

Poluentes de interesse emergente (cafeína) no rio Barigui *Pollutants of emerging interest (caffeine) in Barigui river*

Carolina Sobral Rainho Morato 

Fatec Rubens Lara
carolina.morato@fatec.sp.gov.br

Paulo José Ferraz de Arruda Júnior 

Fatec Rubens Lara
paulo.ferraz01@fatec.sp.gov.br

RESUMO

Os ecossistemas aquáticos foram degradados ao longo dos anos por meio de atividades antrópicas com um crescimento populacional de forma desordenada e gerou muito problema para as grandes cidades, resultando danos aos organismos aquáticos e aos seres humanos. A falta de saneamento básico causa aumento na concentração de matéria orgânica, nutrientes e compostos de interesse emergente através de lixo doméstico não tratado ou deficientemente tratado. O presente estudo coletou amostras de 4 pontos distintos no rio Barigui. Foram realizadas análises físicas e químicas desta água para verificar quais parâmetros de qualidade da água estavam de acordo com o padrão estabelecido pela norma e determinar a influência ou dependência que os outros parâmetros exercem sobre a cafeína com os parâmetros mais significativos que foram analisados. Os resultados encontrados na bacia do rio Barigui adjacente à área metropolitana da cidade de Curitiba mostram o impacto da atividade antrópica neste rio. Os resultados mostram a presença de compostos que exigem Oxigênio, caracterizada por parâmetros como COD e NH₃, que apresentaram alta correlação com a cafeína (r maior que 0,9), evidência de sua fonte comum da mesma forma, encontrou-se uma forte associação dos metais analisados com cafeína (maior que 0,8), o que representa a influência que também tem despejo industrial no rio Barigui.

PALAVRAS-CHAVE: Cafeína. Análise estatística. Correlação. Poluentes emergentes.

ABSTRACT

Aquatic ecosystems have been degraded over the years through anthropic activities with disorganized population growth has generated much problem for large cities resulting in damage to aquatic organisms and humans. The lack of basic sanitation causes an increase in the concentration of organic matter, nutrients and compounds of emerging interest through untreated or poorly treated household waste. The present study collected samples of 4 distinct points in the Barigui River. Physical and chemical analyzes of this water were carried out to verify which parameters of water quality were in accordance with the standard established by the standard and also to determine the influence or dependence that the other parameters exert on caffeine with the most significant parameters that were analyzed. The results found in the Barigui river basin adjacent to the metropolitan area of the city of Curitiba show the impact of the antropic activity in this river. The results show the presence of compounds requiring Oxygen, characterized by parameters such as COD and NH₃, which showed a high correlation with caffeine (r greater than 0.9), evidence of its common source in the same way, a strong association was found of the metals analyzed with caffeine (greater than 0.8), which represents the influence that also has industrial dumping in the Barigui river.

KEY-WORDS: Caffeine. Statistical analysis. Correlation. Emerging pollutant

INTRODUÇÃO

Os altos índices de poluição dos rios urbanos representam um problema muito comum em grandes cidades. A expansão urbana desordenada, juntamente com um planejamento muitas vezes ineficiente, contribui para a degradação do meio ambiente, uma vez que esse crescimento atrapalhado contribui para que os corpos d'água recebam uma grande quantidade de efluentes, seja ele de origem doméstica ou industrial. Além disso, a degradação dos corpos hídricos pode ser potencializada pela presença e ligações de esgoto clandestinas, que lançam continuamente efluentes não tratados nos rios já debilitados pelo grande uso de suas águas (ANDREOLI et al., 1999). Segundo Ide et al. (2013), outros fatores que também aumentam a degradação dos rios é o aumento no consumo de água potável, degradação do solo, despejo de lixo nas margens e dentro dos rios, a retirada da mata ciliar, a ineficiência dos sistemas de tratamento de efluentes bem como o aumento do consumo de novos produtos no mercado.

Os esgotos domésticos lançados em ambientes aquáticos, afetam a qualidade da água, provocando alterações nesses ambientes, como diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido, aumento da turbidez, mudanças no pH e aumento da concentração de nitrogênio e fósforo. Tais alterações refletem negativamente nas condições ideais para a sobrevivência dos organismos (FROEHNER et al., 2008).

Sobre a introdução de novas substâncias nos corpos hídricos, temos que:

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 despejos domésticos em corpos aquáticos (IDE et al, 2013, p. 201-202).

Estes contaminantes emergentes são compostos orgânicos, sintéticos ou naturais, consumidos pela maior parte da população, que acabam chegando aos ecossistemas aquáticos por meio dos esgotos domésticos, com ou sem tratamento. A cafeína, por exemplo, é um contaminante emergente estudado como potencial indicador do grau de contaminação, já que é um composto utilizado apenas por humanos, sendo consumido no café, chocolate, refrigerantes como também em produtos farmacêuticos (Ide et. al, 2013).

A quantificação das concentrações de carbono orgânico total, nutrientes como nitrogênio e fósforo e contaminantes emergentes, cafeína, por exemplo, podem auxiliar no diagnóstico de contaminação ao longo de um rio. Além destes parâmetros, elementos traços como os metais Cd, Cu, Cr, Zn, Ni, Fe, Pb e Mn também são considerados indicadores de poluição em áreas urbanas (Neto et al, 2017).

O Rio Barigui atravessa a região metropolitana de Curitiba e apresenta um típico exemplo de contaminações provocadas por lançamentos de esgotos domésticos e industriais. Este material lançado tem, muitas vezes, como destino final os sedimentos. A contaminação destes reflete em alterações na coluna d'água e na composição biogênica dos sedimentos (Froehner et al., 2008). O objetivo principal deste trabalho foi fazer uma avaliação do sedimento do Rio Barigui, localizado em Curitiba - Paraná, Brasil, através da quantificação das concentrações de TOC, N, P, metais e caféina nos pontos de coleta amostrados e inferir, por meio dos resultados obtidos, as condições dos diversos trechos do corpo hídrico classificados de acordo com a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 375/2005 bem como avaliar a interação entre a caféina com o corpo d'água e sua interferência na qualidade das águas do rio mediante a degradação da caféina e o incremento na parcela de NH_3 no meio.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esta seção explora a caracterização da bacia do Rio Barigui, bem como seu uso e contextualiza onde foi realizada a coleta da amostragem da água para posterior análise levando em consideração as condições climáticas da região.

1.1 CARACTERIZAÇÃO DA BACIA E DO RIO BARIGUI

O Rio Barigui é afluente do Rio Iguaçu, pelo lado direito, sendo seu traçado desenvolvido de norte para o sul. A área total da bacia é de aproximadamente 279 km², englobando os municípios de Almirante Tamandaré, Curitiba e Araucária (CHELLA et al., 2005). Os usos encontrados ao longo de seu traçado são diversos, destacando-se na cabeceira, em Almirante Tamandaré, o uso rural com alguns aglomerados urbanos, em Curitiba o uso preponderante é urbano, destacando-se o residencial, comércio e serviços. Já em Araucária o uso industrial é o que sobressai nessa porção da bacia, em que estão localizadas as cidades industriais de Curitiba e de Araucária, e a Refinaria da Petrobrás, na margem esquerda do rio. Finalmente, mais a jusante, volta a predominar o uso rural, já próximo a confluência com Rio Iguaçu. (SUDERHSA, 2002).

A área de drenagem do rio é separada por municípios, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Área de drenagem da Bacia do Rio Barigui

<i>Município</i>	<i>Área do Município (km²)</i>	<i>Área da Bacia (km²)</i>
Almirante Tamandaré	523,10	120
Curitiba	432,42	144
Araucária	460,85	15
Total	1.416,37	279

Fonte: Chella et al. (2005).

O Rio Barigui apresenta uma extensão aproximada de 60 km, sendo que a cota de nível da cabeceira encontra-se a aproximadamente 955 m de altitude e na foz, no Rio Iguaçu, é estimada em 862 m, resultando em uma declividade média de 0,00155 m/m.

Segundo a Portaria nº020/92, ainda baseada na Resolução CONAMA nº20/1986, predecessora da atual Resolução CONAMA nº357/2005, o Rio Barigui é classificado como rio de água doce de Classe 2. Já a jusante do Parque Barigui a referida Portaria classifica o rio como Classe 3.

1.2 USOS DO RIO BARIGUI

As Outorgas de uso dos Recursos Hídricos, no estado do Paraná, são concedidas pelo Instituto das Águas do Paraná e publicadas por meio do *website* do instituto. Para o presente trabalho foram levantadas as outorgas de uso do Rio Barigui tanto para o lançamento de efluentes tratados quanto para a captação de água de consumo, e são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Usos outorgados para lançamento de efluentes na Bacia do Rio Barigui

<i>USUÁRIO</i>	<i>LOCAL</i>	<i>TIPO</i>
<i>Ambev S.A.</i>	Almirante Tamandaré	Indústria
<i>Essencis</i>	Curitiba	Comércio / Serviço
<i>Sanepar</i>	Curitiba	Saneamento
<i>CNH Latin America Ltda</i>	Curitiba	Indústria
<i>Araucária nitrogenados</i>	Araucária	Indústria
<i>Novozymes Latin America</i>	Araucária	Indústria
<i>Petrobras</i>	Araucária	Indústria
<i>Sanepar</i>	Almirante Tamandaré	Saneamento
<i>Sanepar</i>	Curitiba	Saneamento
<i>Cocelpa</i>	Araucária	Indústria
<i>UEG Araucária</i>	Araucária	Outros
<i>Cocelpa</i>	Araucária	Indústria
<i>Trombini</i>	Curitiba	Indústria
<i>Artefatos de concreto tubular</i>	Curitiba	Indústria
<i>Jose Renato Chevronica</i>	Almirante Tamandaré	Agropecuária

Fonte: Instituto Águas do Paraná. Comitês de Bacia Hidrográfica (2013).

2. MÉTODO DE PESQUISA

Com a intenção de quantificar os compostos TOC, N, P, metais e caféina presentes no sedimento do rio foram coletadas amostras e realizadas análises de correlação das mesmas.

2.1 AMOSTRAGENS

Para coleta de dados, as amostras foram colhidas em quatro pontos escolhidos e localizados ao longo do Rio Barigui, indicados conforme Figura 1 a seguir. Esta quantidade de pontos foi escolhida devido a limitação temporal para coleta, análise e estudos dos dados, e ainda, poluição no curso d'água (região de menor poluição para maior poluição).

Figura 1 - Pontos de Coletas das amostras



Fonte: Elaboração própria (2021).

O primeiro ponto está localizado dentro do Parque Barigui e apresenta uma carga de contaminantes relativamente baixa, pois a qualidade da água do segmento anterior se apresenta pouco degradada, comparada aos outros segmentos a jusante do mesmo rio. O segundo ponto se encontra na região de saída do parque, o qual não sofre influência das águas do lago local. Este ponto localiza-se a uma distância de aproximadamente 847 metros do primeiro ponto, e será utilizado para confirmação dos dados da carga de poluição, com relação ao ponto 01. Por se tratar de pontos a montante dos locais comumente conhecidos de lançamento de esgoto, devem apresentar baixa carga de contaminação oriunda de despejos clandestinos. Isso foi confirmado pela abundância de vida aquática encontrada nos pontos 01 e 02.

O ponto 03, localiza-se sobre a ponte na rua João Alencar Guimarães, no bairro Santa Quitéria, à 3200 metros do ponto 02. Este ponto está sobre forte influência de lançamentos clandestinos de esgoto das imediações, levando a extinção da vida aquática, como observado.

Entre os pontos 03 e 04, encontram-se múltiplos lançamentos de esgoto não tratado, além da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) Santa Quitéria, pertencente à Companhia Paranaense de Saneamento (SANEPAR). As razões para escolha do ponto 04, situado a jusante da ETE mencionada, é que este, hipoteticamente, deve apresentar concentrações baixas de poluentes comparados ao ponto 03. Porém, observou-se um aumento da carga contaminante, provavelmente, em função de lançamentos clandestinos de efluentes e do efluente tratado da ETE.

2.2 PONTOS DAS AMOSTRAGENS

As amostras de água foram realizadas no Rio Barigui em 30 de junho de 2017, em quatro pontos superficiais, sendo o Rio Barigui localizado na cidade de Curitiba, PR, no Brasil, e localizado em -25,431150N e -49,313330W. A área tem aproximadamente 114 ha, profundidade média de 1,50 m e comprimento de 2065 m. Os parâmetros físico-químicos medidos *in situ* foram: oxigênio dissolvido (OD), temperatura, condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$), pH e potencial redox (mV) com o potenciômetro multiparâmetro digital HANNA HI 9828 COM GPS. A unidade internacional de turbidez (IUT) foi medida com o aparelho Turbidímetro HANNA HI 98703; Metais de Zinco, Cobre, Cádmio, Níquel, Cromo, Ferro, Chumbo e Manganês foram determinados por espectrometria de absorção atômica (Varian, Spectra AA-10 plus).

A água foi coletada usando o frasco plástico PET, e alíquotas de 500 mL foram transferidas para frascos de polietileno, previamente lavadas com ácido clorídrico (HCl) e arrefecidas a -4°C . Determinou-se o Carbono Orgânico Dissolvido (COD), nitrato, nitrito, Nitrogênio amoniacal e Nitrogênio Total com TOC 5000-A, Shimadzu. As medições de absorvência na faixa de 200 a 700 nm foram realizadas com espectrofotômetro Cary 50-Varian, usando uma célula de 10mm quartz e água Milli-Q como um espaço em branco. Os contaminantes emergentes foram determinados por cromatografia de gases acoplados a detector de massas e por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC).

2.3 CONDIÇÕES CLIMÁTICAS

Caracterização das condições climáticas que apresentam fatores de interferência para a análise da amostragem.

2.3.1 Precipitação

A ocorrência de precipitações pluviais (chuvas) favorece a diluição dos contaminantes, ou seja, as concentrações dos parâmetros de qualidade da água tendem a apresentar menores valores. Por outro lado, a ausência de chuvas possibilita a concentração nos níveis dos contaminantes no leito do curso d'água (BAIRD; CANN, 2011).

2.3.2 Ventos

Segundo Esteves (1998), a influência das forças dos ventos nos sistemas aquáticos se faz sentir de forma mais intensa nos sistemas lênticos do que nos sistemas lóticos. Em sistemas lênticos, particularmente em represas e lagos rasos, o vento induz o revolvimento das camadas profundas levando-as às mais superficiais.

2.3.3 Temperatura

A temperatura está relacionada ao processo físico de estratificação térmica nos corpos d'água. Esse fenômeno possibilita o transporte de energia térmica e matéria orgânica e mineral entre as diferentes camadas do recurso hídrico superficial (ESTEVES, 1998).

2.3.4 Condições climáticas no dia da coleta

A precipitação acumulada entre os dias 23 a 30 de junho de 2017 foi de zero milímetro. Disso, é possível concluir que a contaminação presente no Rio Barigui era proveniente dos lançamentos clandestinos e das ETEs ao longo de seu percurso. Durante a coleta, que ocorreu em um período de estiagem, foi possível observar que os dutos de drenagem superficial apresentavam vazões de lançamento.

2.4 PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA ANÁLISE ESTATÍSTICA

A primeira parte do procedimento consiste em efetuar o cálculo dos valores médios dos parâmetros obtidos. Já a segunda parte constitui a avaliação do comportamento normal (distribuição Gaussiana). Tal procedimento visa mostrar se a variável é considerada paramétrica

ou não. Uma vez estabelecido o tipo de variável, faz-se a correlação bivariada com o objetivo de estabelecer a influência das demais variáveis sobre a variável de estudo que para o presente artigo corresponde a cafeína.

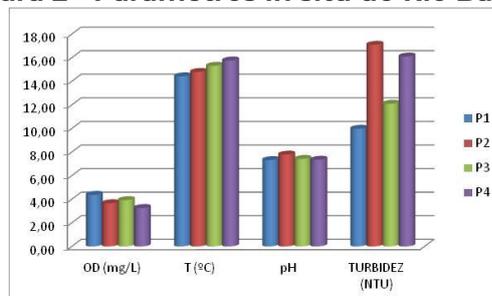
3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com base na amostragem coletada e nas análises realizadas foram efetuados gráficos analíticos de correlação entre os poluentes de interesse emergente.

3.1 RESULTADOS ANALÍTICOS

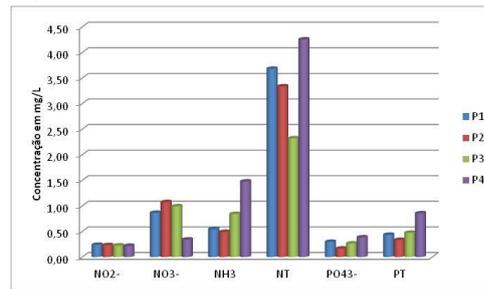
Através dos resultados dos parâmetros *in situ* (conforme representado na Figura 2) podemos verificar que o comportamento de Oxigênio dissolvido tende a reduzir do ponto 1 ao 4, que representa o aporte de fontes que demandam consumo de Oxigênio ao longo do rio. Foi possível perceber também que a temperatura apresentou um leve aumento do ponto 1 ao 4, o pH manteve-se em condições estáveis e a turbidez não possui um comportamento regular.

Figura 2 - Parâmetros in situ do Rio Barigui



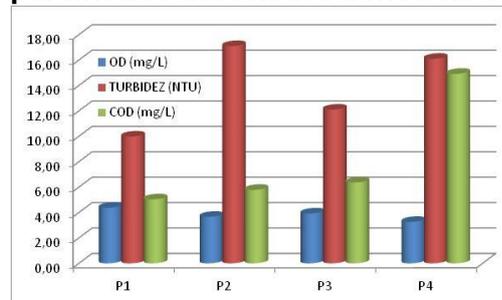
Fonte: Elaboração própria (2021).

A presença de fosfato (PO_4^{3-}) possui maior concentração no ponto 4 que pode estar associado a lançamentos da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) que carece de um pós tratamento.

Figura 3 - Análise de nutrientes no Rio Barigui

Fonte: Elaboração própria (2021).

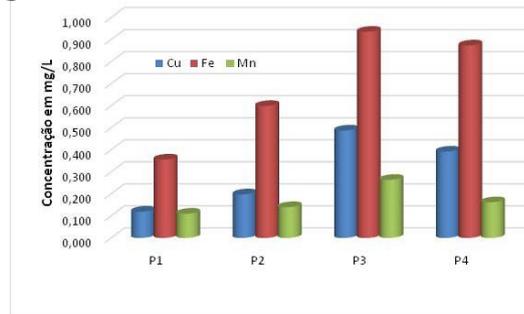
Ao efetuar análise de nutrientes no rio Barigui obtivemos, através da Figura 3, que não houve variação significativa de nitrito nos pontos coletados.

Figura 4 - Análise de parâmetros associados a matéria orgânica no Rio Barigui

Fonte: Elaboração própria (2021).

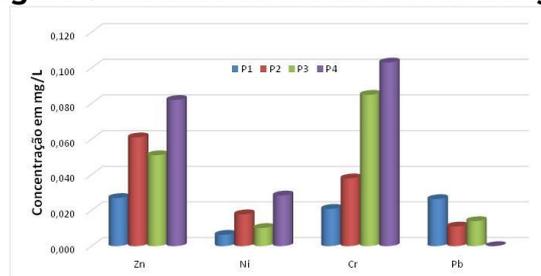
No que se refere a nitrato e amônia (NH₃) percebe-se que estão correlacionadas de forma inversa, sendo perceptível que a maior concentração de nitrato acontece no ponto 2 e a menor concentração de NH₃ acontece justamente no mesmo ponto. No ponto 4 ocorre o contrário, a menor concentração de nitrato coincide com a maior concentração de NH₃. Ressalta-se que a presença de NH₃ está associada a condições anóxicas que implica numa menor concentração de Oxigênio dissolvido (OD) e uma maior quantidade de carga orgânica no meio, representado no parâmetro turbidez e Carbono orgânico dissolvido (COD) tal como se ilustra na Figura 4.

Com relação à presença de metais é possível perceber que nos pontos 3 e 4 obtivemos uma maior concentração de Cobre (Cu), Ferro (Fe) e Manganês (Mn), conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Análise de metais no Rio Barigui

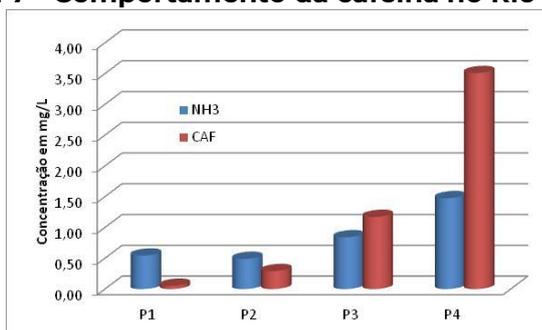
Fonte: Elaboração própria (2021).

Esses resultados podem estar associados a característica do despejo recebido nestes pontos, proveniente de esgoto doméstico e focos de esgoto clandestino no ponto 3 e despejo de ETE no ponto 4. No dia da coleta ficou muito perceptível no ponto 3 a elevação nos teores de turbidez e coloração escura da água.

Figura 6 - Análise de metais no Rio Barigui

Fonte: Elaboração própria.

Na análise dos metais Zinco (Zn), Níquel (Ni), Cromo (Cr) e Chumbo (Pb) verificou-se uma maior quantidade de Zn e Cr nos pontos coletados, conforme evidenciado na Figura 6. De todos os metais presentes o ponto 1 apresentou uma menor concentração, isso se deve ao seu menor grau de poluição, que está associado a um menor número de fontes despejadas ali. A quantidade associada no ponto 2 deve corresponder a aportes por fontes de material dissolvido, o que justifica sua correlação com condutividade. Já no ponto 3, porém, a quantidade de metais pode ter como origem a re-suspensão de sedimentos no corpo hídrico. No ponto 4 temos o descarte vindo da ETE e o acúmulo proveniente do ponto 3, uma vez que o ponto 3 e o 4 ficam próximos um do outro.

Figura 7 - Comportamento da caféina no Rio Barigui

Fonte: Elaboração própria.

No ponto 1 e 2 temos baixa quantidade de caféina pois são pontos localizados dentro do Parque Barigui sendo que recebe um baixo aporte de esgoto doméstico no seu curso, diferentemente dos pontos 3 e 4 que se encontram em localidades residenciais, recebendo, portanto, um maior aporte de despejos domésticos. A caféina é um composto de origem orgânica que na natureza tende a se degradar rapidamente tendo tempo de meia vida de 8 horas (IDE *et. al.*, 2013) e seus produtos de degradação ficam próximos a NH_3 , portanto a diminuição na concentração da caféina representa um incremento na concentração de NH_3 , assim como pode-se verificar na Figura 7.

3.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Na análise estatística dos parâmetros avaliados no Rio Barigui permitiu-se determinar que a condutividade, sólidos dissolvidos, turbidez, forma de Nitrogênio, COD e caféina apresentaram maior variação durante o período de monitoramento em relação ao desvio padrão.

Na Tabela 3 podemos evidenciar a alta variação do desvio padrão da caféina com relação a média de sua concentração, sendo que o desvio padrão apresenta-se superior ao seu valor médio.

Tabela 3 - Estatística descritiva dos parâmetros do Rio Barigui

	$T (^{\circ}\text{C})$	COD (mg/L)	Cr (mg/L)	CAF (mg/L)
<i>Média</i>	15,0758	8,0258	0,0617	1,2562
<i>Desvio padrão</i>	0,5316	4,1885	0,0349	1,4264

Fonte: Elaboração própria (2021).

3.3 CORRELAÇÕES

Para efeitos deste artigo a correlação utilizada foi a de Spearman devido a este parâmetro estatístico se tratar de variáveis não paramétricas. Os comportamentos das variáveis do presente estudo não possuem uma distribuição normal, portanto a estatística de Spearman atenderá a este tipo de comportamento. A estatística de Spearman foi empregada para avaliar a influência dos parâmetros medidos sobre o parâmetro da caféina sendo que, tal modelo serve para estabelecer quais parâmetros possuem influência, portanto serão considerados como pontos aqueles que possuem significância estatística acima de 0,60. A Tabela 4 e a Tabela 5 ilustram as correlações encontradas quanto ao valor de significância.

Tabela 4 - Correlações estatísticas nos parâmetros avaliados com significância bilateral à 0,01

	<i>T</i>	<i>NH₃</i>	<i>COD</i>	<i>CAF</i>
<i>T</i>	1,0000	0,7880	0,9110	0,9730
<i>NH₃</i>	0,7880	1,0000	0,8530	0,8640
<i>COD</i>	0,9110	0,8530	1,0000	0,9720
<i>CAF</i>	0,9730	0,8640	0,9720	1,0000

Fonte: Elaboração própria (2021).

Tabela 5 - Correlações estatísticas nos parâmetros avaliados com significância bilateral à 0,05

	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Pb</i>	<i>Mn</i>	<i>CAF</i>
<i>Zn</i>	1,0	0,4	1,0	0,8	0,4	-1,0	0,4	0,8
<i>Cu</i>	0,4	1,0	0,4	0,8	1,0	-0,4	1,0	0,8
<i>Ni</i>	1,0	0,4	1,0	0,8	0,4	-1,0	0,4	0,8
<i>Cr</i>	0,8	0,8	0,8	1,0	0,8	-0,8	0,8	1,0
<i>Fe</i>	0,4	1,0	0,4	0,8	1,0	-0,4	1,0	0,8
<i>Pb</i>	-1,0	0,4	-1,0	-0,8	-0,4	1,0	-0,4	-0,8
<i>Mn</i>	0,4	1,0	0,4	0,8	1,0	-0,4	1,0	0,8
<i>CAF</i>	0,8	0,8	0,8	1,0	0,8	0,8	0,8	1,0

Fonte: Elaboração própria (2021).

O resultado da Tabela 4 permite determinar a influência do NH_3 , temperatura e COD sobre a caféina com valores de correlação superiores a 0,9, o que representa que estes parâmetros explicam mais de 90% da variável caféina. Já no resultado para a Tabela 5, que avalia a influência dos metais encontramos que o Cr tem a maior influência sobre a caféina, porém os restantes de metais analisados têm correlações superiores a 0,8, o que representa a existência de fontes associadas as mesmas características tanto para caféina, como para os metais. Os resultados dos componentes mostram que o parâmetro caféina está associado ao

mesmo tipo de componente que os parâmetros COD, NH₃, Fósforo total e temperatura, os quais estão associados a carga orgânica, sendo a carga orgânica um parâmetro característico do esgoto sanitário, o que implica na presença de esgoto sanitário e a influência dele sobre o corpo hídrico que fazem com que a demanda de Oxigênio aumente fazendo com que o OD baixe no qual é demonstrado na Tabela 6, onde encontramos o valor de -0,885 o qual significa que com maior concentração de caféina possuímos menor concentração de OD. Com a finalidade de fazer a comparação dos valores obtidos nas análises do Rio Barigui, apresentamos a continuação com os limites estabelecidos para a classificação dos corpos hídricos, conforme Resolução CONAMA 357/2005.

Tabela 6 - Valores de parâmetro de rio Classe 2 conforme Resolução CONAMA 357/2005 para rio à montante do Parque Barigui

<i>Parâmetros</i>	<i>Concentração (mg/L)</i>
<i>DBO_{5,20} máxima</i>	5,0
<i>OD mínimo</i>	5,0
<i>Nitrogênio Amoniacal Total</i>	0,5 - 3,7
<i>Nitrato</i>	10,0
<i>Nitrito</i>	1,0

Fonte: Adaptado de Resolução CONAMA 357/2005.

Tabela 7 - Valores de parâmetro de rio Classe 3 conforme Resolução CONAMA 357/2005 para rio à jusante do Parque Barigui

<i>Parâmetros</i>	<i>Concentração (mg/L)</i>
<i>DBO_{5,20} máxima</i>	10,0
<i>OD mínimo</i>	4,0
<i>Nitrogênio Amoniacal Total</i>	1,0 - 13,3
<i>Nitrato</i>	10,0
<i>Nitrito</i>	1,0

Fonte: Adaptado de Resolução CONAMA 357/2005.

Para nenhum dos pontos analisados com OD atende aos requisitos legais constantes para seu enquadramento na classificação do Rio Barigui. No ponto 1, para o parâmetro NH₃ obtivemos um valor fora do enquadramento da norma. Para os parâmetros nitrito e nitrato analisados obtivemos valores dentro do estipulado na norma. Para valores dos metais nos pontos 1 e 2, que se encontram a montante do Parque Barigui, o qual possui classificação de rio igual a Classe 2, apenas o Zn e o Cr encontram-se dentro dos limites do padrão, já os metais Cu, Ni, Fe, Pb e Mn estão fora dos limites do padrão da norma. Para valores dos metais nos pontos 3 e 4, que se encontram a jusante do Parque Barigui, o qual possui classificação de rio igual a Classe 3, Zn, Fe, Mn e Pb encontram-se dentro do estipulado na norma, enquanto o Cu, Ni e Cr estão fora dos limites padronizados na norma.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em 30 de junho de 2017, uma amostragem exploratória de águas superficiais foi realizada em quatro pontos na bacia do Rio Barigui em áreas afetadas pela atividade urbana na cidade de Curitiba, para o qual os parâmetros *in situ* e laboratoriais foram feitos para o propósito de determinar a incidência de águas residuais domésticas e industriais no rio. A avaliação foi realizada utilizando indicadores quantitativos, como a presença de cafeína. A revisão das fontes existentes em torno do Rio Barigui mostra a existência de atividades industriais e sistemas domésticos de tratamento de águas residuais, bem como o despejo incontrolado e ilegal no corpo de água. Os resultados encontrados para os parâmetros *in situ* analisados mostram um baixo teor de Oxigênio Dissolvido (OD) para todos os pontos analisados, enfatizando que todos eles estão fora dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 375/2005 para as duas classes em que é classificada a seção do Rio Barigui estudada. Verificou-se também que Cu, Ni, Fe e Pb também excedem os limites permitidos estabelecidos para os Rios Classe 2 nos pontos 1 e 2, enquanto Cu, Ni e Cr excedem os limites permitidos para Classe 3 nos pontos 3 e 4 estabelecidos na Resolução CONAMA 375/2005.

A análise estatística realizada em cada uma das variáveis analisadas permitiu determinar que as variáveis não têm um comportamento normal e que, em virtude disso, a correlação entre variáveis foi estabelecida a partir da estatística de Spearman. Os compostos correlacionados com o objeto variável de estudo (cafeína) foram Cromo (1.0), Temperatura (0.973) e DQO (0.972) mostrando associação significativa dos parâmetros com a cafeína nas amostras analisadas. A análise das correlações permitiu estabelecer uma menor correlação com os metais Zn, Cu, Ni, Fe e Mn com um valor de correlação de 0,8, enquanto com o Pb apresentou uma correlação inversa de -0,8, para a qual está estabelecida a associação de metais com fontes que exibem as mesmas características que a cafeína. O resultado encontrado para o parâmetro cafeína mostra o aumento significativo da concentração deste, entre os pontos 1 e 4, que também está associado à amônia que representa as condições reductoras do corpo de água, esta condição mostra a influência que a despejos legais e ilegais.

Finalmente, os resultados da cafeína nos permitem estabelecer a potencialidade de usar este parâmetro como um indicador eficiente de despejos de resíduos residenciais, hospitalares, dentre outros, descartados no corpo hídrico sem tratamento.

Vale ressaltar também que existe uma possibilidade de sinergia entre a degradação da cafeína e o incremento de NH₃ no rio podendo resultar na diminuição de oxigênio no meio e originar o processo de eutrofização. Ao seguir o padrão estabelecido pelas normas no descarte

de efluentes não é considerada essa interação, evidenciando que não existem limites seguros para descarte de águas residuárias no corpo hídrico.

Ainda que sejam feitos descartes de dejetos nas águas dos rios com os valores padronizados pela norma foi aferido que a qualidade nos trechos analisados não se enquadravam no padrão classificado pela CONAMA 375/2005, fato este que corrobora para uma nova visão sobre os padrões de lançamento nos rios.

REFERÊNCIAS

- ANDREOLI, C. V.; DALARMI, O.; LARA, A. I.; ANDREOLI, F. N. (1999). **Os Mananciais de Abastecimento do Sistema Integrado da Região Metropolitana de Curitiba** – RMC. SANARE – Revista Técnica da Sanepar, v. 12, n. 12.
- AUER, A. M. **Avaliação dos processos de ocupação antrópica da Bacia do Rio Barigui e suas implicações ecológicas**, 155 f. (2010). Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Paraná.
- BAIRD, C.; CANN, M. (2011). **Química Ambiental**. 4ed. Porto Alegre: Bookman.
- BRASIL, Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. **Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional**. Publicado no D.O.U, 2005.
- BROWN, T. L.; LEMAY, E.; BURSTEN, B. E. (1999). **Química: A Ciência Central**. 7ed. Rio de Janeiro: LTC.
- CHELLA, M. R.; FERNANDES, C. V. S.; FERMIANO, G. A.; Fill, H. D. (2005). **Avaliação do transporte de sedimentos no rio Barigüi, Araucária**. RBRH: Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 10, n. 3, p. 105-111, Jul./Set.
- ESTEVES, F. A. (1998). **Fundamentos de Limniologia**. 2ed. Rio de Janeiro: Interciência.
- FERREIRA, A. P. (2005). *Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems*. Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro, v. 21, n. 6, p. 1884-1892.
- FILL, H. D.; SANTOS, I. Dos; FERNANDES, C. V. S.; TOCZECK, A.; Oliveira, M. F. de. (2005). **Balanco hídrico da bacia do Rio Barigüi, PR**. RA'E GA-O Espaço Geográfico em Análise, n. 9, p. 59-67.
- FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. (2008). **Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigui na região metropolitana de Curitiba**. São Paulo: Química Nova, v. 31, n. 8.
- GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. (2002). **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.

IDE, A H.; CARDOSO, F. D.; SANTOS, M. M. Dos; KRAMER, R. D.; Azevedo, J. C. R. De; Mizukawa, A. (2013). **Utilização da Caféina como Indicador de Contaminação por Esgotos Domésticos na Bacia do Alto Iguaçu**. RBRH: Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 18, n.2, p.201-211, Abr./Jun. Instituto Das Águas Do Paraná; *Comitês de Bacia hidrográfica*. Recuperado em 19 de julho de 2017, de <http://www.aguasparana.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=79>.

MACEDO NETO, D.; FROEHNER, S.; SANEZ, J. (2017). *Spatial variation of metals and phosphorus in sediments of a river influenced by urbanization*. RBRH: Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 22, e14.

PELLER, K. A.; OPSAHL, S. P.; CHANTON, J. P. (2006). *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.

SUDERHSA. (2002). **Plano Diretor de Drenagem para a bacia do rio Iguaçu na região metropolitana de Curitiba**. Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

WEIGEL S., BERGER U., JENSEN E., KALLENBORN R., THORESEN H., HUHNERFUSS H. (2004) *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.