

UTILIZAÇÃO DA CAFEÍNA COMO INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR ESGOTOS DOMÉSTICOS NO BAIRRO DE PIRANEMA –MUNICÍPIOS DE SEROPÉDICA E ITAGUAÍ /RJ

Décio Tubbs¹; Ronald Bastos Freire² & Sueli Yoshinaga³

Resumo - Neste trabalho são apresentados dados preliminares sobre o uso da cafeína como indicador de contaminação de águas subterrâneas no bairro da Piranema, região limítrofe aos municípios de Seropédica e Itaguaí, Estado do Rio de Janeiro. De origem antropogênica, a presença da cafeína em águas naturais é considerada um indicador em potencial da contaminação originada por esgotos domésticos. Através da técnica qualitativa de Cromatografia de Camada Fina, foram analisadas onze amostras obtidas em poços tubulares rasos que apresentavam concentrações variadas de nitrato e/ou bactérias. Todas as amostras foram positivas para a presença de cafeína, mesmo aquelas com concentrações de nitrato (e/ou ausência de bactérias fecais), consideradas como aceitáveis segundo a legislação pertinente, caracterizando assim, a mistura das águas subterrâneas com águas derivadas de esgoto doméstico.

Abstract - This paper presents a preliminary study related to caffeine as a marker of shallow groundwater contamination by beverages, drinks and pharmaceutical products, associated with wastewater contamination. A thin layer chromatography was carried out with eleven water samples which previously presented different levels of nitrate and/or bacterial contamination. All samples showed positive results independently of the nitrate concentration. Those samples considered safe, for their low nitrate concentration also were positive to caffeine, suggesting that this aspect may be exclusively related to wastewater contamination.

Palavras-Chave – Cafeína; Contaminação; Águas Subterrâneas.

¹ Professor do Dept. de Geociências da UF RURAL RJ, Rodovia 465 Antiga Rio -São Paulo, Km 7 Seropédica, RJ - CEP: 23.890.000 e Doutorando DGRN / IGE/ UNICAMP, end.elet.: tubbs@ufrj.br

² Professor do Dept Biologia Animal-Lab. Toxicologia Ambiental, Instituto de Biologia UFRURAL RJ. Rodovia 465 Antiga Rio -São Paulo, Km 7 Seropédica, RJ, CEP: 23.890.000 end. elet. : rbfreire@ufrj.br

³ Professora do Dept de Geologia e Recursos Naturais, Instituto de Geociências, UNICAMP- R. João Pandiá Calógeras, 51 - CEP: 13083-970, end. elet: sueliyos@ige.unicamp.br

INTRODUÇÃO

A contaminação das águas, tanto superficiais, quanto subterrâneas, deixou de ser hoje, apenas um problema ambiental tornando-se também social. Apesar da água subterrânea representar um dos mais significativos recursos de água doce e desempenhar um importante papel na manutenção da umidade do solo e de alimentador de rios e lagoas, existe uma atitude generalizada de subestimar os riscos de contaminação e/ou poluição das águas subterrâneas traduzida pela ausência de políticas e ações para a proteção deste recurso. Diante deste panorama, as águas subterrâneas constituem um importante recurso natural, de caráter estratégico para abastecimento humano e reservas reguladoras. Todavia, esses recursos estão cada vez mais degradados devido a ações antrópicas à superfície do solo. Estas ações resultam na produção de substâncias que podem ser veiculadas através do ar, da cadeia alimentar, ou mesmo através de outras fontes aquíferas anteriormente contaminadas. Sua presença no ambiente está estreitamente relacionada às atividades residenciais, industriais e agrícolas, presentes em dejetos humanos ou de animais e em regiões que sofrem degradação ambiental (SIEGENER & CHEN, 2002). Embora centenas de substâncias, tais como compostos orgânicos, inorgânicos e metais pesados, venham sendo classicamente investigadas para diagnosticar a qualidade da água, recentemente, um novo grupo de substâncias tem chamado atenção de grupos de pesquisa e governos em todo o mundo (OPAS, 1999a,b). Tais compostos são denominados PPCPs (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*). Atualmente, 47 compostos relacionados ao esgoto doméstico estão sendo analisados, incluindo: bifenóis, codeína, coprostanol, cafeína, colesterol, antioxidantes, detergentes não biodegradáveis, fragrâncias e desinfetantes (WILKISON et al., 2003). A importância dos PPCPs para o diagnóstico de contaminação ambiental está no fato destes compostos possuírem características únicas que os distinguem de outros indicadores, destacando-se, assim, a sua presença no ambiente como resultado inquestionável da interação água e esgotos. Por conta disso, um PPCP como a cafeína, é um indicador, em potencial, de contaminação originada por esgotos domésticos (SEILER et al., 1999). Desta maneira, o presente trabalho visou detectar cafeína em águas subterrâneas do bairro da Piranema que apresentaram a ocorrência de nitrato e/ou bactérias patogênicas supostamente em decorrência do vazamento de esgotos domésticos.

ÁREA DE ESTUDO

Localização e acesso

A região a ser estudada, está localizada na Baixada Fluminense, na Bacia Hidrográfica do Rio Guandu, oeste da cidade do Rio de Janeiro (Figura 1), compreendida pelas coordenadas UTM

(7.470.000 N / 7.480.000 N e 639.000 E / 629.000 E), com uma área de aproximadamente 60 km² e sofre nos últimos anos progressiva ocupação territorial, a partir da instalação de diversos distritos industriais. O acesso pode ser feito a partir do município do Rio de Janeiro, pelas rodovias federais BR-101 e BR- 465, as quais se interliga a rodovia estadual RJ-099.

Dados obtidos no posto meteorológico da Ecologia Agrícola da UFRuralRJ, Mattos (1998), entre 1961 e 1996, indicam que a região apresenta clima quente úmido com temperatura média anual de 24,5 °C, médias pluviométricas de 1212,7 mm/ano e de 1184 mm/ano para a evapotranspiração.

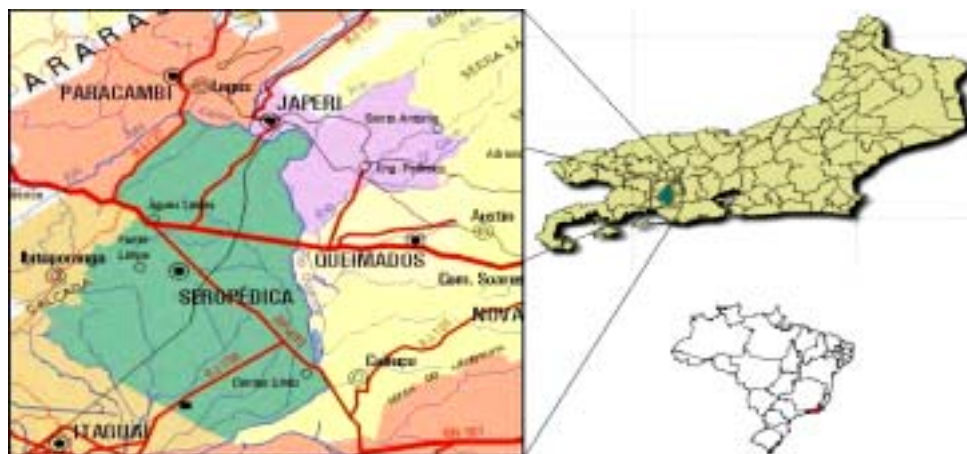


Figura 1 - Localização da Área

A atividade econômica está fundamentada no cultivo de coco, goiabas, olericultura, além de pequenos sítios de lazer, e no “extrativismo” de areia para construção civil. Esta última atividade é responsável por uma produção superior a 70% da areia consumida no Estado do Rio de Janeiro. O esgotamento sanitário da região é incompleto, feito através de fossas sépticas, sumidouros e valas negras, depositados quase que diretamente no nível saturado. A água subterrânea é o único recurso hídrico disponível para a população local, apesar de da proximidade da Estação de Tratamento de Água do rio Guandu, que abastece a Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

HIDROGEOLOGIA

Geologicamente a região é formada de depósitos quaternários, de ambiente aluvionar, sobrepostos ao arcabouço pré-cambriano (Complexo Paraíba do Sul). Os sedimentos integram a Formação Piranema sendo representado por duas unidades. A inferior apresenta fácies arenosa, pleistocênica, constituída por areias de granulometria média a muito grossa com cascalho de quartzo e grânulos de feldspato, francamente arcossiana. A unidade superior, denominada aluvionar de cobertura, é formada por um fácies siltico argiloso holocênico.

Esse conjunto constitui o pacote sedimentar formador do Aquífero Piranema, cobrindo na região uma área de aproximadamente 100 km². O aquífero geralmente é livre, com porosidades em torno de 23% , espessura média de 15 metros, com profundidades observadas de até 25 metros, todavia, existem registros bibliográficos acusando a ocorrência de sedimentos até 75 metros (CEDAE, 1986).

O nível da água subterrânea referente ao aquífero poroso é raso, em torno dois a três metros, sofrendo variações até de 7,5 metros, conforme local e a estação climática. A recarga do aquífero livre é rápida e local, ocorrendo entre os meses de novembro e janeiro, (MARQUES,2004). Os poços tubulares profundos na região captam água do sistema fraturado e apresentam vazões entre 5 e 20 m³ /h, podendo atingir até 60 m³ /h, quando da captação água também do aquífero poroso (CEDAE, 1986). De maneira geral, o nível não saturado é pouco espesso, e tem textura siltico arenoso.

Qualidade da Água

As águas subterrâneas da região geralmente são ácidas (média pH 4,6) e pouco mineralizadas, apresentam valores de condutividade elétrica em média de 200µ/cm² e valores acima de 300 µ/cm² já podem indicar alterações da qualidade da água. As águas são cloretadas sódicas, cloro sulfatadas, geralmente oxidadas, mas pontualmente podem ser redutoras (TUBBS, 1999), TUBBS (2004).

Segundo BARBOSA et al. (2002), na área de estudo a concentração média de nitrato encontrada na água subterrânea no bairro Piranema foi de 23 mg L⁻¹ . Três poços apresentaram concentrações de nitrato entre 10 mg L⁻¹ e 45 mg L⁻¹, que segundo KEENEY *et al* (1987) já caracterizaria a poluição da água subterrânea por atividades humanas. Dois poços que apresentaram concentrações de 33,2 e 5,2 mg L⁻¹ apresentaram também coliformes totais e fecais. Em três poços com concentrações de 17, 65,6 e 81,6 mg L⁻¹ de Nitrato apresentaram somente a ocorrência de coliformes totais. Em três poços em que foram determinadas concentrações entre 3,7 e 9,2 mg L⁻¹ de nitrato não foram observadas a presença de coliformes totais e/ou fecais.

Geralmente a ocorrência natural de nitrato nas águas subterrâneas é muito limitada, e concentrações acima de 5 mg L⁻¹ de nitrato já podem ser indicativos de contaminação por atividades humanas na água subterrânea. Um bom exemplo é a ocorrência de um poço que tendo concentração de 5,2 mg L⁻¹ de nitrato com presença de coliformes totais e fecais, comprovando que mesmo ocorrendo em concentrações reduzidas e abaixo da legislação, poderia haver o comprometimento da qualidade da água subterrânea. Por outro lado, quer por fatores ambientais, de amostragens ou analíticos, tornam as determinações microbiológicas demoradas, trabalhosas e custo relativamente elevado.

As concentrações de nitrato obtidas neste trabalho, se encontram acompanhadas por algum tipo de contaminação bacteriológica

CARACTERÍSTICAS GERAIS DA CAFEÍNA

A Cafeína é um composto encontrado em bebidas como café, chá, chocolate, refrigerantes, algumas bebidas alcoólicas, alimentos e ainda em medicamentos, como analgésicos. Embora o consumo diário de cafeína seja elevado (uma xícara de café pode conter até 700mg /l), a maior parte é metabolizada pelo organismo humano e somente de 3 a 10% de cafeína são excretados através da urina. Contudo, uma quantidade suplementar de cafeína pode ser introduzida no ambiente através da lavagem dos utensílios domésticos, que alcançam as coleções hídricas através dos esgotos, onde devido a diluição estará presente em concentrações muito reduzidas na ordem de μ /l. A presença de cafeína em águas superficiais ou subterrâneas é prova inquestionável da mistura com águas contaminadas por esgoto, pois a cafeína não é consumida por animais e nem esta presente em fertilizantes.

Embora não seja tóxica, sua presença em água para consumo humano sugere que outras substâncias químicas e/ou microorganismos patogênicos nocivos à saúde humana podem estar presentes.

O uso da cafeína como indicador é apropriado devido a persistência ao longo da coluna d'água, possuir razoável solubilidade (13,5 g/L), apresentar pequeno coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow} = 0.01$) (GARDINALI & ZHAO, 2002), pouca associação com os sedimentos; (GOSSETT et al., 1983) e volatilidade desprezível (WEINBERG & BEALER, 2001).

Mesmo apresentando algumas restrições quanto as determinações analíticas, devido as baixas concentrações, que tornam as análises demoradas e dispendiosas, este perfil faz da cafeína a um bom indicador ambiental relacionado às atividades humanas.

COLETA E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Foram feitas duas campanhas de amostragem onde foram coletadas amostras em onze poços rasos, com profundidades entre dez e doze metros no bairro de Piranema, município de Seropédica/RJ. A primeira campanha teve a análise de nitrato efetuada por cromatografia iônica e as análises microbiológicas pela técnica de fermentação em tubos múltiplos. Na segunda campanha o nitrato foi determinado por kit específico obtido no ato da amostragem.

A análise qualitativa da cafeína nas amostras foi feita através da técnica de Cromatografia de Camada Fina (Thin Layer Chromatography – TLC) descrita em PAVIA (1976). Foram utilizadas lamina de microscópio adsorvidas com sílica, nas quais aplicou-se 10 μ L das amostras de água. A cromatografia foi realizada, segundo WAGNER & BLADIT (2001), com duas repetições, nas quais utilizou-se duas misturas distintas (tipo 1 e tipo 2) de solventes para a clara identificação da cafeína, em função de um padrão analítico (Sigma Aldrich, USA) contendo 100 mg.mL⁻¹. Na mistura de

solventes tipo 1, utilizou-se acetato de etila, ácido acético glacial, ácido fórmico e água, na proporção de 100:11:11:26 (v/v). Na mistura de solventes tipo 2, utilizou-se clorofórmio, metanol, ácido acético glacial e água, na proporção de 60:12:32:8. O tempo para a corrida das amostras variou entre 5 a 10 minutos à temperatura ambiente.

As manchas características de cafeína foram reveladas em câmara escura sob lâmpada ultra violeta de curto alcance. A identificação foi realizada com base no coeficiente relativo de migração da cafeína (Rf) em relação ao padrão e através da adição de concentração conhecida do padrão as amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao serem analisadas as amostras testadas com o conjunto de solventes tipo 1, foi observado que o *spot* (ponto de aplicação da amostra) da cafeína estabeleceu-se acima da linha de solvente. No entanto, ao ser utilizado o conjunto de solventes tipo 2, foi possível observar a presença da cafeína em 100% das amostras, de acordo com o *spot* desenvolvido. Também foi observado que nas placas de análise de cada amostra, o *spot* feito com a amostra da água adicionado ao padrão se desenvolveu muito além do *spot* feito com o padrão ou apenas a amostra, sugerindo que a concentração de cafeína nas amostras fosse maior que a concentração padrão, acusando assim a presença de cafeína em 100% das amostras. Embora a ocorrência de cafeína em águas subterrâneas geralmente seja muito pequena (na ordem de μl), resultado da diluição, sua presença qualitativa foi observada em todas as amostras. Devido ao quadro ambiental da região, determinado pelo binômio, precariedade do sistema de saneamento e características do aquífero, de elevada porosidade, nível da água pouco profundo e dinâmica intensa, a presença de cafeína confirma o diagnóstico de alteração da qualidade da água. Confrontando-se as análises da presença da cafeína nas amostras, com as análises de nitrato e bacteriológicas no mesmo local, podemos perceber a estreita relação entre a presença da cafeína com a de outros parâmetros indicadores de contaminação da água subterrânea, conforme a tabela 1. Foi observado que, mesmo em amostras onde a concentração de nitrato se encontrava em valores considerados aceitáveis para águas subterrâneas, em torno de 5mg NO_3^- (mg L^{-1}) ou onde não havia sido observada a existência de bactérias patogênicas (duas amostras), a cafeína foi detectada.

Tabela 1 - Concentração de nitrato x presença ou ausência de cafeína.

Poço	NO ₃ (mg/l) Agosto /03*	Bactérias Coli. Fecais	Cafeína Agosto 03	NO ₃ (mg/L) Nov. / 03**	Cafeína Nov / 03
1	5,5	imprópria	+	< 5	+
2	10,1	não analisada	+	20	+
3	17,1	apropriada	+	20	+
4	33,2	imprópria	+	20	+
5	5,2	imprópria	+	20	+
6	18,2	imprópria	+	10	+
7	9,2	imprópria	+	10	+
8	3,7	apropriada	+	30	+
9	65,6	imprópria	+	>40	+
10	81,6	imprópria	+	>40	+
11	3,9	não analisada	+	<5	+

* Análise por cromatografia iônica

** Análise por kit analítico de campo

CONCLUSÃO

Ao considerarmos a possibilidade de contaminação de águas subterrâneas apontada pela presença de concentrações elevadas de nitrato e a ocorrência de bactérias patogênicas, identificamos concomitantemente à presença da cafeína, inclusive em amostras que seriam classificadas como potáveis, de acordo com a norma vigente (Portaria 518/2004-MS). Avaliada em conjunto com outros parâmetros de monitoramento de água, a cafeína pode ser determinante na qualificação da origem da contaminação e decisiva para resultados que, embora suspeitos, estejam dentro das normas classificatórias. Outra informação obtida, é de podermos supor a presença de outros contaminantes que estariam associados aos esgotos domésticos. Sua presença na água subterrânea, como um PPCP, expande a fronteira em relação aos estudos da qualidade da água subterrânea, mesmo com a necessidade de aprofundamento do conhecimento do comportamento destas substâncias em relação ao seu comportamento nas águas subterrâneas e ocorrência em nossas condições ambientais.

Esses resultados, embora preliminares, demonstram o potencial da cafeína como substância indicadora de contaminação das águas subterrâneas derivadas do esgoto doméstico e incentivam a

continuidade dos estudos. Contudo, em razão das baixas concentrações e da dificuldade analítica em produzir análises quantitativas de baixo custo, a sua determinação rotineira pode levar algum tempo para ser implementada. Todavia, com a continuidade dos trabalhos é nosso objetivo o desenvolvimento de um método analítico semi quantitativo, rápido e de baixo custo para análise da cafeína.

AGRADECIMENTOS

A FAPUR (Fundação de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro) pelo financiamento de parte da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BARBOSA, C.F.; GUEDES, F.S.P; TUBBS, D. *Contaminação por nitrato das águas subterrâneas no bairro de Piranema – municípios de Seropédica e Itaguaí (RJ)*. In XII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, Rio de Janeiro, Anais v. 12, n.2. Rio de Janeiro: Editora Universidade Rural, 2002, p. 276-280.
- [2] CEDAE (COMPANHIA ESTADUAL DE ÁGUA E ESGOTO). *Plano Diretor de Recursos Hídricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. 1986
- [3] FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J.. *Hidrogeologia: Conceitos e aplicações*. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE. 1997, 412p.
- [4] GARDINALI, P.R. & ZHAO, X. *Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatograph – atmospheric pressure chemical ionization – mass spectrometry (LC-APCI-MS)*. Environment International, 2002, 28:521-528.
- [5] GOSSETT, R.W.; BROWN, D.A.; YOUNG, D.R. *Predicting the bioaccumulation of organic compounds in marine organisms using octanol/water partition coefficients*. Mar Pollut Bull, 1983, 24:387-92.
- [6] OPAS - ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE (a). *Anexo Técnico – Água. A água em situações de emergência*. OPAS, 1999, p.26.
- [7] OPAS - ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE (b). *Anexo Técnico – Água. A proteção das captações*. OPAS, 1999, p.20.
- [8] PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. *Introduction to Organic Laboratory – Techniques a contemporary approach*. Ed. Saunders, 1976, 699p
- [9] PEREIRA, W.E. ET AL. 1995. *Open-File Report 94-376*. U.S. Geological Survey, Denver, CO.

- [10] SEILER R.L.; ZAUGG S.D.; THOMAS, J.M.; HOWCROFT, D.L. *Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells*. *Ground Water*, 1999, 37(3): 405-410.
- [11] SIEGENER, R. & CHEN, R.F. *Caffeine in Boston Harbor seawater*. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44:383-387.
- [12] TUBBS, D. *Ocorrência das Águas Subterrâneas – “Aqüífero Piranema”- no município de Seropédica, área da Universidade Rural e Arredores, Estado do Rio de Janeiro*. FAPERJ (Fundação de Amparo a Pesquisa do E. Rio de Janeiro). Relatório Final de Pesquisa, 1999, 123p
- [13] WAGNER H. & BLADIT, S. *Plant Drugs Analysis: A Thin Layer Chromatography*. *Atlas Springer Verlag*. Ed. Munique. Alemanha. 2001, 384p.
- [14] WEINBERG, B. & BEALER, B. *The world of caffeine: the science and culture of the world's most popular drug*. New York: Routledge, 2001, p. 213-316
- [15] 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. Disponível em <http://missouri.usgs.gov/indep/wilkison/cso/NGAAbstract.htm> Acessado em 22/08/03.