

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO



**ANTONIONI DUARTE LINS GUERRERA**

**COMPORTAMENTO DA CAFEÍNA EM MEIO NÃO SATURADO, UTILIZAÇÃO DE  
ENSAIOS DE COLUNA PARA SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO BARREIRAS E  
DEPÓSITOS LITORÂNEOS.**

**MACEIÓ  
2020**

ANTONIONI DUARTE LINS GUERRERA

**COMPORTAMENTO DA CAFEÍNA EM MEIO NÃO SATURADO, UTILIZAÇÃO DE  
ENSAIOS DE COLUNA PARA SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO BARREIRAS E  
DEPÓSITOS LITORÂNEOS.**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cleuda Custódio Freire

MACEIÓ  
2020

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

G934c Guerrero, Antonioni Duarte Lins.

Comportamento da cafeína em meio não saturado, utilização de ensaios de coluna para sedimentos da formação barreiras e depósitos litorâneos / Antonioni Duarte Lins Guerrero. – 2020.

80 f. : il. figs. ; graf. ; tabs. color.

Orientadora: Cleuda Custódio Freire.

Dissertação (mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia. f. 72-80.

1. Águas subterrâneas – Contaminação. 2. Cafeína. 3. Indicativos de contaminação. 4. Efluentes domésticos. 5. Formação barreiras. 6. Depósitos litorâneos. I. Título.

CDU: 556.388: 547.857.4

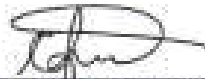
## Folha de Aprovação

ANTONIONI DUARTE LINS GUERRERA

COMPORTAMENTO DA CAFEÍNA EM MEIO NÃO SATURADO,  
UTILIZAÇÃO DE ENSAIOS DE COLUNA PARA SEDIMENTOS DA  
FORMAÇÃO BARREIRAS E DEPÓSITOS LITORÂNEOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Em: 17/02/2020



---

Prof.ª Dr.ª Cleida Custódio Freire  
(Orientadora- PPGRHS)

### Banca examinadora:



---

Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim  
(Examinador interno – PPGRHS/CTEC/UFAL)



---

Prof. PhD. Jaime Joaquim da Silva Pereira Cabral  
(Examinador externo – UFPE)

*Dedico este trabalho a todos aqueles que  
fizeram ser possível sua realização.*

## RESUMO

As águas subterrâneas são hoje a principal fonte de abastecimento de várias cidades brasileiras. A sobreexploração e a constante contaminação desses mananciais pode levar a consequências graves no que diz respeito aos aspectos quali-quantitativos. Uma forma de verificar a origem de um potencial contaminante é através da presença da cafeína no meio, uma vez que a mesma é um indicador direto de contaminação por efluentes domésticos. É neste sentido que este estudo buscou compreender a relação da quantidade de cafeína encontrada nas águas subterrâneas com a quantidade que é lançada em superfície. Para tal, foi necessário analisar a presença da cafeína em poços de captação de água subterrânea e entender o comportamento da mesma em meio não saturado, utilizando sedimentos das unidades geológicas aflorantes da Formação Barreiras e dos Depósitos Litorâneos, onde foram realizados ensaios de coluna em três diferentes tamanhos (0,5 / 1,0 e 2 metros) e lançada solução de cafeína pré-definida em cada uma delas (para cada tipo de sedimento específico) e coletado em seu final, permitindo assim obter a capacidade de retenção desses sedimentos. Os resultados mostram que para a formação Barreiras, a cafeína foi retida apenas no primeiro metro de sedimentos, próxima dos 100 mg/l, onde a partir daí, tais sedimentos não foram mais capazes de agir em sua remoção. Já os Depósitos Litorâneos removeu a cafeína de maneira progressiva, permitindo deduzir que quanto maior for a profundidade dos sedimentos, maior será sua capacidade de reter. Quando analisado tais resultados com a quantidade de cafeína presente nos poços de águas subterrâneas, o valor abaixo do limite de quantificação de análise permitiu deduzir que para os Depósitos litorâneos a quantidade de cafeína lançada nas proximidades do poço foi inferior a 350 mg/L, Já para os poços localizados na formação Barreiras, a quantidade foi inferior a 100 mg/L ou, caso tenha sido superior, a zona saturada foi a responsável por reter a mesma.

**Palavras-chave:** Aquíferos, Indicadores de contaminação, Percolação, Contaminantes Emergentes; Ensaios de tubulação

## ***Abstract***

Nowadays, groundwater is the main source of supply for several Brazilian cities. Overexploitation and constant contamination of these sources can lead to serious consequences with regard to the qualitative and quantitative aspects. One way of verifying the origin of a potential contaminant is the presence of caffeine, since it is a direct indicator of contamination by domestic effluents. In this sense, this study tried to find to understand a relationship between the amount of coffee found in groundwater and the amount that is released on the surface. To this end, it was necessary to analyze the presence of caffeine in groundwater wells and understand the behavior in soils unsaturated, using sediments from outcropping geological units of the Barreiras formation and Depositos Litorâneos, where were subjected to column tests in three different sizes (0.5 / 1.0 and 2 meters) and the pre-defined coffee solution was launched in each of them (for each type of specific sediment) and collected at its end, thus allowing to obtain the retention capacity of these sediments. The results shown for the Barreiras formation, caffeine was retained only in the first meter of sediment, close to 100 mg / l, after that these sediments were no longer able to act in their removal. On the other hand, the Depósitos Litorâneos formation progressively remove a caffeine, allowing the deduction of the greater the depth of sediment, the greater its capacity to retain. When these results were analyzed with the amount of coffee present in the groundwater wells, the value below the limit of quantification of analysis, deducted for the Depositos Litorâneos, the amount of coffee released in the well waters was less than 350 mg / L. For the Barreiras formation, an amount was less than 100 mg / L or, if it was higher, a saturated zone was responsible for retaining the same

**Keywords:** Aquifers, Contamination Indicators, Percolation, Emerging Contaminants;  
Piping tests

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula química da cafeína.....	18
Figura 2 - Área de estudo.....	27
Figura 3 - Secção estratigráfica do município de Maceió.....	34
Figura 4 - Evolução potenciométrica do município de Maceió. ....	35
Figura 5 - Esquema de fontes de contaminação urbana.....	37
Figura 6 - Fluxograma das etapas para aplicação da metodologia.....	39
Figura 7 - Formações geológicas e quantidade de poços associada.....	40
Figura 8 - Perfil litológico do poço P1.....	42
Figura 9: Perfil litológico do poço P2.....	43
Figura 10: Perfil litológico do poço P3.....	44
Figura 11 - Localização dos pontos de coletas para experimento em coluna.....	46
Figura 12 - Análise das propriedades físicas dos sedimentos.....	47
Figura 13 - Ensaio de coluna considerando alturas distintas.....	50



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações de cafeína em diversos lugares do mundo.....	19
Tabela 2 – Parâmetros físicos analisados nos sedimentos.....	48
Tabela 3 - Parâmetros químicos e biológicos analisados nos sedimentos .....	48
Tabela 4 - Resumo dos procedimentos realizados. ....	52
Tabela 5 - Resultados das análises dos poços de captação de água subterrânea...54	
Tabela 6 - Resultado da análise de cafeína para amostra em branco – Depósitos Litorâneos.....	55
Tabela 7 - Resultado das concentrações finais de Cafeína para amostras com presença inicial de cafeína – Depósitos Litorâneos .....	55
Tabela 8 - Resultado das amostras em branco - Formação Barreiras .....	58
Tabela 9 - Resultado das concentrações finais para amostras com presença inicial de cafeína - Formação Barreiras.....	58
Tabela 10 - Concentração de ferro para cada uma das tubulações.....	61
Tabela 11: Concentração por volume das tubulações .....	63
Tabela 12 - Tempo de retenção do contaminante.....	64

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Curva padrão para cafeína .....	53
Gráfico 2 - Altura x Capacidade de retenção – Depósitos Litorâneos .....	56
Gráfico 3 - Altura das tubulações x concentração retida .....	57
Gráfico 4 - Altura x Capacidade de retenção – Formação Barreiras .....	59
Gráfico 5 - Altura da tubulação x concentração retida.....	60
Gráfico 6 - Relação da retenção entre os tipos de sedimentos.....	62
Gráfico 7 - Tempo de retenção para cada tipo de sedimento. ....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA – Agencia Nacional de Águas

AOAC - Association of Official Analytical Chemists

APHA - American Public Health Association

BMP's - Best Management Pratices

CASAL – Companhia de Saneamento de Alagoas

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CPRM – Serviço Geológico do Brasil

CTEC - Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

Enb – Formação Barreiras

LSA – Laboratório de Saneamento Ambiental

LQ – Limite de Quantificação

PPCPs - Pharmaceuticals and Personal Care Products

QI – Depósitos Litorâneos

RMM – Região Metropolitana de Maceió

SEMARH - Secretaria do Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos

SIG – Sistema de Informações Geográficas

SST – Sólidos Suspensos Totais

UFAL – Universidade Federal de Alagoas

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. OBJETIVOS .....	17
2.1. Objetivo geral .....	17
2.2. Objetivos específicos .....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
3.1 Cafeína.....	18
3.2 Cafeína como indicador de contaminação doméstica .....	19
3.3 Comportamento da cafeína em diversos meios .....	24
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	27
4.1 Localização .....	27
4.1 Geologia .....	28
4.1.1 Formação Barreiras (Enb).....	29
4.1.2 Depósitos Litorâneos (QI).....	31
4.2 Hidrogeologia .....	31
4.2.1 Sistema Aquífero Barreiras/Marituba.....	31
4.2.2 Sistema aquífero Sedimentos de Praia e Aluvião .....	32
4.2.3 Recarga dos aquíferos .....	33
4.3 Estratigrafia e potenciométrica da região .....	34
4.4 Fontes de contaminação .....	36
5. METODOLOGIA.....	39
5.1 Escolha dos sedimentos a serem utilizados nos ensaios de coluna. ....	40
5.2 Seleção dos poços de captação para análise da cafeína. ....	41
5.3 Determinação dos parâmetros físicos e químicos dos sedimentos selecionados. .....	46
5.4 Ensaios de coluna em meio não saturado.....	49
5.5 Coleta e análise da cafeína.....	52

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
6.1 Análise dos poços de captação de águas subterrâneas .....	54
6.2 Ensaio de coluna - relação da cafeína com depósitos litorâneos (ql).....	55
6.3 Ensaio de coluna - relação da cafeína com formação barreiras (enb) .....	58
6.4 Relação da cafeína com os sedimentos estudados .....	61
6.5 Relação da cafeína com as propriedades físico-químicas e biológicas .....	64
6.6 Implicação na área de estudo .....	66
7. CONCLUSÕES .....	71
8. REFERÊNCIAS.....	73

## 1. INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas são hoje uma das principais fontes de abastecimento das cidades, seja por captação individual ou como complementação de grandes redes. Seu baixo custo de construção e operação associado a um crescimento urbano desordenado potencializa seu uso e resulta em um aumento de demanda por tal recurso.

O município de Maceió possui cerca de 70% de sua população sendo abastecida por águas subterrâneas, além do que, possui apenas 35,4% de sua área com sistema de coleta de esgoto, sendo as fossas sépticas e sumidouros o principal sistema utilizado (CASAL, 2019), isto evidencia o risco de exaustão e piora na qualidade de tal recurso, onde, diante desta realidade, medidas de gestão são essenciais para manter os aspectos de quantidade e qualidade.

Não há dúvidas que a sobreexploração associada à urbanização, com suas múltiplas fontes (postos de gasolinas, fossas, cemitérios, indústrias, etc.), são possibilidades que podem resultar na contaminação dos aquíferos. Porém definir a causa principal é de extrema importância para criar medidas mitigadoras para a gestão das águas subterrâneas.

Neste sentido, compostos denominados de PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products), que incluem, dentre outros, a cafeína, bifenóis, codeína, coprostanol, colesterol, antioxidantes, detergentes não biodegradáveis, fragrâncias e desinfetantes, estão sendo amplamente utilizados para associar a presença dos mesmos com o esgoto doméstico (WILKISON et al., 2003 apud TUBBS et al., 2004).

A presença da cafeína nas águas subterrâneas é um dos compostos que representa um indicador em potencial de contaminação de águas domésticas neste tipo de recurso (SEILER et al., 1999; Tubbs et al., 2004) uma vez que a mesma possui características que a distingue de outros indicadores de origens diversas. Assim sendo, a sua presença pode ser associada diretamente com a interação entre água e esgotos.

A utilização deste parâmetro como indicador de contaminação por efluente doméstico é relativamente recente e vem cada vez mais sendo utilizado. Em algumas pesquisas em águas superficiais (IDE, 2013; WILKISON et al., 2003; Queiróz, 2016; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU et al., 2001) e em águas subterrâneas (SEILER et al., 1999; TUBBS et al., 2004; PAPADOPOULOU-

MOURKIDOU, E. et al, 2001), pôde-se associar a cafeína como um indicador de contaminação da água por efluente doméstico, seja como complemento para as análises físico-químicas tradicionais ou como ferramenta única para o monitoramento da qualidade d'água (QUEIROZ, 2016).

Devido sua característica principal de servir como indicador de contaminação, a maioria dos estudos que envolvem a temática utiliza tal parâmetro para correlacionar com as possíveis fontes de contaminação doméstica. Porém, entender como se dá o comportamento deste composto no meio é a melhor forma de aplicação e utilização prática.

Quando a cafeína é lançada no meio através dos efluentes domésticos, a mesma terá que percorrer determinada espessura de sedimentos até chegar ao lençol freático, esta espessura também é chamada de zona vadosa, ou meio não saturado. É exatamente nesta zona onde grande parte das reações ocorrem, podendo fazer com que a concentração da cafeína seja atenuada até que se chegue ao corpo hídrico subterrâneo.

De tal forma, o meio em que o fluido tende a percolar tem papel fundamental na concentração final do soluto, onde, para o caso da cafeína, reações como sorção e biodegradação, principalmente esta última, agem como principal causa de mudança de concentração do composto (FANG et al., 2012; RAMIL et al., 2010; XU et al., 2009; LIN et al., 2010; ZEARLEY e SUMMERS, 2012), e parâmetros como profundidade de percolação do fluido, granulometria, massa específica, permeabilidade e porosidade, tendem a influenciar sobremaneira tais reações, alterando por fim, a concentração final do soluto.

Neste contexto, uma série de estudos foram realizados para compreender o real comportamento da cafeína no município de Maceió, especificamente da formação Barreiras e Depósitos Litorâneos, dentre eles estão o de Lopes (2018) e Costa (2019), sendo este uma continuidade desses últimos, logo os resultados aqui explanados estão associados às discussões já iniciadas pelos mesmos.

A intenção deste estudo é entender o comportamento da cafeína nos dois principais sistemas de aquífero responsáveis pelo abastecimento de água da cidade de Maceió, aquífero Barreiras (associado a sedimentos terciários da Formação

Barreiras) e aquífero de sedimentos de praia e aluvião (associado a sedimentos quaternários dos Depósitos Litorâneos).

Para tentar determinar as possíveis relações da cafeína com o meio foi preciso entender os principais agentes que influenciaram nas interações físico-químicas e biológicas que interferem na concentração final da mesma. Dessa forma foi feito um ensaio de colunas para os dois tipos de sedimentos que representam os principais aquíferos locais, onde foram experimentadas três alturas distintas de colunas para cada um dos sedimentos, visando compreender a influência da altura (ou profundidade de percolação) na concentração final. Além disso, foram determinados alguns parâmetros físicos como granulometria, massa específica e umidade, assim como parâmetros químicos como Ferro (Fe), Cobre (Cu), Manganês (Mn), Sódio (Na), quantidade de matéria orgânica, entre outros, a fim de determinar qual a capacidade real que estes parâmetros têm para a remoção da cafeína nos sedimentos dos principais sistemas de aquífero do município.

Uma vez entendido como se deu o comportamento da cafeína nos sedimentos em questão, uma análise da presença da cafeína nas águas subterrâneas de Maceió, através de poços de captação, foi realizada, visando compreender a relação entre a concentração observada nos poços em questão e aquelas obtidas como resultado do experimento.

Dessa forma espera-se que os resultados aqui gerados possam servir como subsídio para que se possa ser utilizado em qualquer outro local que apresente as mesmas características hidrodinâmicas e físicas dos sedimentos estudados, seja na prevenção ou remediação de possíveis áreas contaminadas.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Analisar o comportamento da cafeína em ensaios de coluna em meio não saturado para os sedimentos aflorantes da Formação Barreiras e Depósitos Litorâneos e obter possíveis indicações da presença de cafeína em poços tubulares de captação de água subterrânea.

### **2.2. Objetivos específicos**

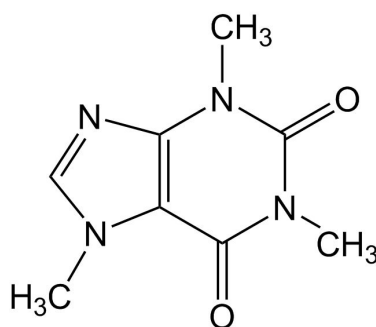
- Identificar e analisar os parâmetros físico-químicos e biológicos dos sedimentos que podem influenciar na concentração da cafeína
- Analisar quantitativamente a concentração da cafeína em meio não saturado para sedimentos dos sistemas de aquífero Barreiras e de Praia e Aluvião nos ensaios de coluna.
- Avaliar a concentração da cafeína em cada um dos sedimentos e obter possíveis relações com as propriedades físico-químicas e biológica dos mesmos.
- Analisar quantitativamente a concentração da cafeína em poços de captação de água subterrânea
- Verificar correlação entre o resultado do comportamento da cafeína nos ensaios de coluna em zona não saturada, com as concentrações já identificadas em poços de captação de água subterrânea.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Cafeína

A cafeína é um alcalóide, identificado como 1,3,7-trimetilxantina, cuja estrutura contém um esqueleto de purina (Figura 1). Embora uma parcela pequena da população consuma cafeína na forma de fármacos, como por ex. antigripais, grande parte deste alcalóide é ingerida na forma de bebidas (DE MARIA et al, 2007). Uma xícara de café pode conter em média cerca de 80 mg de cafeína, enquanto uma lata de coca-cola em torno de 34-41 mg (De Andrade et al. 1995).

Figura 1 - Fórmula química da cafeína.



Até onde se sabe o consumo moderado da cafeína não apresenta características tóxicas para o corpo humano. Considerado um contaminante emergente, seu estudo está associado à capacidade de correlacionar sua presença à contaminação doméstica, uma vez que a mesma não está associada a nenhum outro tipo de fonte que não seja de origem humana (TUBBS et al., 2004). Ainda segundo o autor, o consumo da cafeína pode ser considerado elevado (uma xícara de café expresso pode conter até 700mg /L), sendo tal composto encontrado em bebidas como café, chá, chocolate, refrigerantes, algumas bebidas alcoólicas, alimentos e ainda em medicamentos, como analgésicos.

Quando se analisa a disposição e o metabolismo da cafeína no corpo humano, os números variam: Tang-Liu et al (1983) concluíram que apenas 3% do que é consumido pelo corpo humano são excretados através da urina, sendo o restante metabolizado pelo organismo. Já para Arnaud (1993), dentro do intervalo de 0,5 a 7%; para Tubbs et al. (2004) os números variam de 3 a 10% e, segundo Nawrot et al. (2003) os números variam de 1 a 5%.

Segundo Canela et al. (2014) os níveis de concentração de cafeína no esgoto bruto variam em função de inúmeros aspectos, tais como padrão de consumo, temperatura, época do ano, número de habitantes atendidos, extensão e capacidade da rede de esgotamento sanitário. Ainda segundo os autores, as concentrações em esgoto bruto na faixa de micrograma por litros foram encontradas em diversos países como Canadá (VIGLINO et al., 2008), Coréia do Sul (CHOI et al., 2008), Espanha (PEDDROUZO et al., 2007), Estados Unidos (SWARTZ et al., 2006), Suécia (BENDZ et al., 2005; PAXÉUS and SCHRÖDER, 1996) e Brasil (SODRÉ et al., 2010).

As concentrações da cafeína em corpos hídricos de algumas bacias em diversos lugares do mundo foram discriminadas por Ide et al. (2013) conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1: Concentrações de cafeína em diversos lugares do mundo.**

Local	Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) <sup>1)</sup>	Referência	Fonte
Bacia do Rio Leopoldina	160 – 357	Ferreiras (2005)	Superficial
Baía de Guanabara	0,134 – 0,147	Ferreiras (2005)	Superficial
Bacia do Rio Atibaia	0,2 – 127	Raimundo (2007)	Superficial
Rio Miami (EUA)	0,0006 – 0,0041	Gardinali & Zhao (2002)	Superficial
Geogia/Flórida (EUA)	0,034 – 0,196	Peller et al. (2006)	Superficial
Alemanha	54,7	Weigel et al. (2004)	Superficial

Fonte: Ide et al., 2013, adaptado.

Em um estudo que visou determinar a presença da cafeína em águas de abastecimento público no Brasil, Canela et al (2014) foi categórico em saber distinguir a presença da cafeína e sua relação com o meio. De acordo com o autor, a presença de cafeína em água potável não é motivo de preocupação quanto à exposição ao composto, pois a concentração nessas amostras é da ordem de mil a cem mil vezes inferior a que se encontra numa xícara de café.

### 3.2 Cafeína como indicador de contaminação doméstica

Ao menos há três décadas que a cafeína vem sendo detectada nos recursos hídricos em geral, porém foi em 1996, estudando a remoção da cafeína em esgotos, que Ogunseitan (1996) determinou que a mesma fosse utilizada como marcador

químico. Desde então, muitos outros estudos vêm construindo evidências para o uso dessa substância como indicadora de atividades antrópicas ou como marcadora de contaminação fecal, ou seja, proveniente do esgoto sanitário (CANELA et al., 2014).

Ide et al. (2013), estudando a cafeína como indicador de contaminação por esgotos domésticos na Bacia do Alto Iguaçu no Estado de Curitiba, concluiu que cafeína pode ser usada como traçador de atividade antrópica quando detectada em águas naturais, uma vez que seu consumo é restrito a seres humanos. Queiroz (2016) chegou a conclusões semelhantes quando analisou a contaminação em um açude, determinando que a cafeína é um promissor traçador de atividade antrópica onde tal parâmetro serve tanto como complemento para as análises físico-químicas tradicionais, quanto como ferramenta única no monitoramento da qualidade da água.

Quando se trata da cafeína e sua presença em águas subterrâneas, Tubbs et al. (2004), também concluiu a importância deste parâmetro, porém ressaltou que as baixas concentrações e a dificuldade analítica em produzir análises quantitativas de baixo custo, pode levar algum tempo para que sua determinação rotineira possa ser implementada.

Já Papadopoulou-Mourkidou et al. (2001) correlacionou a presença da cafeína em função da profundidade do poço, onde a ocorrência e a concentração de cafeína nos aquíferos subterrâneos diminui com o aumento da profundidade, o que o fez concluir que a cafeína entra na água subterrânea principalmente através de processos de lixiviação, sendo a principal fonte os efluentes domésticos e aterros sanitários.

Sodré et al. (2010), atribuiu a presença da cafeína na água de consumo humano na cidade de Campinas ao lançamento de esgoto bruto no principal manancial da cidade.

Ferreira (2005), analisando a concentração em águas superficiais em períodos diferentes, alertou tanto a ocorrência quanto a extensão da contaminação por efluentes cafeinados e os efeitos potenciais da saúde ambiental nos ecossistemas urbanos e na saúde pública.

Analisando as fontes de água potável no Canadá, Daneshvar et al (2012), concluiu que a cafeína também pode ser usada como um marcador de recente contaminação fecal.

A associação da cafeína como indicadora de atividades antrópicas, principalmente à presença de esgotos domésticos, vem sendo relatada em muitos outros estudos, a citar, além dos que já foram abordados: Raimundo (2011); Glassmeyer et al. (2005); Buerge et al. (2003); Chen et al. (2002); Siegener; Chen (2002); Píocos; De la Cruz (2000); Standley et al. (2000).

Apesar da cafeína por si só ser caracterizada como indicadora de contaminação doméstica, muitos estudos associam sua presença a outros tipos de contaminantes, seja para corroborar a fonte de contaminação doméstica ou para inferir uma relação entre a cafeína e qualquer outro parâmetro.

Seiler et al (1999), tentando correlacionar a cafeína com o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) averiguou que as baixas concentrações daquele em relação a este pode estar associado a processos que envolvem a percolação da água da zona não saturada até zona saturada, onde sua presença pode ser considerada limitada. O mesmo acrescenta que a não presença da cafeína em águas subterrâneas não necessariamente significa que não houve contaminação por esgotamento sanitário.

Ide et al. (2013), analisando diversos trechos de um rio, correlacionou a cafeína com a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), coliformes totais e nitrogênio amoniacal, obtendo valores baixos, mas significativos de correlação de Pearson, onde os autores justificaram tais valores inexpressivos à baixa meia vida da cafeína em meio aquoso.

Quando comparada a presença da cafeína com determinadas concentrações de nitrato e coliformes fecais, em águas subterrâneas, Tubs et al (2004), obtiveram uma relação entre tais contaminantes, reforçando a importância de correlacionar a cafeína com outros contaminantes a fim de enfatizar a presença da cafeína com a contaminação doméstica.

Correlacionando a presença da cafeína com os parâmetros de nitrato e cloreto, em poços de água subterrânea, Lopes (2018) apesar de não obter uma correlação de *Person* significativa para ambos os contaminantes, constatou uma tendência comportamental entre a cafeína e nitrato a partir de um diagrama de dispersão.

A busca pela correlação da cafeína com outros parâmetros aos poucos vem sendo estabelecida. Muitos procuram correlacionar com parâmetros que nem sempre

possuem uma única fonte de contaminação, que é o caso do nitrato e cloreto, isso se dá devido ao fato de que, dependendo do contexto da região, a presença da cafeína associado aos mesmos pode definir os efluentes domésticos como sendo a causa principal de contaminação.

Para a região de estudo em questão, muito se atribuiu as altas concentrações de nitrato do aquífero Barreiras (principal aquífero da região) ao esgotamento sanitário. Gomes (2018) afirma que a qualidade da água subterrânea, principalmente do aquífero Barreiras, está sendo afetada pelo lançamento dos esgotos sanitários e industriais em sistemas de fossa séptica e sumidouro.

Silva (2012), avaliando a influência das atividades cemiteriais na contaminação das águas subterrâneas, verificou que a presença do nitrato nas amostras coletadas pode ter origem nas diversas atividades antrópicas, dentre elas a atividade cemiterial. Já Fazzio et al (2010), atribuíram a presença de nitrato à influência de esgotos sanitários (fossas sépticas), vazamentos de redes coletoras de esgoto ou influência na zona de captações dos poços, além da possível contaminação por necrochorume nos pontos onde ocorre atividade cemiterial.

Para a área de estudo, atribuir as constantes altas concentrações de nitrato em seu principal aquífero a alguma fonte de contaminação, seja efluentes domésticos (por intermédio de fossas sépticas), atividade cemiterial e até mesmo a presença determinados cultivos de culturas não é simples, onde a análise da cafeína surge como uma possibilidade de determinar, através de uma possível relação com o nitrato, a principal fonte de contaminação deste contaminante no município de Maceió.

Toledo (2016), modelando a pluma de contaminação do nitrato no município de Maceió, cogitou que a contribuição contínua de águas residuárias em conjunto com o transporte lento em meios com baixa porosidade provocam uma pluma menos profunda e mais difundida espacialmente, onde abrange grandes áreas de contaminação.

Além dessas fontes urbanas, a presença do nitrato também pode estar associada a alguns tipos de cultura. Em Alagoas, a cana de açúcar é a principal cultura, ocupando uma área de aproximadamente 4.200 km<sup>2</sup> (SEMARH, 2004). O vinhoto, efluente do processo de produção do álcool a partir da cana-de açúcar, é

rico em nutrientes e por isso vem sendo utilizado na fertirrigação dessa cultura, o que pode comprometer a qualidade das águas dos aquíferos da região (FAZZIO et al., 2010).

Uma outra maneira de determinar a fonte de contaminação da cafeína nas águas subterrâneas é comparando com a presença do parâmetro cloreto (Cl<sup>-</sup>). Sua origem, quando de maneira natural, ocorre através da dissolução de minerais e intrusão de águas salinas. Quando associado à origem antropogênica, ocorre através de despejos domésticos, industriais e às águas utilizadas em irrigação (VON SPERLING, 1996).

Definir de qual fonte ocorre a presença desse contaminante nem sempre é fácil, quando associado à intrusão da cunha salina, pode-se relacionar a presença do íon a mudanças de carga e de fluxo em aquíferos costeiros, principalmente devido a sobreexploração destes mananciais litorâneos, o que resulta no aumento da cunha salina, ou seja, intrusão da água do mar em aquíferos de água doce. Rocha (2005) determinou que o aumento da demanda em alguns bairros do município de Maceió resultou no avanço da cunha salina, onde águas salinizadas de aquíferos mais profundos estariam, gradativamente, adentrando ao aquífero sobrejacente, sendo este último o mais utilizado como fonte de abastecimento humano da capital.

Nesta mesma linha de pensamento, Oliveira (2016), modelando o avanço da cunha salina no município de Maceió, determinou cones verticais salinos e seu aumento com o passar do tempo uma vez que as explorações continuassem as mesmas, onde relacionou e concluiu que na região próxima à linha do Oceano Atlântico a concentração de cloreto é pouco influenciada pela concentração de nitrato.

Analisando a relação da cafeína com cloreto, Lopes (2018) não conseguiu encontrar uma relação entre tais parâmetros, onde concluiu que a presença de cloreto em águas subterrâneas não se dá exclusivamente por interferência antrópica, como por exemplo, a intrusão salina ou falta de rede de esgotamento sanitário. Existindo a possibilidade de ser encontrado naturalmente nas águas subterrâneas devido à percolação da água através de solos e rochas (CETESB, 2018).

Por outro lado, da mesma forma que alguns autores atribuíram a presença deste íon à intrusão da cunha salina, algumas pesquisas são enfáticas em afirmar que a contaminação de origem doméstica é a principal causa da alteração na qualidade das águas subterrâneas. Sendo assim, as análises do parâmetro da cafeína podem ser fundamentais para uma definição ou relação entre tal contaminante e sua fonte de contaminação.

Desta forma não há dúvidas que a presença da cafeína reflete a contaminação por parte de efluentes domésticos, porém nem sempre tal parâmetro é analisado de maneira solitária, onde sua relação com outros parâmetros é fundamental para uma assertividade maior quando se trata de determinar possíveis fontes de contaminação.

### **3.3 Comportamento da cafeína em diversos meios**

Quando se analisa o comportamento da cafeína, ou de qualquer outro contaminante, em qualquer que seja o meio, tem-se que levar em consideração que o fator composicional, textural e estrutural do meio, influenciam de sobremaneira o resultado da avaliação.

Foi neste sentido que Martínez-Hernández (2016) analisou a sorção e biodegradação da cafeína em sedimentos não saturados, resultado da deposição de sedimentos de leques fluviais da Cordilheira de Madri, Espanha, onde concluiu que apesar dos resultados serem dependentes das características e composição do solo (o que influenciam diretamente na capacidade de sorção e biodegradação), eles revelaram que, para aquelas substâncias com maior afinidade com o solo usado (areia argilosa), a sorção da cafeína parece ter um papel importante durante as primeiras 48 h de contato com o solo e posteriormente dá lugar à ao processo de biodegradação.

Estudando a recarga de aquífero por infiltração, Maeng et al. (2011), utilizou um sistema de coluna para simular o comportamento da cafeína. Caracterizando-a como hidrofílica neutra, a mesma atravessou facilmente a tubulação quando os compostos biológicos estavam inativos, com uma capacidade de remoção inferior a 17%, já quando ativos, foram superiores a 98%, implicando que o mecanismo de remoção dominante para este composto foi a biodegradação.



Aprofundado um pouco mais no processo de biodegradação em ensaios de coluna, Bertelkamp (2014), determinou que a presença de éteres e grupos carbonila aumenta a biodegradabilidade, enquanto a presença de aminas, estruturas de anéis, éteres alifáticos e enxofre diminuem a biodegradabilidade do composto.

Quando analisado em coluna em meio saturado, a cafeína foi totalmente removida durante o transporte em sedimentos onde a quantidade de carbono orgânico foi de 5%, diferente de quando analisada em sedimentos contendo areia revestida de ferro, onde não apresentou nenhuma remoção, evidenciando que a cafeína, como composto hidrofílico, torna-se fortemente degradada com a presença de matéria orgânica (HEBIG et al., 2017).

Ainda segundo Hebig et al. (2017), o substrato é fator dominante para o transporte de micropoluentes, ainda mais importante que as propriedades químicas dos compostos. A ocorrência, o transporte e a remoção de micropoluentes sob sistemas de condições saturadas de água dependem em grande parte do meio poroso e de sua composição.

Além do estudo em laboratório, alguns estudos em escala de campo também foram feitos, sendo evidenciado altas taxas de remoção de cafeína durante o processo de infiltração (GODFREY et al., 2007; p 307; CCONN et al., 2010) ou quando associada a sedimentos fluviais (LIN et al., 2010; TEERLINK et al., 2012;) e também em solos (TOPP et al., 2006).

De certa forma, apesar da considerável capacidade de remoção da cafeína por biodegradação, a mesma vem sendo encontrada em águas subterrâneas com certa frequência, onde, para Martín-Hernández et al. (2017), a ocorrência ambiental generalizada desta substância está provavelmente relacionada ao contínuo e alto aporte de insumos no meio ambiente, como consequência do alto consumo, já que é um aditivo comum a alimentos, bebidas e produtos farmacêuticos.

Ao longo dos anos, muitos estudos têm corroborado com a tese de que a causa principal da remoção da cafeína no meio é a biodegradação, estando a sorção associada principalmente às horas iniciais da percolação do fluido. Porém não há dúvidas que todo esse processo de remoção está associado às propriedades físicas dos sedimentos do qual o fluido está associado, seja na quantidade de

matéria biológica e química que o mesmo tende a ter, seja nas características texturais e estruturais dos sedimentos (umidade, granulometria, massa específica) que possam influenciar na capacidade de biodegradabilidade e de sorção do meio.

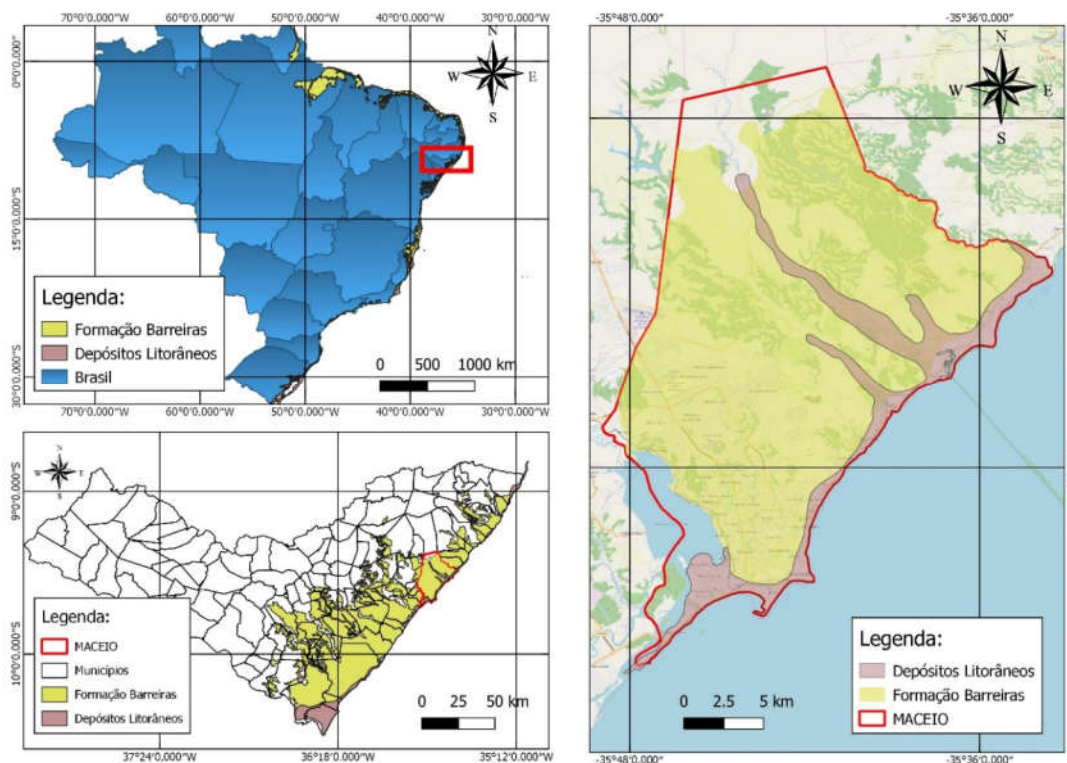
## 4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo considerada diz respeito aos depósitos sedimentares dos quais foram coletados os sedimentos para realização dos ensaios de coluna e coleta das amostras de água dos poços tubulares, os mesmos referem-se à formação Barreiras e depósitos litorâneos, sedimentos esses responsáveis pela recarga dos principais aquíferos da região.

### 4.1 Localização

Tais formações afloram em grande parte da costa brasileira, alagoana e, conseqüentemente, do município de Maceió. A figura 2 a seguir mostra a abrangência e importância delas para todo o território nacional e, principalmente, para o município de Maceió/AL, aflorando em mais de 90% de todo seu território. Os dados em sistema de informação geográfica (SIG) foram adquiridos através do Serviço Geológico do Brasil - CPRM (2016), em escala de 1:250.000.

**Figura 2 - Área de estudo.**



Fonte: Autor.

Vale considerar que, mesmo abrangendo grande parte do território nacional, o município de Maceió foi tomado como base para a elaboração deste estudo, onde as amostras para a realização dos ensaios de coluna, foram coletadas no município em questão. Isso não impede que os resultados que serão apresentados aqui possam ser aplicados em outras localidades de todo o país, desde que os sedimentos apresentem as mesmas características deposicionais, composicionais e texturais.

O município que foi tomado como base para a realização dos ensaios, trata-se da cidade de Maceió, localizada a leste do Estado de Alagoas. O mesmo faz fronteira com outros 10 municípios e com o Oceano Atlântico e possui 50 bairros em todo seu território. Possui uma área de 509,552 km<sup>2</sup> (IBGE, 2016) e uma população estimada em 1.029.129 (IBGE, 2017).

#### **4.1 Geologia**

A geologia da região envolve basicamente duas unidades litológicas que afloram no município, a primeira associada aos depósitos terciários da formação Barreiras e a segunda aos sedimentos quaternários, recentes, dos depósitos litorâneos. A primeira recobre basicamente toda área do município, estando a segunda associado aos vales de rios, planícies flúvio-lagunar e à planície litorâneas (Figura 2).

Ambas as formações estão associadas à bacia sedimentar Sergipe-Alagoas (LANA, 1985; NETO, 2007). Sua estratigrafia é separada em bacia Alagoas e bacia Sergipe, uma vez que as mesmas possuem o preenchimento sedimentar e estilos tectônicos diferentes (NETO, 2007).

A bacia Alagoas ocupa uma faixa alongada costeira de cerca de 220 km de extensão e 40 km de largura média, tendo como limite norte, o Alto de Maragogi da Bacia Pernambuco-Paraíba e ao sul, o Alto de Japoatã-Penedo da Bacia Sergipe (NETO, 2000)

A estratigrafia da bacia Alagoas é considerada a mais completa sucessão de deposição, possuindo 23 sequências deposicionais que foram correlacionadas de acordo com os estágios evolutivos que culminaram para a formação do atlântico sul, podendo ser reconhecidas cinco supersequências de deposição (Paleozoica, Pré-Rifte, Rifte, Pós-Rifte e Drifte). Para Neto et al., (2007), a bacia está acomodada

sobre o embasamento proterozóico constituído por granitos pertencentes ao maciço Pernambuco-Alagoas. Ainda segundo o autor, os estágios evolutivos de acomodação sedimentar da bacia podem ser resumidos de maneira, que:

- Fase sinéclise: Sequência Carbonífera representada pela Formação Batinga e, posteriormente, a Sequência Permiana, que corresponde à Formação Aracaré.

- Fase pré-rifte: estabilidade tectônica representada pelos folhelhos vermelhos lacustres da Formação Bananeiras e os arenitos Flúvio deltaicos da Formação Candeeiro. Posteriormente, depositaram-se os arenitos da Formação Serraria.

- Fase rifte: estágio de subsidência mecânica da bacia, deposição em ambiente continental e marinho restrito. Nessa Fase destaca-se a deposição das Formações Penedo, Barra de Itiúba, Coqueiro Seco e Morro do Chaves.

- Fase pós-rifte: início da subsidência térmica, primeira grande incursão marinha, que proporcionou a deposição dos sedimentos da Formação Muribeca.

- Fase Drifte: deposição inicial em condições marinhas restritas e, posteriormente, em mar aberto. Destaca-se a Formação Riachuelo, Marituba, Barreiras e Calumbi.

#### 4.1.1 Formação Barreiras (Enb)

Os sedimentos da formação Barreiras constituem na última rocha sedimentar terciária do Nordeste do Brasil formada no processo de abertura do Atlântico, representada pela sequência sedimentar ao longo de mais de 4.000 km do litoral (BEZERRA, 2001).

No final do Terciário e início do Quaternário foram depositados os clásticos da Formação Barreiras, que serviram de cobertura para o registro sedimentar. Culminando o processo de deposição, a variação do nível do mar e os agentes de erosão propiciaram e propiciam até hoje, o acúmulo dos sedimentos marinhos, fluviais, eólicos e flúvio-lagunares que compõem a planície costeira quaternária (ARAÚJO et al., 2006).

Ocorrem ao longo do litoral brasileiro e se estendem desde a região amazônica, por toda região costeira. A continuidade física da Formação Barreiras, na forma de lençol quase contínuo, sugere que inicialmente correspondia a rampas

detríticas coalescentes mergulhando em direção ao Oceano Atlântico, correspondendo à sedimentação correlativa de eventos de soerguimento epirogenético, que edificaram as superfícies culminantes em diversos pontos do interior brasileiro (BEZERRA, 2001; SAADI et al., 2005).

Devido sua grande extensão, Costa Júnior (2008) atribui que a sedimentação Barreiras obedeceu a um conjunto de fatores ambientais que envolveram, principalmente, mudanças climáticas, oscilações do nível do mar e movimentos tectônicos, que ocorreram em uma sequência de eventos determinantes à elaboração da configuração atual do litoral brasileiro.

Fazendo um estudo faciológico da formação Barreiras no Estado do Rio de Janeiro, Morais (2006), descreveu três fácies de cascalho, três fácies arenosas e duas fácies lamosas, que, em associação, permitiram interpretar a atuação conjunta de processos trativos de alta energia e processos suspensivos e por fluxos gravitacionais, relacionados a um paleoambiente deposicional de rios entrelaçados com leitos arenosos, localmente dominados por cascalhos, com a participação variável de fluxos de detritos.

As características deposicionais variam ao longo da costa brasileira, Nunes (2010) percebeu que comparando os sedimentos do litoral norte do Brasil com o sergipano, e o litoral norte e o sul da Bahia, por exemplo, podem ser observadas variações importantes, variações estas que podem ser explicadas pelas diferentes áreas-fonte, pela extensão da plataforma ou mesmo pela situação topográfica das antigas zonas de deposição.

Na área em questão, a formação Barreiras apresenta-se sob a forma de extensos tabuleiros costeiros formando uma superfície elevada, plana e pouco dissecada, com drenagem dada por vales jovens ou rejuvenescidos com perfis em forma de “V” agudo que os retalham profundamente, chegando, às vezes, a desnudar as unidades da Bacia de Alagoas (ROCHA., 2005).

Sua composição se dá por areias quartzosas com intercalações de argilas e siltes de cores variegadas e com bolsões ou mesmo camadas de seixos rolados em diversos níveis apresentando, ocasionalmente, blocos de canga ferruginosa. Variações lateral e vertical de fácies ocorrem muito irregularmente, sendo constante, na maioria dos perfis, um horizonte basal constituído por arenito conglomerático ou

mesmo conglomerado (NETO, 2000).

#### 4.1.2 Depósitos Litorâneos (QI)

Os depósitos litorâneos ocupam uma faixa de deposição que abrange desde vales de rios, planícies flúvio-lagunar e a planície litorâneas. Sua evolução geológica está associada à disponibilidade de sedimentos fluviais e a variações do nível do mar, sendo a mesma pouco desenvolvida no litoral do Estado de Alagoas (BARBOSA, 1985).

O maior desenvolvimento é encontrado na porção sul, nas proximidades da desembocadura do rio São Francisco. Nas outras áreas, as planícies costeiras são estreitas ou até inexistentes, sendo as praias, nestes casos, limitadas pelos tabuleiros da Formação Barreiras ou pelas formações mesozoicas da Bacia Alagoas (ARAÚJO et al., 2006).

Na planície costeira, localizados entre as falésias da Formação Barreiras e o mar, predominam areias finas a grossas, cinza-claro e/ou ligeiramente amareladas; nas planícies aluviais ao longo dos rios é constituída por areias, argilas e localmente cascalhos. Nas zonas de alagadiços e canais de rios sujeitos à influência das marés, é constituída por sedimentos paludiais com argilas arenosas em proporções que variam com a energia da corrente no local da deposição (ROCHA, 2005).

## 4.2 Hidrogeologia

As características litológicas apresentam dois principais sistemas de aquíferos que são considerados como intersticiais: Barreiras/Marituba e Sedimentos de Praia e Aluvião, todos associados à cobertura das formações Paleozoicas e Cenozoicas já citadas.

### 4.2.1 Sistema Aquífero Barreiras/Marituba

O sistema aquífero Barreiras é considerado o sistema mais importante dentro do município de Maceió, devido à grande área e ao grande volume de água que é explorado de sua reserva. Analisando os relatórios técnicos de poços presentes na

Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos (SEMARH), Rocha (2005) constatou que a descontinuidade horizontal dos níveis confinantes, faz com que o potencial das águas subterrâneas seja comandado pela superfície da zona livre, podendo se comportar como um sistema livre ou semilivre, conforme a sequência litológica predominante, resultando em variações de condutividade hidráulica e de transmissividade de acordo com a mudança de fácies que é característica de sua formação.

Apesar de sua importância o Sistema Aquífero Barreiras está ameaçado de degradação devido à expansão urbana, onde os efeitos mais impactantes estão concentrados na drenagem que funciona como rede coletora do esgoto urbano, sistema de saneamento com deposição *in situ* de efluentes domésticos (fossas e sumidouros), de atividades cemiteriais, postos de gasolina, a fertirrigação da monocultura da cana-de-açúcar, além da ocupação desordenada do terreno (ALAGOAS, 2006)

Já o sistema aquífero Marituba é constituído por uma sequência de areias quartzosas médias a grossas cinzentos, que passa em profundidade para folhelhos, dolomitos, calcários e arenitos. Os intervalos arenosos representam 40% da espessura total, COHIDRO (2005). É considerado um dos aquíferos mais importantes do município devido às boas condições hidrogeológicas e hidroquímicas, favorecendo a sua exploração por particulares, empresas e principalmente pela Companhia de Saneamento de Alagoas - CASAL para abastecimento público. Sua recarga acontece exclusivamente por percolação vertical, através da Formação Barreiras e dos Sedimentos de Praia e Aluvião (SILVA, 2013).

#### 4.2.2 Sistema aquífero Sedimentos de Praia e Aluvião

O sistema aquífero Sedimentos de Praia e aluvião, devido à baixa profundidade do nível estático, é considerado muito vulnerável à contaminação por águas salinizadas e/ou poluídas. Isso ocorre em função de suas características de aquífero superficial raso e com horizontes muito permeáveis, desempenhando um papel importante na recarga dos aquíferos Maceió e Marituba, exercendo a função de uma unidade de transferência para tais aquíferos (ROCHA, 2005). Sua



composição litológica varia em função do ambiente de deposição e, embora possam constituir localmente bons armazenadores de água subterrânea, a importância como aquífero fica comprometida na planície costeira devido à sua alta vulnerabilidade.

#### 4.2.3 Recarga dos aquíferos

Para entender melhor o comportamento dos aquíferos da região, precisa-se entender como que se dá a recarga dos mesmos.

Estudando a potenciometria da região metropolitana de Maceió (RMM), Rocha (2005) viu que a recarga das unidades aquíferas da Bacia de Alagoas geralmente se dá por infiltração vertical, a partir da Formação Barreiras e dos Sedimentos de Praia e Aluvião, podendo ocorrer, em algumas áreas, conexão hidráulica com níveis arenosos dessas unidades litoestratigráficas. Nos sistemas Barreiras e Sedimentos de Praia e Aluvião, a alimentação processa-se por infiltração direta a partir das precipitações pluviais e por contribuição da rede hidrográfica. O mesmo ainda considera que o aquífero Barreiras desempenha um papel importante na alimentação das águas subterrâneas do aquífero Marituba, pois, ao longo de toda superfície não urbanizada e pavimentada, recebe recarga das chuvas e secundariamente por meio dos trechos influentes da drenagem da área, e ainda das contribuições por vazamentos das redes de distribuição de água e de saneamento público.

Buscando estimar quantitativamente a recarga anual dos aquíferos em questão, Gomes (2018), somando as recargas naturais e artificiais para a área urbana da RMM, chegou a um valor de  $49,5 \times 10^6$  m<sup>3</sup>/ano de recarga. Já ANA (2011) utilizando a mesma metodologia para a mesma área, porém com dados referentes ao ano em questão, chegou a um resultado semelhante quanto à recarga anual, na casa dos  $47,06 \times 10^6$  m<sup>3</sup>/ano.

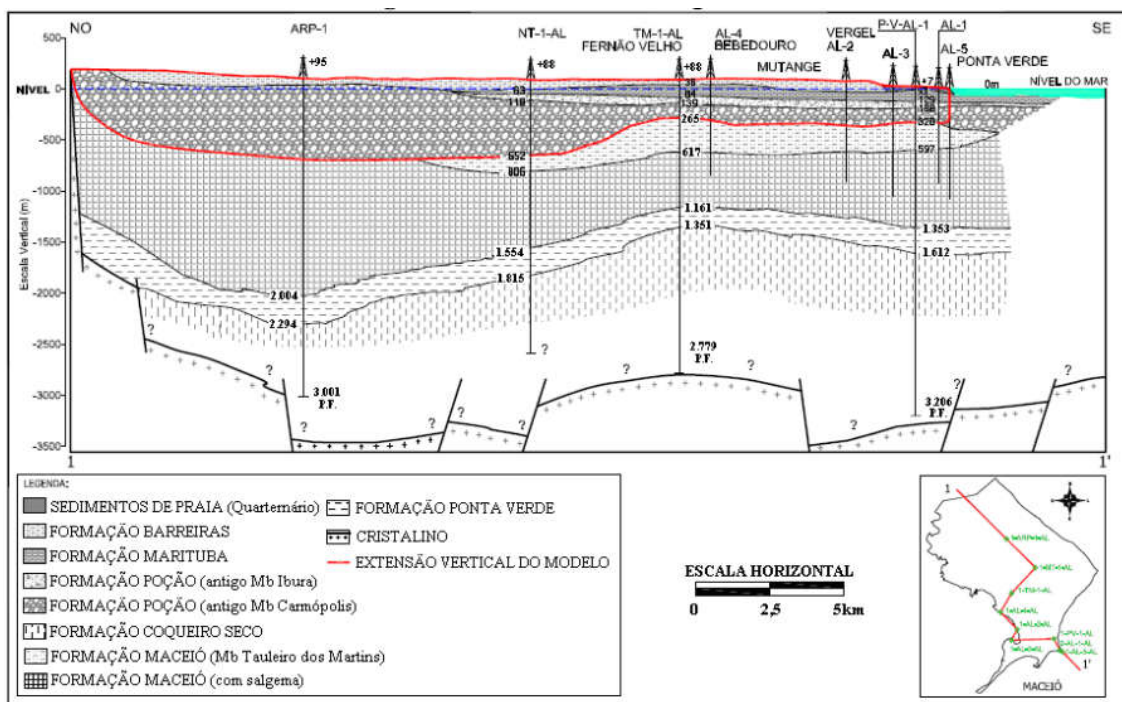
A recarga dos aquíferos tem papel importante, uma vez que o processo que envolve a percolação da água (atravessando a zona não vadosa) até atingir os aquíferos da região, tende a ser uma importante ferramenta de transporte do contaminante.

### 4.3 Estratigrafia e potencimetria da região

Alguns dos fatores que podem influenciar a concentração da cafeína nos poços de captação de águas subterrâneas estão associados ao fluxo de águas subterrâneas na região, tendo em vista que a concentração de determinado ponto pode refletir a contaminação de locais a montante de tal fluxo.

Para se ter uma melhor compreensão da estratigrafia da região e sua relação com os aquíferos presentes, a Figura 3 evidencia as camadas geológicas que abrangem o município de Maceió em algumas secções distintas.

**Figura 3 - Secção estratigráfica do município de Maceió**



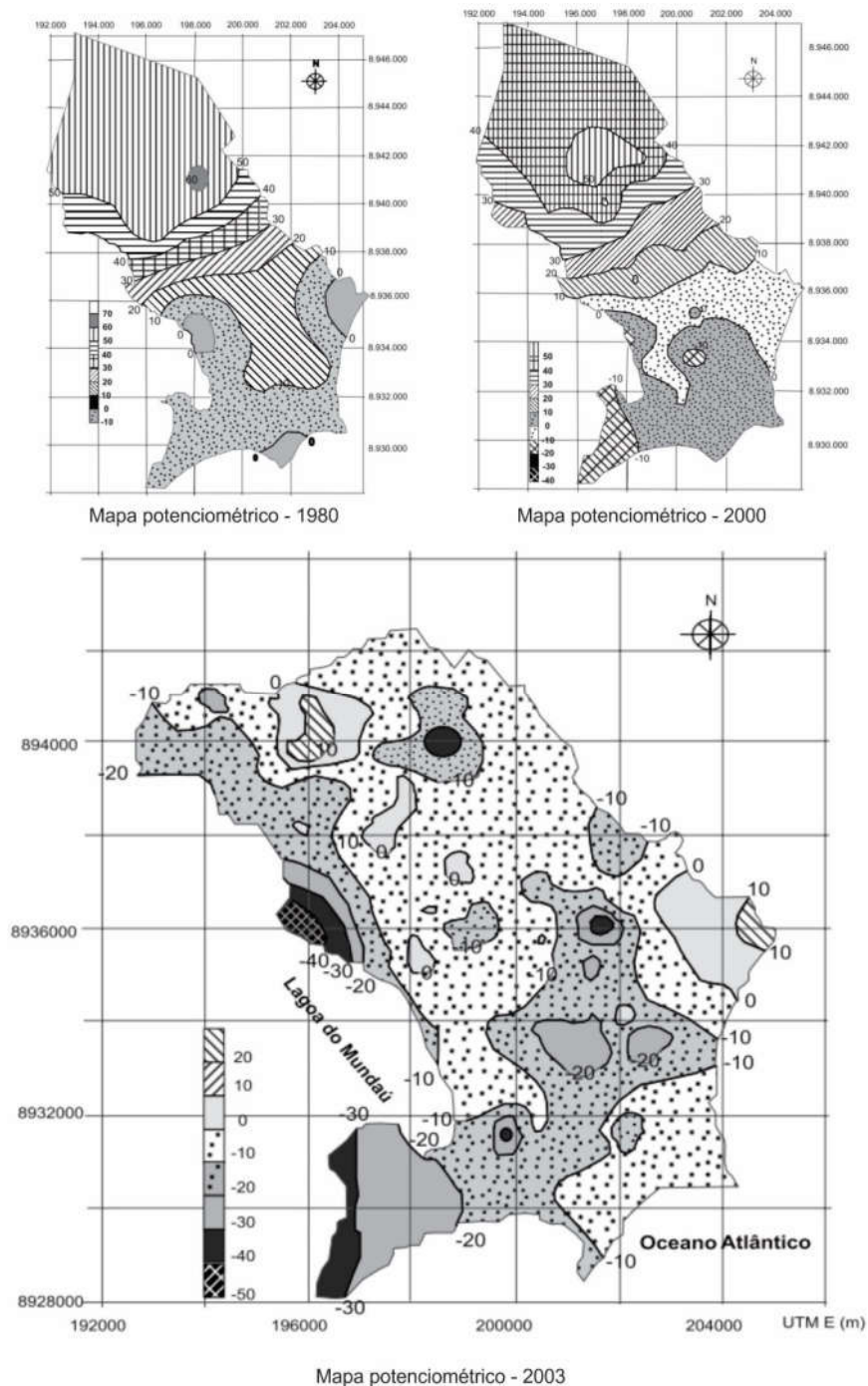
Fonte: Adaptado de Lima (1990); Nobre (2006); *apud* Silva (2011)

Nota-se que em termos de espessura, tanto a formação Barreiras quanto os Depósitos Litorâneos apresentam-se poucos espessos quando comparados com o restante das formações, sendo a formação Marituba e Poção as de maiores espessuras.

Em termos de potencimetria da região, Rocha (2005) tratou de analisar a evolução potenciométrica da região em questão. O mesmo constatou uma diminuição do nível dos poços em algumas áreas (associada à sobreexplotação) e o

aumento em algumas outras (Figura 4).

**Figura 4 - Evolução potenciométrica do município de Maceió.**



Fonte: Adaptado de Rocha (2005)

Analisando a evolução na disposição da potencimetria, foi constatado que a tendência original de fluxo das águas subterrâneas (SW-SE) foi gradativamente

modificada, criando centros de convergência, sendo identificados 7 sistemas com fluxo centrípeto, quatro com fluxo radial centrífugo e um fluxo convergente na costa e na margem da laguna Mundaú (ROCHA, 2005).

Em um estudo visando subsidiar a gestão sustentável dos recursos hídricos subterrâneos na região, ANA (2011) atenta que em função do rebaixamento excessivo da superfície potenciométrica em alguns bairros de Maceió, o déficit gerado pela exploração intensiva desses recursos, está ocorrendo e acarretando uma depleção das reservas permanentes e conseqüentemente, a salinização pelo avanço da intrusão salina. O estudo ainda conclui que essas reservas podem aumentar, se for considerado que as águas subterrâneas participam efetivamente do meio ambiente, onde as superfícies potenciométricas oscilam sazonalmente, podendo ser influenciada pelas variações climáticas regionais, indução de recarga por inversão de gradiente hidráulico e/ou recarga artificial.

#### **4.4 Fontes de contaminação**

Como visto, a cafeína é um indicador de contaminação doméstica, logo sua fonte está diretamente associada ao lançamento de efluentes nas formações geológicas existentes. Dessa forma, a identificação de áreas mais vulneráveis à contaminação se torna de extrema importância para o entendimento ou possíveis interpretações a respeito da presença do contaminante nos aquíferos da região.

Com o crescimento populacional e a urbanização, atividades como, postos de combustíveis, conjuntos residenciais, poços tubulares abandonados, superexploração, ausência de saneamento básico nas cidades, áreas de despejo de lixo *in natura*, entre outros, contribuem para uma ampliação da poluição ambiental, promovendo potenciais focos de contaminação dos aquíferos (SILVA, 2013)

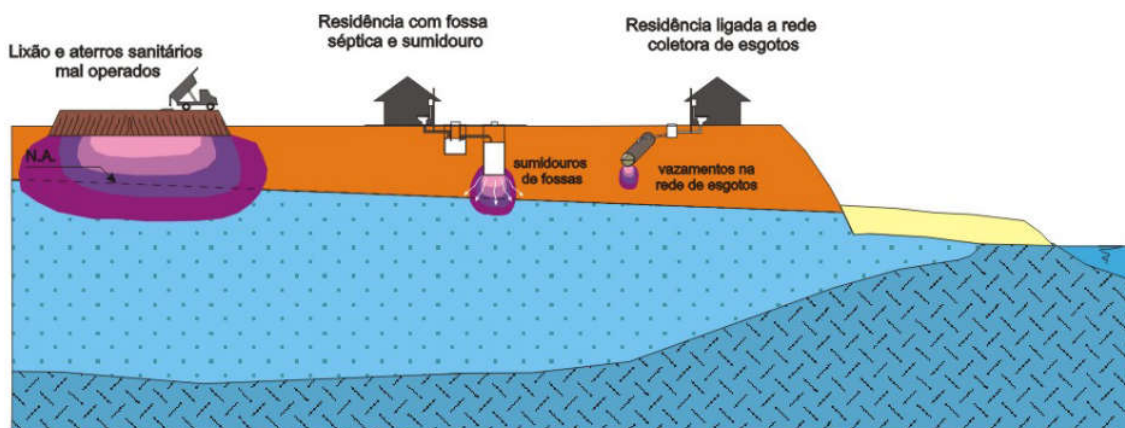
Como dito anteriormente, a cafeína está intimamente associada aos efluentes domésticos, onde por sua vez a cidade de Maceió possui apenas 35,4% de sua área com sistema de coleta de esgoto, sendo as fossas sépticas e sumidouros o principal sistema de lançamento utilizado.

Embora o impacto de cada fonte de poluição ou contaminação varie em

função das características do solo e profundidade dos aquíferos, em termos de poluição de origem urbana destacam-se como relevantes: vazamentos nas redes coletoras de esgotos, sumidouros de fossas sépticas, lixões e aterros sanitários mal operados, lagoas de estabilização e lançamentos de efluentes diretamente no solo (LIMA, 2013).

Como nessa pesquisa a principal fonte de presença de cafeína está associada à presença dos efluentes domésticos, a figura a seguir (Figura 05) exemplifica esquematicamente as principais fontes de poluição e contaminação urbana no solo.

**Figura 5 - Esquema de fontes de contaminação urbana.**



Fonte: Lima (2013)

Percebe-se que tanto os sistemas de fossas e sumidouros como da rede coletora de esgoto, os efluentes não são despejados diretamente no solo e sim, em subsuperfície, o que faz com que o contaminante percole uma distância menor até atingir o aquífero. Quando se trata do sistema aquífero Barreiras, o mesmo possui um nível de lençol relativamente profundo (43,4 metros – dados de poços entre 2011 e 2016), logo, os efluentes lançados não necessariamente terão que percorrer essa distância até encontrar o lençol, e sim, a distância das fossas até o nível do aquífero. Já para o aquífero de Sedimentos de Praia e Aluvião, o nível do lençol é relativamente raso (média de 4,7 metros), o que faz com que os efluentes, quando lançados em sistema de fossas e sumidouros, rapidamente atinjam o lençol.

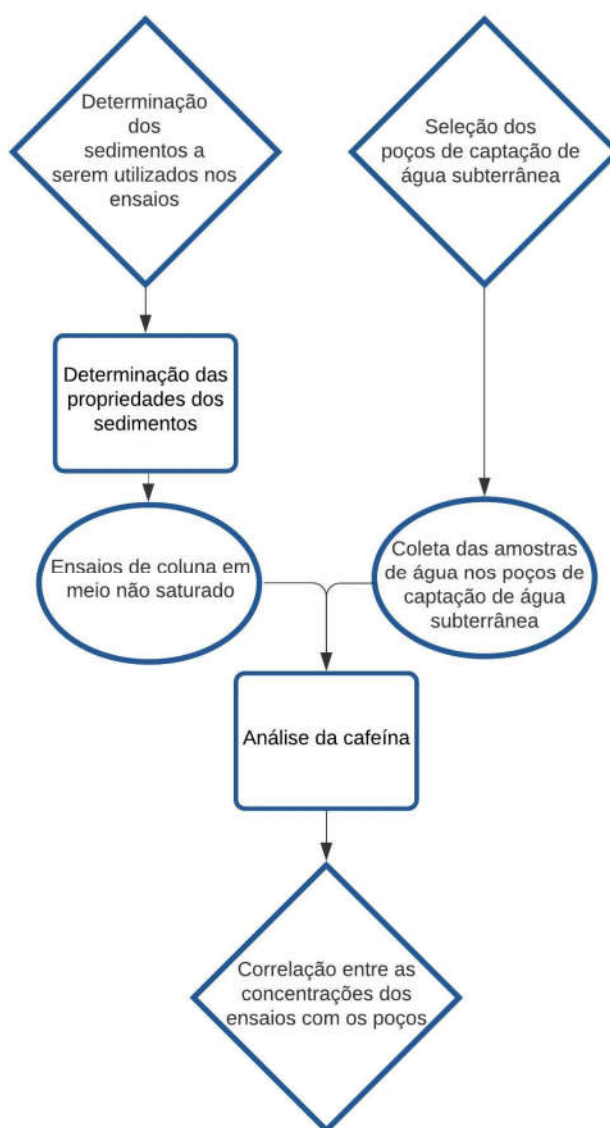
Na área em questão algumas pesquisas trataram de analisar a qualidade das águas subterrâneas para alguns parâmetros de contaminação, sendo possível

encontrar alguns dos contaminantes e atribuir a uma possível fonte, a citar Lima (2011) que observou um elevado percentual de amostras com presença de nitrato acima de 3,0 mg/L de  $\text{NO}_3^-$  para o bairro do Farol, sendo este, o produto final da estabilização aeróbia do nitrogênio orgânico, indicando contaminação antiga. Silva (2009) encontrou o mesmo contaminante presente nos bairros do Jaraguá e Trapiche, com uma média de 21,06 mg/L. Já Silva et al (2012) associaram a presença de cor, turbidez e nitrato nas águas subterrâneas à presença de áreas cemiteriais dos bairros do Trapiche da Barra e Jaraguá. Fazzio et al. (2010) que analisou a presença de nitrato na RMM, associou a mesma à influência de esgotos e fossas sépticas, além da possível contaminação por necrochorume nos pontos onde ocorre atividade cemiterial.

## 5. METODOLOGIA

Para atingir os objetivos propostos, foi determinado um fluxograma da metodologia que será aplicada (Figura 6).

**Figura 6 - Fluxograma das etapas para aplicação da metodologia.**



Fonte: Autor (2020).

### **5.1 Escolha dos sedimentos a serem utilizados nos ensaios de coluna.**

A escolha dos sedimentos baseou-se na importância que os mesmos têm em servir como meio de percolação não saturado para a recarga dos principais aquíferos do município, tendo em vista que o tipo de material, assim como sua composição, irá influenciar diretamente no resultado das análises.

Sendo assim, definir quais os principais aquíferos da região são de extrema importância, para tal foi feita uma análise quantitativa de poços de captação de água subterrânea dentro do município de Maceió, tal análise reflete o grau de importância que cada aquífero tem para o abastecimento da região.

Além disso, foi levado em consideração pesquisas que trataram de analisar a cafeína na área de estudo. Tais estudos tentaram identificar a relação e evolução da cafeína associada à contaminação doméstica, utilizando poços de captação de água subterrânea localizados sob as formações geológicas aflorantes citadas anteriormente.

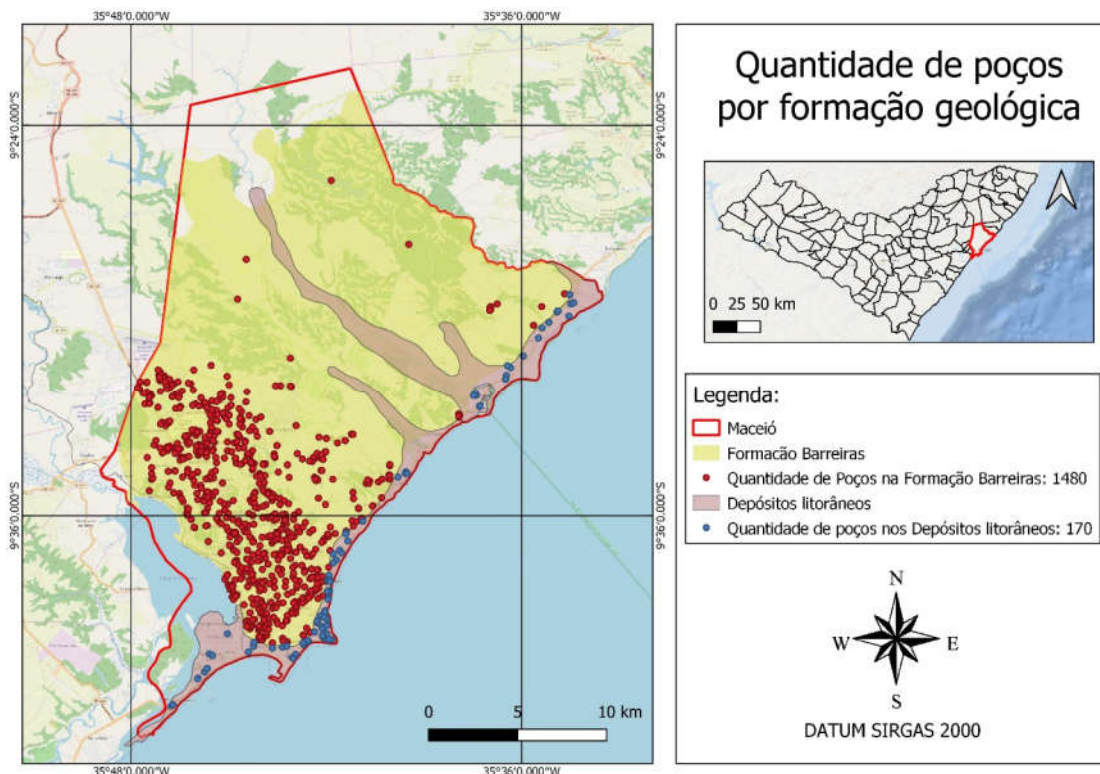
Desta forma, sedimentos que representam a zona não saturada do sistema de aquífero Barreiras e do sistema de aquífero de praia e aluvião foram coletados para entender o papel desse meio na concentração da cafeína.

A figura abaixo (Figura 7) evidencia a quantidade de poços que capta água dos principais aquíferos da região associados às principais formações geológicas aflorantes. Notar quantidade muito superior de poços na Formação Barreiras quando comparado aos Depósitos Litorâneos. As localizações dos poços foram adquiridas na Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos (SEMARH-AL, 2017) e foram determinantes para a escolha dos sedimentos para o estudo.

Já o ponto de coleta dos sedimentos pode ser analisado na figura 11, o qual contém também os poços selecionados para análise da cafeína e de outros parâmetros.

**Figura 7 - Formações geológicas e quantidade de poços associada**





Fonte: Autor.

## 5.2 Seleção dos poços de captação para análise da cafeína.

Da mesma forma que a escolha dos sedimentos para os ensaios de coluna levou em consideração estudos anteriormente feitos, o mesmo se deu para a seleção dos poços de captação de água subterrânea.

Neste sentido, que Lopes (2018) analisou um total de 9 poços, sendo 6 deles localizados na formação Barreiras, estando 5 captando água do aquífero Barreiras e um do aquífero Barreiras/Marituba. Os outros 3 poços estão sobre a unidade aflorante dos depósitos litorâneos, captando água do sistema de aquífero Sedimentos de Praia e Aluvião. Dos poços analisados, grande parte apresentou valores acima de 2,0 mg/L, onde apenas dois (um localizado sobre os sedimentos da formação Barreiras e outro nos Depósitos litorâneos) que, mesmo sendo observada a presença da cafeína, apresentaram valores abaixo do limite de quantificação.

Desta forma, para tentar identificar a relação da litologia da região com a concentração de cafeína, será feita a análise da mesma em três dos nove poços

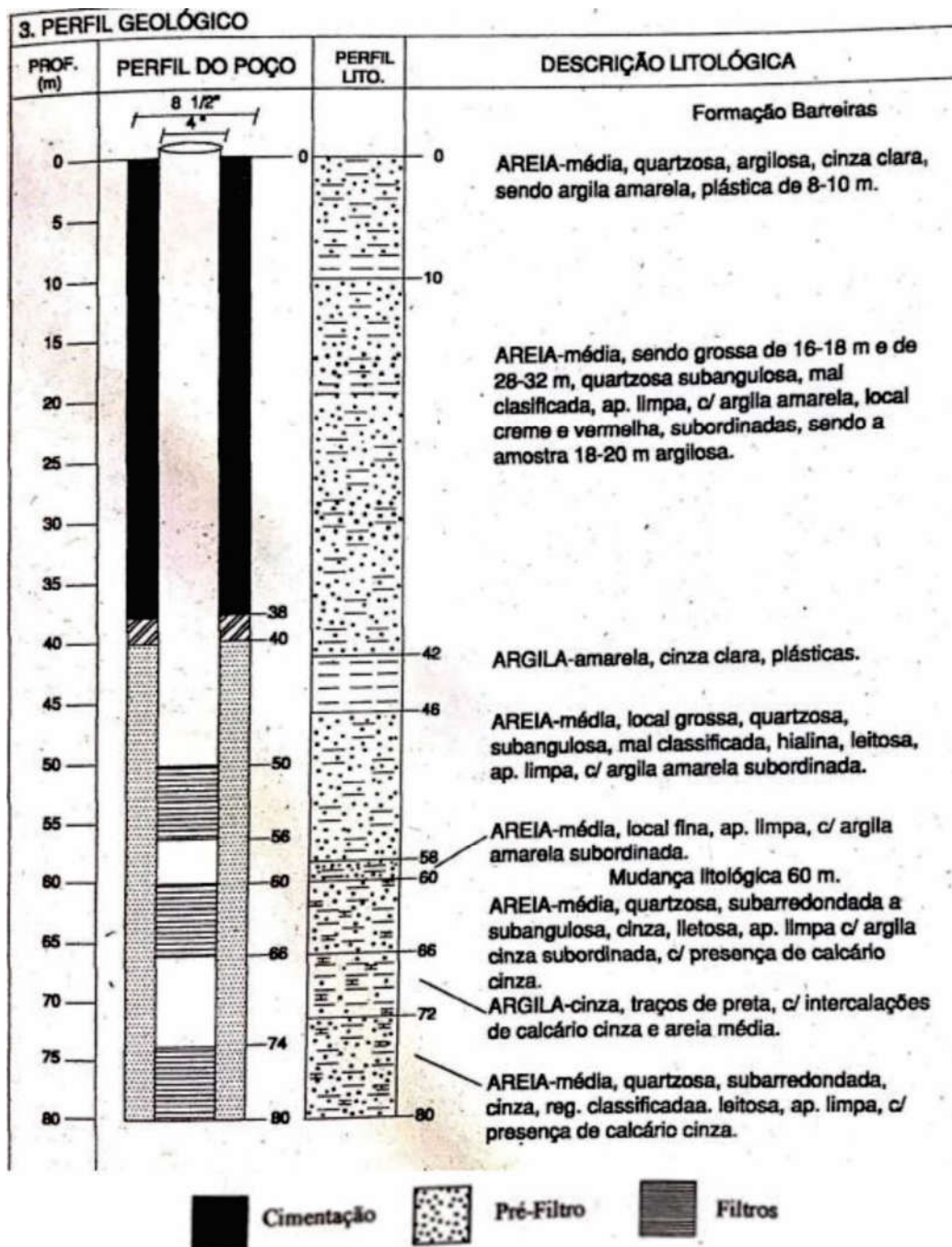
analisados por Lopes (2018), de forma que se possa obter uma relação da quantidade de cafeína que foi lançada nos ensaios de tubulações com as obtidas nas análises dos poços. Vale ressaltar que os mesmos 3 poços também foram analisados por Costa (2019), onde o mesmo tratou de analisar uma relação temporal da concentração de cafeína e de outros parâmetros, onde percebeu que houve uma diminuição nos valores encontrados para o contaminante em um período de 10 (dez) meses.

Um outro fator preponderante na escolha dos poços foi a presença do perfil litológico dos mesmos. Como o intuito desta pesquisa é comparar o resultado dos ensaios de coluna com aqueles obtidos nos poços, saber o tipo de sedimento é fundamental para identificar possíveis influências litológicas na comparação obtida.

O perfil dos mesmos estão dispostos a seguir e foram obtidos no do banco de dados da Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos (SEMARH) de Alagoas.

Dos poços selecionados, dois deles encontram-se sob a formação Barreiras e 1 sobre os Depósitos litorâneos. Para vias de identificação, chamaremos os dois primeiros de P1 e P2 e o último de P3.

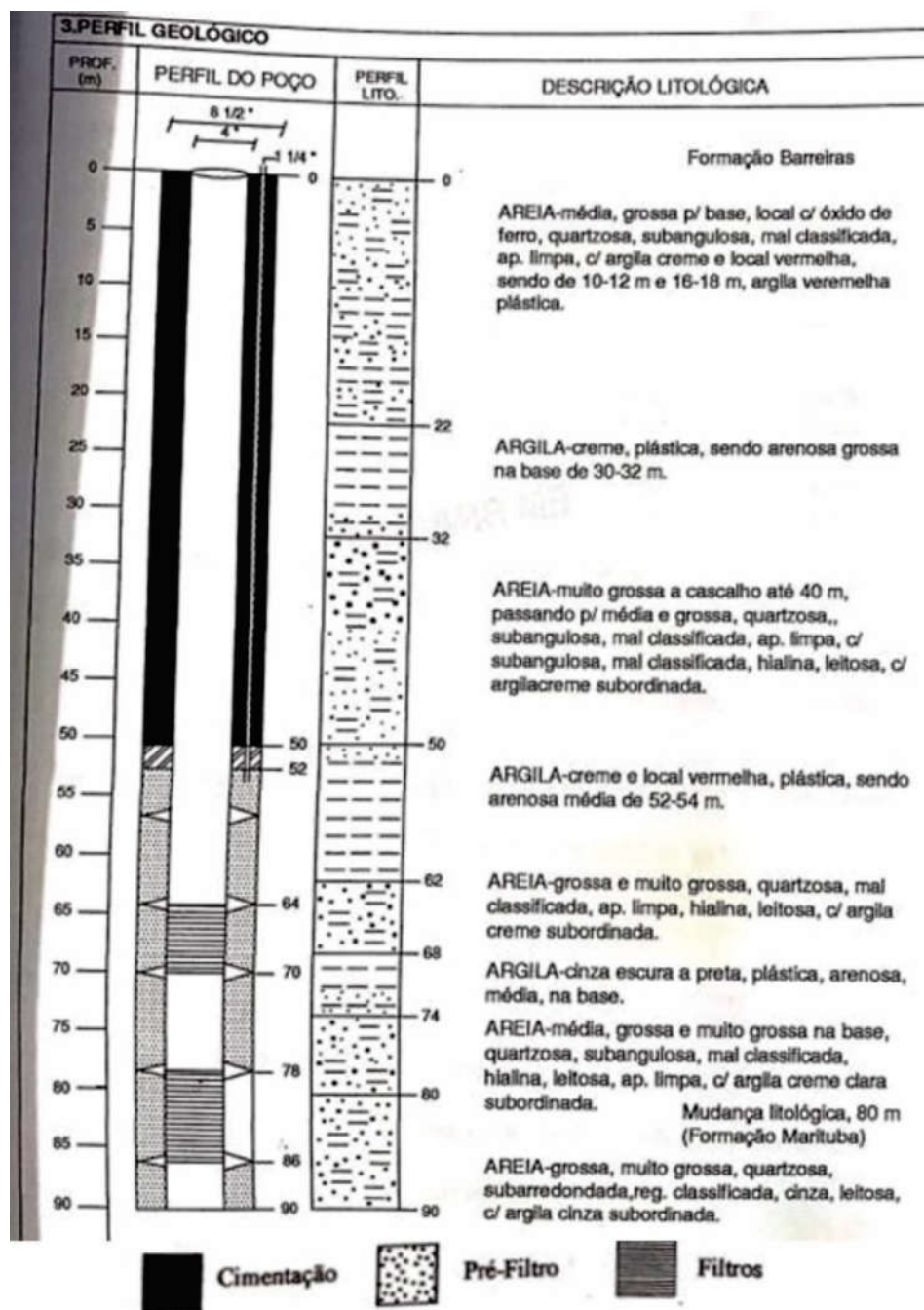
**Figura 8 - Perfil litológico do poço P1**



Fonte: SEMARH/AL (2018)

O poço P1 está inserido sob o domínio litológico da formação Barreiras, com mudança para a formação Marituba aos 60 metros de profundidade.

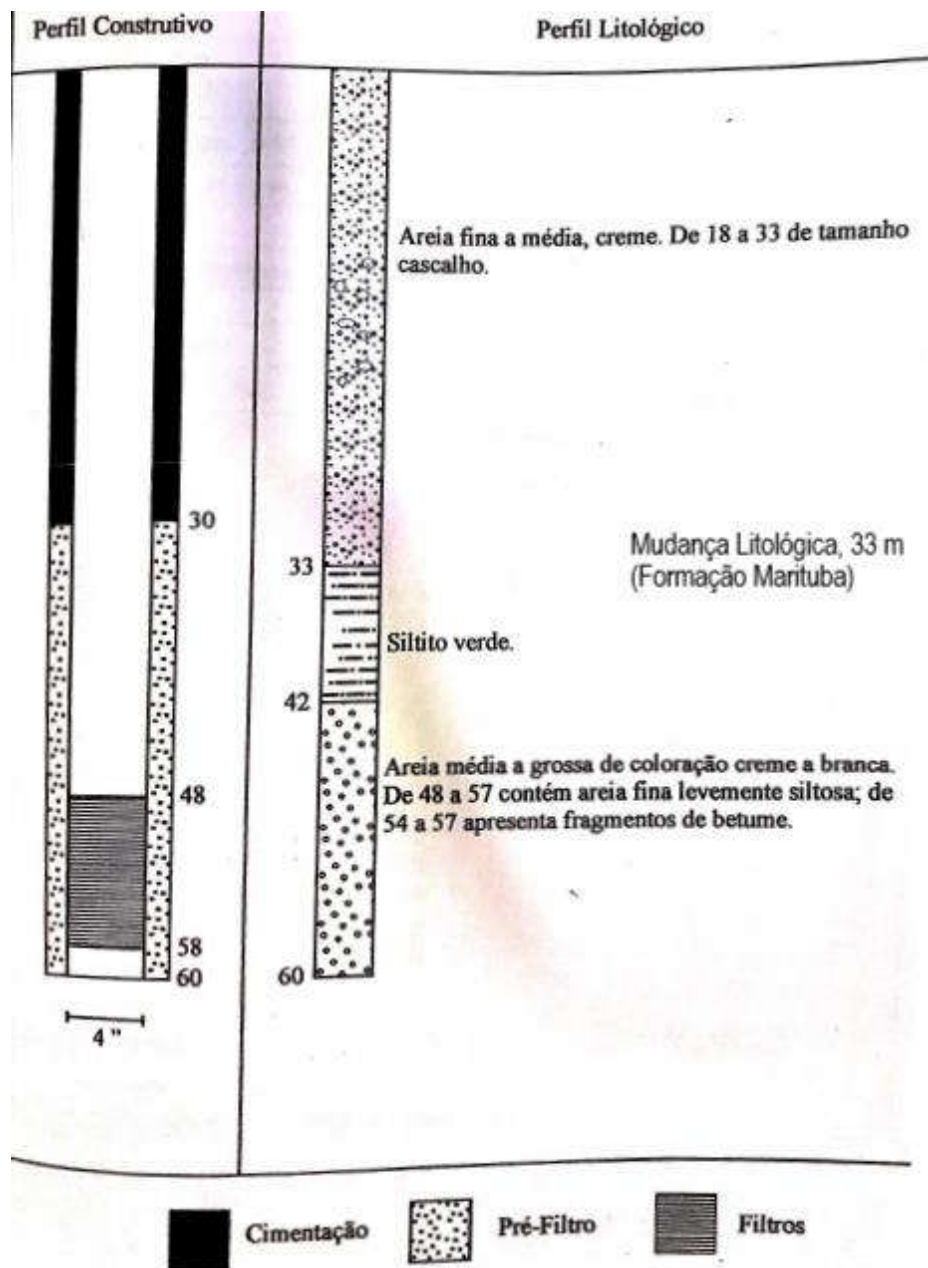
Figura 9: Perfil litológico do poço P2.



Fonte: SEMARH/AL (2018)

O poço P2 também apresenta como unidade geológica aflorante a Formação Barreiras, com mudança litológica aos 80 metros de profundidade para a Formação Marituba.

Figura 10: Perfil litológico do poço P3.



Fonte: SEMARH/AL (2018)

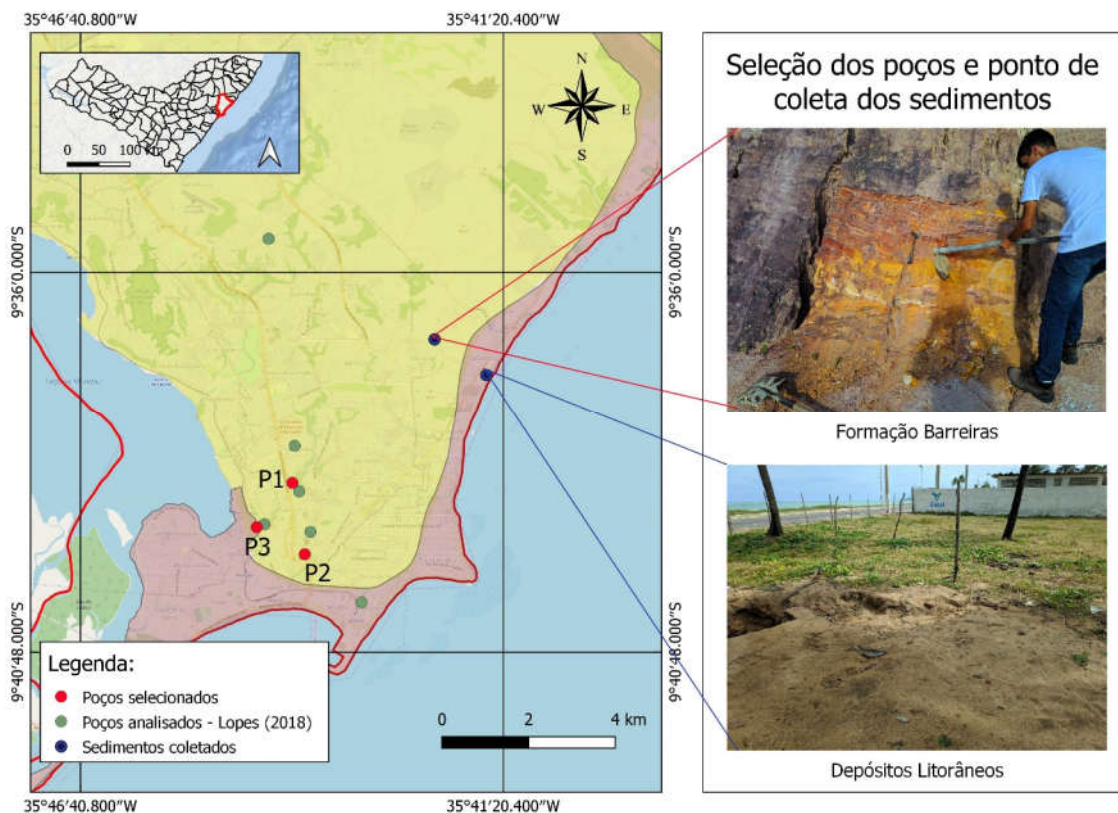
Já para o poço P3, a formação aflorante trata-se dos Depósitos Litorâneos, com mudança para a formação Marituba aos 33 metros de profundidade.

Desta forma, a escolha dos poços e dos pontos de coleta das amostras levou em consideração os poços já analisados em pesquisas prévias, de forma que as amostras e os sedimentos coletados possam refletir ao menos parte do meio não saturado onde o contaminante tende a percolar até chegar ao aquífero correspondente, onde analisar o comportamento da cafeína ao longo de ensaios de

coluna poderá justificar as alterações nas concentrações que foram determinadas nestes estudos.

A figura 11 evidencia os pontos onde foram analisadas as amostras de cafeína nos poços de captação de água subterrânea e os locais de coleta das amostras deformadas realizadas para este estudo.

**Figura 11 - Localização dos pontos de coletas para experimento em coluna.**



Fonte: Autor

### 5.3 Determinação dos parâmetros físicos e químicos dos sedimentos selecionados.

Uma vez que a intenção é determinar como se dá o comportamento da cafeína nos sedimentos que servem como meio percolador, foi feita uma análise do solo em laboratório com o intuito de determinar as principais propriedades texturais e físico-químicas do meio (figura 12). Nas análises foi possível determinar características como: granulometria, umidade, massa específica (Tabela 2), Matéria

Orgânica Total e concentrações de algumas propriedades químicas como potássio, sódio, fósforo, etc. (Tabela 3).

**Figura 12 - Análise das propriedades físicas dos sedimentos.**



As tabelas 2 e 3 abaixo apresentam os resultados das análises para os dois tipos de sedimentos em questão:

Tabela 2 – Parâmetros físicos analisados nos sedimentos.

Sedimentos	Granulometria						Massa específica	Umidade (%)
	Argila (%)	Silte (%)	Areia fina (%)	Areia média (%)	Areia grossa (%)	Pedregulho (%)		
Barreiras	33,55	16,05	34,89	13,50	2,90	0,26	2,657	4,172
Depósitos Litorâneos	-	0,99	9,93	85,17	3,78	0,13	2,653	0,092

Tabela 3 - Parâmetros químicos e biológicos analisados nos sedimentos

Sedimentos	Matéria Orgânica Total (%)	Potássio (K) (ppm)	Sódio (Na) (ppm)	Fósforo (P) (ppm)	PH (em água)	Ca + Mg (meq/100 mL)	Ca (meq/100 mL)	Mg (meq/100 mL)	Al (meq/100 mL)	H + Al (meq/100 mL)	Ferro (ppm)	Cobre (ppm)	Zinco (ppm)	Manganes (ppm)	C.T.C* efetiva	C.T.C em pH 7
Barreiras	0,38	13	13	2	5,5	1,5	0,5	1	0,08	0,2	8,29	0,66	0,29	0,23	1,67	1,79
Depósitos Litorâneos	0,27	8	71	72	8,4	4,6	2,1	2,5	0,0	0,0	0,46	5,7	1,37	4,56	4,93	4,93

\* Capacidade de troca de Cátions



As análises de Matéria orgânica total, Fósforo (P), Potássio (K), Sódio (Na), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Manganês (Mn), foram realizadas em laboratório especializado para este fim, sendo utilizadas metodologias de Teixeira, P. C. et al (2016) e Mehlich, A (1953).

Já para a determinação das propriedades como granulometria, massa específica e umidade, foi utilizada metodologia conforme Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, N. NBR 7181).

#### **5.4 Ensaio de coluna em meio não saturado**

Para determinar o quanto os sedimentos em questão agem na sua capacidade de reter a concentração da cafeína, foi realizado em laboratório uma simulação da percolação deste contaminante através de tubos PVC de 200mm de diâmetro.

Como dito no tópico 5.1, as amostras são representações deformadas do meio, de forma que, uma vez conhecido a concentração inicial de entrada do contaminante, se possa ser medido a concentração final na saída do compartimento.

A simulação ocorreu em duas etapas distintas, na primeira foi preenchido as tubulações com sedimentos típicos da Formação geológica dos Depósitos Litorâneos e na segunda com os sedimentos referentes à formação geológica Barreiras.

Para determinar se a altura da tubulação (consequentemente a distância de percolação do fluido) influenciará na capacidade de reter o contaminante, o experimento foi realizado em três alturas distintas, sendo de 0,5; 1,0 e 2,0 metros (Figura 13). A simulação para as três distintas alturas foram feitas para ambos os sedimentos.

Figura 13 - Ensaio de coluna considerando alturas distintas



Na realização do experimento, a concentração inicial da cafeína foi pré-estabelecida, onde o contaminante foi diluído em água e adicionado na parte superior da tubulação através de recipientes. Como não houve um controle da vazão lançada, a solução em questão foi adicionada através de um recipiente de 2 litros de capacidade e coletado na parte inferior. Para as tubulações em que foram lançados mais de dois litros, o procedimento foi repetido.

A quantidade de água utilizada em cada tubulação foi de 2 litros para 0,5

metro; 4 litros para de 1 metro e 8 litros para tubulação de 2 metros, para ambos os tipos de sedimentos e para os experimentos em branco e com concentração pré-estabelecida.

O critério para definir a concentração inicial da cafeína foi tomada com base na metodologia de análise da mesma, que será abordada no tópico seguinte (5.5), onde se procurou lançar a cafeína de forma que a concentração final fosse superior ao limite mínimo de quantificação (LQ) pré-estabelecido. Em caso de ser superior ao limite máximo, utilizou-se o fator de diluição para determinar a concentração da mesma. Como na literatura as concentrações iniciais utilizadas sempre variaram de acordo com o tipo de análise ou de sedimento estudado, as concentrações utilizadas nesta pesquisa foram sempre de acordo com o tamanho da tubulação, onde a medida que se dobrava o tamanho da tubulação, dobrava-se a concentração a ser lançada.

A quantidade de análises realizadas para cada tubulação em ambos os sedimentos foi de apenas uma, fator esse que limitou a análise estatística dos experimentos.

Para evitar o fluxo turbulento e prover a percolação da solução nas tubulações, foram colocados tampões na parte superior com furos de 1 a 2 milímetros de diâmetro. Na parte inferior, também foram colocados tampões de PVC com furos de 1 a 2 milímetros de diâmetro para permitir a saída da água. Para evitar a passagem de sedimentos na coleta, foram colocadas mantas geotêxtis no final de cada uma das tubulações. Foi utilizado funil na parte inferior para facilitar a coleta da solução.

Em todo o momento em que foi adicionada a solução, tomou-se o cuidado de não permitir o acúmulo de água no tampão superior, uma vez que neste ensaio visou-se analisar a capacidade de retenção da cafeína em meio não saturado, onde um acúmulo da mesma poderia indicar uma saturação do meio.

Em ambos os sedimentos foram realizadas análises de amostras em branco para averiguar concentrações iniciais da cafeína seja no solo, na água ou em ambos.

A ordem cronológica e o procedimento da realização dos ensaios se deram da seguinte maneira: primeiramente foram adicionados os sedimentos da formação

Depósitos Litorâneos nas tubulações e realizado o experimento para a coleta da amostra em branco. Em seguida os sedimentos foram retirados e descartados, as tubulações foram lavadas e devidamente secadas e novos sedimentos da mesma amostragem foram colocados. Com os sedimentos nas tubulações, foi feito novo ensaio dessa vez com a solução preestabelecida da cafeína e em seguida a coleta da amostra para a análise

Para os sedimentos da Formação Barreiras, o procedimento foi idêntico ao anterior (Tabela 4).

**Tabela 4 - Resumo dos procedimentos realizados.**

<b>Procedimentos</b>			
	Depósitos Litorâneos		
<b>1º Ensaio</b>	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
	Experimento com amostra em branco para as três tubulações	Descarte dos sedimentos e limpeza das tubulações	Experimento com cafeína para as três tubulações
	Formação Barreiras		
<b>2º Ensaio</b>	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
	Experimento com amostra em branco para as três tubulações	Descarte dos sedimentos e limpeza das tubulações	Experimento com cafeína para as três tubulações

### 5.5 Coleta e análise da cafeína.

Uma vez realizado os ensaios de tubulação, as amostras foram coletadas em recipientes com capacidade para 500 mL, identificadas e mantidas devidamente refrigeradas até a análise laboratorial, conforme o que consta no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (ANA, 2011).

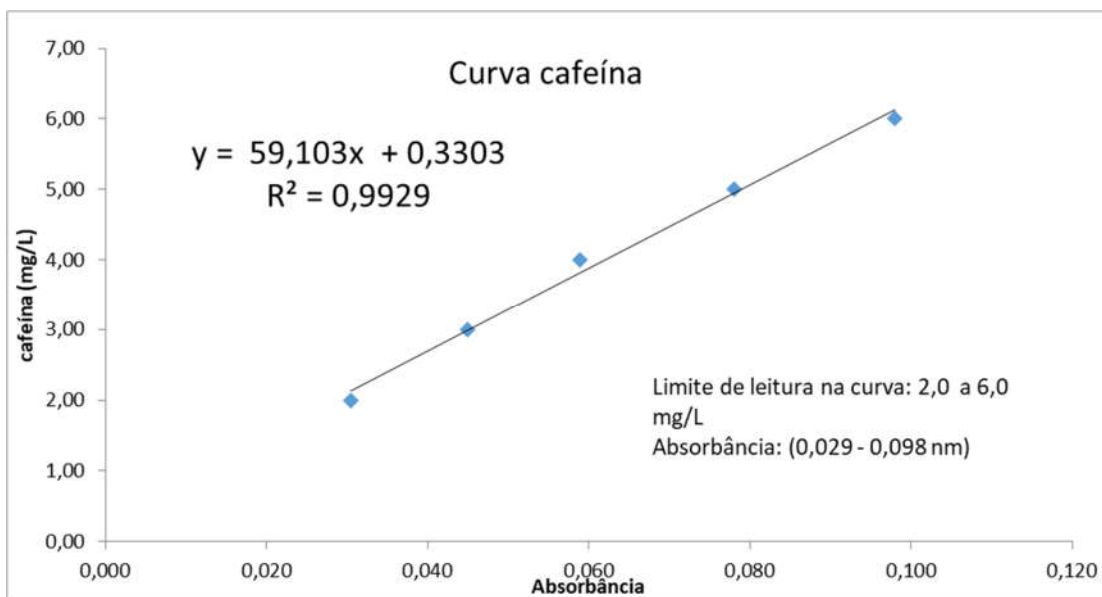
Para a análise da cafeína, a metodologia utilizada foi a disposta em *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 1995), baseando-se na extração com clorofórmio em meio alcalino e determinação por espectrofotometria na região do ultravioleta.

O limite de quantificação (LQ) (Gráfico 1) determinado no método em questão foi obtido através da curva padrão da cafeína, este último associada aos valores de absorbância da metodologia. O LQ determinado foi de 2mg/L de cafeína,

correspondente a um valor de absorvância de 0,029 nm. Logo análises com valores menores que estes não possuirão valores correspondentes de concentração da cafeína, indicando apenas que a solução contém uma concentração menor que 2mg/L. O valor máximo da curva equivale a 6 mg/L, correspondente a um valor de 0,098 nm, onde para valores acima deste último, será necessário a diluição da amostra.

As análises das amostras coletadas foram feitas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA/CTEC) da UFAL, segundo os critérios adotados por APHA (2005).

**Gráfico 1 - Curva padrão para cafeína**



## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Análise dos poços de captação de águas subterrâneas

As análises das amostras dos 3 poços também levaram em consideração outros parâmetros que podem estar associados a contaminação doméstica e que poderão auxiliar na interpretação da cafeína, no caso o Nitrato e Cloreto. Os resultados estão dispostos na tabela 5.

**Tabela 5 - Resultados das análises dos poços de captação de água subterrânea.**

Poço	Formação Geológica	Cafeína (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Cloreto (mg/L)	Nível Estático (NE)
P1	Barreiras	< LQ*	17,40	73,98	38,3 m
P2	Barreiras	< LQ	26,89	68,48	39,19 m
P3	Depósitos Litorâneos	< LQ	4,79	85,47	10,96 m

\* Limite de quantificação

A concentração de Nitrato para os poços localizados no aquífero Barreiras apresentou valores acima do valor máximo permitido estipulado pelo Ministério da Saúde de 10 mg/L. Já para o poço localizado nos Depósitos Litorâneos, a concentração foi de abaixo deste limite.

No que diz respeito ao Cloreto, em todos os poços os valores foram abaixo de 250 mg/L, valor máximo estipulado pelo Ministério da Saúde (Brasil, 2017) para o índice de potabilidade.

Já Para os resultados da cafeína, todos os valores foram abaixo do limite de quantificação, indicando que mesmo que presente, não foi possível determinar a quantidade de cafeína na amostra.

Será feita uma análise suscinta da relação da cafeína com outros tipos de contaminantes, onde uma análise mais completa foi feita por Costa (2019) de forma que o foco desta pesquisa será a relação da cafeína nos ensaios de coluna com os poços de captação de água subterrânea.

## 6.2 Ensaio de coluna - relação da cafeína com depósitos litorâneos (ql)

Para os sedimentos não consolidados dos Depósitos litorâneos, o resultado das análises das amostras em branco (sem concentração) foram todas abaixo do limite de quantificação, ou seja, uma absorvância muito pequena resultando em valores fora da curva padrão (tabela 6).

**Tabela 6 - Resultado da análise de cafeína para amostra em branco – Depósitos Litorâneos**

Depósitos Litorâneos			
Tubulação (m)	Absorvância (nm)	Amostra em branco (mg/L)	Concentração Final de Cafeína (mg/L)
0,5	0,005	0	< LQ
1,0	0,003	0	< LQ
2,0	0,009	0	< LQ

Já para as amostras com concentrações iniciais pré-estabelecidas, considerando as três alturas distintas das tubulações, os resultados das análises estão dispostos a seguir (Tabela 7):

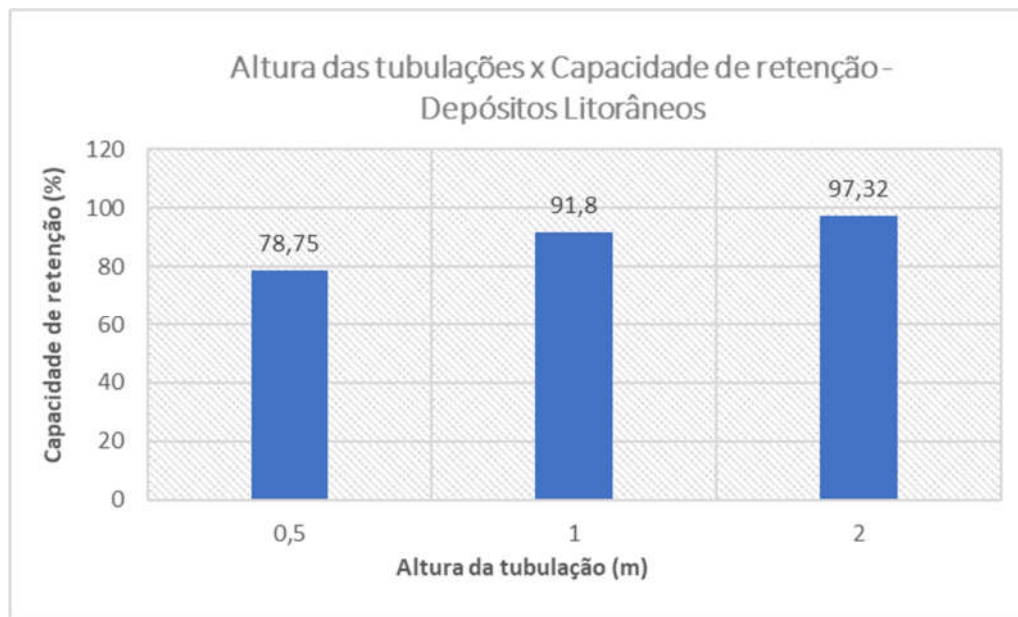
**Tabela 7 - Resultado das concentrações finais de Cafeína para amostras com presença inicial de cafeína – Depósitos Litorâneos**

Depósitos Litorâneos					
Tubulação (m)	Absorvância (nm)	Concentração Inicial (mg/L)	Concentração Final (mg/L)	Concentração retida (mg/L)	Capacidade de retenção (%)
0,5	0,029	9,6	2,04	7,56	78,75
1,0	0,050	40	3,28	36,72	91,8
2,0	0,030	78,5	2,1	76,4	97,32

Conforme os resultados estabelecidos na tabela 07 e, tendo em vista que os valores das amostras em branco para este tipo de sedimento foram abaixo do limite de quantificação, algumas relações entre a concentração final, tamanho das tubulações e propriedades físicas, químicas e biológicas dos sedimentos podem ser estabelecidas, estas três últimas quando comparada com outro tipo de sedimento, que é o que será feito mais adiante com os resultados da análise dos sedimentos da formação Barreiras.

Analisando individualmente, a principal relação que se pode obter é entre o tamanho das tubulações, concentração retida e a capacidade de remoção que eles apresentaram. Para os sedimentos em questão temos que:

**Gráfico 2 - Altura x Capacidade de retenção – Depósitos Litorâneos**

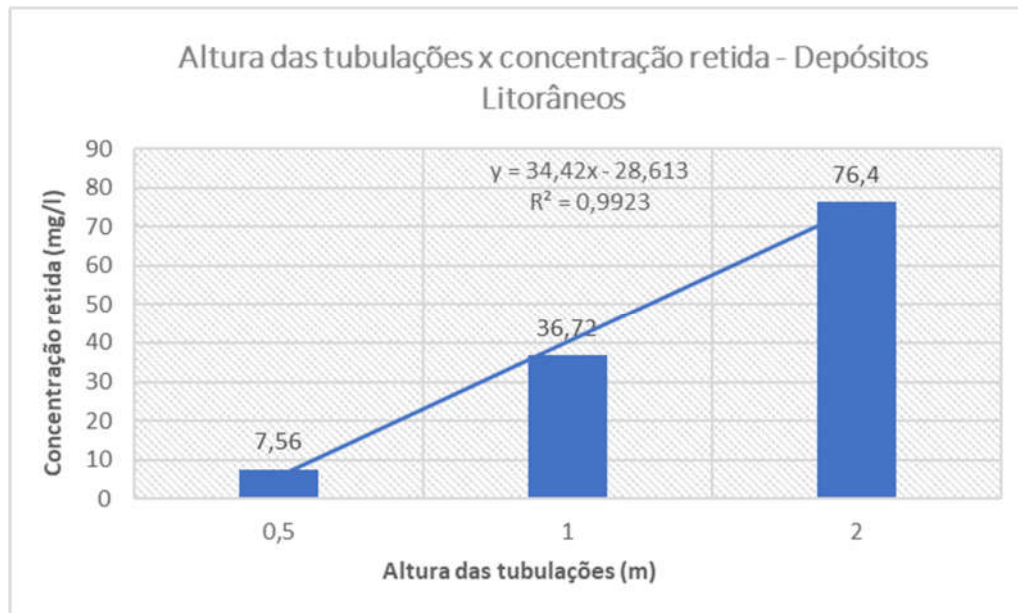


Nota-se que quanto maior a profundidade da tubulação, maior é a sua capacidade de remover a concentração de cafeína para este tipo de sedimento, onde alturas relativamente rasas (0,5m) conseguiu reduzir em quase 80% da concentração lançada. Para a tubulação de 1 (um) metro a redução da concentração inicial (40 mg/l) foi de 91,8%, retendo praticamente toda a cafeína lançada. Quando o tamanho da tubulação vai para 2 metros, passa a reduzir quase 98% de sua concentração inicial. Logo, para este experimento, quanto maior a tubulação maior a capacidade de reter a cafeína.

Vale ressaltar que a análise do percentual que ficou retido é válido apenas para a quantidade de cafeína lançada neste experimento, onde para estimar e deduzir qualquer outro tipo de concentração seria necessária uma quantidade maior de experimentos com diversos tipos de concentrações distintas para cada uma das tubulações específicas, fornecendo assim uma maior confiabilidade estatística.

Considerando a quantidade (em mg/L) do contaminante que ficou retido na tubulação e subtraindo a quantidade final da solução coletada com a inicial lançada, obteve-se a seguinte relação (Gráfico 3):



**Gráfico 3 - Altura das tubulações x concentração retida**

Nota-se que para este tipo de sedimento também se manteve uma relação direta entre o tamanho da tubulação e a concentração final, mostrando uma diferença considerável de retenção entre os 0,5 e 1 metro, ocasionando uma retenção de 29,16 mg, 21,6 mg a mais quando comparado com o primeiro 0,5 metro. Se compararmos o quanto ficou retido na tubulação de um metro com o quanto que ficou retido na tubulação de 2 metros, vê-se que entre o primeiro e o segundo metro estima-se uma retenção de 39,68 mg, muito próximo à capacidade de retenção da tubulação de um metro, onde conclui-se que a quantidade (em mg) de retenção do primeiro metro de tubulação (36,73 mg) é muito semelhante ao segundo metro de tubulação (39,68 mg).

Nota-se também uma relação linear entre profundidade e quantidade de cafeína retida, com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ), ou seja, 99% da variável dependente (concentração retida) consegue ser explicada por esta regressão. Porém, como dito anteriormente, um campo amostral maior resultaria em modelos estatísticos mais confiáveis.

Dessa forma, para os sedimentos de depósitos litorâneos, o primeiro 0,5 metro não tem papel fundamental na retenção da cafeína, onde considerando 1 metro de tubulação a retenção maior estará entre os 0,5 e 1 metro de altura. A partir do primeiro metro, a quantidade que ficará retida até o segundo metro será

semelhante ao primeiro, no caso em questão, a diferença foi de apenas 2,95 mg, sendo de 36,73 mg para o primeiro metro e de 39,68 pro segundo metro.

### 6.3 Ensaio de coluna - relação da cafeína com formação barreiras (enb)

Para os sedimentos da Formação Barreiras, o resultado das análises das amostras em branco (sem concentração) também foram todas abaixo do limite de quantificação, resultando em uma absorvância muito pequena com valores fora da curva padrão (tabela 8).

**Tabela 8 - Resultado das amostras em branco - Formação Barreiras**

Formação Barreiras			
Tubulação (m)	Absorbância (nm)	Amostra em branco (mg/L)	Concentração Final (mg/L)
0,5	0,009	0	< LQ
1,0	0,008	0	< LQ
2,0	0,011	0	< LQ

Já para as amostras com concentrações iniciais pré-estabelecidas, considerando as três alturas distintas das tubulações, os resultados das análises estão dispostos a seguir (Tabela 9):

**Tabela 9 - Resultado das concentrações finais para amostras com presença inicial de cafeína - Formação Barreiras.**

Formação Barreiras					
Tubulação (m)	Absorbância (nm)	Concentração Inicial (mg/L)	Concentração Final (mg/L)	Capacidade de retenção (%)	Concentração retida (mg)
0,5	0,005	20	< LQ	~100	20
1,0	0,073	200	4,64 x20 = 92,89*	53,55	107,11
2,0	0,097	400	6,0 x50 = 300**	25	100

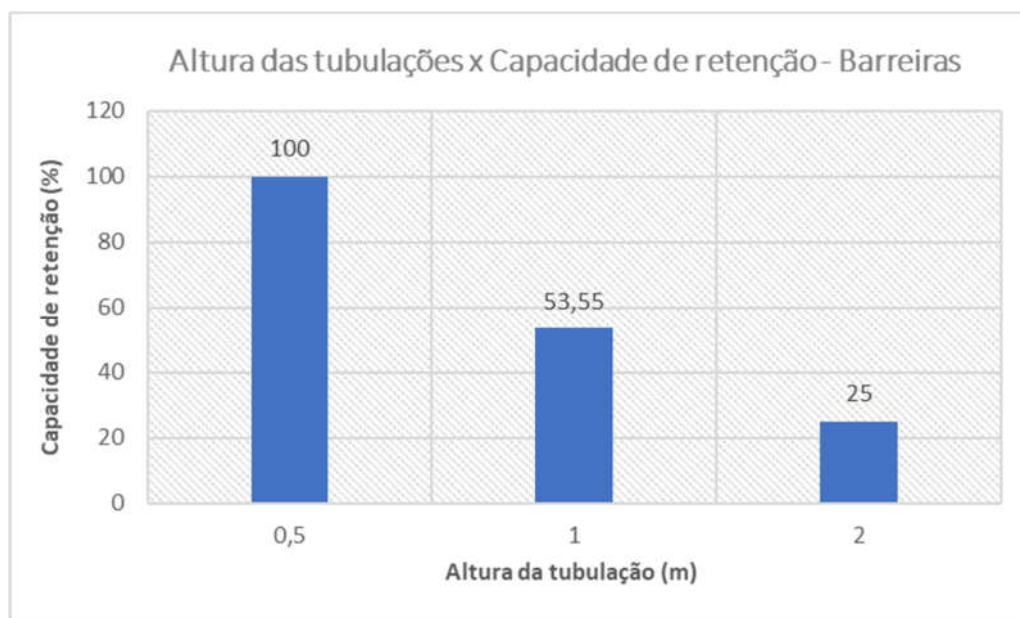
\*A concentração resultante da absorvância foi de 4,64 mg/l, porém foi utilizado um fator de diluição de 20x.

\*\*A concentração resultante da absorvância foi de 6,0 mg/l, porém foi utilizado um fator de diluição de 50x.

Da mesma forma que para os sedimentos dos depósitos litorâneos, pode-se obter a relação entre o tamanho das tubulações, concentração retida e a capacidade de remoção que eles apresentaram.

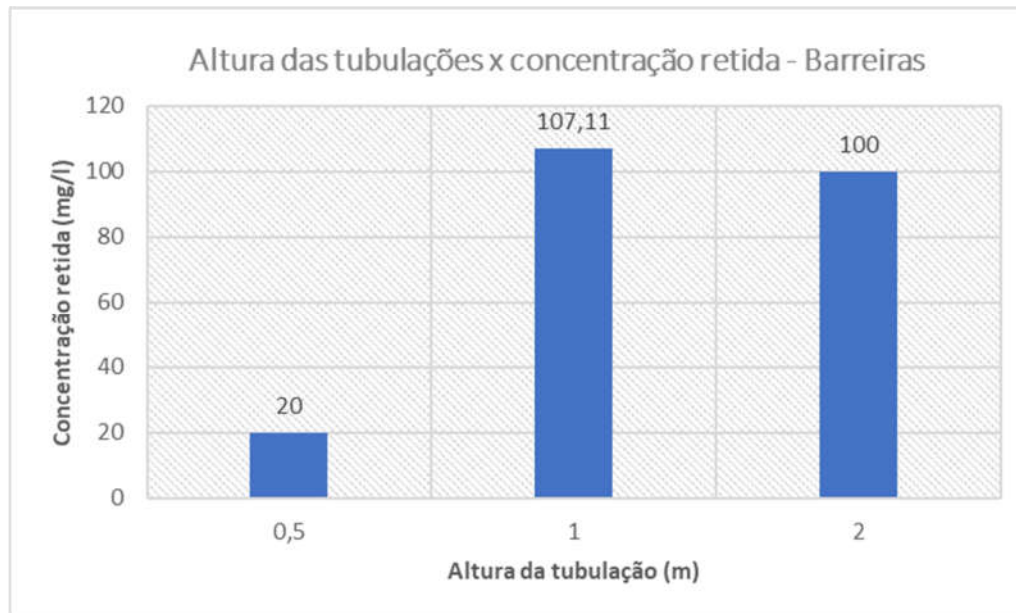
Analisando a altura das tubulações e sua capacidade de reter a cafeína o comportamento ocorreu de maneira peculiar. Para o experimento que simula a altura de 0,5 metros, considerando uma concentração inicial de 20 mg/L, a capacidade de retenção foi próxima de 100%, resultando em um valor de absorbância mínimo e concentração abaixo do limite de quantificação. Para a tubulação de 1,0 metro, a capacidade de reter a cafeína foi de 53,55%. Quando a mesma foi lançada na tubulação de dois metros, a capacidade de retenção foi de 25%, o que infere que quanto maior for a altura da tubulação menor será a capacidade dos sedimentos da formação Barreiras reter a cafeína (Gráfico 4). O que indica que a capacidade de retenção para aquela concentração específica não foi proporcional ao aumento da tubulação.

**Gráfico 4 - Altura x Capacidade de retenção – Formação Barreiras**



Para o caso em questão também vale a ressalva de que o percentual que ficou retido é válido apenas para a quantidade de cafeína lançada neste experimento, onde uma quantidade maior de experimentos resultaria em uma maior confiabilidade estatística.

Da mesma forma que foi analisada para os depósitos litorâneos, a seguir será exposto (Gráfico 5) a relação da quantidade (mg/l) que ficou retida na tubulação em relação à quantidade inicial lançada.

**Gráfico 5 - Altura da tubulação x concentração retida**

Para a análise em questão, vale ressaltar que as 20 mg/L lançadas na tubulação no primeiro 0,5 metro foram totalmente retidas, o que dificulta a análise uma vez que não se sabe a quantidade real de concentração possível de ser retida no primeiro 0,5 metro, a única conclusão possível é que para concentrações de até 20mg/L os primeiros 50 centímetros de sedimentos serão suficientes para reter ~100% do contaminante.

Já para o primeiro metro de tubulação a concentração retida foi de 107,11 mg/L dos 200 mg/L lançados. Se levarmos em consideração que o primeiro 0,5 metro foi suficiente para reter 20mg/l de cafeína (podendo possuir uma capacidade de retenção maior), pode-se dizer que entre 0,5 e 1 metro de tubulação teve uma capacidade máxima de retenção de 87,11 mg/L, podendo ser menor uma vez que para o experimento de 0,5 sabe-se que foi retido todo o contaminante lançado.

Já para a tubulação de 2 metros a quantidade de contaminante retida foi similar a tubulação de 1 metro (~100 mg/L), o que mostrou que entre o primeiro e segundo metro de tubulação os sedimentos da formação Barreiras não apresentou eficiência em sua capacidade de reter a cafeína e que o primeiro metro corresponde à altura de maior eficiência.

Percebe-se que uma regressão não se aplica para o caso em questão, seja ela linear, exponencial ou polinomial de ordem 2, uma vez que o limite de retenção

máximo para este tipo de sedimento ocorreu em 1 (um) metro de profundidade, onde qual outro valor após isso não implicaria em valores de retenção maior ou menor.

Visando entender o motivo da baixa capacidade de reter a cafeína na tubulação de dois metros, e sabendo que a presença de Ferro é capaz de diminuir a capacidade de biodegradabilidade (HEBIG et al., 2017) foi realizado uma análise deste elemento nos sedimentos utilizados em cada uma das tubulações, o resultado encontra-se abaixo (tabela 10):

**Tabela 10 - Concentração de ferro para cada uma das tubulações**

Tubulação	0,5m	1 m	2 m
Ferro (mg/kg)	1,22	1,32	1,79

Nota-se que a concentração de ferro na tubulação de dois metros foi 46,7% a mais que a tubulação de 0,5 metros e de 35,6% a mais que a tubulação de um metro, o que permite inferir que a baixa capacidade de retenção para a tubulação de dois metros possa estar associada a uma maior concentração de ferro.

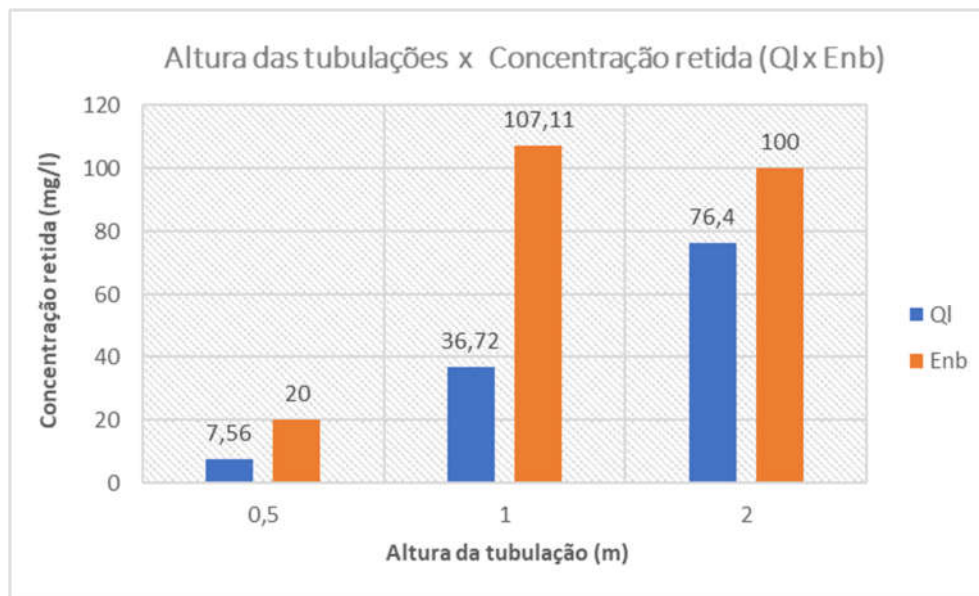
#### **6.4 Relação da cafeína com os sedimentos estudados**

Para os experimentos realizados nas três tubulações para os dois tipos de sedimentos específicos, notou-se que os depósitos litorâneos apresentaram uma capacidade maior de reter a cafeína quando analisado a diferença de profundidade entre as tubulações, logo o aumento da tubulação terá relação direta com o quanto que será retido.

Já a formação Barreiras não apresentou uma relação representativa entre as diferentes alturas, principalmente entre o primeiro e o segundo metro. Em compensação, o primeiro meio metro foi capaz de reter todos os 20mg/L de cafeína lançada (podendo esse número ser maior). A retenção chega a 107,11 mg/L quando analisado o primeiro metro de tubulação. Já no experimento que envolveu 2 metros de tubulação, a quantidade de cafeína retida foi semelhante à do primeiro metro, onde possivelmente uma quantidade maior de ferro nos sedimentos utilizados pode ter sido responsável em reter a cafeína na tubulação.

O Gráfico 6 apresenta a comparação da capacidade de retenção entre os dois tipos de sedimentos.

**Gráfico 6 - Relação da retenção entre os tipos de sedimentos.**



Nota-se que a quantidade de cafeína retida nas tubulações com a presença dos sedimentos da formação Barreiras é muito superior à capacidade de retenção dos sedimentos de Depósitos Litorâneos, retendo 62,2% a mais de cafeína para os primeiros 0,5 metros e 65,71% no primeiro metro. Como mostrado, para a tubulação de dois metros, a retenção da formação Barreiras foi similar à do primeiro metro (7,11g menor), sugerindo que não houve retenção após o primeiro metro possivelmente devido a maior concentração de ferro, onde, por sua vez, os sedimentos litorâneos continuaram evidenciando uma capacidade de reter a cafeína após o primeiro metro, sendo até maior que o 1 metro inicial (2,96 mg/L a mais).

Dessa forma, a Formação Barreiras, para os experimentos realizados, evidencia uma grande capacidade de retenção para o primeiro metro. Já os Depósitos litorâneos não mostrou ser um grande retentor de cafeína em termos de concentração, porém mostrou ser capaz de reter a cafeína de forma crescente e linear (à medida que se aumenta a profundidade) apresentando os maiores valores a partir do primeiro metro.

Uma outra possibilidade de análise comparativa diz respeito a carga de cafeína que foi lançada em cada uma das tubulações. A tabela abaixo (tabela 11)

mostra a concentração associada ao volume das tubulações para os dois tipos de sedimentos.

**Tabela 11: Concentração por volume das tubulações**

Concentração por volume de tubulação		
Altura\Formações	Depósitos Litorâneos	Formação Barreiras
0,5	611,46 mg/L/m <sup>3</sup>	1273 mg/L/m <sup>3</sup>
1,0	1273 mg/L/m <sup>3</sup>	6369 mg/L/m <sup>3</sup>
2,0	1250 mg/L/m <sup>3</sup>	6369 mg/L/m <sup>3</sup>

Percebe-se que para as tubulações de 1 e 2 metros, para ambas as formações, a quantidade de solução de cafeína lançada para cada m<sup>3</sup> de tubulação foram próximas umas das outras (idêntica para a formação Barreiras).

Para os sedimentos QI, a relação de concentração por volume foi o dobro para as tubulações de 1 e 2 metros quando comparado com a de 0,5. Para que esta relação fosse igual para todas as tubulações, para esta última, a concentração inicial lançada teria que ser dobrada, portanto, uma análise mais confiável em termos de carga poderia ser obtida. O motivo de não se ter trabalhado com as cargas iguais é que como só foi possível realizar uma análise para cada tubulação e que a metodologia de análise da cafeína limitava a indicação da cafeína caso estivesse com valores abaixo do LQ (o resultado da análise para a tubulação de 0,5 metro foi extremamente próxima de 2 mg/L), optou-se por dobrar as cargas para as tubulações de 1 e 2 metros, o que nos permite manter a análise comparativa para estas duas tubulações, porém, limita quando se compara a relação de concentração e volume com a tubulação de meio metro.

O mesmo pensamento pode ser realizado para as tubulações com a presença dos sedimentos da formação Barreiras. Devido ao fato da análise inicial da tubulação de 0,5 metros ter sido inferior ao limite de quantificação estipulado pela metodologia de análise, optou-se por aumentar a concentração em 10x para a tubulação de 1 metro e 20x para a de dois metros, resultando em uma relação de concentração e volume da tubulação iguais para estas duas últimas e diferente em relação a primeira. O que, mais uma vez, nos permite manter a análise comparativa para estas duas últimas tubulações, porém, limita quando se compara com a tubulação de meio metro.

## 6.5 Relação da cafeína com as propriedades físico-químicas e biológicas

Como dito anteriormente, os principais agentes responsáveis pela remoção da cafeína estão associados à capacidade de sorção e biodegradação do meio. Dessa forma, algumas características dos solos estudados podem ter influenciados nos resultados obtidos.

Como visto na Tabela 2, a formação Barreiras é a que possui maior quantidade de fração argila e silte, representando em torno de 49,60% de sua composição total, contra aproximadamente 1% dos sedimentos litorâneos. Isso reflete a baixa permeabilidade do meio para o primeiro tipo de sedimento e a alta para o segundo. Essa característica possibilita um tempo de retenção (tempo em que a solução é despejada no topo da tubulação até ser coleta em sua base) do composto com o solo maior, conseqüentemente aumentando as possíveis quantidades de reações entre a cafeína e o solo, seja através da sorção ou biodegradação. Esse aspecto possivelmente refletiu na alta capacidade de retenção da cafeína para os sedimentos da formação Barreiras nos experimentos realizados (ao menos para o primeiro metro de tubulação) e a relativa baixa capacidade de reter a cafeína para os Depósitos Litorâneos.

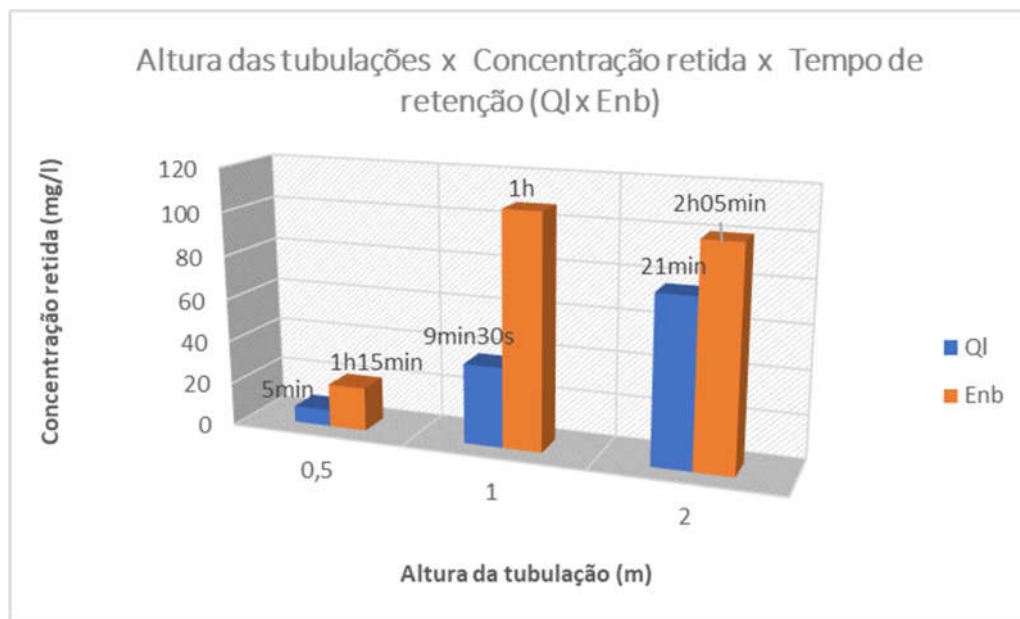
O tempo de retenção para cada uma das colunas e seus respectivos sedimentos estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12 - Tempo de retenção do contaminante**

<b>Tubulação (m)</b>	<b>Tempo de retenção (QI)</b>	<b>Tempo de retenção (Enb)</b>
<b>0,5</b>	5min	1h 15min
<b>1,0</b>	9min 30s	1h
<b>2,0</b>	21min	2h 05min



**Gráfico 7 - Tempo de retenção para cada tubulação associado a cada tipo de sedimento.**



Uma observação importante a ser feita é que o tempo de retenção para a tubulação de 0,5 metro para os sedimentos da Formação Barreiras foi superior à tubulação de 1,0 metro. Isso pode ser justificado pelo fato de se tratar de amostras deformadas, onde é possível que para a tubulação de menor tamanho, a fração argila nela tenha sido proporcionalmente superior às outras granulometrias, retendo assim, por mais tempo, a solução (Gráfico 7).

Uma outra característica comparativa considerando as propriedades dos sedimentos é a umidade. Sedimentos da Formação Barreiras apresentaram-se mais úmidos que dos litorâneos, com 4,172% de umidade contra 0,092% deste último. Como a umidade está associada à capacidade de proliferação de fungos e bactérias, aumentando assim a capacidade de biodegradação, é possível que a umidade sedimentar da formação Barreiras tenha contribuído para uma maior eficiência na retenção da cafeína na primeira metragem.

Algumas outras relações entre a cafeína e os sedimentos podem ser feitas com base na Tabela 3. Nota-se que a quantidade de matéria orgânica total (%) foi superior nos sedimentos da formação Barreiras o que pode ter contribuído para sua maior eficiência na remoção da cafeína por processo de biodegradação. Neste mesmo contexto, pode-se associar à concentração de Potássio (K), que serve como macronutriente para o solo e conseqüentemente pode influenciar no processo de

biodegradação. Um outro componente que pode ser analisado é a presença do Fósforo (P), que tem a mesma finalidade nutricional que do Potássio, nele percebe-se uma maior concentração nos sedimentos de Depósitos litorâneos, o que pode-se inferir que mesmo que a quantidade seja superior, não foi suficiente para o desenvolvimento de matéria orgânica capaz de resultar no processo de biodegradação da cafeína neste tipo de sedimento.

Já para a concentração de Ferro, Hebig et al (2017) mostrou que quando analisado em meio saturado, para sedimentos contendo areia revestida de ferro, a cafeína não sofreu nenhum processo de remoção. No caso em questão, a maior concentração de ferro foi encontrada na Formação Barreiras, onde, se considerarmos que a quantidade de ferro superior na tubulação de dois metros em relação a de 0,5 e 1,0 metro, se nota uma retenção maior por parte da maior coluna, permitindo inferir que a presença de ferro em meio não saturado foi responsável em inibir a remoção da cafeína para o caso em questão, resultando em valores de cafeína similar ao de um metro de tubulação.

Alguns outros elementos foram analisados e estão dispostos na tabela 3, porém não foi encontrado em literatura alguma relação deles com a cafeína. Ainda assim, vale ressaltar que a diferença entre as concentrações destes parâmetros é mínima e que estudos mais aprofundados para cada um desses componentes são fundamentais para avaliação da influência que cada um pode causar na remoção da cafeína para os sedimentos aqui estudados.

## **6.6 Implicação na área de estudo**

Visando aplicar os resultados e as possíveis interpretações obtidas na referida área de estudo, buscou-se correlacionar os resultados das análises dos poços (vide tópico 6.1) com os resultados dos ensaios de coluna para cada um dos sedimentos. Ainda assim, será exposto no final deste tópico algumas considerações a respeito desta possível relação, tendo em vista a quantidade de variáveis que possam ter influenciado na concentração de cafeína nos poços em questão.

Como visto no gráfico 03, os sedimentos associados à formação Depósitos litorâneos apresentou uma relação linear de retenção da cafeína, onde a remoção ocorreu de maneira progressiva, permitindo inferir que quanto maior a profundidade

de percolação do contaminante no meio não saturado, maior será a retenção. Quando foi analisado o perfil do poço (P3) (figura 10) que está localizado neste tipo de sedimento, percebeu-se que a posição do filtro (local por onde a água adentrará no poço) encontra-se entre 48 e 58 metros de profundidade, logo a captação de água ocorre no aquífero Marituba. Ainda assim, os primeiros 10,96 metros de profundidade (distância da superfície até o lençol freático associado ao meio não saturado, considerando que o efluente foi lançado em superfície) correspondem aos sedimentos aqui analisados, onde todo o possível contaminante teve que percolar até atingir o lençol.

Analisando a equação da reta gerada na regressão linear (Gráfico 3), estima-se que para uma profundidade de 10,96 metros (meio não saturado), tais sedimentos seriam responsáveis em reter aproximadamente 350 mg/L. Desta forma, conforme resultado explicito na tabela 5, para análise do referido poço, o valor da cafeína foi inferior ao LQ (2,0 mg/L), ou seja, possivelmente a quantidade de cafeína lançada na superfície foi igual ou inferior àquela quantidade. Vale ressaltar que esse valor corresponde apenas ao meio não saturado e que o contaminante ainda teve que percolar 22 metros em meio saturado através dos depósitos litorâneos e mais quinze metros de meio saturado para os sedimentos da formação Marituba.

Se for considerada a análise que Lopes (2018) fez em setembro do mesmo ano (10 meses antes da análise aqui abordada), em que resultou em um valor de 2,19 mg/L de cafeína, estima-se que a quantidade da mesma (consequentemente de efluente doméstico) lançado em superfície foi muito superior aos 350 mg/L (equivalente a capacidade de retenção), uma vez que a mesma teve que percolar além dos quase 11 metros de sedimentos não saturados, 37 metros de meio saturado.

Uma característica marcante do aquífero dos Sedimentos de Praia e aluvião é que são considerados rasos (lençol próximo à superfície, média de 4,7 metros – poços entre 2011 e 2016) e facilmente vulnerável à contaminação. Logo, a capacidade de remover a cafeína ao longo da profundidade não é tão influenciável nesse tipo de sedimentos, tendo em vista a baixa profundidade do lençol, onde a vulnerabilidade do mesmo a contaminantes (principalmente de origem doméstica) pode ser fator crucial na presença de cafeína nesses aquíferos.

Já para os poços que se encontram localizados em sedimentos da formação Barreiras (P1 e P2 - figura 8 e 9 respectivamente), tem-se que para o primeiro a profundidade do filtro encontra-se a partir dos 50 metros iniciais, estando os sedimentos da formação Barreiras até os 60 metros de profundidade. Como o nível do lençol freático encontra-se há 38 metros (Tabela 5), há uma zona não saturada de 38 metros e uma zona saturada de 22 metros para este tipo de sedimento.

Já para o poço 2, ocorre 39 metros de zona não saturada (distância da superfície até o nível do lençol) e 25 metros de zona saturada distância do NE até o primeiro filtro).

Se for levado em consideração o resultado da análise da cafeína de ambos os poços (P1 e P2), observa-se que esteve abaixo do limite de quantificação. Porém, através dos ensaios de coluna percebe-se que os sedimentos da formação Barreiras se mostraram muito eficientes para o primeiro metro de sedimento (retendo em torno de 100 mg/L). Logo, caso a quantidade de cafeína lançada em superfície tenha sido inferior a 100 mg/L, estima-se que a zona não saturada foi a responsável por reter tal composto em ambos os poços.

Quando se considera a análise feita por Lopes (2018) para estes mesmos poços, observa-se um resultado para a cafeína de 3,88 mg/L para o poço P1 e 2,09 mg/L para o P2, estima-se que a quantidade de cafeína lançada em superfície foi superior a 100 mg/L e suficiente para percolar tanto o meio não saturado quanto o meio saturado.

Uma característica do aquífero Barreiras é que possui uma considerável profundidade até encontrar o lençol freático, apresentando uma média de 43,4 metros – dados de poços entre 2011 e 2016). Logo, infere-se que mesmo com uma profundidade considerada grande até o lençol (considerando que os efluentes estão sendo lançados em superfície), a capacidade maior encontra-se no primeiro metro, e que a presença de ferro em sua composição pode permitir a chegada da cafeína com mais facilidade até o aquífero em questão, devido sua capacidade de inibir a biodegradabilidade da cafeína.

Como dito anteriormente, os mesmos três poços aqui analisados também foram objetos de estudo de Costa (2019). O mesmo tratou de comparar a relação da cafeína com outros componentes de origem doméstica (Nitrato e Cloreto) notou que

as concentrações destes últimos aumentaram, o que possibilitou interpretar uma possível divergência entre as fontes de contaminação ou até mesmo a não influência dos sedimentos nas concentrações da cafeína, uma vez que Nitrato e Cloreto apresentaram um aumento de suas concentrações enquanto que o primeiro não.

Porém, foi visto que o tipo de sedimento tem influência direta na capacidade de reter a cafeína em meio não saturado. Dessa forma, das possíveis conclusões que se pode ter em relação aos estudos anteriores (no que se refere ao não aumento de sua concentração quando associado a outros contaminantes) é que a cafeína possui uma característica hidrofílica (HEBIG et al., 2017), logo, o fato de ter analisado amostras em meio saturado (coleta em poços de captação subterrânea) pode ter influenciado na redução de sua concentração, enquanto que para os compostos como Nitrato e Cloreto, não se teve essa relação. Outra possibilidade está associada à própria concentração lançada nos sedimentos, uma vez que observou-se a alta capacidade de reter a cafeína no primeiro metro para a formação Barreiras, e para os sedimentos dos Depósitos Litorâneos, a contínua remoção à medida que aumenta a profundidade. Ocorre ainda que cada contaminante possui comportamentos distintos diante do meio em que percola, sendo a cafeína um composto facilmente biodegradado e/ou absorvido/adsorvido pelo meio em que se encontra (Martínez-Hernández, 2016; Maeng et al, 2011; Hebig et al, 2017).

Ainda comparando os resultados obtidos nos experimentos com as análises dos poços de captação subterrânea algumas considerações podem ser feitas a respeito da análise. Como dito anteriormente (tópico 4.4), a profundidade das fossas e sumidouros tendem a diminuir a espessura que os efluentes tenderiam a percolar, logo, não necessariamente a cafeína teve que percolar os metros explicitados acima para cada um dos poços, podendo a mesma ter atingido o lençol de uma maneira mais rápida, dependendo da profundidade de lançamento dos efluentes domésticos. Para Lima (2013) a migração contínua de contaminantes para as águas subterrâneas, certamente pela presença dos poços absorventes ou sumidouros, que por sua profundidade em relação ao topo do aquífero, acabam por se tornar caminhos facilitadores de percolação de efluentes contaminados para o aquífero.

Um outro ponto importante a ser mencionado é a presença de caminhos preferenciais de percolação de fluídos. Apesar da geologia da área ser resultado de deposição sedimentar, sabe-se que a formação Barreiras na área de estudo possui

um neo-tectonismo associado que geraram estruturas de falhas e juntas geológicas (preferencialmente NW-SE) que podem possibilitar a percolação com mais facilidade dos efluentes por estas fraturas até encontrar o lençol freático.

Uma outra forma potencializadora de poluição que pode ocorrer (neste caso principalmente nos Depósitos Litorâneos - uma vez que possui o nível do lençol raso) nas águas subterrâneas é através do lançamento direto dos efluentes sem passar pelas camadas de solo através de poços de captação de água subterrânea mal construídos

Outro fator importante em relação às concentrações de cafeína nos poços de captação subterrânea é que a presença de alguns outros componentes tem a capacidade de atenuar ou de acelerar o processo de biodegradabilidade, como exposto por Bertelkamp (2014), por exemplo, onde a presença de enxofre na solução consegue diminuir a biodegradabilidade da cafeína, uma vez que a mesma tem origem doméstica, onde o enxofre (presente nos detergentes) possa ter tido um papel importante na não diminuição das concentrações encontradas nos poços. Por outro lado, a presença de matéria orgânica acelera o processo de biodegradação (HEBIG et al., 2017). Logo, por se tratar de efluentes domésticos, a presença da mesma pode ter sido capaz de acelerar esse processo, do qual resultou na diminuição das concentrações. Desta forma, dentro do próprio efluente, existirão variáveis que influenciarão na concentração da cafeína, seja em seu aumento ou na diminuição

## 7. CONCLUSÕES

O intuito do estudo foi analisar o comportamento da cafeína nas principais formações geológicas da área de estudo e comparar com alguns resultados de análise de poços de água subterrânea, formações estas que servem como meio percolador para o abastecimento dos principais aquíferos da região. Os experimentos realizados demonstraram que a cafeína se comporta de maneira distinta de acordo com o tipo de sedimento que está sendo analisado.

Para a formação Barreiras, a cafeína foi retida apenas no primeiro metro de sedimentos, com uma relativa alta taxa de retenção, próxima dos 100 mg/l.

Já os Depósitos Litorâneos apresentaram uma baixa taxa de remoção, porém, apresentou uma tendência linear de remoção, onde foi capaz de remover a cafeína de maneira progressiva, permitindo deduzir que quanto maior for a profundidade dos sedimentos, maior será sua capacidade de reter.

Quando comparado com as análises dos poços, vimos que os valores foram abaixo do LQ, permitindo deduzir que para os Depósitos litorâneos a quantidade de cafeína lançada foi inferior a 350 mg/L, Já para os poços localizados na formação Barreiras, a quantidade foi inferior a 100 mg/L ou, caso tenha sido superior, a zona saturada foi a responsável por reter a mesma.

Foi visto que a cafeína possui a característica de ser facilmente biodegradada ou sofrer processo de sorção, o que permite deduzir que sua presença nas águas subterrâneas não deveria ser comum, porém mesmo possuindo tais características, observou-se que a formação Barreiras, que possui o nível do lençol freático profundo, só foi capaz de reter a cafeína no primeiro metro, e que a presença de ferro pode ter tido influência direta em não permitir a biodegradabilidade da mesma, o que justificaria a presença da mesma neste tipo de aquífero. Na mesma linha de pensamento, os Depósitos litorâneos, indicam que quanto maior for a profundidade de sedimentos, maior será sua capacidade de retenção e possuindo o nível do lençol relativamente raso, encontra-se muito vulnerável à contaminação, permitindo assim a presença desse tipo de composto.

Os experimentos também permitiram entender que tão importante quanto a quantidade do contaminante que está sendo lançado é entender como será seu comportamento no meio de percolação.

Deduz-se também que a não associação quantitativa da cafeína com outros tipos de contaminantes de origem doméstica, não necessariamente resulta em fontes distintas de contaminação, e sim da forma que o composto reage em diferentes meios.

Também foi visto que a concentração de ferro em meio não saturado pode servir como fator de diminuição na capacidade de remoção da cafeína, porém estudos mais específicos devem ser feitos para maior elucidação.

Vale salientar que este estudo abordou determinado ponto de coleta de sedimentos para cada uma das formações geológicas, onde as diferentes fácies sedimentares das referidas formações, podem resultar em uma capacidade de sorção e/ou biodegradação diferentes, uma vez que as propriedades físico-químicas e biológicas tendem a mudar.

Uma sugestão para os próximos estudos é a utilização de amostras não deformadas, de forma que possam refletir ao máximo o comportamento da cafeína ou de qualquer outro contaminante. Também se sugere uma maior quantidade de análises para cada uma das tubulações, assim como diferentes pontos de coleta dos sedimentos, de forma a estabelecer resultados estatísticos mais confiáveis.

Uma outra forma de melhor correlacionar o resultado para as tubulações é considerar uma relação de “concentração e volume das tubulações” igual para todas elas.

Analisar o comportamento da cafeína em meio saturado também é uma forma de entender seu comportamento quando analisadas amostras de poços de água de captação subterrânea, de forma que possa ser feita uma melhor comparação dos experimentos com as mesmas.

Por fim, pode-se considerar que a presença da cafeína nas águas subterrâneas possui relação com o meio em que ela percola até atingir o aquífero. Onde devido sua importância como indicadora de contaminação doméstica, o entendimento do comportamento da mesma no meio não saturado pode servir de subsídio para tomada de decisão por parte dos órgãos responsáveis



## 8. REFERÊNCIAS

ABNT, N. NBR 7181–Solo–Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1988.

ALAGOAS. **Relatório Final do Estudo para Subsidiar a Cobrança pelo Uso da Água Subterrânea na Região Metropolitana de Maceió**. Secretaria Executiva de Meio Ambiente, Recursos Hídricos e Naturais – SEMARHN / GAMA. Maceió, 2006

ANA. Agência Nacional de Águas. **Estudos Hidrogeológicos para Subsidiar a Gestão Sustentável dos Recursos Hídricos Subterrâneos na Região Metropolitana de Maceió**. Relatório Final. Volume 1-4. Brasília, 2011

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. Vol. II, p. 751-757. Arlington, USA. 1995

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20<sup>a</sup> Ed. Washington, 1998.

ARAI, M. (2006). **A grande elevação eustática do mioceno e sua influência na origem do grupo barreiras**. Geologia USP. Série Científica, 6(2), 1-6.

ARAÚJO, Tereza Cristina Medeiros de et al. Alagoas. **Erosão e Progradação do Litoral Brasileiro**. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, p. 197-212, 2006.

ARNAUD M.J. 1993 **Metabolism of caffeine and other components of coffee**. In Caffeine, Coffee, and Health, ed. Garattinis. pp. 43–95. New York: Raven Press.

BARBOSA, Liana Maria. **Quaternário costeiro no Estado de Alagoas: influências das variações do nível do mar**. 1985. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil.

BENDZ, D. et al. **Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden**. Journal of Hazardous Materials., v. 122, p. 195–204, 2005.

BERTELKAMP, Cheryl et al. **Sorption and biodegradation of organic micropollutants during river bank filtration: a laboratory column study**. water research, v. 52, p. 231-241, 2014.

BRAGA, Renata Maria Barros et al. **Estudo da remoção de poluentes de águas da drenagem urbana por um dispositivo de biorretenção**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

BRASIL. Anexo XX da portaria de consolidação nº 5 de 03 de outubro de 2017. Ministério da Saúde. Brasília, 2017.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D.; DUSER, H. R. **Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters**. Environmental Science Technology, v. 37, p. 691-700, 2003.  
BUSZKA,

CANELA, M. C. et al. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil/Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas–INCTAA**. São Carlos-SP, Editora Cubo, 100p, 2014.

CASAL – Companhia de Saneamento de Alagoas (2019). Disponível em: <<https://www.casal.al.gov.br/capital-2/>> e <<https://www.casal.al.gov.br/capital/>>. Acesso em: 14 de março de 2019.

CHEN, Y. H.; HUANG, Y. H.; WEN, C. C.; WANG, Y. H.; CHEN, W. L.; CHEN, L. C.; TSAY, H. J. **Movement disorder and neuromuscular change in zebrafish embryos after exposure to caffeine**. Neurotoxicology and Teratology., v. 30, p. 440-447, 2008.

CHOI, K.; et al. **Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea**. Science of the Total Environment, v. 405, p. 120–128, 2008.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas (2015)**. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/publicacoes-e-relatorios/>>. Acesso em: 28 de março de 2018.

COHIDRO. **Relatório Síntese do Plano Diretor da Região Hidrográfica do Pratagy**. Maceió, 2005.

CONN, Kathleen E. et al. **Fate of trace organic compounds during vadose zone soil treatment in an onsite wastewater system.** Environmental toxicology and chemistry, v. 29, n. 2, p. 285-293, 2010.

COSTA JÚNIOR, M. P. **Interações morfo-pedogenéticas nos sedimentos do Grupo Barreiras e nos leques aluviais pleistocênicos no litoral norte do estado da Bahia—município de Conde.** 2008. Tese de Doutorado. Doctorate Thesis, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

COSTA, C. B. **Avaliação da concentração de cafeína como indicador de contaminação ao longo do perfil de um solo. Trabalho de Conclusão de Curso.** Centro de Tecnologia. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2019

COTA, SDS. **Modelagem da contaminação de aquíferos livres por NAPLs residuais na zona insaturada. 2000.** Tese de Doutorado. Tese (Doutor em Engenharia)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

DANESHVAR, A et al. **Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region.** Chemosphere, v. 88, p. 131-139, 2012.

DE ANDRADE, J. B.; Pinheiro, H. L. C.; Lopes, W. A.; Martins, S.; Amorim, A. M. M.; Brandão, A. M.; Quim. Nova 1995, 18, 379.

DE MARIA, Carlos AB; MOREIRA, Ricardo FA. **Cafeína: revisão sobre métodos de análise.** Química Nova, v. 30, n. 1, p. 99, 2007.

DE MENESES, L. F. et al. **Evolução urbana e vulnerabilidade dos aquíferos superiores no município de João Pessoa—PB.** Revista Brasileira de Cartografia, 2012.

FANG, Yu et al. **Occurrence, fate, and persistence of gemfibrozil in water and soil.** Environmental toxicology and chemistry, v. 31, n. 3, p. 550-555, 2012.

FAZZIO, Araceli Laranjeira et al. **Potenciais fontes de contaminação e qualidade das águas subterrâneas na cidade de Maceió.** Águas Subterrâneas, 2010.

FERREIRA, A. p. **Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems.** Caderno Saúde Publica, v. 21, p. 1884-1892, 2005.

FERREIRA, L. T. L. M. **Avaliação do funcionamento de um dispositivo de biorretenção: monitoramento e modelagem**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 83f, 2017.

GODFREY, Emily; WOESSNER, William W.; BENOTTI, Mark J. **Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, western Montana**. *Groundwater*, v. 45, n. 3, p. 263-271, 2007.

GOMES, M. G. **Avaliação da evolução temporal quali-quantitativa das águas subterrâneas na Região Metropolitana de Maceió/AL**. Trabalho de Conclusão de Curso. Centro de Tecnologia. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2018

HEBIG, Klaus H. et al. **Transport behavior of the pharmaceutical compounds carbamazepine, sulfamethoxazole, gemfibrozil, ibuprofen, and naproxen, and the lifestyle drug caffeine, in saturated laboratory columns**. *Science of The Total Environment*, v. 590, p. 708-719, 2017.

IDE, Alessandra Honjo et al. **Utilização da cafeína como indicador de contaminação por esgotos domésticos na Bacia do Alto Iguaçu**. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 18, n. 2, p. 201-211, 2013.

LANA, M. C. **Rifteamento da Bacia Sergipe-Alagoas, Brasil**. 1985. 124 p. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 1985.

LIN, Angela Yu-Chen et al. **Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 183, n. 1-3, p. 242-250, 2010.

LOPES, L. L. F. **Utilização da cafeína como indicador de contaminação das águas subterrâneas. Trabalho de Conclusão de Curso**. Centro de Tecnologia. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2018

MAENG, S.K. et al, 2011a. **Role of biodegradation in the removal of pharmaceutically active compounds with different bulk organic matter characteristics through managed aquifer recharge: batch and column studies**. *Water Res.* 45, 4722e4736

MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, Virtudes et al. **The role of sorption and biodegradation in the removal of acetaminophen, carbamazepine, caffeine, naproxen and**

**sulfamethoxazole during soil contact: a kinetics study.** Science of The Total Environment, v. 559, p. 232-241, 2016.

MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, Virtudes et al. **Investigating natural attenuation of pharmaceuticals through unsaturated column tests.** Chemosphere, v. 177, p. 292-302, 2017.

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na, and NH<sub>4</sub>.** North Carolina Soil Test Division (Mimeo 1953), p. 23-89, 1953.

MENEZES, M. C. **Construção de um dispositivo de um sistema de biorretenção no Centro de Tecnologia – UFAL.** Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Civil. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2015.

MORAIS, Rute Maria Oliveira et al. **Fácies sedimentares e ambientes deposicionais associados aos sepósitos da Formação Barreiras no estado do Rio de Janeiro.** Geologia USP. Série Científica, v. 6, n. 2, p. 19-30, 2006.

MOURA, Newton Célio Becker de; PELLEGRINO, Paulo Renato Mesquita; MARTINS, José Rodolfo Scarati. **Biorretenção: tecnologia ambiental urbana para manejo das águas de chuva.** 2014.

NAWROT, Peter et al. **Effects of caffeine on human health.** Food Additives & Contaminants, v. 20, n. 1, p. 1-30, 2003.

NETO, O. D. A. C., Lima, W. S., & Cruz, F. G. (2007). **Bacia de Sergipe-Alagoas.** Boletim de Geociências da PETROBRAS, 15(2), 405-415.

NETO, José Vicente Ferreira et al. **Vulnerabilidade Natural Das Águas Subterrâneas Em Área Do Tabuleiro Do Martins–Maceió–Alagoas-Br.** Águas Subterrâneas, 2000.

NUNES, Fábio Carvalho; DA SILVA, E. F.; VILAS-BOAS, G. da S. **Grupo Barreiras: características, gênese e evidências de neotectonismo.** Embrapa Solos-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E), 2011.

OGUNSEITAN, O. A. **Removal of caffeine in sewage by Pseudomonas putida: implications for water pollution index.** World Journal of Microbiology and Biotechnology, v. 12, n. 3, p. 251-256, 1996.

OLIVEIRA, Aryane Mota de et al. **Modelagem do avanço da cunha salina em sistema aquífero costeiro. 2016.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. et al. **Use of an automated on-line SPE–HPLC method to monitor caffeine and selected aniline and phenol compounds in aquatic systems of Macedonia–Thrace, Greece.** Fresenius' journal of analytical chemistry, v. 371, n. 4, p. 491-496, 2001.

PAXÉUS, N.; SCHRÖDER, H. F. **Screening for non- regulated organic compounds in municipal wastewater in Göteborg, Sweden,** Water Science and Technology, v. 33, p. 9–15, 1996.

PIOCOS, E. A.; DE LA CRUZ, A. A. **Solid phase extraction and high performance liquid chromatography with photodiode array detection of chemical indicators of human fecal contamination in water,** J. Liq. Chromatography Related Technology, v. 23, p. 1281- 1291, 2000

PEDROUZO, M.; et al. **Pharmaceutical determination in surface and wastewaters using high-performance liquid chromatography-(electrospray)-mass spectrometry.** Journal of Separation Science, v. 30, p. 297–303, 2007.

QUEIRÓZ, Alvânia Barros de. **Utilização da cafeína como indicador de contaminação por esgotos domésticos no Açude Bodocongó em Campina Grande.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, 2016.

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: ocorrência, sazonalidade e atividade estrogênica, 2011, 204f.** Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

RAMIL, Maria et al. **Fate of beta blockers in aquatic-sediment systems: sorption and biotransformation.** Environmental science & technology, v. 44, n. 3, p. 962-970, 2009.

REIS, Ricardo Prado Abreu; ILHA, Marina Sangoi de Oliveira. **Comparação de desempenho hidrológico de sistemas de infiltração de água de chuva: poço de infiltração e jardim de chuva.** Ambiente Construído, v. 14, n. 2, p. 79-90, 2014.

ROCHA, W.J.S.; CAMPOS, J.E.G.; CAVALCANTE, A.T. **Estudo da Evolução Potenciométrica dos Aquíferos da Região de Maceió – AL**. UNESP, Geociências, v. 24, n. 2, p. 193-201. São Paulo, 2005.

ROCHA, W. J. S. **Estudo da Salinização das Águas Subterrâneas na Região de Maceió a partir da Integração de Dados Hidrogeológicos, Hidrogeoquímicos e Geoeletrônicos**. Tese - Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (UnB). Relatório, 193p. Brasília, 2005.

SAADI, A. et al. **Neotectônica da plataforma brasileira**. In: **QUATERNÁRIO no Brasil**. Ribeirão Preto: Holos, 2005. p. 211-230

SEILER, Ralph L. et al. **Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells**. *Groundwater*, v. 37, n. 3, p. 405-410, 1999.

SIEGENER, R.; CHEN, R. F. **Caffeine in Boston Harbor seawater**. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, p. 383- 387, 2002.

SILVA, W. F. **Análise da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação na região metropolitana de Maceió**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.

SILVA, F. V.; SILVA, M. M. C. P.; FAZZIO, A. L.; FERREIRA, I. V. L.; FREIRE, C. C. **Avaliação da contaminação das águas subterrâneas na cidade de Maceió por atividade cemiterial: resultados preliminares**. Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Campo Grande – MS, 18., 2009.

SILVA, Florilda Vieira da et al. **Avaliação da contaminação das águas subterrâneas por atividade cemiterial na cidade de Maceió**. 2012. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. **Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue**. *Water Air and Soil Pollution*, v. 206, p. 57-67, 2010.

STANDLEY, L. J.; KAPLAN, L. A.; SMITH, D. **Molecular Tracers of Organic Matter Sources to Surface Water Resources**. *Environmental Science and Technology*, v. 34, p. 3124-3130, 2000

SUMMERS, Ryan M. et al. **Novel, highly specific N-demethylases enable bacteria to live on caffeine and related purine alkaloids.** *Journal of bacteriology*, v. 194, n. 8, p. 2041-2049, 2012.

SWARTZ, C. H.; et al. **Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on Cape Cod, MA.** *Environmental Science and Technology.*, v. 40, p. 4894–4902, 2006.

TANG-LIU, D.D., Williams, R.L., and Riegelman, S., 1983, **Disposition of caffeine and its metabolites in man: Jour- nal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 24, no. 1, p. 180–185.

TEERLINK, Jennifer et al. **Removal of trace organic chemicals in onsite wastewater soil treatment units: A laboratory experiment.** *Water research*, v. 46, n. 16, p. 5174-5184, 2012.

TEIXEIRA, P. C. et al. **Manual de métodos de análise de solo.**[Internet]. rev. e ampl. Brasil: Brasília, DF: Embrapa; 2017 [cited 2018 Oct 4]. 573 p.

TOLEDO, Pedro Henrique de Omena et al. **Modelagem da pluma de contaminação do nitrato em aquífero urbano considerando os efeitos da sazonalidade do clima em parte da Região Metropolitana de Maceió-AL.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

TOPP, Edward et al. **Biodegradation of caffeine in agricultural soil.** *Canadian journal of soil science= Revue Canadienne de la science du sol*, 2006.

TUBBS, Décio; Freire, Ronald Bastos; Yoshinaga, Sueli. **Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação Das Águas Subterrâneas Por Esgotos Domésticos No Bairro De Piranema–Municípios De Seropédica E Itaguaí/RJ.** *Águas Subterrâneas*, n. 1, 2004.

VIGLINO, L.; ABOULFADL, K.; MAHVELAT, A.D.; PRÉVOST, M.; SAUVÉ, S. **On-line solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry to quantify pharmaceuticals, pesticides and some metabolites in wastewaters, drinking, and surface waters.** *Journal of Environment Monitoring*, v. 10, p. 482–489, 2008.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Editora UFMG, 1996.



WILKISON, D.H.; ARMSTRONG, D.J.; ZAUGG, S.D.; BLEVINS D.W. **Use of Wastewater Indicators to Assess the Impacts of Combined Sewer Overflows on Two Urban Streams.**

XU, Jian et al. **Adsorption and degradation of ketoprofen in soils.** Journal of environmental quality, v. 38, n. 3, p. 1177-1182, 2009.

ZEARLEY, Thomas L.; SUMMERS, R. Scott. **Removal of trace organic micropollutants by drinking water biological filters.** Environmental science & technology, v. 46, n. 17, p. 9412-9419, 2012.