

# QUANTIFICAÇÃO DA CAFEÍNA PARA DETECTAR PRESENÇA DE DESPEJOS DOMÉSTICOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU, NA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA - PR

**Alessandra Honjo Ide<sup>(1)</sup>**

Graduanda em Química Tecnológica com ênfase Ambiental e em Tecnologia em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

**Mauricius Marques dos Santos<sup>(1)</sup>**

Graduando em Química Tecnológica com ênfase Ambiental /Licenciatura em Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

**Fernanda Dittmar Cardoso<sup>(1)</sup>**

Graduanda em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

**Alinne Mizukawa<sup>(2)</sup>**

Graduada em Tecnologia em Química Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Mestranda em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (UFPR).

**Karina Scurupa Machado<sup>(2)</sup>**

Graduada em Tecnologia em Química Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Doutoranda em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela UFPR

**Júlio César Rodrigues de Azevedo<sup>(1,2)</sup>**

Graduado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUC-PR). Mestre em Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Doutor em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais pela UEM. Professor Adjunto do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. Departamento Acadêmico de Química e Biologia-DAQBi. Avenida Sete de Setembro, 3165 - Rebouças – Curitiba - PR - CEP: 80230-901 - Brasil - Tel: (41) 3310-4666 - e-mail: alessandrahide@hotmail.com

**Endereço<sup>(2)</sup>:** A Universidade Federal do Paraná-UFPR. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental - PPGERHA. Jardim das Américas– Curitiba - PR - CEP: 81531-990 - Brasil - Tel: (41) 3361-3143.

## ABSTRACT

Microbiological and limnological parameters are commonly used to determine the anthropic influence in aquatic environmental systems. However, studies have shown that caffeine is a more effective marker of human activity, mainly because this compound is found in a variety of foods (chocolate, pastries, and dairy desserts), beverages (coffee, tea and soft drinks) and medicines. The present study aimed to evaluate the occurrence of caffeine by high performance liquid chromatography and to determine some limnological characteristics in samples from two surface water bodies, Pequeno River and Palmital River, located in Upper Iguazu River Basin. Caffeine was found in concentrations ranging from 0,353 to 20,13  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and the analyses revealed a significant difference between areas not commonly affected by sewage inputs and areas chronically influenced by sewage discharges. Results of this study showed that caffeine can be used as an efficient parameter to predict the presence of domestic waste water in urban superficial waters.

Palavras-chave: Bacia do Alto Iguazu, cafeína, despejos domésticos

## INTRODUÇÃO

A degradação dos ecossistemas urbanos está diretamente relacionada com os avanços na industrialização e na urbanização, bem como com os processos de desenvolvimento político e econômico, que são fatores determinantes na ocupação da terra e no uso dos diversos recursos naturais nas cidades (Ferreira, 2005).

Os ambientes aquáticos são os sistemas mais comprometidos e de vital importância para a humanidade, destacando-se, na Região Metropolitana de Curitiba (RMC), a Bacia do Alto Iguazu, principal manancial de abastecimento da região (Mendonça, 2004). Nos mananciais da RMC, existe um 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 à qualidade da água bruta dos rios (Andreoli *et al.*, 2003).

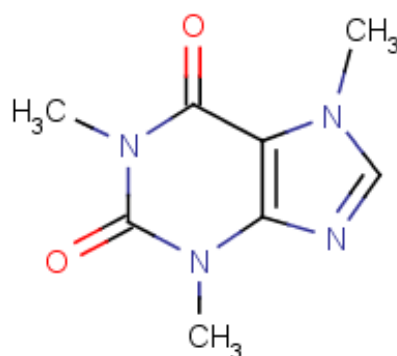
A existência de grande atividade antrópica pode trazer como consequência a contaminação por águas residuárias domésticas e industriais, alterando as características naturais do ambiente em termos de nitrogênio, demanda química de oxigênio, fósforo, metais, contaminantes emergentes, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e outros (Who, 1992). Devido a ocupações irregulares e ao crescimento desordenado nas grandes cidades, os ecossistemas aquáticos recebem alta quantidade de esgoto, problema agravado pelas ligações clandestinas que são frequentemente realizadas, causando a degradação do ambiente.

Juntamente com os nutrientes e a matéria orgânica, que fazem parte dos despejos domésticos lançados nos corpos aquáticos, podem estar presentes também outros compostos, conhecidos como contaminantes emergentes. Constituem-se de substâncias naturais ou sintéticas que entram na composição de diversos alimentos, medicamentos e produtos de higiene pessoais amplamente consumidos por grande parte da população. Desta forma, tais compostos são excretados pelo organismo humano, metabolizados ou não, e acabam atingindo os ecossistemas aquáticos urbanos (Sodré *et al.*, 2007).

O interesse no estudo desses compostos se dá pela falta de informação existente das suas características e das suas consequências para a vida da biota aquática e dos seres humanos que consomem a água. Não existem também limites estabelecidos por legislação da concentração permitida desses compostos em águas. Desta forma, juntamente com o aperfeiçoamento de técnicas analíticas cada vez mais sensíveis, como a cromatografia líquida de alta eficiência e cromatografia gasosa, tais substâncias podem ser detectadas e quantificadas em concentrações muito baixas (Sui *et al.*, 2010).

Parâmetros microbiológicos, físicos e químicos são comumente utilizados para determinar a qualidade das águas. No entanto, pesquisas têm mostrado que a determinação da concentração da cafeína pode ser empregada com maior eficiência, devido a sua natureza antrópica, confirmando a entrada de despejos domésticos (Gardinali e Zhao, 2002; Ferreira, 2005; Peller *et al.*, 2006). A solubilidade da cafeína (13,5 g/L), o baixo coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{ow} = 0,01$ ) e a volatilidade insignificante (Gossett *et al.*, 1983), fazem com que esse composto apresente maior tendência a permanecer dissolvido na água, constituindo desta forma um marcador estável diretamente relacionado a atividades humanas, sem chances de ser proveniente de fontes biogênicas (Gardinali e 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 e 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 é um dos medicamentos mais prescritos no mundo (Siegener e Chen, 2002).



**Figura 1: Fórmula estrutural da cafeína**

De acordo com estudos realizados, 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).

Os efeitos da cafeína no organismo humano variam com a massa corpórea e com a frequência ingerida e são sentidos enquanto o composto ainda estiver presente na corrente sanguínea. Esses efeitos incluem desde o aumento do ritmo cardíaco à diminuição do tempo de reação a estímulos visuais e auditivos. Estudos mostram que a cafeína estimula o desempenho dos indivíduos em tarefas manuais, mas produz efeito inverso quando é exigida coordenação muscular complexa (Stavric *et al.*, 1988).

O presente estudo tem como objetivos determinar a concentração da cafeína e de algumas análises limnológicas e microbiológicas nos rios Pequeno e Palmital, pertencentes à Bacia do Alto Iguaçu, com a finalidade de verificar se a cafeína pode ser utilizada como um traçador de atividade antrópica.

## METODOLOGIA

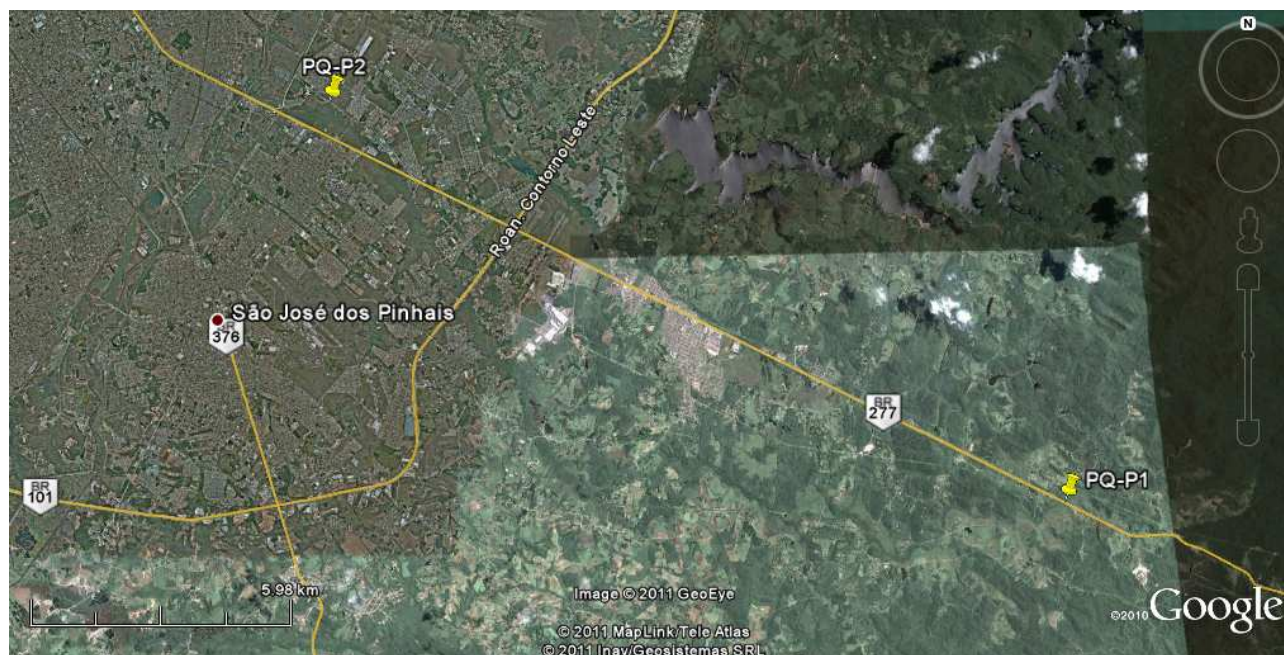
### Área de Estudo

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).

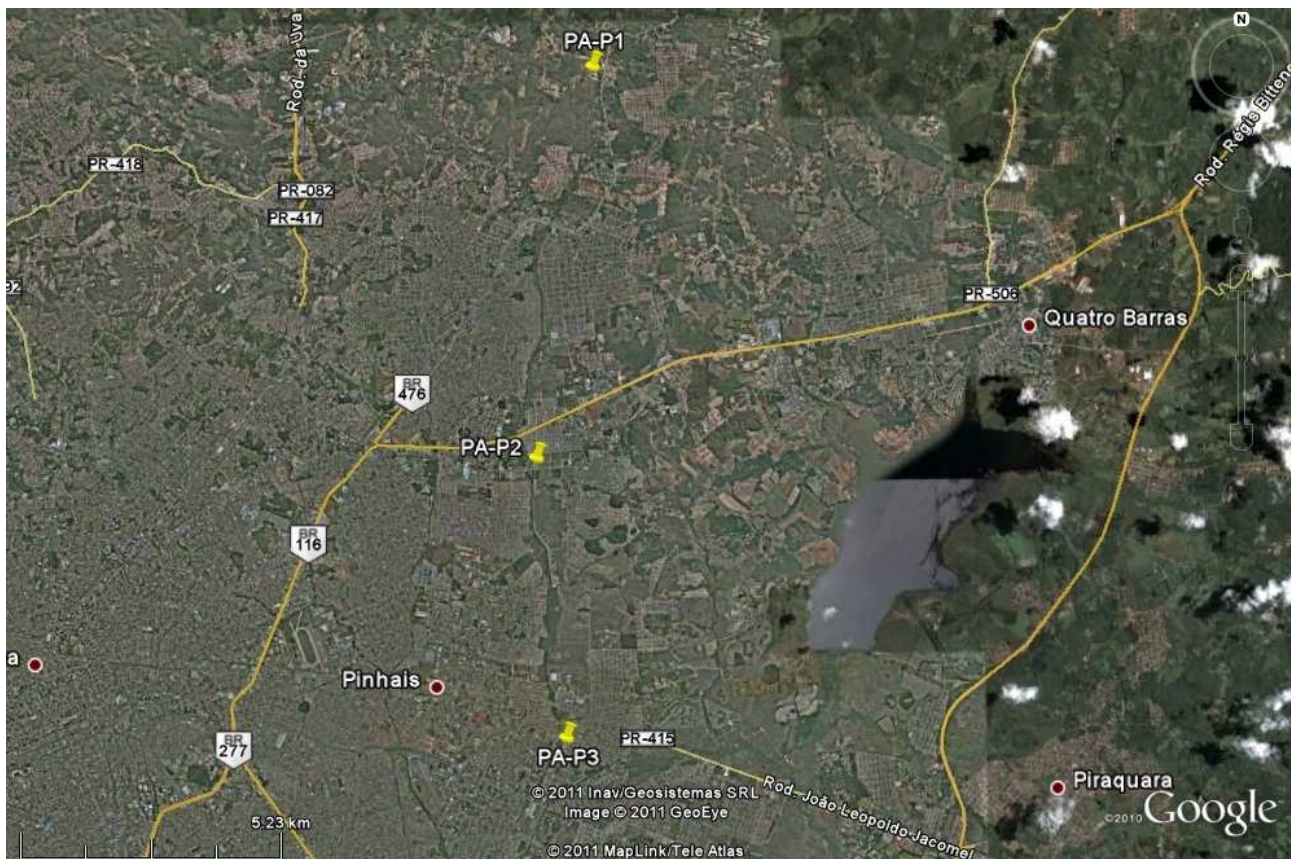
O Rio Palmital drena os municípios de Colombo e Pinhais e sua sub-bacia possui uma área de 93 km<sup>2</sup>. Suas nascentes encontram-se mais preservadas, mas durante seu percurso, recebe altas cargas de matéria orgânica provenientes de despejos domésticos. Uma das principais contribuições vem da conhecida “Vila Zumbi dos Palmares”, uma região densamente povoada na qual existem mais de 2 mil moradias desprovidas de sistema de coleta e tratamento de esgotos. O carreamento de lixo e o efeito da drenagem nos períodos de chuva ocasionam cheias no Rio Palmital, afetando a qualidade de suas águas e causando diversos problemas sociais na região (Andreoli *et al.*, 1999).

O Rio Pequeno é um afluente da margem esquerda do Rio Iguaçu e sua sub-bacia ocupa uma área correspondente a cerca de 140 km<sup>2</sup>, no município de São José dos Pinhais, um dos mais significativos economicamente na RMC. Possui suas nascentes localizadas próximas a Serra do Mar, caracterizada pela qualidade hídrica favorável dos seus mananciais.

Nesse estudo foram realizadas amostragens em dois pontos do rio Pequeno e três no Rio Palmital, localizados na Bacia do Alto Iguaçu, na RMC. No Rio Pequeno (Figura 2) foram amostrados os pontos PE-P1 (latitude 25°34'5.32"S; longitude 49° 0'4.31"O) na BR-277, próximo da Serra do Mar e o ponto PE-P2 (latitude 25°29'8.08"S; longitude 49°10'13.32"O) próximo à lagoa do Corina, sendo que este ponto apresenta certa influência antrópica ao comparar com o PE-P1. No rio Palmital (Figura 3), o ponto o PA-P1 (latitude 25°19'21.23"S; longitude 49° 9'45.89"O) localiza-se próximo à nascente, o PA-P2 (latitude 25°19'21.23"S; longitude 49° 9'45.89"O) entre os Municípios de Colombo e Curitiba e o PA-P3 (latitude 25°26'37.31"S; longitude 49°10'4.64"O) próximo a sua foz com o Rio Irai.



**Figura 2: Pontos amostrados no Rio Pequeno**



**Figura 3: Pontos amostrados no Rio Palmital**

### Amostragens

Foram realizadas quatro coletas durante o ano de 2010, entre os meses de fevereiro e dezembro com a finalidade de avaliar parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e a concentração de cafeína. Todas as vidrarias utilizadas foram descontaminadas com ácido clorídrico 5% por 24 horas e lavadas com água deionizada. Os frascos utilizados para coleta de água destinada a análise da cafeína foram mantidos em estufa a 350°C por duas horas para eliminação de possíveis resíduos orgânicos.

Em campo, realizou-se a medição da temperatura da água e do ar, pH, oxigênio dissolvido e saturação de oxigênio, condutividade, potencial redox e sólidos totais com o auxílio da sonda multiparâmetros marca Hanna, modelo HI9828. A turbidez foi medida com o equipamento da marca Hanna, modelo HI98703.

As análises químicas da água foram realizadas em amostras *in natura* e filtradas, utilizando-se membranas Millipore de éster de celulose, 0,45 µm de acordo com o descrito em APHA (1998).

Para a extração da cafeína, 1L 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 através da adição de ácido clorídrico 6 mol.L<sup>-1</sup>. Em seguida, passaram por cartuchos de extração em fase sólida (Agilent Sampli 1,000mg – C18 de 6 mL), previamente condicionados com metanol, acoplados num *manifold* conectado a uma bomba de vácuo. Os cartuchos foram secos com fluxo de N<sub>2</sub> por 10 minutos e depois eluídos com 4 frações de 3 mL de acetonitrila grau HPLC. 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 (Machado, 2010).

As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta resolução (Shimadzu HPLC LC20) equipado com um detector UV (274 nm). Foram injetados 50 µL da amostra utilizando uma coluna ODS Hypersil 25 x 4 mm x 5 µm. A fase móvel empregada foi uma mistura isocrática de metanol-acetonitrila numa proporção 1:1 com fluxo de 0.65 mL/min. O tempo de retenção para a cafeína foi entre 7 e 8 minutos (Froehner *et al*, 2011).

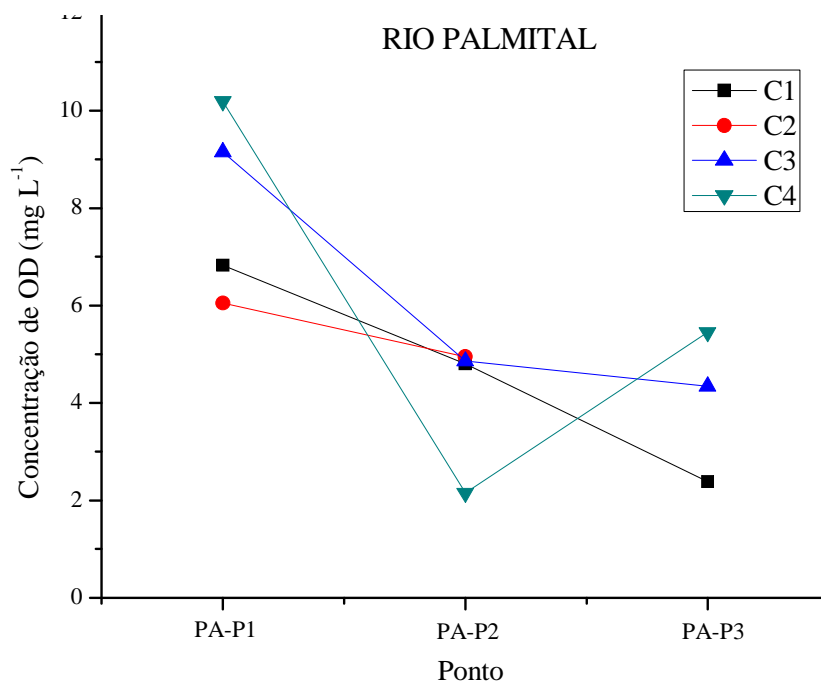
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Rio Palmital, em suas nascentes, apresentou índices positivos de qualidade das águas no ponto PA-P1, como esperado, pois a região apresenta menor densidade demográfica e, conseqüentemente, menor atividade antrópica, como entrada de esgotos. As concentrações de oxigênio dissolvido (Figura 4) neste ponto foram as maiores obtidas no rio em questão, assim como os valores de cafeína (Figura 5), que ficaram abaixo do limite de detecção em três das quatro coletas realizadas, as concentrações de nitrogênio amoniacal (Figura 6) e ortofosfato (Figura 7) também mantiveram-se pequenas durante as campanhas amostrais, confirmando sua menor degradação pela entrada de esgotos.

Em oposição ao primeiro ponto do Rio Palmital, o PA-P2 apresentou as menores concentrações de oxigênio dissolvido (Figura 4) dentre todos os pontos e os maiores valores de cafeína (Figura 5), chegando a  $20,13 \mu\text{g.L}^{-1}$  na coleta 2. Tais resultados indicam a forte influência da “Vila Zumbi” nesta região do Rio Palmital, que podem ser confirmados pelos valores de N-amoniacal e ortofosfato encontrados nestes pontos. Além do lançamento de águas residuárias não tratadas, o crescimento populacional, que ocasiona aumento no consumo de água potável, o uso inadequado do solo, a retirada da mata ciliar e os despejos de lixo nas margens e dentro dos rios são fatores que contribuem para agravar o problema da degradação deste manancial urbano.

O ponto PA-P3, localizado no centro do município de Pinhais, também se encontra bastante degradado. Embora haja maior atendimento do sistema de coleta e tratamento de esgoto nesta região, em comparação com o PA-P2, existe um número bastante grande de moradias localizadas em áreas irregulares, como também o efeito montante do PA-P2. As concentrações de cafeína encontradas foram inferiores às do PA-P2 mas mantiveram-se entre  $6,93 \mu\text{g.L}^{-1}$  na C1 e  $8,90 \mu\text{g.L}^{-1}$  na C4 (Figura 5). As concentrações de nitrogênio amoniacal e ortofosfato (Figuras 6 e 7) foram as maiores obtidas dentre os três pontos do Rio Palmital, que pode estar relacionada com o efeito a montante e a entrada de mais esgotos.

Pela Figura 5 (no ponto P2) e Figuras 6 e 7 (nos pontos P2 e P3), observa-se que ocorreram variações com a coleta, podendo ser decorrentes da sazonalidade, períodos de chuvas, que, inicialmente trazem esgotos retidos nas galerias e, dependendo das intensidades e durações destas chuvas, podem provocar diluições das entradas de esgotos e, conseqüentemente, diluições de parâmetros como cafeína, N-amoniacal e ortofosfato.



**Figura 4: Variações das concentrações de oxigênio dissolvido (OD) ao longo do Rio Palmital (PA-P1, PA-P2 e PA-P3) em diferentes coletas (C1 = fev/10; C2 = mai/10 ; C3 = ago/10 e C4 = Nov/11)**

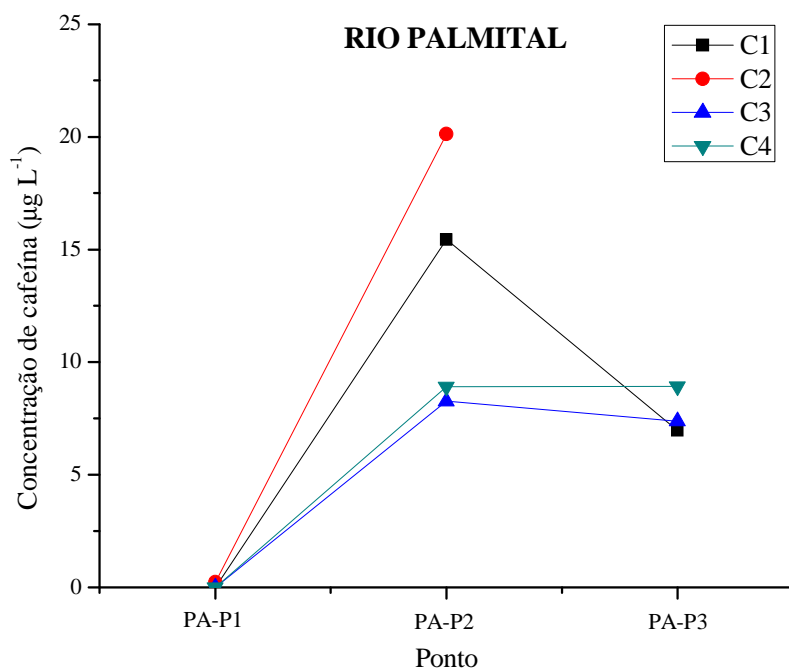


Figura 5: Variações das concentrações de cafeína obtidas ao longo do Rio Palmital (PA-P1, PA-P2 e PA-P3) em diferentes coletas (C1 = fev/10; C2 = mai/10 ; C3 = ago/10 e C4 = Nov/11)

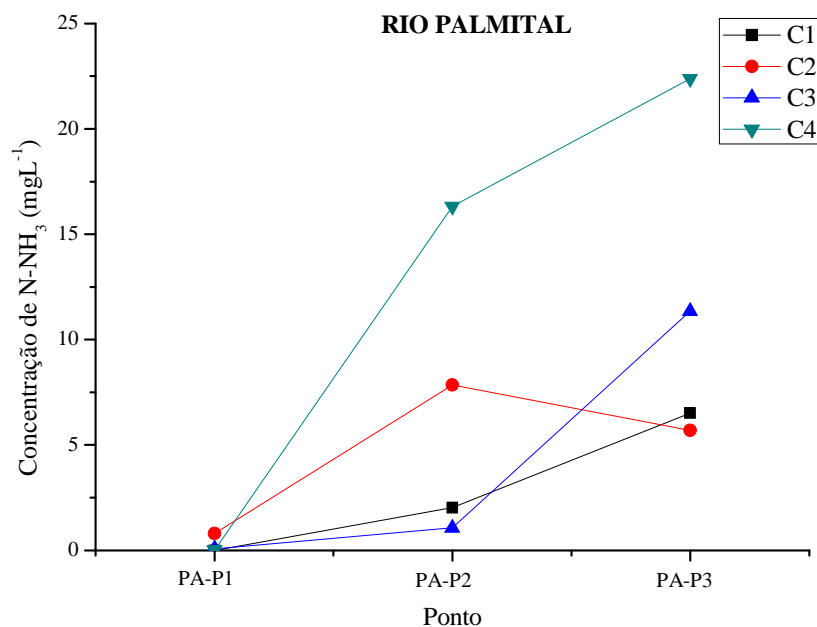
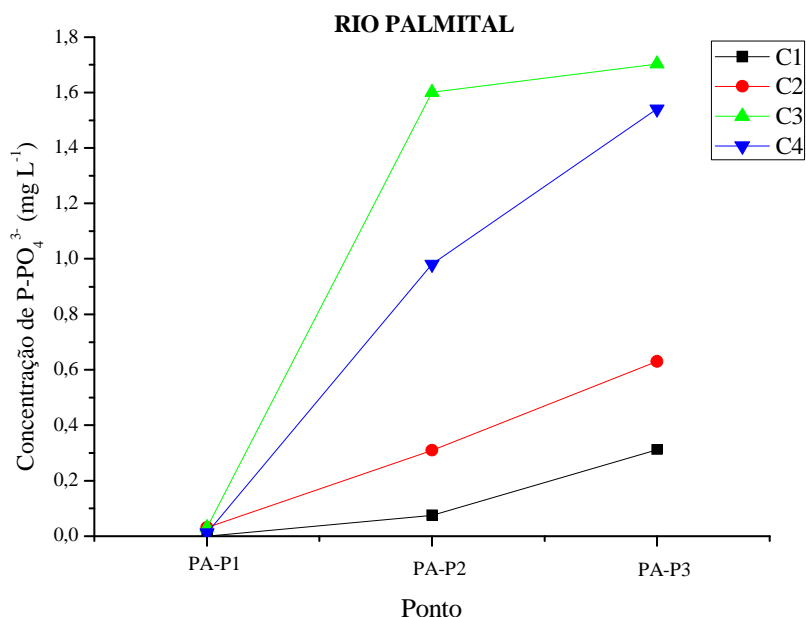


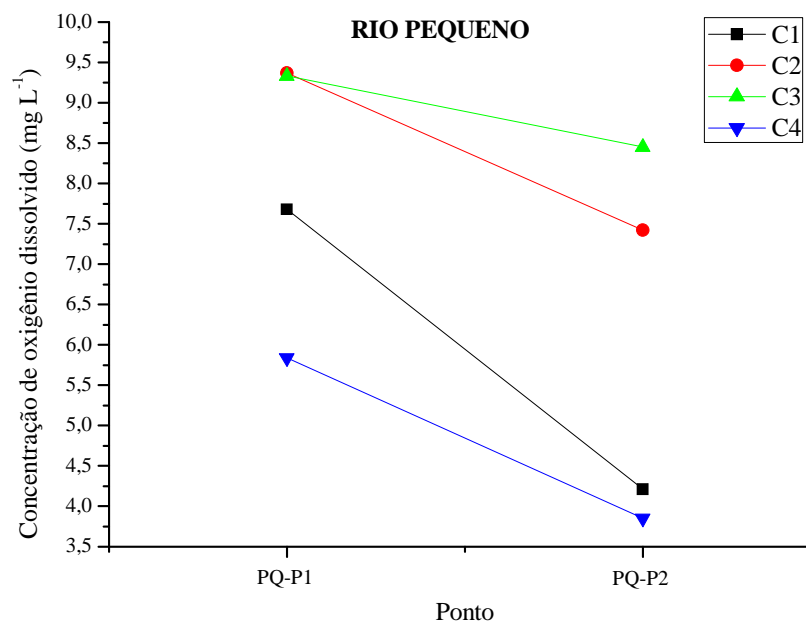
Figura 6: Variações das concentrações de N-amoniaco ao longo do Rio Palmital (PA-P1, PA-P2 e PA-P3) em diferentes coletas (C1 = fev/10; C2 = mai/10 ; C3 = ago/10 e C4 = Nov/11)



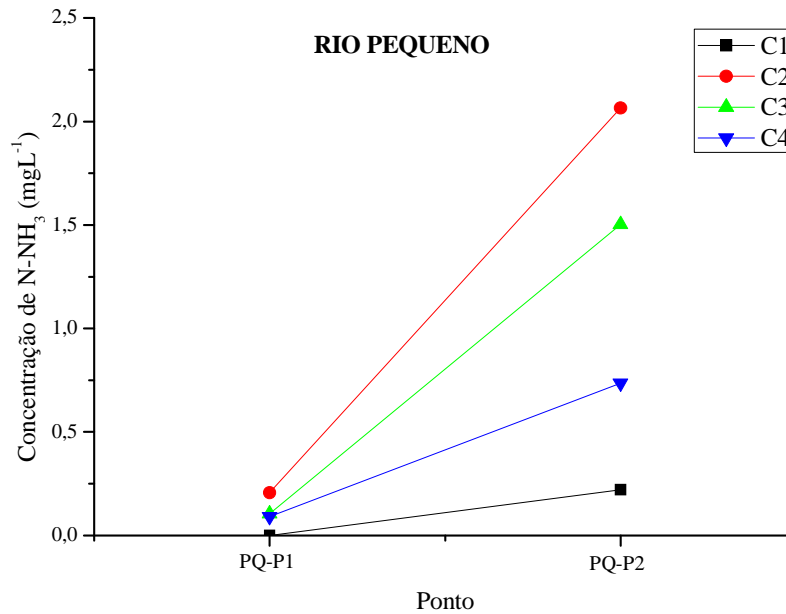
**Figura 7: Variações das concentrações de ortofosfato (P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) obtidas ao longo do Rio Palmital (PA-P1, PA-P2 e PA-P3) em diferentes coletas (C1 = fev/10; C2 = mai/10 ; C3 = ago/10 e C4 = Nov/11)**

Com relação ao Rio Pequeno, a cafeína foi detectada apenas na coleta 3 no PQ-P1 (0,353 µg/L) e nas coletas 3 e 4 no PQ-P2 (0,451 e 0,360 µg/L). Nas demais coletas, as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção. Ambos os pontos amostrados no Rio Pequeno apresentaram maiores concentrações de oxigênio dissolvido do que no rio Palmital. O Ponto P1 no rio Pequeno apresenta menor influência de esgotos do que o ponto P2 deste rio, apresentando assim maiores valores de oxigênio dissolvido (Figura 8), menores valores de N-amoniacoal (Figura 9) e de ortofosfato (Figura 10). Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos para cafeína, a qual caracteriza entrada de esgotos domésticos no sistema do Rio Iguaçu, sendo que o Rio Pequeno apresenta menores concentrações de nitrogênio amoniacoal, ortofosfato e cafeína e maiores valores de oxigênio dissolvido quando comparados com os pontos analisados no Rio Palmital (com exceção do PA-P1). No entanto, observa-se que existem diferenças entre os pontos PQ-P1 e PQ-P2, podendo-se afirmar que o segundo ponto representa uma área com maior influência antrópica.

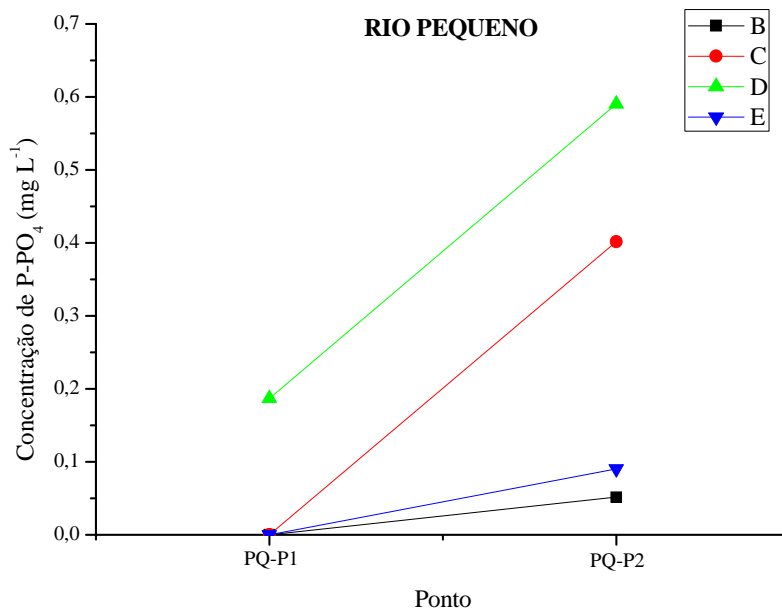
As figuras a seguir mostram os resultados obtidos para o Rio Pequeno com relação aos parâmetros limnológicos.



**Figura 8: Variações das concentrações de oxigênio dissolvido (OD) obtidas nos pontos amostrados no Rio Pequeno (PQ-P1 e PQ-P2) em diferentes coletas (C1 = fev/10; C2 = mai/10 ; C3 = ago/10 e C4 = Nov/11)**



**Figura 9: Variações das concentrações de N-amoniaco nos pontos amostrados no Rio Pequeno (PQ-P1 e PQ-P2) em diferentes coletas (C1 = fev/10; C2 = mai/10 ; C3 = ago/10 e C4 = Nov/11)**



**Figura 10: Variações das concentrações de ortofosfato nos pontos amostrados no Rio Pequeno (PQ-P1 e PQ-P2) em diferentes coletas (C1 = fev/10; C2 = mai/10 ; C3 = ago/10 e C4 = Nov/11)**

É importante ressaltar que a cafeína determinada corresponde à fração do composto que é eliminada sem ser metabolizada pelo organismo humano e que o tempo de meia vida da cafeína em ambientes aquáticos naturais é pequeno. Entretanto, por constituir-se de uma substância altamente consumida por grande parte da população e por ser constantemente excretada nas águas residuárias domésticas, pode ser quantificada, principalmente, no ambiente que contiver maior entrada de efluentes domésticos recentes, corroborando com os valores de oxigênio dissolvido, nitrogênio amoniaco e ortofosfato obtidos nas amostras.



## CONCLUSÕES

A presença de cafeína na área de estudo, mesmo em baixos níveis, mostra que os efluentes domésticos são uma importante fonte de contaminação dos ecossistemas aquáticos urbanos. A determinação desse composto, juntamente com parâmetros microbiológicos e limnológicos, indica que a cafeína pode ser um bom indicador da influência humana nos ecossistemas urbanos, levando a concluir que a cafeína pode ser utilizada como um traçador de atividade antrópica.

Assim, com a detecção e quantificação da cafeína na Bacia do Alto Iguaçu e sua possível associação com a presença de esgotos domésticos, pode-se inferir que outros compostos (contaminantes emergentes) também podem ser encontrados nessa região. Faz-se importante o estudo dessas substâncias, pois muitos de seus efeitos sobre os organismos são desconhecidos. Desta forma, torna-se necessário avaliar as consequências para o consumo humano e também o estudo de novas legislações que incluam esses compostos como parâmetros de qualidade das águas.

As cidades precisam apresentar uma distância dos mananciais para abastecimento público de maneira economicamente viável, tendo em vista o equilíbrio de sua preservação. A expansão espontânea da população em áreas próximas aos corpos aquáticos representa um grave problema à qualidade das águas brutas dos rios, que afeta diretamente a qualidade da água potável.

## 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, vol. 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-WPCF, 1998. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20th ed, American Public Health/ American Water Works Association/ Water Pollution Control Federation, Washington DC, USA.

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.

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.

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

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K. S.; AISSE, M. M. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. Water Air Soil Pollut, n. 216, p. 463-471, 2011.

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.

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. vol.14,p. 387–392, 1983.

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, vol. 341, n. 22, p. 1639-44, 1999.

MACHADO, K. S. Determinação de Hormônios Sexuais Femininos na Bacia do Alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba-PR. Dissertação de Mestrado. 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.

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*, vol. 40, no. 24, p. 7616-22, 2006.

SIEGENER, R.; CHEN, R. F. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 44, p. 383-387, 2002.

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

STAVRIC, B.; KLASSEN, R.; WATKINSON, B.; KARPINSKI, K.; STAPLEY, R.; FRIED, P. Variability in caffeine consumption from coffee and tea: Possible significance for epidemiological studies. *Foundations of Chemical Toxicology*, v. 26, n. 2, p. 111-118, 1988.

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*, vol.24, p. 180–185, 1983.

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