

Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação por Esgotos Domésticos na Bacia do Alto Iguaçu

Alessandra Honjo Ide¹, Fernanda Dittmar Cardoso¹, Mauricius Marques dos Santos¹,
Rafael Duarte Kramer¹, Júlio César Rodrigues de Azevedo¹, Alinne Mizukawa²

alessandrahide@hotmail.com; fer_ditt@hotmail.com; mauricius_mds@hotmail.com;

rafael4606@hotmail.com; jcrazevedo@utfpr.edu.br; alimizu@yahoo.com.br

Recebido: 08/02/12 - revisado: 26/12/12 - aceito: 18/03/13

RESUMO

O crescimento demográfico desordenado e a ocupação de áreas irregulares constituem um grave problema, principalmente nas grandes cidades, ocasionando a degradação dos ecossistemas aquáticos. Despejos domésticos sem tratamento ou deficientemente tratados são lançados nos corpos d'água, aumentando a concentração de matéria orgânica, nutrientes e outros compostos poluentes. Como consequência, prejuízos são causados tanto para os organismos aquáticos quanto aos seres humanos. Neste estudo foram monitorados 12 pontos na Bacia do Alto Iguaçu, em quatro campanhas amostrais distribuídas ao longo de um ano, com a finalidade de realizar análises físicas, químicas e microbiológicas da água e também determinar a concentração de cafeína presente nestes ambientes. Foram obtidos resultados que variaram de 0,170 a 22,84 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a cafeína, evidenciando a presença de águas residuárias domésticas. Observou-se também que a cafeína pode ser utilizada como traçador de atividade antrópica, desde que empregada juntamente com outros parâmetros como nitrogênio amoniacal, ortofosfato e DBO. Desta forma, o uso de parâmetros significativos reduz o número de análises que muitas vezes geram bancos de dados inconclusivos.

Palavras-Chave: cafeína, despejos domésticos, *E.coli*

INTRODUÇÃO

Os ambientes aquáticos, apesar de constituírem um sistema de vital importância para a humanidade, encontram-se muitas vezes degradados. Na Região Metropolitana de Curitiba (RMC), a bacia do Rio Iguaçu, que é a principal fonte de abastecimento de água, sofre com as consequências das atividades humanas. Nestes mananciais, atualmente existe grande número de moradias irregulares, desprovidas de coleta e tratamento de esgotos, contribuindo para que o rio Iguaçu receba alta carga de matéria orgânica e nutrientes de origem industrial, doméstica e do escoamento difuso (MENDONÇA, 2004). O crescimento desordenado e aleatório nas grandes cidades também contribui para que os ecossistemas aquáticos recebam grande quantidade de

esgoto, problema agravado pelas ligações clandestinas que são frequentemente realizadas (ANDREOLI *et al.*, 1999).

Desta forma, a expansão urbana em direção a áreas de proteção ambiental consiste numa grande fonte de poluição e ameaça aos mananciais de abastecimento da RMC, uma vez que a qualidade da água potável está ligada a qualidade da água bruta dos rios.

Outros fatores também contribuem para a degradação dos rios: 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).

Além dos problemas anteriormente citados, provenientes do crescimento demográfico, pode-se relatar ainda o consumo de novos produtos lançados no mercado e o aumento na demanda de outros. Substâncias químicas novas e não regulamentadas e que não eram detectadas ou, não eram consideradas como um risco ambiental, como os contaminantes emergentes, têm sido estudadas, com o objetivo de relacionar sua presença com a de despe-

¹ - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA)

² - Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental

jos domésticos em corpos aquáticos (SODRÉ *et al.*, 2007).

Os contaminantes emergentes são compostos orgânicos sintéticos ou naturais presentes em diversos bens de consumo utilizados pela maioria da população, que acabam chegando aos ecossistemas aquáticos por meio de efluentes domésticos com ou sem tratamento.

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 de concentração máximos desses compostos nos diferentes ambientes aquáticos. Embora sejam encontrados em baixas concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.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 (TERNES, 2001; SUI *et al.*, 2010). Os métodos analíticos mais utilizados para detecção e quantificação desses contaminantes emergentes são a cromatografia líquida e gasosa (SEILER *et al.*, 1999; SODRÉ *et al.*, 2007; GÓMEZ *et al.*, 2009).

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 têm mostrado o uso de alguns contaminantes emergentes como indicadores de atividades antrópicas, tais como produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, disruptores endócrinos, pesticidas e cafeína (DANESHVAR *et al.*, 2012).

A determinação da concentração da cafeína pode ser empregada com maior eficiência que análises microbiológicas, devido a sua natureza antrópica, confirmando a entrada de águas residuárias domésticas nos ambientes (GARDINALI & ZHAO, 2002; FERREIRA, 2005; PELLER *et al.*, 2006). A cafeína pode ser facilmente detectada na água, como consequência da sua alta solubilidade ($13,5 \text{ g.L}^{-1}$), baixo coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow} = 0,01$) (GOSSETT *et al.*, 1983) e volatilidade insignificante, constituindo desta forma, um marcador, diretamente relacionado a atividades humanas (GARDINALI & ZHAO, 2002).

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina), **Figura 1**, é uma das substâncias que têm sido estudadas como potencial indicador do grau de contaminação, por constituir-se de um composto de uso exclusivamente humano (CHEN *et al.*, 2002; GARDINALI & ZHAO, 2002; FERREIRA, 2005; PELLER *et al.*, 2006). Ela está presente em diversos alimentos consumidos diariamente pela maior parte da população, como café, chocolates, refrigerantes e chás e em produtos farmacêuticos como analgésicos, moderadores de apetite e estimulantes (SRISUPHAN & BRACKEN, 1986). Levando em consideração todas as fontes, o consumo médio per capita de cafeína é de cerca de 200 mg.dia^{-1} (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 (TANG-LIU *et al.*, 1983).

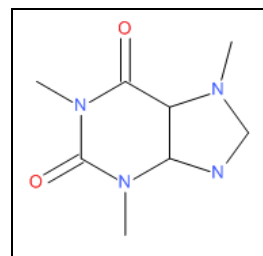


Figura 1 - Molécula da cafeína.

Desta forma, o presente estudo teve como objetivo determinar a concentração da cafeína em alguns pontos da Bacia do Alto Iguaçu para detectar a presença ou a ausência de esgotos nesses ambientes. Também se visou obter a relação da cafeína com resultados de alguns parâmetros químicos e microbiológicos, com o intuito de verificar se a cafeína pode ser utilizada como um traçador de atividade antrópica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

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^2 . A população pertencente à bacia na Região Metropolitana de Curitiba é de aproximadamente 3 milhões de habitantes, distribuídos em 14 municípios, com aproximadamente 25%

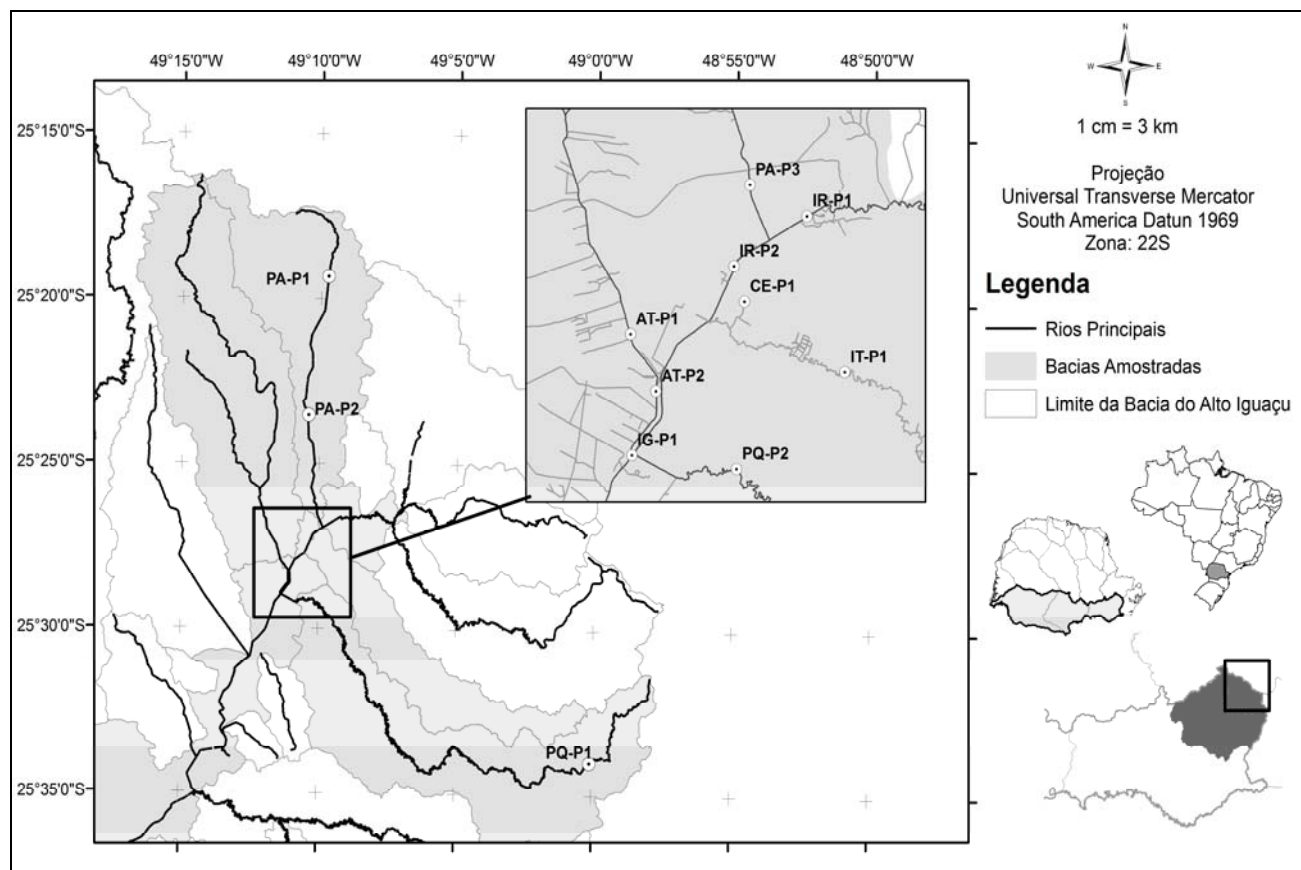


Figura 2 - Mapa indicando os pontos amostrados nas Sub-bacias do Altíssimo Iguaçu: Rio Palmital (pontos PA-P1, PA-P2, PA-P3), Rio Iraí (pontos IR-P1 e IR-P2), Rio Itaquí (ponto IT-P1), Rio Atuba (pontos AT-P1 e AT-P2), Canal Extravador (CE-P1), Rio Pequeno (pontos PQ-P1 e PQ-P2) e Rio Iguaçu (IG-P1).

Fonte: SUDERHSA, 2007 (Adaptado).

da população total e 30% da população urbana do estado (PORTO *et al.*, 2007). O principal destino das águas desta bacia é o abastecimento público.

Durante as últimas décadas, os órgãos responsáveis direta ou indiretamente pela gestão dos recursos hídricos e urbanização da RMC, perceberam que os rios situados na margem direita do Rio Iguaçu 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 impactos antrópicos (MONTEIRO, 2006).

Amostragens

As coletas foram realizadas nas sub-bacias (**Figura 2**) da Bacia do Alto Iguaçu, na RMC. Foram realizadas amostragens, nos meses de fev/10, mai/10, ago/10 e nov/10, em 12 pontos na parte superior da Bacia do Alto Iguaçu, sendo 3 pontos ao longo do rio Palmital (PA-P1, PA-P2, PA-P3), 2 no rio Atuba (AT-P1, AT-P2), 1 no canal extravasor (CE-P1), 2 pontos no rio Iraí (IR-P1, IR-P2), 1 ponto no rio Itaquí (IT-P1), 2 pontos no rio Pequeno (PQ-P1, PQ-P2) e 1 ponto no Iguaçu (IG-P1).

Análises físicas e químicas da qualidade da água

Em campo foram realizadas a medição do pH, oxigênio dissolvido (OD) e condutividade elétrica com o auxílio da sonda multiparâmetros (Hanna,

HI9828). As análises físicas e químicas da água foram realizadas em amostras *in natura* e filtradas (membranas 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 (2005). As análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) – método de incubação com diluição (APHA, 2005) e Coliformes Totais – método dos tubos múltiplos) foram realizadas pelo Instituto Ambiental do Paraná.

Para a extração da cafeína, 1 L de cada amostra foi filtrado em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm. Após a filtração, as amostras tiveram seu pH ajustado para 3 por meio da adição de ácido clorídrico 6 mol.L⁻¹. Em seguida, passaram por cartuchos de extração em fase sólida (Agilent SampliQ 1,000 mg-C18 de 6 mL), previamente condicionados com metanol e água ultrapura, acoplados a um manifold conectado a uma bomba de vácuo. Os cartuchos foram secos com fluxo de N₂ por 10 minutos e a cafeína foi eluída com a adição de 4 frações de 3 mL de acetonitrila recolhidas em balões de fundo redondo. As amostras foram então levadas à secar no rotaevaporador e, em seguida, redissolvidas em 1 mL de metanol, com auxílio do ultra-som. 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-se 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⁻¹. O tempo de retenção para a cafeína foi entre 7 e 8 minutos (adaptado de MACHADO, 2010).

Os dados pluviométricos foram obtidos por meio do Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Qualidade da água

Os efeitos da ocupação desordenada na qualidade da água proveniente de efluentes domésticos (esgotos) clandestinos, coletados inadequadamente ou com tratamento ineficiente podem ser observados nas amostragens realizadas ao longo dos rios da Bacia do Alto Iguaçu.

Um exemplo bem evidente foi o caso do Rio Palmital, onde foram obtidos resultados condizentes com as características de cada ponto. No ponto PA-P1, localizado próximo à nascente, no município de Colombo, foram observadas menores concentrações de nitrogênio amoniacal (**Figura 3A**), cujo maior valor obtido foi de 0,79 (±0,02) mg.L⁻¹, ortofosfato com valor máximo de 2,7(±0,2) µg.L⁻¹ (**Figura 3B**) e maiores concentrações para o oxigênio dissolvido (**Figura 3C**) cujo maior valor foi obtido na coleta 4. Nos pontos PA-P2 e PA-P3, localizados em áreas mais povoadas, foram notados valores de DBO₅ médios de 14,00 (±5,34) mg.L⁻¹ e 12,75 (±6,75) mg.L⁻¹ (**Figura 3D**), respectivamente, enquanto no P1 foram observados valores médios de 2,15 (±0,21) mg.L⁻¹, influenciando assim o OD nestes pontos.

No período de chuvas o Rio Palmital é susceptível 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. A influência dos efluentes domésticos nos pontos PA-P2 e PA-P3 podem ser confirmados pelas maiores concentrações de *E. coli* obtidos nestes locais (**Figura 4**).

A sub-bacia do rio Iraí também foi afetada pela expansão da RMC. 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 aumentado o custo do seu tratamento (VENTURA *et al.*, 2003). O primeiro ponto, IR-P1, próximo à nascente, apresentou os maiores valores de OD, com concentrações chegando a 8,82 mg.L⁻¹, e no ponto IR-P2, localizado após a entrada do Rio Palmital, os valores foram menores, variando de 2,49 mg.L⁻¹ a 4,99 mg.L⁻¹.

Outro parâmetro analisado nesses pontos do Rio Iraí, e que fornece informações a respeito da qualidade das águas do rio, foi o número mais provável de *Escherichia coli* (*E.coli*).

Foram encontrados valores de 230.000 NMP/100mL no IR-P1 e superiores à 7.000.000 NMP/100mL no IR-P2 de *E.coli*, ultrapassando os valores previstos pelo CONAMA 357 para rios de classe 2 (4.000 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 mg.L⁻¹ para esse local, indicando a entrada recente de material de origem antrópica, principalmente, efluentes domésticos (esgotos).

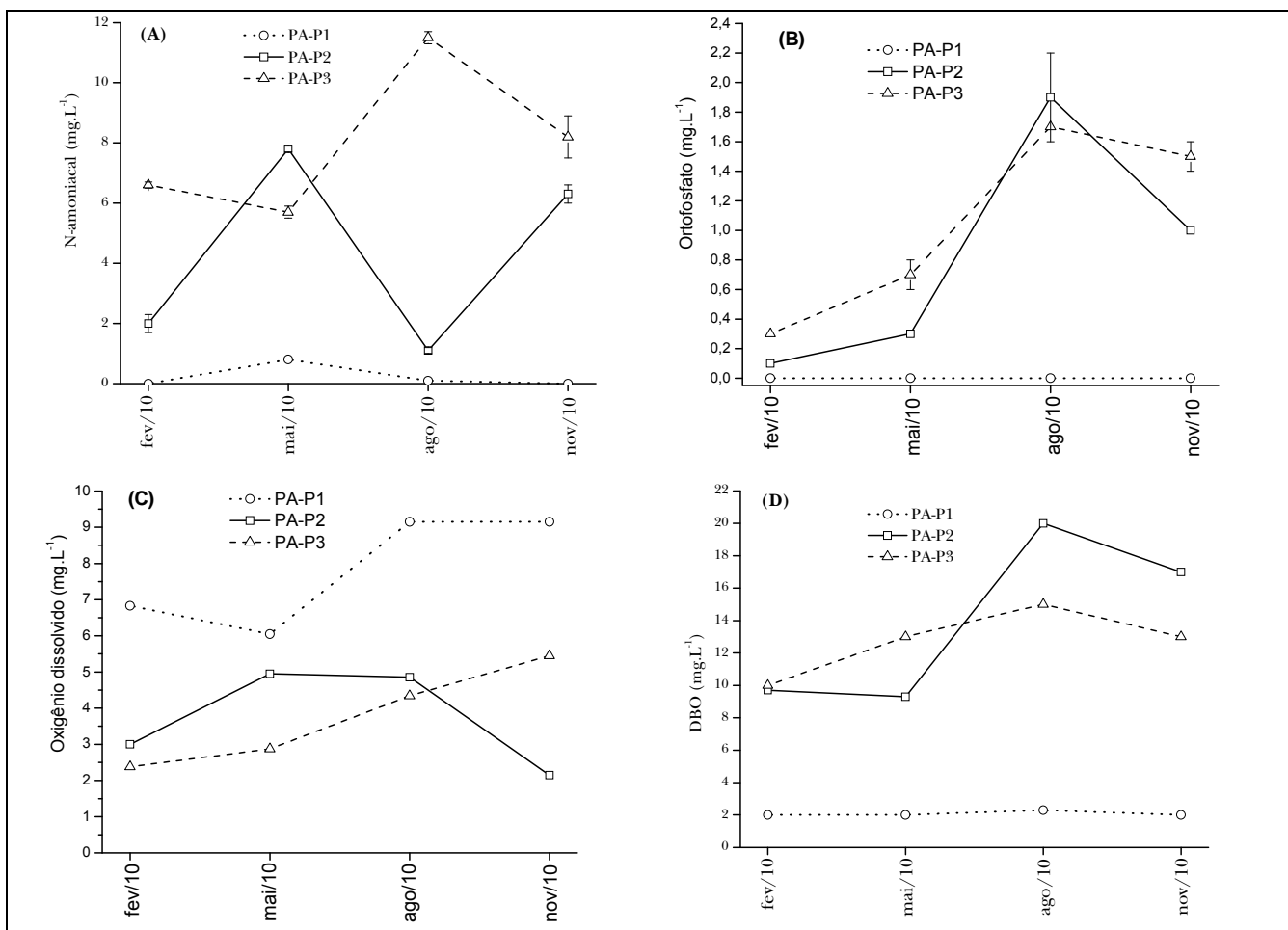


Figura 3 - Variação da concentração do (A) N-amoniacoal; (B) do ortofosfato ($P-PO_4^{3-}$); (C) do oxigênio dissolvido e (D) da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) nas quatro coletas realizadas em 2010 nos pontos PA-P1 (próximo da sua nascente), PA-P2 e PA-P3 (na sua foz) do rio Palmital.

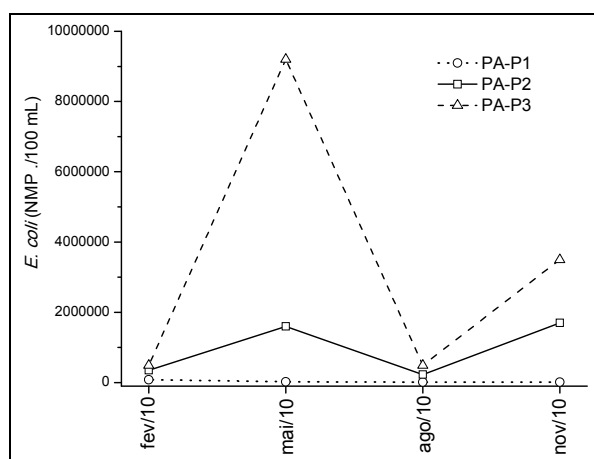


Figura 4 - Variação do número mais provável de *E. coli* nos pontos PA-P1, PA-P2 e PA-P3 do rio Palmital.

Outro rio amostrado foi o Rio Atuba, que também apresentou 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 Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) Atuba-Sul. Foram monitorados dois pontos ao longo do rio Atuba: o AT-P1 a 500 m a montante da ETE e o AT-P2 a jusante da ETE. Pela análise dos dados, apesar dos valores no AT-P1 serem elevados em relação aos demais rios, este ponto (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 compa-

rados ao AT-P2, cujos resultados referentes ao nitrogênio amoniacal apresentaram-se elevados na coleta 1, 29,08 ($\pm 0,62$) mg.L⁻¹, e na coleta 4, 50,80 ($\pm 2,94$) mg.L⁻¹. Tais concentrações se devem ao fato de o segundo ponto estar localizado a jusante ETE Atuba-Sul, cujo tratamento adotado, Reator Anaeróbico 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.

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 devido às 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. Também foram observados elevadas concentrações de ortofosfato (**Tabela 1**). Esses resultados, juntamente com as concentrações de nitrogênio amoniacal, com valor médio de 10,25 ($\pm 8,23$) mg.L⁻¹, são indicadores da influência antrópica nesse rio, que constitui o principal manancial de abastecimento de Curitiba e região metropolitana.

Tabela 1 - Valores médios da concentração de ortofosfato (mg.L⁻¹), N-amoniacal (mg.L⁻¹) e *E. coli* (NMP/100 mL) obtidos nos rios Palmital (PA), Iraí (IR), Atuba (AT), Iguaçu (IG), Pequeno (PQ), Itaqui (IT) e no Canal Extravador (CE) nos pontos amostrados em 2010.

Locais	P-PO ₄ ⁻	N-NH ₃	<i>E. coli</i>
PA	0,66 ($\pm 0,71$)	6,19 ($\pm 7,07$)	1473375 (± 2553704)
IR	0,24 ($\pm 0,35$)	5,00 ($\pm 6,3$)	634122 (± 705839)
AT	3,23 ($\pm 5,01$)	13,82 ($\pm 16,65$)	5229967 (± 6065107)
IG	1,00 ($\pm 0,92$)	10,26 ($\pm 8,23$)	3300000 (± 2327185)
PQ	0,15 ($\pm 0,21$)	0,62 ($\pm 0,74$)	79300 (± 99098)
IT	0,11 ($\pm 0,09$)	0,93 ($\pm 1,13$)	25138 (± 15723)
CE	0,11 ($\pm 0,15$)	0,51 ($\pm 0,42$)	48333 (± 31005)

Entre parêntese o desvio padrão

O Canal Extravador corre em paralelo ao Rio Iguaçu e apresenta melhor qualidade da água, que pode ser observada pelos valores das concentrações médias do OD, que foi de 5,77 ($\pm 1,13$) mg.L⁻¹; do nitrogênio amoniacal, que foi de 0,51 ($\pm 0,42$) mg.L⁻¹ e do ortofosfato, com 0,11 ($\pm 0,15$) mg.L⁻¹. Tanto o rio Itaqui quanto o Rio Pequeno também apresentaram resultados inferiores de ortofosfato e N-amoniacal, indicando menor influência antrópica de esgotos nestes rios, que pode ser confirmado pelos valores mais baixos de *E. coli*, sendo ambos os rios localizados na margem esquerda do Rio Iguaçu.

Na **Tabela 1** constam os valores médios obtidos nos pontos amostrados nos rios, considerando todas as coletas realizadas. Os ambientes que apresentaram maiores influências de águas residuárias domésticas foram os rios Iguaçu, Atuba, Iraí e Palmital, com os maiores valores de N-amoniacal e ortofosfato. Neste caso, os rios da margem direita (rios Atuba, Iraí, Palmital) do Rio Iguaçu apresentam maior degradação que os rios da sua margem esquerda (rios Itaqui e Pequeno). Este fato está relacionado com a maior densidade demográfica e, provavelmente, coleta e tratamento das águas residuárias domésticas de forma inadequada.

Variação da concentração da cafeína

No caso do Rio Palmital, no qual foram observadas variações nas concentrações de ortofosfato, N-amoniacal, DBO e outros parâmetros característicos de efluentes domésticos ao longo do rio, o mesmo ocorre com relação à variação da concentração de cafeína (**Figura 5**).

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 µg.L⁻¹ na C2; o ponto PA-P3 também se localiza 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 µg.L⁻¹ na última coleta.

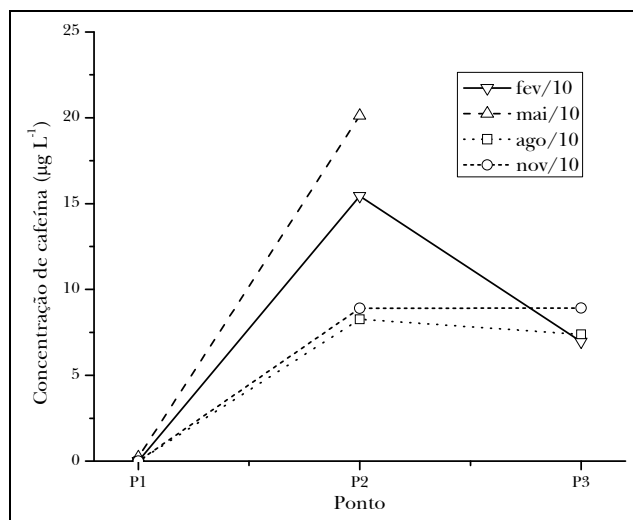


Figura 5 - Variação da concentração de cafeína ao longo do Rio Palmital (P1, P2 e P3) em diferentes coletas realizadas em 2010.

Estes resultados confirmam os problemas causados pela ocupação desordenada na qualidade da água, principalmente, proveniente de efluentes domésticos (esgotos) clandestinos, coletados inadequadamente ou com tratamento ineficiente.

Nos demais ambientes, as concentrações de cafeína variaram de 0,170 a 22,84 $\mu\text{g.L}^{-1}$, dependendo do rio e ponto amostrado, sendo que a maior concentração foi obtida no Rio Iraí. 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. Desta forma, pelo fato do metabolismo da cafeína ser rápido e de ser constantemente biotransformada em outros compostos, muitas vezes, não foi possível detectá-la, mesmo existindo a presença de esgotos, comprovado pelas concentrações de N-amoniaco, ortofosfato e *E. coli* (Tabela 1). 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 estiver entrada de efluente doméstico recente. Resultados de estudos anteriormente realizados a respeito da presença de cafeína em corpos aquáticos são mostrados na Tabela 2.

Ferreira (2005) encontrou concentrações variando de 160 a 357 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na Bacia do Rio Leopoldina e de 0,134 a 0,147 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na Baía de Guanabara.

bara, 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 127 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Os valores obtidos na bacia do Rio Iguaçu foram menores quando comparados com os da Bacia do Rio Leopoldina e mais próximos aos obtidos no Rio Atibaia.

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. Nos EUA, Gardinali & Zhao (2002) obtiveram valores entre 0,006 e 0,041 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no Rio Miami. Peller *et al.* (2006) encontraram resultados variando de 0,034 a 0,196 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na região compreendida entre os estados da Georgia e da Flórida. Estudos na Alemanha realizados por Weigel *et al.* (2004) determinaram concentrações médias de 54,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

A Figura 6A mostra a variação das concentrações de cafeína encontradas nos rios Iraí, Atuba e Palmital, que fazem parte dos efluentes da margem direita do Rio Iguaçu. A Figura 6B mostra os resultados da cafeína para os afluentes da margem esquerda (rios Pequeno (PQ), Itaqui (IT) e Canal Extravaso (CE)). Observa-se uma grande diferença entre os ambientes da margem direita e os da margem esquerda do Rio Iguaçu, uma vez que as concentrações de cafeína nos rios da margem direita chegaram próximo de 23 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Já a margem esquerda apresentou menores concentrações de cafeína, com valor máximo de 0,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabela 2 - Concentrações de cafeína obtidas em pesquisas realizadas em outras áreas de estudo.

Local	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Referência
Bacia do Rio Leopoldina	160 – 357	Ferreira (2005)
Baía de Guanabara	0,134 – 0,147	Ferreira (2005)
Bacia do Rio Atibaia	0,2 – 127	Raimundo (2007)
Rio Miami (EUA)	0,006 – 0,041	Gardinali & Zhao (2002)
Georgia/Flórida (EUA)	0,034 – 0,196	Peller <i>et al.</i> (2006)
Alemanha	54,7	Weigel <i>et al.</i> (2004)

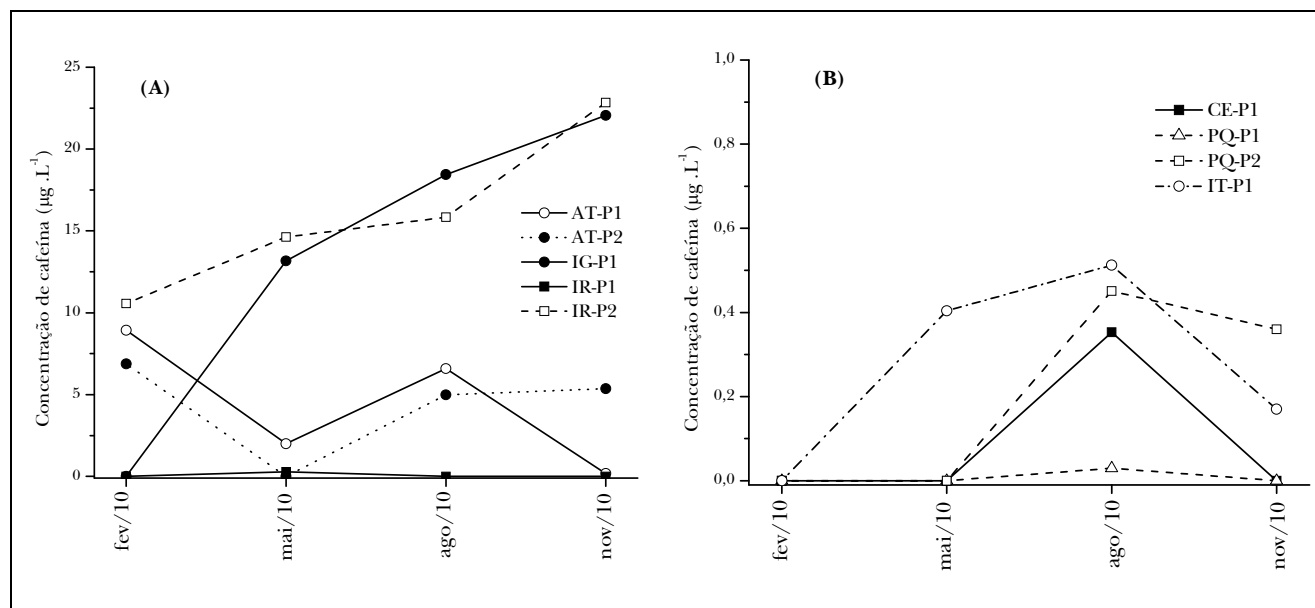


Figura 6 - Variação da concentração de cafeína nos rios da (A) margem direita (rios Irai, Atuba) do rio Iguaçu (IG) e (B) da margem esquerda (rios Itaqui e Pequeno, Canal Extravasor) nas coletas realizadas em 2010.

Na margem esquerda, a sub-bacia do rio Pequeno (**Figura 6B**) 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 preservado. 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 na qualidade da água. O Rio Itaqui tem influência de uma ETE, a qual possui 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 encontrados neste ponto (próximo de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Em termos dos rios da margem direita do Iguaçu, que concentra a maior parte da população

da RMC, foi observado, a exemplo do rio Palmital, que 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). Esta variação da concentração entre os pontos AT-P1 e AT-P2, com valores menores no AT-P2 devido, provavelmente a ETE Atuba Sul que degrada a cafeína no seu processo e, para este parâmetro, seu efluente passa a diluir a concentração de cafeína proveniente à montante (AT-P1). No entanto, observa-se aumento em termos de outros parâmetros, como N-amoniaco e ortofosfato neste ponto, proveniente do efluente da ETE, cujo tratamento anaeróbio não remove nutrientes.

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, mas 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 relacionada com a meia vida da cafeína no ambiente aquático.

CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível comprovar os efeitos da ocupação do solo na degradação dos rios da Bacia do Alto Iguaçu, principalmente nos rios da margem direita, que apresentam maior densidade demográfica.

A concentração de cafeína apresentou variações de 0,170 a 22,84 µg/L⁻¹ dependendo da coleta e do ambiente amostrado. Em algumas coletas e pontos a cafeína não foi detectada.

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, como o Rio Pequeno, Itaquí e Canal Extravisor, sejam atingidos pelo mesmo problema.

Além de melhorar a rede coletora de esgotos, necessita-se também que as estações de tratamento de esgotos sofram modificações, como ampliações, para aumentar sua capacidade de entrada de esgotos e aumento do tempo de detenção hidráulico dos sistemas. Também será necessária a agregação de tratamentos terciários para melhorar a qualidade do efluente final, com objetivo de reduzir os impactos 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, entre eles os antibióticos, analgésicos e hormônios sexuais femininos.

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 sua ausência não caracteriza a não existência de esgotos no ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária, Petrobras (programa Petrobras Ambiental), à CAPES e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

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.

APHA; AWWA; WPC – American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21a ed, 2005.

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

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.

DANESHVAR, A.; ABOULFADL, K.; VIGLINO, L.; BROSEUS, R.; SAUVÉ, S.; HUMERY, A. S. M.; WEYHENMEYER, G. A.; PRÉVOST, M. Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal

contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. *Chemosphere*, n. 88, p. 131-139, 2012.

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.

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.

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.

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. 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.

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.

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.

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.

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.

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

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.

TERNES, A. T. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 20, n. 8, p. 419-434, 2001.

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.

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>. Acesso em 03 mai 2011.

Use Of Caffeine As An Indicator Of Contamination By Domestic Wastewater In The Upper Iguaçu Basin

ABSTRACT

Population growth and uncontrolled occupation of irregular areas are a major problem, especially in large cities, leading to the degradation of aquatic ecosystems. Untreated or poorly treated domestic wastewater is discharged into water bodies, increasing the concentration of organic matter, nutrients and other pollutant compounds. As a result, losses are caused to both aquatic organisms and humans. This study monitored 12 points in the Upper Iguaçu Basin, in four sampling campaigns distributed over one year, for the purpose of performing physical, chemical and microbiological water analyses and determining the concentration of caffeine in these environments. Caffeine was found in concentrations varying from 0.170 to 22.84 µg L⁻¹, proving the presence of domestic wastewater. It was also observed that caffeine can be used as a tracer of anthropogenic activity as long as it is employed together with other parameters such as ammonia nitrogen, orthophosphate and BOD. Thus, the use of significant parameters reduces the number of analyzes that often generate inconclusive databases.

Key-words: caffeine, domestic wastewater, *E.coli*.