afluente e efluente da ETE Atuba Sul, onde o efluente final apresentou aumento das intensidades de fluorescência (IF) emitidas nas regiões entre 320 nm a 400 nm indicando degradação parcial dos compostos orgânicos existentes nos afluentes domésticos.

Ao comparar as amostras de água de alguns rios com a amostra de afluente da ETE Atuba Sul (**Figura 15**) observam-se bandas semelhantes, indicando assim que a matéria orgânica dissolvida, que predomina nestes rios pode ser proveniente de esgotos domésticos despejados diretamente nos rios sem um tratamento prévio.



**Figura 14 - Espectros sincronizados ( $\Delta\lambda = 18$  nm) das amostras de afluente e efluente da ETE Atuba Sul**



**Figura 15 - Comparação dos espectros sincronizados ( $\Delta\lambda = 18$  nm) das amostras de afluente da ETE Atuba Sul com os espectros sincronizados das amostras de água dos rios Irai, Atuba, Pequeno e Iguazu**

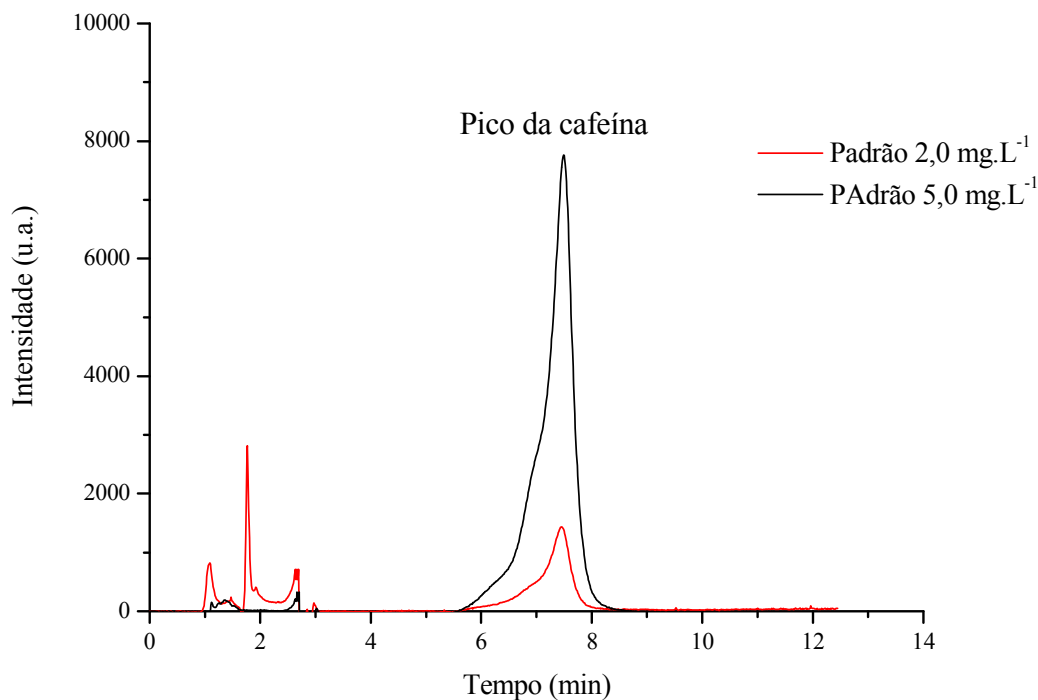
Segundo estudos realizados por Ahmad & Reynolds (1995); Ma *et al.*, (2001); Chen *et al.*, (2002); Pons *et al.*, (2004); Oliveira *et al.*, (2006); Azevedo *et al.*, (2006); Azevedo *et al.*, (2008) a matéria orgânica de fonte alóctone pedogênica, autóctone e águas residuárias domésticas (esgotos domésticos) emite fluorescência em diferentes comprimentos de onda de excitação e emissão. Neste contexto, tem-se como um grande problema, a diferenciação de fontes provenientes, por exemplo, de esgotos domésticos ou da produtividade primária do ecossistema (autóctone). Assim, podemos considerar: a) o predomínio de substâncias húmicas, principalmente de ácidos fúlvicos, apresenta bandas mais intensas na região de 450 nm a 500 nm (Ferrari & Mingazzini, 1995; Senesi *et al.*, 1989, Senesi, 1990; Peuravuori & Pihlaja, 1997; Peuravuori *et al.*, 2002); b) banda entre 260 a 380 nm caracteriza substâncias mais simples, provenientes da produtividade primária (Ferrari & Mingazzini, 1995; Peuravuori & Pihlaja, 1997; Peuravuori *et al.*, 2002) ou proveniente de compostos existentes em esgotos domésticos (Ahmad & Reynolds, 1995; Ma, Allen & Yin, 2001).

Através dos espectros da **Figura 15**, observa-se que a banda próxima a 300 nm de emissão, indica matéria orgânica proveniente de águas residuárias domésticas, principalmente pelo fato dos rios amostrados apresentarem baixa produtividade primária (fitoplâncton ou decomposição de macrófitas).

Com o auxílio de outras variáveis como a concentração de fosfato e formas de nitrogênio, (**Tabela 2**), principalmente na forma de N-amoniaco e do número mais provável de *E.coli*, podemos confirmar a influência dos esgotos nestes ambientes e, conseqüentemente, na matéria orgânica dissolvida, diminuição assim consideravelmente os valores do oxigênio dissolvido. Estes resultados foram confirmados pelas análises de cafeína.

### 3.3 CAFEÍNA

A **Figura 16** mostra o cromatograma obtido para a cafeína, na qual o pico correspondente a esse composto aparece entre 7 e 8 minutos de corrida.



**Figura 16 - Cromatograma da cafeína**

As concentrações de cafeína variaram de 0,170 a 22,84  $\mu\text{g.L}^{-1}$  dependendo do ponto e da coleta realizada, sendo que a maior concentração foi obtida no Rio Iraí, o qual tem uma das maiores influências demográficas da Região Metropolitana de Curitiba. Já em alguns ambientes aquáticos amostrados, a concentração foi inferior ao limite de detecção (**Tabela 2**).

Deve-se considerar que a cafeína determinada corresponde à fração do composto que é excretada sem ser metabolizada pelo organismo humano e que o tempo de meia vida da cafeína em ambientes aquáticos naturais é curto, com um período de cerca de 0,8 dia (TOXNET, 2011). Desta forma, pelo fato do metabolismo da cafeína ser rápido e de ser constantemente biotransformada em outros compostos, muitas vezes, não foi possível detectar em alguns pontos, além do efeito da sazonalidade (períodos de chuva e de estiagem). Porém, por constituir-se de uma substância altamente consumida por grande parte da população e por ser constantemente eliminada nos efluentes domésticos pode ser quantificada, principalmente, se no ambiente contiver entrada de efluente doméstico recente.

**Tabela 2** - Concentrações de cafeína ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) encontradas nos diferentes ambientes aquáticos pertencentes à bacia hidrográfica do Alto Iguaçu

Ponto	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4
Atuba (AT-P1)	8,93	2,00	6,58	0,180
Atuba (AT-P2)	6,88	-	4,99	5,37
Palmital (PA-P1)	ND	0,228	ND	ND
Palmital (PA-P2)	15,45	20,13	8,26	8,90
Palmital (PA-P3)	6,96	-	7,38	8,92
Iguaçu (IG-P1)	ND	13,17	18,44	22,06
Iraí (IR-P1)	ND	0,282	-	ND
Iraí (IR-P2)	10,57	14,63	15,84	22,84
Canal (CE-P1)	ND	ND	0,353	ND
Pequeno (PQ-P1)	ND	ND	0,353	ND
Pequeno (PQ-P2)	ND	ND	0,451	0,360
Itaqui (IT-P1)	ND	0,404	0,512	0,170

A cafeína tem sido bastante estudada em diferentes áreas de estudo, em águas superficiais e também em efluentes de estações de tratamento. Resultados de estudos anteriormente realizados a respeito da presença de cafeína em corpos aquáticos são mostrados na **Tabela 3**. Ferreira (2005) encontrou concentrações variando de 160 a 357  $\mu\text{g L}^{-1}$  na Bacia do Rio Leopoldina e de 134 a 147  $\text{ng L}^{-1}$  na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro. Outro estudo realizado no Brasil, na Bacia do Rio Atibaia, em Campinas, São Paulo, Raimundo (2007) obteve concentrações de cafeína de 0,2 a  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

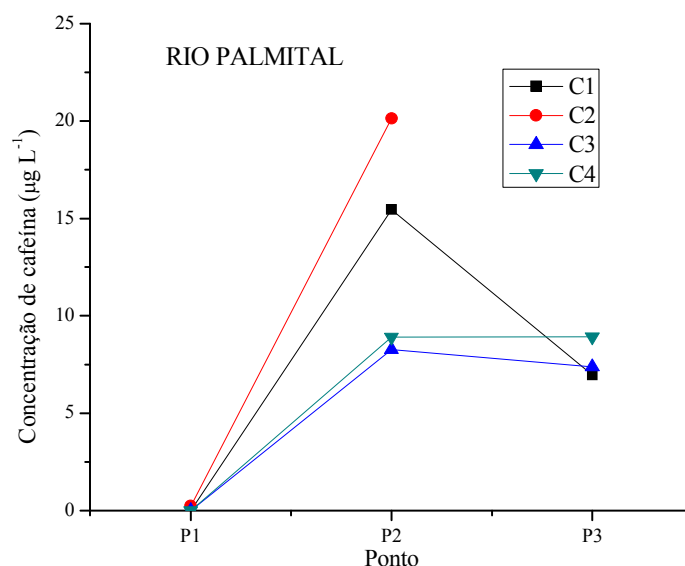
**Tabela 3** - Concentrações de cafeína obtidas em pesquisas realizadas em outras áreas de estudo

Local	Concentração	Referência
<b>Bacia do Rio Leopoldina</b>	160 – 357 $\mu\text{g L}^{-1}$	Ferreira (2005)
<b>Baía de Guanabara</b>	134 – 147 $\text{ng L}^{-1}$	Ferreira (2005)
<b>Bacia do Rio Atibaia</b>	0,2 – 127 $\mu\text{g L}^{-1}$	Raimundo (2007)
<b>Rio Miami (EUA)</b>	6 – 41 $\text{ng L}^{-1}$	Gardinali & Zhao (2002)
<b>Geogia/Flórida (EUA)</b>	34 – 196 $\text{ng L}^{-1}$	Peller <i>et al.</i> (2006)
<b>Alemanha</b>	54,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	Weigel <i>et al.</i> (2004)

Pesquisas desenvolvidas nos Estados Unidos mostram concentrações de cafeína inferiores que nos estudos realizados no Brasil, provavelmente porque naquele país as condições de saneamento são melhores e os sistemas utilizados no tratamento de efluentes são mais eficientes. Gardinali & Zhao (2002) obtiveram concentrações entre 6 e 41  $\eta\text{g L}^{-1}$  no Rio Miami e Peller *et al.* (2006) encontraram resultados variando de 34 a 196  $\eta\text{g L}^{-1}$  na região dos EUA compreendida entre os estados da Geórgia e da Flórida. Estudos na Alemanha realizados por Weigel *et al.* (2004) determinaram concentrações médias de 54,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

No entanto, deve-se lembrar que estes trabalhos foram realizados há mais de 3 anos atrás e, considerando o crescimento demográfico, se novos estudos fossem realizados hoje, provavelmente as concentrações obtidas seriam um pouco maiores.

A variação da concentração de cafeína obtida neste estudo para o Rio Palmital permite observar o efeito da densidade demográfica e a entrada de esgoto ao longo do rio (**Figura 17**).



**Figura 17 - Variação da concentração de cafeína ao longo do Rio Palmital (P1, P2 e P3) em diferentes coletas (C1 = fev; C2 = mai; C3 = ago e C4 = nov)**

O ponto PA-P1 no rio Palmital, por estar localizado próximo às nascentes e caracterizar-se como um ambiente mais rural, ainda não apresenta grandes problemas de degradação como nos outros dois pontos amostrados nesse mesmo rio (PA-P2 e PA-P3). Ao longo do percurso do rio Palmital, o

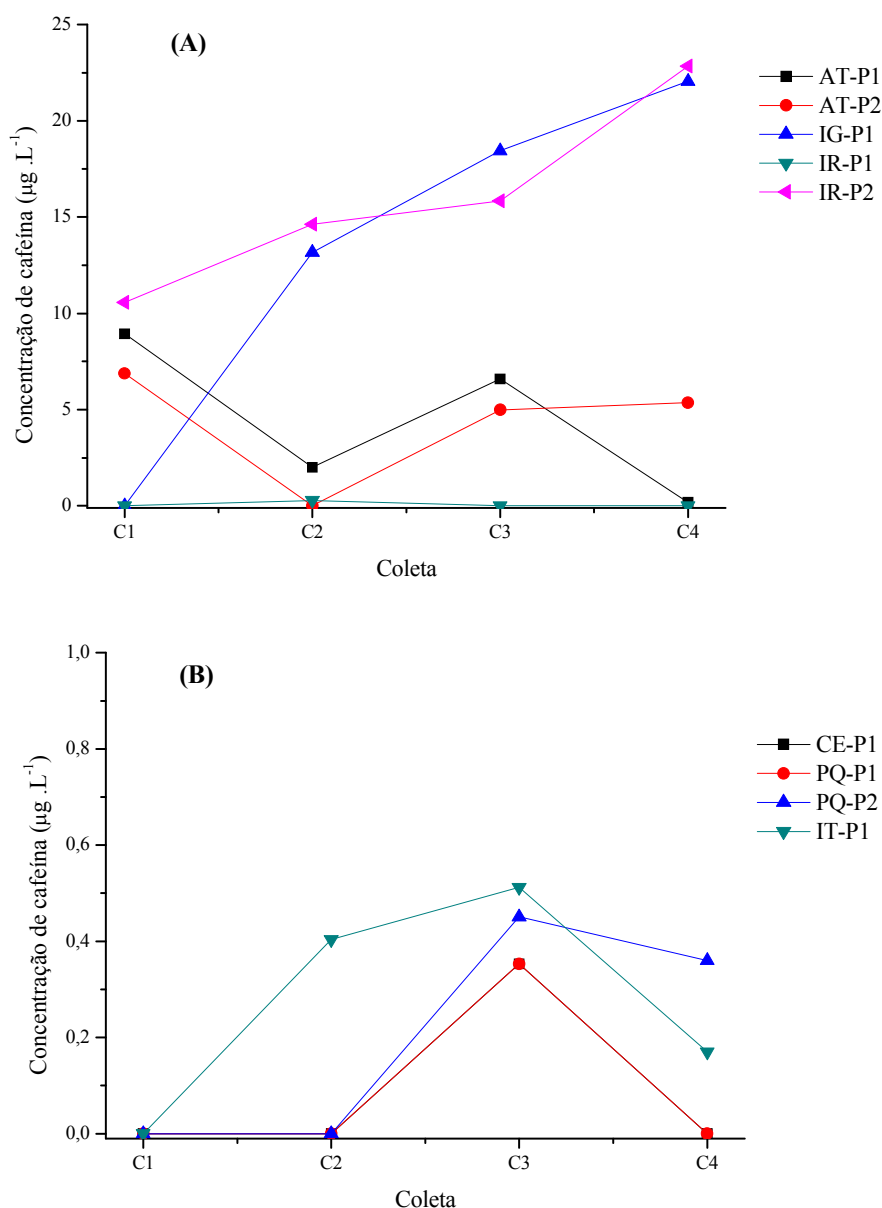
número de moradias irregulares aumenta demasiadamente nas margens já desprovidas de matas ciliares: o ponto PA-P2 localiza-se próximo à região denominada Vila Zumbi, onde centenas de residências contribuem com o lançamento de efluentes domésticos sem qualquer tipo de tratamento no rio Palmital. Neste ponto, são encontrados os maiores valores de cafeína, chegando a  $20,13 \mu\text{g L}^{-1}$  na C2; o ponto PA-P3 também fica localizado numa região densamente povoada no município de Pinhais, porém menos que no PA-P2, o que reflete nos resultados obtidos de cafeína, cuja concentração chegou a  $8,90 \mu\text{g L}^{-1}$  na última coleta.

A **Figura 18A** mostra a variação das concentrações de cafeína encontradas nos rios Palmital, Iraí e Atuba, que fazem parte dos efluentes da margem direita do Rio Iguaçu, enquanto que a **Figura 18B** mostra os resultados da cafeína para os afluentes da margem esquerda, os rios Pequeno e Itaqui. Observa-se uma grande diferença entre os ambientes da margem direita e os da margem esquerda do Rio Iguaçu, uma vez que a concentração de cafeína nos rios da margem direita chegaram próximo de  $23 \mu\text{g.L}^{-1}$  já nas margens esquerda forma menores que  $0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

A sub-bacia do rio Pequeno (**Figura 18B**) possui mais de 57% de sua área localizada dentro da APA Estadual do Rio Pequeno e caracteriza-se como sendo pouco antropizada. No entanto, consiste num ambiente frágil devido à aceleração do processo de ocupação na região. O ponto PQ-P1, por localizar-se próximo à Serra do Mar, foi o ponto amostrado que apresentou menores concentrações, sendo o local melhor conservação, no qual só foi detectada cafeína em uma das coletas ( $0,353 \mu\text{g L}^{-1}$ ). O ponto PQ-P2 sofre maior influência humana, apresentando concentrações de cafeína um pouco maiores que no PQ-P1, com valores de  $0,451 \mu\text{g L}^{-1}$  na coleta 3 (C3) e  $0,360 \mu\text{g.L}^{-1}$  na coleta 4 (C4).

O mesmo efeito do rio Pequeno foi observado no Rio Itaqui, apesar de que este tem fatores diferentes que afetam negativamente e positivamente na qualidade da água. O Rio Itaqui tem influência de uma ETE, a qual tem tempo de retenção suficiente para degradar a cafeína. Neste rio, antes do ponto de coleta existe também uma lagoa (Lagoa do Itaqui) que atua no sistema, aumentando o tempo de retenção neste ambiente, sendo maior que o tempo de meia-vida da cafeína. Outro fator importante a ser relatado é que a montante

do ponto de coleta IT-P1 existe uma área de ocupação irregular, que também pode estar contribuindo para os valores de cafeína ali encontrados (próximo de  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ )



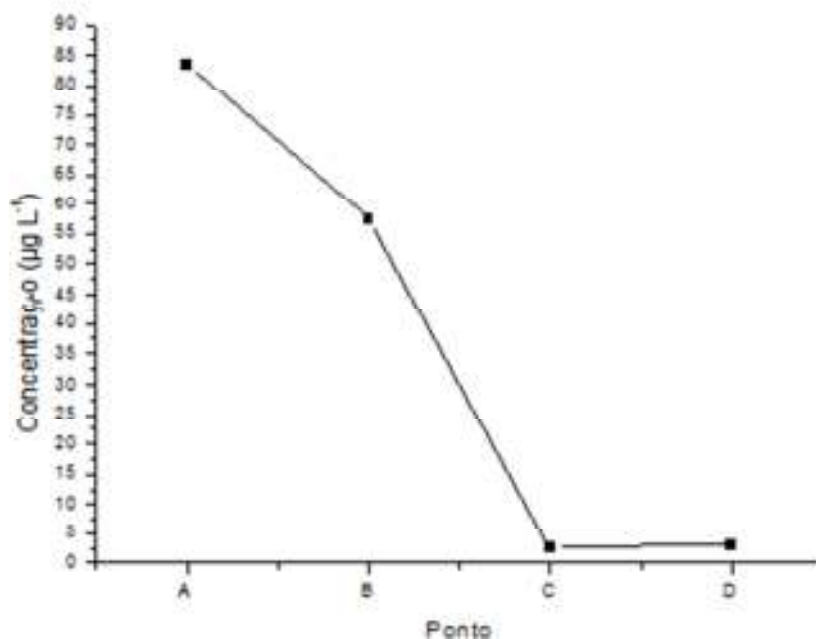
**Figura 18 - Variação da concentração de cafeína nos rios da margem direita (A) do rio Iguaçu (rios Palmital, Irai, Atuba) e da margem esquerda (B) (rios Itaqui e Pequeno, Canal Extravassor) P2 e P3) em diferentes coletas (C1 = fev; C2 = mai; C3 = ago e C4 = nov)**

Em termos dos rios da margem direita do Iguaçu, que concentram a maior parte da população da RMC, foi observado que a exemplo do rio Palmital, o rio Atuba também apresenta alto índice de degradação de suas águas devido a problemas de ocupações irregulares. Não mais utilizado para abastecimento público, o rio Atuba recebe os efluentes da ETE Atuba-Sul. O



ponto AT-P1 localiza-se à montante da ETE, apresentando concentrações de cafeína maiores que o AT-P2, localizado na saída da ETE (com exceção da coleta 4).

Este efeito de diluição entre o AT-P1 e AT-P2 podem ser comprovados através do trabalho também desenvolvido na ETE Atuba-Sul, no qual se determinou a concentração de cafeína em diferentes etapas do tratamento, mostrando que este composto foi quase completamente removido pelo processo de tratamento empregado pela ETE (**Figura 19**). O ponto A representa a entrada da ETE, correspondendo à amostra coletada no esgoto bruto da estação. O ponto B corresponde ao efluente ao final do tratamento primário. O ponto C constitui-se na amostra retirada na saída do Ralf e o ponto D, o efluente final que é lançado no corpo receptor, o Rio Atuba.



**Figura 19 - Variação da concentração de cafeína na ETE Atuba-Sul em diferentes etapas do tratamento empregado (A = afluente da ETE; B = afluente do Ralf; C= efluente do Ralf e D = efluente final)**

O valor de entrada do esgoto bruto era de  $83,45 \mu\text{g L}^{-1}$  de cafeína e do efluente na saída do sistema,  $3,08 \mu\text{g L}^{-1}$ , representando remoção de 96,3%. Assim, o volume de esgoto “tratado” da ETE Atuba Sul ( $1200 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ ) provoca diluição do Rio Atuba em termos de cafeína. Devemos ressaltar que em termos de nutrientes ocorre aumento da concentração no ponto AT-P2, como foi descrito anteriormente, piorando a qualidade do rio nestes parâmetros.

Portanto, esses resultados mostram que o tratamento utilizado na ETE consegue remover grande parte da cafeína presente nos efluentes domésticos, mas não totalmente, e pela alta vazão da ETE-Atuba Sul ( $1.200 \text{ L s}^{-1}$ ), ocorrendo diluição da concentração de cafeína que vem a montante.

A análise de correlação de Pearson não apresentou valores fortes de correlação entre a concentração de cafeína e os parâmetros químicos. Foram obtidas algumas correlações fracas mais significativas entre a cafeína e DBO ( $0,3221$ ,  $p < 0,026$ ), cafeína e coliformes totais ( $0,3863$ ,  $p < 0,007$ ) e cafeína e nitrogênio amoniacal ( $0,3934$ ,  $p < 0,006$ ). Esta correlação fraca pode estar correlacionada com a meia vida da cafeína no ambiente aquático.

Com relação às características abióticas dos ambientes analisados, concluiu-se que o segundo ponto do Rio Atuba foi que apresentou os piores resultados, visto os altos valores de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3$ ) e fósforo reativo ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) e baixos valores de oxigênio dissolvido (OD). Porém, quando trata-se da cafeína, o ponto 2 do Rio Iraí foi o que teve as maiores concentrações desse composto. Estes resultados podem ser explicados pelo fato do tratamento da ETE Atuba-Sul não remover os nutrientes presentes no esgoto, como foi comentado anteriormente. Entretanto, a cafeína é facilmente degradada pelo tratamento e pelo seu baixo tempo de meia vida no ambiente e, assim, apresenta baixas concentrações nesse ponto. Já no segundo ponto do Rio Iraí, onde há presença de muitas moradias irregulares, a entrada de esgoto bruto clandestino deve estar ocorrendo de forma contínua e o tempo necessário para a sua depuração não ser suficiente.

Observa-se que a cafeína mostrou-se um bom parâmetro para relacionar sua presença com a entrada de águas residuárias domésticas em corpos aquáticos. Porém, não se deve utilizar somente a cafeína para esta finalidade, mas usá-la juntamente com parâmetros químicos e microbiológicos, tais como nitrogênio amoniacal, ortofosfato e *E. coli*, uma vez que a cafeína é detectada principalmente quando há presença de esgotos recentemente lançados ou quando são despejados de forma contínua.

## 4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho contribuem para melhor entendimento do assunto, que é pouco estudado no país, e para conhecimento do estado de degradação em que se encontram muitos dos rios da Região Metropolitana de Curitiba.

As concentrações de cafeína variaram de 0,170 a 22,84  $\mu\text{gL}^{-1}$  dependendo da coleta, sendo que em alguns ambientes, em algumas coletas, o composto não foi detectado. Porém, dentre os 12 pontos analisados durante as 4 campanhas amostrais, a cafeína foi detectada em pelo menos uma delas em todos os pontos.

A Bacia do Rio Iguaçu encontra-se muito comprometida devido aos problemas relacionados aos efluentes domésticos. O número de moradias irregulares na região é bastante expressivo e contribui com a entrada de esgotos clandestinos dentro dos rios, com altas concentrações de matéria orgânica, nutrientes e outros compostos poluentes.

Devido à grande importância desses mananciais da Região Metropolitana de Curitiba, torna-se urgente que medidas mitigadoras sejam tomadas no sentido de tentar recuperar a qualidade das águas dos rios desta bacia hidrográfica e evitar que novos rios, ainda preservados, sejam atingidos pelo mesmo problema.

Além de melhorar o atendimento da rede coletora de esgotos, necessita-se também que as estações de tratamento de esgotos sofram modificações, como ampliações, para aumentar o tempo de detenção hidráulico dos sistemas, e agregação de tratamentos terciários para melhorar a qualidade do efluente final, com a finalidade de causar menos impacto para o corpo d'água receptor.

Este estudo teve como foco a cafeína, mas sabe-se que existem muitos outros compostos presentes em efluentes domésticos que podem comprometer o bem estar humano e dos organismos aquáticos. Não existem ainda estudos que provem que concentrações de cafeína presentes em águas de abastecimento possam causar danos à saúde humana, mas outras substâncias como os interferentes endócrinos e fármacos, podem provocar problemas mesmo em baixas concentrações. Por isso, torna-se importante o

desenvolvimento de mais estudos a respeito desses compostos e seus reais efeitos no ambiente, bem como a inclusão de alguns deles em legislações que estabelecem condições e padrões de lançamento de efluentes, uma vez que existem poucas pesquisas científicas sobre o assunto na Bacia do Rio Iguaçu.

Finalmente, conclui-se com este trabalho, que a cafeína pode ser usada como traçador de atividade antrópica quando detectada em águas naturais, uma vez que seu consumo é restrito a seres humanos. No entanto, deve ser utilizada em conjunto com outros parâmetros como nitrogênio amoniacal, ortofosfato e *E. coli*, pois sua presença está relacionada à entrada de águas residuárias recentes ou de lançamentos contínuos. E devido à simplicidade da molécula, esse composto possui baixo tempo de meia vida, inferior a 20 horas, sendo de fácil degradação.

## 5 REFERÊNCIAS

AHMAD, S.R.; REYNOLDS, D.M. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. **Water Research**, 29, 6, p.1599-1602, 1995.

ALVARENGA, E. C. Diagnóstico Preliminar dos Mananciais Atuais e Futuros do Sistema Integrado de Abastecimento d'água da Região Metropolitana de Curitiba. Curitiba, 2005.

ANDREOLI, C. V.; DALARMI, O.; LARA, A.I.; ANDREOLI, F.N. Limites ao desenvolvimento da Região Metropolitana de Curitiba impostos pela escassez de água. Anais do 9º Simpósio Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Seguro, p.185-195, 2000.

ANDREOLI, C. V.; DALARMI, O.; LARA, A.I.; ANDREOLI, F.N. Os Mananciais de Abastecimento do Sistema Integrado da Região Metropolitana de Curitiba – RMC. **SANARE – Revista Técnica da Sanepar**, v. 12, n. 12, 1999.

ANDREOLI, C. V.; HOPPEN, C.; PEGORINI, E. S. e DALARMI, O. “A crise da água e os mananciais de abastecimento”. In: ANDREOLI, C. V. (org.). Mananciais de abastecimento: planejamento e gestão – estudo de caso do Altíssimo Iguaçu. Curitiba, Companhia de Saneamento do Paraná – Sanepar; Financiadora de Estudos e Projetos – Finep, p. 33-84, 2003.

APHA; AWWA; WPC – American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control. (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 th Ed.

ARTINGER, R.; BUCKAU, G.; GEYER, S.; FRITZ, P.; WOLF, M.; KIM, J. I. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 97-116, 2000.

AZEVEDO, J. C.; TEIXEIRA, M. C.; NOZAKI, J. Estudo espectroscópico de substâncias húmicas extraídas da água, solos e sedimentos da Lagoa dos Patos – MS, Brasil. **Revista Saúde e Biologia**, v. 1, n. 2, p. 59-71, 2006.

AZEVEDO, J. C. R.; TEIXEIRA, M. C.; SANTOS, A. M.; LEANDRINI, J. A.; PAGIORO, T. A. Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida da planície de inundação do Alto Rio Paraná. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n. 1, p. 66-77, 2008.

BARONE, J. J.; ROBERTS, H. R. Caffeine consumption. **Food and Chemical Toxicology**, v. 34, p. 119-29, 1996.

BILA, M. D.; DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Conseqüências. **Química Nova**. v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BOYD, G. R.; REEMTSMA, H.; GRIMM, D. A.; MITRA, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA, and Ontario, Canada. **Science of the Total Environment**, v. 311, p. 135-149, 2003.

BUFFLE, J.; ZALI, O.; ZUMSTEIN, J.; VITRE, R. Analytical methods for the direct determination of inorganic and organic species: seasonal changes of iron, sulfur, and pedogenic and aquogenic organic constituents in the eutrophic Lake Bret, Switzerland. **Science of the Total Environment**, v. 64, p.41-59, 1987.

BUNKER, M. L.; MCWILLIAMS, M. Caffeine content of common beverages. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 74, p. 28-32, 1979.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Coliformes totais e fecais: determinação pela técnica dos tubos múltiplos**. São Paulo, 1993.

CHEN, J.; LEBOEUF, E.J.; DAÍ, S.; GU, B. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, v. 50, p.639–647, 2003.

CHEN, Z.; PAVELIC, P.; DILLON, P.; NAIDU, R. Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. **Water Research**, n. 36, p. 4830–4838, 2002.

CHRISTIANSEN, L. B.; NIELSEN, M. W.; HELWEG, C. Feminisation of fish the effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature. **Danish Environmental Protection Agency**, 2002.

COMEC – Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba. Plano de Desenvolvimento Integrado da Região Metropolitana de Curitiba. Propostas de ordenamento territorial e novo arranjo institucional, 2006.

COMEC - Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba. UTP do Itaquí, 1999.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2005. **Resolução Conama n° 357**. Disponível em:< <http://www.mma.gov.br/port/conama>> Acesso em 08/10/2011.

FERRARI, G.; MINGAZZINI, M. Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter of algal origin in marine coastal waters. **Marine Ecology Progress Series**, v. 125, p. 305–315, 1995.

FERREIRA, A. P. Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 6, p. 1884-1892, 2005.

FRIMMEL, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 35, p.201–216, 1998.

GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (LC-APCI-MS). **Environment International**, n. 28, p. 521–528, 2002.

GÓMEZ, M. J.; GÓMEZ-RAMOS, M. M.; AGÜERA, A.; MEZCUA, M.; HERRERA, S.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. A new gas chromatography/mass spectrometry method for the simultaneous analysis of target and non-target organic contaminants in waters. **Journal of Chromatography**, v. 1216, p. 4071-4082, 2009.

GOSSETT, R. W.; BROWN, D. A.; YOUNG, D. R. Predicting the bioaccumulation of organic compounds in marine organisms using octanol/water partition coefficients. **Marine Pollution Bulletin**. v. 14, p. 387–392, 1983.

HAUTALA, K.; PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. **Water Research**, v. 34, n.1, p.246-258, 2000.

KLEBANOFF, M. A.; LEVINE, R. J.; DERSIMONIAN, R.; CLEMENS, J. D.; WILKINS, D. G. Maternal serum paraxanthine, a caffeine metabolite, and the risk of spontaneous abortion. **The New England Journal of Medicine**, v. 341, n. 22, p. 1639-44, 1999.

KORSHIN, G.V.; LI, C.W.; BENJAMIN, M.M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. **Water Research**, 31, p.1787-1795, 1997.

LIMA, C. A.; MENDONÇA, F. Planejamento urbano-regional e crise ambiental - Região Metropolitana de Curitiba. **São Paulo em Perspectiva**, v. 11, p.135-143, 2001.

MA, H.; ALLEN, H. E.; YIN, Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. **Water Research**, v. 35, n. 4, p.985–996, 2001.

MAACK, R. Geografia física do estado do Paraná. 2 ed. Secretaria da Cultura e do Esporte do Governo do Estado do Paraná, 1981.

MACHADO, K. S. Determinação de Hormônios Sexuais Femininos na Bacia do Alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba-PR. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, 2010.

MENDONÇA, F. Aspectos da problemática ambiental urbana da cidade de Curitiba/PR e o mito da Capital Ecológica, **GEOUSP – Espaço e Tempo**, n. 12, p. 1 – 8, 2002.

MENDONÇA, F. Riscos, vulnerabilidade e abordagem socioambiental urbana: uma reflexão a partir da RMC e de Curitiba. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, n. 10, p. 139-148, 2004.

MIANO, T.M. & SENESI, M. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry. **Science of the Total Environment**, v. 117, p. 41-51, 1992.

MONTEIRO, M. F. Análise socio ambiental de bacias hidrográficas de mananciais da região metropolitana de Curitiba, baseada no acelerado processo de urbanização. Dissertação (Mestrado em Gestão Urbana) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba-PR, 2006.

LIN, A. Y.; LIN, C.; TUNG, H.; CHARY, N.S. Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments. **Journal of Hazardous Materials**, n. 183, p. 242-250, 2010.

OLIVEIRA, J.L.; BOROSKI, M.; AZEVEDO, J.C.R.; NOZAKI, J. Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a complete hydrological cycle, **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 34, p.608-617, 2006.

PELLER, K. A.; OPSAHL, S. P.; CHANTON, J. P. Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine systems. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 24, p. 7616-22, 2006.

PEREIRA, C.A. Estudo de Caso: Utilização das Águas das Cavas da Várzea do Rio Iguaçu para abastecimento de água da Região Metropolitana de Curitiba. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2007.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, p.4552-4562, 2002.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, p. 133-149, 1997.

PIETROGRANDE, M. C.; BASAGLIA, G. GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices. **Trends Analytical Chemistry**, v. 26, p. 1086-1094, 2007.



PONS, M.; BONTÉ, S. L.; POTIER, O. Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterization. **Journal of Biotechnology**, v. 113, p. 211-230, 2004.

PORTO, M. F. A.; MASINI, L. F.; BRANDÃO, J. L. C.; FERNANDES, C. S. Bacias Críticas: Bases Técnicas para a definição de Metas Progressivas para seu Enquadramento e a Integração com os demais Instrumentos de Gestão. Curitiba: UFPR – Departamento de Hidráulica e Saneamento, 2007. (FINEP/CT-HIDRO). Projeto concluído.

RAIMUNDO, C. C. M. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da Bacia do Rio Atibaia. Dissertação (mestrado em Química Ambiental), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

RIVERO, C.; SENESI, N.; PAOLINI, J. & D'ORAZIO, V. Characteristics of humic acids of some Venezuelan soils. **Geoderma**, v. 81, p. 227–239, 1998.

SEILER, R. L.; ZAUGG, S. D.; THOMAS, J. M.; HOWCROFT, D. L. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells. **Ground Water**, v. 37, n. 3, p. 405-410, 1999.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach. **Analytica Chimica Acta**, v. 232, p.77-106, 1990.

SENESI, N.; MIANO T. M.; PROVENZANO, M. R.; BRUNETTI, G. Spectroscopy and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origins. **The Science of the Total Environment**, v. 81/82, p. 143-156, 1989.

SIEGENER, R.; CHEN, R. F. Caffeine in Boston Harbor Seawater. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 383-387, 2001.

SODRÉ, F.; LOCATELLI, M.; MONTAGNER, C.; JARDIM, W. Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. Caderno temático, vol. 6, 2007.

SOLIMAN, M. A.; PEDERSEN, J. A.; SUFFET, I. H. Rapid gas chromatography–mass spectrometry screening method for human pharmaceuticals, hormones, antioxidants and plasticizers in water. *Journal of Chromatography*, vol. 1029, p. 223-237, 2004.

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.

SUDERHSA. Plano da bacia do Alto Iguaçu e afluentes do Alto Ribeira. Relatório de diagnóstico, 2007.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G.; FAN, Q. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. **Water Research**, n. 44, p. 417-426, 2010.

TANG-LIU, D.; WILLIAMS, R.; RIEGELMAN, S. Disposition of caffeine and its metabolites in man. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v.24, p. 180–185, 1983.

TOXNET – Toxicology Data Network. Disponível em <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?/.temp/~3y8cMb:1>>. Acesso em 06 nov 2011.

VENTURA, C.; LAGOS, P.; FERNANDES, L. F.; GOBBI, E. F.; GOBBI, M.; RECKSIDER, R.; CARNEIRO, C. Distribuição horizontal das cianobactérias no Reservatório do Iraí, Pinhais, Paraná. Anais do IX Congresso Brasileiro de Limnologia, Juiz de Fora, 2003.

WEIGEL S., BERGER U., JENSEN E., KALLENBORN R., THORESEN H., HUHNERFUSS H. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. **Chemosphere**, v. 5, p. 583-592, 2004.

WESTERHOFF, P., ANNING, D. Concentration and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, v. 236, p.202-222, 2000.

WHO – World Health Organization. Cadmium. Geneva, **Environmental Health Criteria**, 134p, 1992.

WILKINSON, K. J.; JOZ-ROLAND, A.; BUFFLE, J. Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters. **Limnology and Oceanography**, v. 42, n. 8, p.1714-1724, 1997.

ZARPELON, A. A poluição dos mananciais da Bacia do Alto Iguaçu. Boletim Informativo da Sanepar . Educação Ambiental - Nº 17. Disponível em <[http://www.sanepar.com.br/sanepar/concursoSaneparRedacao/planeta\\_agua\\_11.pdf](http://www.sanepar.com.br/sanepar/concursoSaneparRedacao/planeta_agua_11.pdf)>. Acesso em 03 mai 2011.