



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

ALVÂNIA BARROS DE QUEIRÓZ

**UTILIZAÇÃO DA CAFEÍNA COMO INDICADOR DE
CONTAMINAÇÃO POR ESGOTOS DOMÉSTICOS NO
AÇUDE BODOCONGÓ EM CAMPINA GRANDE, PB.**

**CAMPINA GRANDE – PB
2016**

ALVÂNIA BARROS DE QUEIRÓZ

**UTILIZAÇÃO DA CAFEÍNA COMO INDICADOR DE
CONTAMINAÇÃO POR ESGOTOS DOMÉSTICOS NO
AÇUDE BODOCONGÓ EM CAMPINA GRANDE, PB.**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado a
Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e
Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba em
cumprimento á exigência para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientador: Profa. Dra. Neyliane Costa de Souza

**CAMPINA GRANDE – PB
2016**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

Q38u Queiróz, Alvânia Barros de.

Utilização da cafeína como indicador de contaminação por esgotos domésticos no Açude Bodocongó em Campina Grande, PB [manuscrito] / Alvânia Barros de Queiróz. - 2016.
40 p. : il.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Profa. Dra. Neyliane Costa de Souza, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental".

1. Poluição hídrica. 2. Águas residuárias. 3. Cafeína. 4. Espectrofotometria. I. Título.

21. ed. CDD 628.16

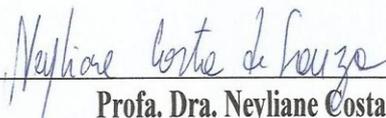
ALVÂNIA BARROS DE QUEIRÓZ

**UTILIZAÇÃO DA CAFEÍNA COMO INDICADOR DE
CONTAMINAÇÃO POR ESGOTOS DOMÉSTICOS NO
AÇUDE BODOCONGÓ EM CAMPINA GRANDE, PB.**

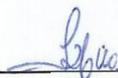
Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado a
Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e
Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba como
requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel
em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Aprovado em: 18/10/2016

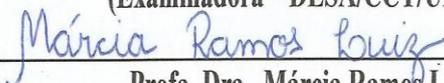
Examinadores:



Profa. Dra. Neyliane Costa de Souza
(Orientadora – DESA/CCT/UEPB)



Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima
(Examinadora – DESA/CCT/UEPB)



Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz
(Examinadora – DESA/CCT/UEPB)

A Deus que me concedeu a conclusão do meu curso, me capacitando para tal, e aos meus pais, Miriam Pereira da Silva e Mauricio Barros de Queiróz, que sempre me incentivaram para que eu prosseguisse na realização dos meus sonhos, acreditando que eu seria capaz de alcançar mais esta vitória em minha vida.

DEDICC

AGRADECIMENTOS

À minha família, que sempre me apoiou e incentivou. Sem a qual eu não teria conseguido perseverar ao longo dos seis anos de graduação.

À minha família em Cristo , por cada sorriso, cada abraço e pela paciência com que me trataram ao longo de nossa caminhada. Obrigada por serem luz em minha vida.

Ao meu Noivo Marden Matias por ter me ajudado literalmente nessa minha caminhada acadêmica, seja em ajuda financeira, quanto em palavras de motivação, meus agradecimento em especial.

Aos colegas de classe, pelos momentos de amizade e apoio, Deus os abençoe e que suas vidas sejam repletas de realizações.

Aos meus colega Cinthia Sany Franca Xavier, Sabino, Larissa Manuelle e Gustavo Fontes, por terem dedicado tempo voluntariamente para esta junto comigo na realizações das análises.

À professora Dr.^a Neyliane Costa de Souza, pelo auxílio durante o período de orientação.

RESUMO

O controle de poluição das águas naturais são de extrema importância para os ecossistemas. A cidade de Campina Grande é um grande centro urbano que tem vários corpos hídricos que podem estar sendo contaminados por águas residuárias e industriais. Para monitorar a contaminação por esgotos domésticos podem ser necessários marcadores apropriados tanto para detectar como para localizar as fontes de poluição na água. Um potencial marcador químico para águas residuais é a cafeína. O objetivo deste estudo foi identificar a cafeína como marcador químico de contaminação por esgoto em águas naturais existentes na Região de Campina Grande, além de propor uma metodologia de identificação mais acessível para este poluente. Foram realizados experimentos, no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais – LAPECA na UEPB. Preparou-se uma curva de calibração da cafeína com padrões em clorofórmio de 16-80 ppm, em espectrofotômetro com comprimento de onda de 273nm, obtendo coeficiente de correlação de 0,994. Ensaio de extração líquido-líquido também foram realizados com o padrão da cafeína em meio aquoso (100ppm) e o clorofórmio apresentou os melhores resultados. As coletas foram realizadas no açude Bodocongó. Os parâmetros físico-químicos empregados foram oxigênio dissolvido (OD), temperatura, pH, turbidez, alcalinidade, DQO e ortofosfato. Obtiveram consideráveis valores de OD, pH, turbidez e ortofosfato, sendo elucidado pelo acúmulo de matéria orgânica em decomposição proveniente das cargas poluentes que são depositadas nas margens desse açude, além de outras atividades que acontecem no entorno. Observou-se que das cinco amostras analisadas todas se identificou a cafeína, e somente em duas foi possível quantificar através do método proposto. As amostras obtiveram valores 236ug/mL e 524ug/mL, com limite de detecção em torno de 160ug/mL. Portanto, o método proposto se mostrou satisfatório na identificação da cafeína e o recurso hídrico estudado apresentou valores consideráveis de cafeína, corroborando com os resultados obtidos nas análises físico-químicas.

Palavras-chaves: Poluição hídrica. Cafeína. Espectrofotometria.

ABSTRACT

The pollution control of natural waters are extremely important for ecosystems. The city of Campina Grande is a large urban center that has several water bodies that may have been contaminated by wastewater and industrial water. To monitor contamination by domestic sewage may be necessary markers suitable for both detect and to locate the sources of pollution in the water. A chemical marker potential for waste water is caffeine. The aim of this study was to identify caffeine as a chemical marker of contamination by sewage in existing natural waters in Campina Grande Region, in addition to proposing a more accessible identification methodology for this pollutant. experiments were carried out at the Research Laboratory in Environmental Sciences - LAPECA in UEPB. Prepared a caffeine calibration curve with 16-80 ppm chloroform standards in spectrophotometer with a wavelength of 273nm, obtaining 0.994 correlation coefficient. Liquid-liquid extraction tests were carried out with the standard of caffeine in aqueous solution (100ppm) and chloroform showed the best results. Samples were collected in the dam Bodocongó. The physicochemical parameters used were dissolved oxygen (DO), temperature, pH, turbidity, alkalinity, COD and orthophosphate. Have made considerable OD values, pH, turbidity and orthophosphate being elucidated by the accumulation of decaying organic matter from the pollution loads that are deposited on the banks of this reservoir, and other activities that take place in the surroundings. It was observed that all the five samples analyzed are identified caffeine, and only two could be quantified by the proposed method. Samples obtained values 236ug / ml and 524ug / mL, with a detection limit around 160ug / ml. Therefore, the proposed method proved satisfactory in the caffeine identification and studied water resources showed considerable amounts of caffeine, corroborating the results of the physicochemical analyzes.

KEYWORDS: Water pollution. Caffeine. Spectrophotometry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura Molecular da Cafeína.....	15
Figura 2- Imagem de Satélite do Açude Bodocongó, Campina Grande, PB.....	20
Figura 3- Urbanização nas margens do Açude Bodocongó em Campina Grande,PB.....	22
Figura 4 - Açude Bodocongó e atividades no entorno, Campina Grande, PB.	22
Figura 5- Bacia do Riacho Bodocongó e adjacêntes, PB.	24
Figura 6 -Coleta realizada no açude Bodocongó e a localização área no mapa.	25
Figura 7- Extração liquido-liquido da Cafeína.....	27
Figura 8– Curva de calibração da cafeína	28
Figura 9 - Curvas analíticas de calibração para ortofosfato e DQO.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos utilizados para a caracterização	26
Tabela 2- Parâmetros físico-químicos de qualidade do açude Bodocongó, PB.....	30

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo Geral	13
2.2	Objetivos Específicos	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	Qualidade dos recursos hídricos	14
3.2	Cafeína como marcador de poluição	15
3.2.1	<i>Consumo e Absorção da cafeína</i>	16
3.2.2	<i>A cafeína nos compartimentos ambientais</i>	17
3.3	<i>Determinação de cafeína em amostras ambientais</i>	18
3.3.1	<i>Espectrometria</i>	18
3.4	Açude Bodocongó	19
4	METODOLOGIA	23
4.1	Área de Estudo	23
4.1.1	<i>Coleta de amostras</i>	25
4.2	Desenvolvimento da Metodologia	25
4.2.1	<i>Revisão da literatura</i>	25
4.2.2	<i>Determinação analítica</i>	25
4.2.2.1	<i>Caracterização Físico-Química</i>	26
4.2.2.2	<i>Preparação da amostra</i>	26
4.2.2.3	<i>Desenvolvimento de metodologia por espectrofotometria UV-VIS</i>	27
5	RESULTADOS E DISCURSSÃO	28
5.1	Determinação analítica	28
5.2	Caracterização Físico-Química	30
5.3	Coleta de amostras	31
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
	REFERÊNCIAS	34
	ANEXO A	40

1 INTRODUÇÃO

Os ambientes aquáticos, apesar de constituírem um sistema de vital importância para a humanidade, encontram-se muitas vezes degradados. O crescimento demográfico desordenado e a ocupação de áreas irregulares constituem um grave problema, principalmente nas grandes cidades, ocasionando a degradação dos ecossistemas aquáticos. Despejos domésticos sem tratamento ou deficientemente tratados são lançados nos corpos d'água, aumentando a concentração de matéria orgânica, nutrientes e outros compostos poluentes. Como consequência, prejuízos são causados tanto para os organismos aquáticos quanto aos seres humanos.

As funcionalidades dos sistemas ambientais vêm sendo afetadas, a cada dia, pelas alterações impostas pelas ações antrópicas e isso vem refletindo tanto no ambiente natural como na própria sociedade onde se vive. A quantidade e a qualidade da água seria umas das principais preocupações atualmente e estas características geralmente são modificadas por atividades que utilizam a água, que geralmente consomem e retornam ao meio ambiente na forma de esgotos domésticos e industriais, dos quais interferem nas funcionalidades dos sistemas ambientais.

Um fator de importância na avaliação do ambiente hídrico, são os parâmetros físico-químicos, pois são de grande importância para conhecer o nível de eutrofização do local e se o ambiente poluído, quando estes parâmetros estão em grande quantidade (DORNFELD, 2006). Para monitorar a contaminação por esgotos domésticos podem ser necessários marcadores apropriados tanto para detectar como para localizar as fontes de poluição.

A determinação da concentração da cafeína pode ser empregada com maior eficiência que análises microbiológicas, devido a sua natureza antrópica, confirmando a entrada de águas residuárias domésticas nos ambientes (GARDINALI & ZHAO, 2002; FERREIRA, 2005; PELLER *et al.*, 2006).

Os esgotos domésticos e industriais provenientes de áreas intensamente povoadas, ocorrem em todas as bacias, prejudicando de forma mais intensa os açudes e rios. De acordo com AESA (2015), os esgotos domésticos são os principais focos de poluição orgânica nas águas nordestinas, devido à falta de estações de tratamento de esgotos. Entre os piores poluidores, estão os esgotos de Campina Grande, que comprometem o Riacho Bodocongó, usado para: irrigação irrestrita, por mais de 130 famílias de agricultores; para lavagem de roupas e recreação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a contaminação do açude Bodoncogó por esgoto doméstico, através de um marcador químico de poluição a cafeína.

2.2 Objetivos Específicos

1. Determinar a cafeína como marcador químico de poluição.
2. Caracterizar o açude Bodocongó através de parâmetros físico-químicos.
3. Desenvolver metodologia de determinação de cafeína através de espectrofotometria por UV-VIS.
4. Identificar a cafeína em amostras ambientais, através do método desenvolvido.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Qualidade dos recursos hídricos

O Brasil, por sua vez, possui a maior quantidade de recursos hídricos do mundo, porém de forma muito mal distribuída. De toda a água disponível no planeta, 13,7% está no Brasil sendo que a maioria situa-se na Bacia Amazônica, local onde a densidade demográfica é muito baixa. O desenvolvimento dos recursos hídricos não pode se desassociar da conservação ambiental, já que na essência envolve a sustentabilidade do homem no meio natural(TUNDISI, 2003, apud CORNATIONI,2003).

Há reflexão sobre os diversos fatores que podem alterar a qualidade da água, principalmente onde esse bem é mais escasso, como é o caso da região nordeste do Brasil, pois como afirmam MOURA, RIGHETTO e LIMA (2011), a maioria dos açudes dessa região possuem contaminação provenientes de esgotos, algas tóxicas e resíduos provenientes de indústrias, tornando a água imprópria para consumo. Assim, torna-se cada vez mais urgente a necessidade de estudos voltados para o diagnóstico e preservação dos corpos d'água, principalmente dessa região.

Tendo em vista que as águas de açudes são destinadas para consumo, tanto humano como na produção agropecuária, elas devem passar por uma classificação baseada na resolução do CONAMA N°357, de 17 de março de 2005. Arcova e Cicco (1999) ditam que a qualidade da água dos mananciais de áreas naturais é resultado de influencias climáticas, geológicas, “fisiográficas”, como também do solo e da vegetação da bacia hidrográfica. Portanto, águas de bacias hidrográficas superficiais possuem seus parâmetros de qualidades diretamente relacionados com os fatores supracitados.

Merten e Minella (2002) relatam que a qualidade da água destinada a consumo pode ser afetada por efluentes domésticos sendo caracterizado por contaminantes orgânicos e patogênicos, efluentes industriais que pode ser complexa de acordo com sua natureza e grau de concentração. Sabendo-se que a água é considerada como solvente universal e assim sendo, dissolve alguns dos materiais orgânicos, o que pode acarretar uma série de problemas para os seres humanos ao consumi-la; ao dissolver compostos orgânicos esse recurso hídrico torna-se veículo favorável a transmissão de doenças.

3.2 Cafeína como marcador de poluição

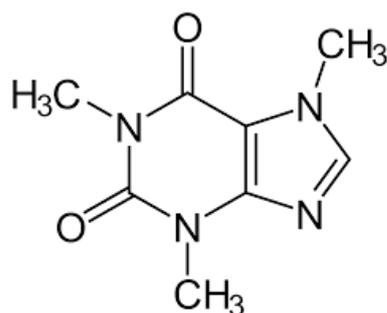
Alguns parâmetros químicos podem ser considerados como marcadores químicos, pois trata-se de substâncias presentes exclusivamente no metabolismo humano ou atividade humana, não havendo portanto, fontes naturais de produção (SEILLER *et al.*, 2010).

Indicadores químicos aumentam a exatidão no rastreamento e consomem menos tempo para a preparação e análise de amostras. Dentre os indicadores químicos emergentes, destaca-se a cafeína. Embora a cafeína tenha sido detectada em águas naturais há mais de 30 anos, apenas em 1996 seu uso como um marcador químico de contaminação antrópica foi proposto de maneira mais consistente (OGUNSEITAN, 1996 *apud* CANELA *et al.*, 2014).

A cafeína é um estimulante que atua no sistema nervoso central e encontra-se presente em alguns fármacos, tais como analgésicos, medicamentos contra a gripe e inibidores de apetite, além de ser uma das substâncias mais consumidas no mundo. Pode ser encontrada em diversos produtos, tais como: café, chá, erva-mate, pó de guaraná, refrigerantes a base de cola e condimentos. A presença deste composto no meio ambiente é sobretudo de origem antrópica, e tem sido associada, na maioria dos casos, às elevadas concentrações de nitrato (BAIRD, 2012). Alguns estudos têm mostrado que um percentual deste composto não é absorvida pelo organismo e é excretado pela urina. Somando-se a isso, uma grande quantidade de produtos alimentícios, contendo cafeína é descartada nas residências e estabelecimentos comerciais, fazendo com que esteja presente nos efluentes domésticos.

A Cafeína é um composto orgânico identificado como 1,3,7- trimetilxantina, cuja estrutura contém um esqueleto de purina heterocíclica. Sua fórmula molecular é representada por $C_8H_{10}N_4O_2$, cujo peso molecular é de $194,19 \text{ g mol}^{-1}$ (BAIRD, 2012). A Figura 1 apresenta a estrutura molecular da cafeína.

Figura 1- Estrutura Molecular da Cafeína.



Fonte: adaptado por PEELER (2009) .

Segundo Gardinali e Zhao (2002), a cafeína apresenta características importantes que a torna presente ao longo da coluna d'água: alta solubilidade; baixo coeficiente de partição octanol-água e insignificante volatilidade. A alta solubilidade permite que a cafeína encontre-se presente preferencialmente na fase aquosa à fase sedimentar (BRADLEY *et al.*, 2007).

A determinação da concentração da cafeína pode ser empregada com maior eficiência que análises microbiológicas, devido a sua natureza antrópica, confirmando a entrada de águas residuárias domésticas nos ambientes (GARDINALI e ZHAO, 2002; FERREIRA, 2005; PELLER *et al.*, 2006).

A cafeína está enquadrada no grupo de contaminantes emergentes, evidenciando a resistência aos tratamentos submetidos ao esgoto e à água de captação (INCTAA, 2014). As ações desses contaminantes emergentes ainda são desconhecidas para a saúde ambiental, portanto a importância do monitoramento desses compostos em água torna-se maior (RABIET *et al.*, 2006).

3.2.1 Consumo e Absorção da cafeína

O consumo da cafeína pela população é um fator importante para a detecção desse composto nas águas superficiais. A concentração de cafeína presente no ambiente será influenciada pelos hábitos de consumo de uma determinada população, assim, como pelo seu tamanho e taxa de crescimento e principalmente pela disposição e tratamento dado às águas servidas. Ghisellii (2006) encontra um percentual de remoção de 99,6% da cafeína no esgoto tratado, em comparação com o esgoto bruto, de uma estação de tratamento de esgoto.

A média de consumo global era de 70 mg por pessoa por dia em 1991, mas estima-se que o uso tenha aumentado consideravelmente nos últimos anos, tendo proporções diferentes entre os diversos países. Por exemplo, o consumo de cafeína na Austrália aumentou de 190 para 410 mg por pessoa por dia só no ano de 1995. Nos Estados Unidos, na Suíça e na Inglaterra são consumidos 210, 300 e 440 mg por pessoa por dia (BUERGE *et al.*, 2003). O Conselho da Associação Médica dos EUA em Assuntos Científicos (American Medical Association on Scientific Affairs) recomenda consumo moderado de cafeína em até 250 mg ao dia (GARDINALI e ZHAO, 2002). A cafeína está incluída na lista da USEPA dos compostos químicos produzidos em maior volume no mundo.

A absorção da cafeína pelo organismo humano é muito rápida, assim como a sua distribuição, passando rapidamente para o sistema nervoso central. Toda a ação da cafeína no corpo depende da forma de preparo do produto, da quantidade utilizada e das condições do

organismo que a consome, podendo o efeito variar de indivíduo para indivíduo (CAMARGO *et al.*, 2011).

O corpo humano não necessita de cafeína, embora o seu consumo moderado não esteja associado a nenhum risco à saúde, exceto em algumas situações especiais. Mulheres grávidas, crianças, pessoas com problemas cardíacos ou portadores de úlceras estomacais devem reduzir o consumo ou mesmo suprimi-lo. Um benefício atribuído ao consumo da cafeína está relacionado à sua capacidade de estimular a lipólise (quebra das moléculas de gordura no organismo), o que, teoricamente, favoreceria o emagrecimento. Porém, essa ação ocorre a um custo elevado para o organismo, com mobilização dos depósitos de gordura fazendo aumentar os níveis da mesma no sangue. Com isso, pode haver elevação do colesterol sanguíneo e, conseqüentemente, aumento do risco de infarto. PELLER (2012)

A cafeína é também diurética, ou seja, aumenta a excreção urinária fazendo com que o organismo perca mais água. Conseqüências negativas do consumo excessivo de produtos à base de cafeína dizem respeito à interação dessa substância com a absorção de importantes nutrientes, principalmente o ferro, o aumento da frequência cardíaca (taquicardia) e o estímulo da secreção do ácido clorídrico no estômago (o que aumenta o risco de úlceras).

A presença deste composto no ambiente, principalmente nas águas naturais, é, sobretudo de origem antrópica. Estudos têm mostrado que uma certa porcentagem de cafeína, entre 3 e 10 %, não é absorvida pelo organismo e é excretada na urina. Em ETE a cafeína é lentamente metabolizada pela bactéria *Pseudomonas putida*. Os produtos de degradação da cafeína incluem outros derivados das xantinas. Embora a cafeína não seja considerada uma substância suspeita de causar alteração no sistema endócrino, e também não se conheça seu efeito à biota, em alguns casos foi associada com elevadas concentrações de nitratos no meio aquático (CHEN *et al.*, 2002), em outros, à presença de coliformes totais, comumente usados como traçador de contaminação fecal (PIOCOS e DE LA CRUZ, 2000). Sendo assim, tem sido utilizada em muitos estudos, inclusive nesse trabalho, como um traçador de atividade humana.

3.2.2 A cafeína nos compartimentos ambientais

Nos últimos anos, diversos estudos têm sido publicados determinando cafeína em diferentes compartimentos ambientais, como indicador de contaminação por esgoto doméstico (BARCELO, 2003; BENDZ *et al.*, 2005; BENOTTI; BROWNAWELL, 2011).

Um dos primeiros trabalhos utilizando a cafeína como indicador de esgoto doméstico foi feito por Seiler *et al.* (1999), onde os autores analisaram amostras de dois compartimentos: água subterrânea e efluentes de ETEs. Foram determinadas as concentrações de cafeína e nitrato, a fim de comparar esses dois parâmetros indicadores de esgoto. No poço onde a mais alta concentração de cafeína foi encontrada, obteve-se também a maior concentração de nitrato. Contudo, em duas amostras, uma de efluentes de ETE e outra de um poço, onde não foi encontrado nitrato, foi determinada presença de cafeína.

No estudo feito por Papadopoulou-Mourkidou *et al.* (2001), os autores demonstraram que a ocorrência e a concentração de cafeína em aquíferos de água subterrânea decresce conforme a profundidade do poço aumenta. Os autores sugerem que a entrada de cafeína nas águas subterrâneas se dê, principalmente, por processos de infiltração do esgoto doméstico de tanques de processamento (fossas).

3.3 Determinação de cafeína em amostras ambientais

A determinação da cafeína em amostras ambientais tem sido feita simultaneamente com outros fármacos, em concentrações da ordem ng. L^{-1} até μgL^{-1} . Em geral, são utilizadas as técnicas analíticas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) ou de cromatografia gasosa (GC), acopladas de detectores UV-Vis (detector de arranjo de diodos- DAD) ou por espectrometria de massa (MS).

3.3.1 Espectrometria

A espectroscopia UV/Visível envolve a espectroscopia de *fótons*. Em 1886, o físico alemão Eugen Goldstein observou que a utilização da luz na faixa do visível, do ultravioleta próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm (VINADÉ e VINADÉ, 2005).

O espectrofotômetro é um instrumento usado na espectroscopia UV/VIS, para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, que é inserida no caminho óptico do aparelho.

Então, a luz UV e/ou visível em um determinado comprimento de onda (ou uma faixa) é passada pela amostra. O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra.

A intensidade da luz antes de passar pela amostra e a intensidade da luz depois de passar pela amostra. A transmitância da amostra é definida pela razão, a qual normalmente é expressa em porcentagem de transmitância. Os espectrofotômetros mais sofisticados normalmente fazem isso automaticamente. (HIRAOKA e KENZO, 2013).

3.4 Açude Bodocongó

O Açude Bodocongó, localizado no bairro Bodocongó em Campina Grande na Paraíba, foi construído com o objetivo de atenuar a escassez de água na região, uma vez que os reservatórios existentes não estavam sendo suficientes para suprir a demanda hídrica da população. Sua construção teve início no ano de 1915, durante a gestão do prefeito Cristiano Lauritzen e levou dois anos para ser entregue a população. (PEREIRA, 2012)

Segundo Do Ó (2011), a formação do açude foi fundamental para o surgimento de um complexo industrial (têxteis, curtume e fábrica de produtos de limpeza em seu entorno e a urbanização do local. Devido aos elevados índices de salinidade de suas águas, o seu uso para abastecimento doméstico tornou-se impróprio, mas passível de ser utilizado para outros fins. Houve uma época, por volta da década de 70, em que funcionou um clube náutico no local, servindo de área de lazer para a população, mas esse uso ficou comprometido à medida que a qualidade da água se deteriorava progressivamente.

O açude vem sendo degradado ao longo dos anos, provocado por fontes difusas de poluição, tanto a poluição industrial, que ameaça a vida aquática e dos seres humanos que utilizam essas águas devido ao alto poder de toxicidade das substâncias lançadas, quanto à poluição resultante do lançamento de esgotos domésticos in natura em suas águas, bem como o assoreamento decorrente do escoamento superficial do solo desnudo de vegetação no seu entorno (ALVES *et al.*, 2009).

Alguns condomínios foram construídos recentemente nas redondezas do açude onde não há rede coletora de esgotos e nem estação de tratamento de esgoto, o que sugere que estes estejam sendo lançados diretamente no corpo hídrico em apreço. Em consequência da urbanização não planejada da bacia do riacho de Bodocongó e da redução significativa da camada vegetal, deu-se início o processo de assoreamento há alguns anos e hoje é observada uma perda significativa da capacidade de armazenamento do reservatório inicial que era de

um milhão de metros cúbicos. A Figura 2 apresenta a Imagem de satélite do Açude de Bodocongó, com indicações de degradação ambiental.

Figura 2- Imagem de Satélite do Açude Bodocongó, Campina Grande, PB.



Legenda: linha verde: espelho de água; Linha amarela: área assoreada; Linha lilás: representa as macrófitas.

Fonte: Google Earth (2016).

O lançamento de esgoto no açude, muitas vezes clandestinamente é feita sem nenhum tipo de tratamento prévio, causando a contaminação das águas e expondo a população local a riscos diversos. O crescimento populacional nas proximidades do açude, impulsionado pelo desenvolvimento industrial, ocorreu de forma desordenada, o que levou a degradação da mata ciliar e a consequentes crimes ambientais como o surgimento de um vilarejo às margens do açude na área destinada a APP (Área de Preservação Permanente).

Carvalho (2007) contempla que a eutrofização também é observada nas águas do açude, provocada pela presença de resíduos sólidos, contribuindo para o aparecimento de plantas macrófitas, que acabam por reduzir a aeração da água, e consequentemente, em uma maior dificuldade de autodepuração do corpo hídrico.

Esse conjunto de fatores tem contribuído de forma negativa, trazendo problemas não apenas ambientais, mas também sociais e de saúde pública, uma vez que a população que tem habitado em suas margens são de pessoas simples e desenformadas que tem, inclusive, se utilizado de suas águas para fins diversos. Diante deste contexto, tem-se o açude Bodocongó, objeto deste estudo, localizado na zona urbana de Campina Grande e que vem sofrendo forte pressão do processo de urbanização ocorrido no seu entorno.

Assim, buscou-se avaliar, por meio de um diagnóstico ambiental, a degradação ocorrida nas margens desse açude, a fim de definir as reais conseqüências decorrentes do uso e

ocupação no seu entorno, sobre a qualidade da água e no equilíbrio ambiental do mesmo, bem como contribuir com ações ou subsídios para um planejamento e melhorias passíveis de serem implantadas na área.

Quanto ao processo de urbanização no entorno do açude, temos que com o crescimento populacional e também do setor imobiliário ocorrido em Campina Grande, a população menos favorecida, passou a ocupar espaços de menor valor comercial e mais distantes do centro, como é o caso da área de influência do açude Bodocongó, que vem sendo tomado por um número expressivo de famílias (Figura 3). Ocupação esta, que vem ocorrendo, sem uma infraestrutura adequada, ocasionando uma superpopulação no local, e conseqüentemente danos, tanto a saúde dos moradores como também do açude.

Figura 3- Urbanização nas margens do Açude Bodocongó em Campina Grande, PB.



Existe um complexo industrial com empresas que dependem do açude para abastecimento de água, e que de acordo com a Figura 4, mostra lavagem de veículos e imagem das margens do açude (Figura 4).

Figura 4 - Açude Bodocongó e atividades no entorno, Campina Grande, PB.



Resíduos domésticos, de detergentes, óleos e outros derivados de petróleo, além de outras substâncias utilizadas na limpeza de caminhões são lançados cotidianamente no leito do açude. Apesar da evidente falta de qualidade da água para uso doméstico, a população carente a utiliza para fins recreativos, lavagens de roupas, lavagem de animais, lavagem de veículos, e captação para uso na construção civil (CARVALHO 2007).

4 METODOLOGIA

4.1 Área de Estudo

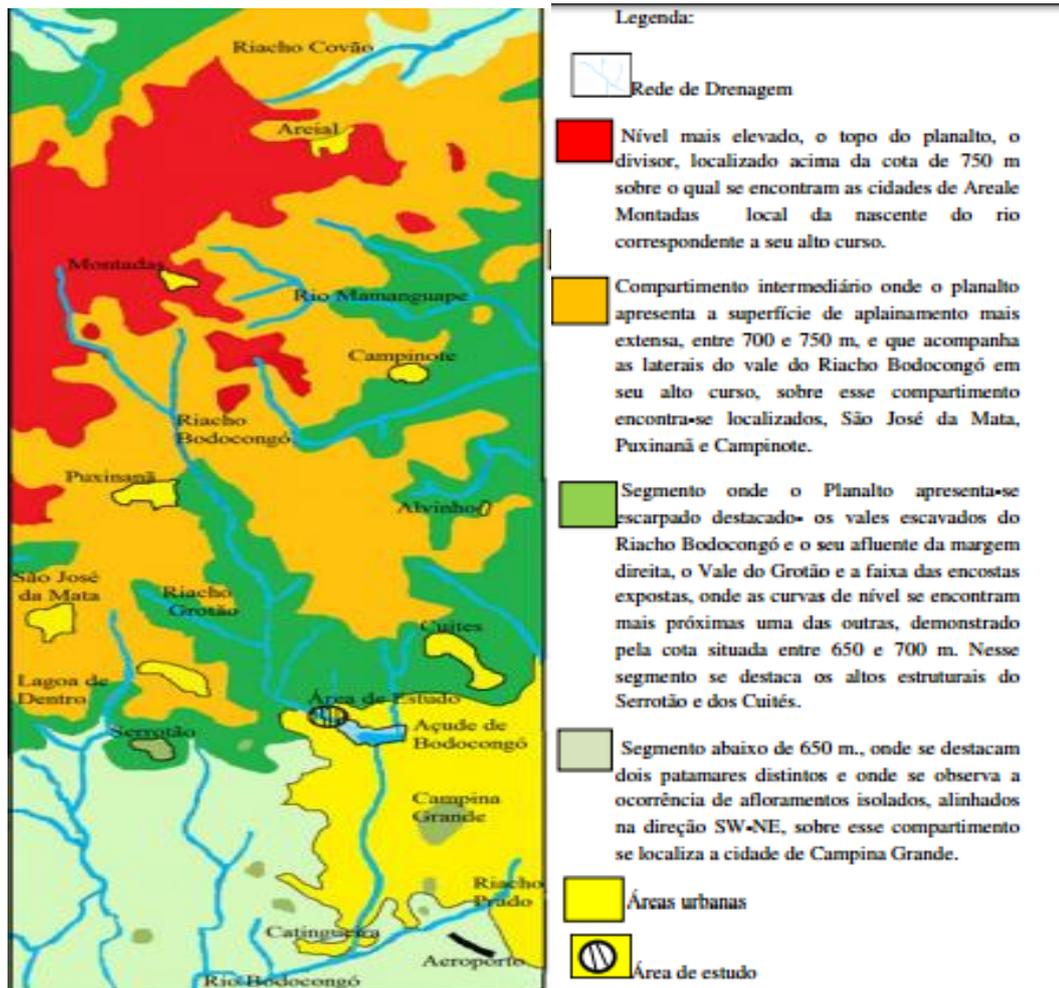
Campina Grande é um município brasileiro no estado da Paraíba. Considerada um dos principais polos industriais da Região Nordeste, bem como um dos maiores polos tecnológicos da América Latina. Foi fundada em 1º de Dezembro de 1697, tendo sido elevada à categoria de cidade em 11 de Outubro de 1864. De acordo com estimativas de 2014, sua população é de 402 912 habitantes, sendo a segunda cidade mais populosa da Paraíba, e sua região metropolitana, formada por dezenove municípios, possuindo uma população estimada em 630 788 habitantes (ALMEIDA, 2011).

A cidade localiza-se no interior do estado da Paraíba, no agreste paraibano, região Nordeste, com Latitude: 07° 13' 50" S , Longitude: 35° 52' 52" W, Altitude: 551m, Área: 644,1 Km², situada na parte oriental do Planalto da Borborema, na serra do Boturité/Bacamarte, que estende-se do Piauí até a Bahia. Está a uma altitude média de 555 metros acima do nível do mar. A área do município abrange 594,2 km². Fazem parte do município de Campina Grande os seguintes distritos: Catolé de Boa Vista, Catolé de Zé Ferreira, São José da Mata, Santa Terezinha e Galante (CAMARGO, 2010).

Apresenta topografia irregular, denominadas de “Campinas”, com delineamento em direção SE-NW, a partir do Atlântico. As mais baixas altitudes da cidade (440m- 460m) ocorrem na porção sul. O plano mais alto, com altitudes superiores a 600 metros ocorre nas elevações da Palmeira e dos Cuités (630m), ao norte da cidade e do Serrotão (678m) considerando como ponto culminante localizados na porção noroeste da cidade (CARVALHO, 2010).

O traçado da rede de drenagem representado pelo Riacho Bodocongó como observada na carta topográfica permite estabelecer a extensão do seu alto, médio e baixo curso, escavado sobre o comprimento do relevo do Planalto da Borborema.

Figura 5- Bacia do Riacho Bodocongó e adjacêntes, PB.



Fonte: Carta topográfica SUDENE.E 1:100.000 (2010)

A área da bacia se desenvolve no sentido norte/ sul, sobre o relevo do Planalto da Borborema, no nível também da Borborema, cuja cota encontra-se entre 500 e 800 m de altitude. Localmente, dentro da área da bacia podem-se distinguir compartimentos que se desenvolvem em quatro níveis topográficos distintos, conforme observado na Figura 5 onde, o nível mais elevado, o topo do planalto, o divisor, localizado acima da cota de 75m sobre o qual se encontram a cidades de Areal e em Montadas (em amarelo) é local da nascente do riacho, correspondente ao seu alto curso (vermelho).

Através da carta topográfica, é possível classificar os segmentos do Riacho, permitindo delimitar o curso superior ou alto curso indo das nascentes nas proximidades da cidade de Montadas no Município do mesmo nome, a 750 m até a cota de 700m, próximo a cidade de Puxinanã; o médio curso, indo dessa cota até a cota de represamento do Açude até as proximidades do bairro da Catingueira, também em Campina Grande, onde se encontram o Riacho de Bodocongó e o Riacho de Prado formando o Rio Bodocongó.

4.1.1 Coleta de amostras

As amostras foram coletadas no açude Bodocongó, onde tem a contribuição de esgotos sanitários e\ou industriais. As coletas aconteceram no período da manhã, seguindo as práticas de coletas de água superficiais. Também foram realizadas análises *in loco* de oxigênio dissolvido e temperatura, através de oxímetro portátil.

A Figura 6, apresenta a imagem da coleta realizada no açude Bodocongó e a localização da área no mapa.

Figura 6 -Coleta realizada no açude Bodocongó e a localização da área no mapa.



Fonte: Própria e Google earth, (2015).

4.2 Desenvolvimento da Metodologia

A metodologia foi desenvolvida na cidade de Campina Grande, no laboratório de pesquisa em ciências ambientais – LAPECA/UEPB.

4.2.1 Revisão da literatura

Foi obtida a fundamentação teórica da pesquisa, a partir de publicações relativas ao tema, coletadas em diversas fontes (bibliotecas, internet, anais de congressos e periódicos nacionais e internacionais).

4.2.2 Determinação analítica

Os procedimentos adotados foram baseados em alguns métodos descritos na literatura de determinação de cafeína por espectrofotometria UV-Vis, uma vez que ainda não existem

métodos oficiais para análises de contaminantes emergentes em amostras ambientais. Para determinação dos parâmetros físico-químicos, foram adotadas as seguintes metodologias analíticas conforme detalhamento nos itens seguintes:

4.2.2.1 Caracterização Físico-Química

Os parâmetros físico-químicos utilizados para a caracterização e monitoramento das amostras ambientais estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - parâmetros físico-químicos utilizados para a caracterização

Parâmetros	Método
Ph	pHmetro digital 602 - marca Analion
Condutividade	Condutivímetro
Turbidez	Turbidímetro
OD	Oxímetro
Temperatura	termômetro
Alcalinidade Total	Titulométrico
DQO _t ; DQO _f	Colorimétrico-Espectrofometria
Ortofosfato	Espectrofotométrico – Ácido Ascórbico

Legenda: DQO- Demanda Química de Oxigênio; DQO_f- Demanda química de oxigênio final; OD- Oxigênio Dissolvido; PH- Potencial Hidrogeniônico.

A metodologia empregada foi realizada de acordo com *Standard Methods* (APHA, 2005). Os parâmetros de oxigênio dissolvido (OD) e temperatura foram realizados *in loco*, através de medidor de oxigênio portátil (Oxímetro datalogger ITT 71440). A etapa de caracterização foi realizada no Laboratório de Pesquisa em ciências ambientais (LAPECA), localizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA).

4.2.2.2 Preparação da amostra

A detecção e quantificação de cafeína podem ser realizadas por vários métodos, no entanto, em todos eles existe a necessidade de uma extração e purificação inicial. As amostras coletadas, foram preparadas com extração líquido-líquido (ELL), afim de concentrar o analito (cafeína). Procedeu-se com 50 a 200mL de amostra acidificada a pH 3, filtrada em filtro de

fibra de vidro e depois extraída com 15mL de solvente em funil de separação. Testou-se solventes: diclorometano, metanol, acetato de etila e clorofórmio.

Do coletado foi retirada a água com $MgSO_4$ anidro e depois filtrado. O filtrado foi seco em rota-evaporador e diluído para 10mL de clorofórmio para análise em espectrofotômetro UV-VIS. Na Figura 7 são apresentadas o ensaio da extração líquido-líquido da cafeína (Figura 7) e a separação das fases no funil de separação.

Figura 7- Extração líquido-líquido da Cafeína.



4.2.2.3 Desenvolvimento de metodologia por espectrofotometria UV-VIS.

O método espectrofotométrico utilizado para identificação da cafeína foi adaptado de Alves e Bragagnolo (2002) e de acordo com o INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985), baseados na absorção característica da cafeína a 274 nm.

Foi construída uma curva analítica a partir de um padrão de cafeína com 98% de pureza em clorofórmio P.A. Inicialmente foram pesados em uma balança analítica 0,125g do padrão de cafeína e diluído com clorofórmio para balão volumétrico de 25 mL. Essa solução foi utilizada para construir a curva de calibração de 25, 50, 100, 125, 250 mg. L⁻¹. Após adaptações na curva analítica foram realizados outros pontos na curva de 16, 32, 64, 80, 200 mg. L⁻¹. As análises foram realizadas em comprimento de onda de 273nm, em duplicata.

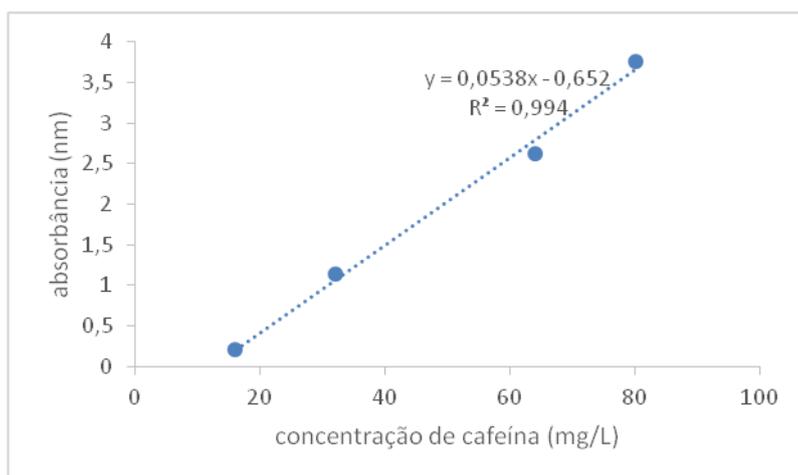
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação analítica

Na elaboração e desenvolvimento da metodologia de identificação de cafeína por espectrofotometria, foi preparado um padrão de 200ppm de cafeína em solução aquosa para verificar a eficiência da extração e outra solução padrão de 10000 ppm em clorofórmio.

Foram realizadas leituras de solução padrão em clorofórmio no espectrofotômetro na faixa de 190-350nm, onde o pico de maior absorbância foi em 273nm. Depois, foram preparados padrões de 16, 32, 64 e 80 ppm a partir da solução padrão de 10000ppm, realizada a leitura e construída a curva, na Figura 8.

Figura 8– Curva de calibração da cafeína



Durante o levantamento bibliográfico realizado para este estudo, foi verificado que existem várias pesquisas desenvolvidas em território nacional e internacional sobre a identificação de cafeína em corpos hídricos através de métodos cromatográficos, no entanto, sobre os métodos espectrofotométricos são incipientes e direcionados a produtos alimentícios. Sobre os ensaios realizados, foram testados e preparados novos padrões de cafeína em clorofórmio de menor concentração para elaborar uma curva de calibração mais apropriada, já que os anteriormente testados apresentaram valores elevados de absorbância.

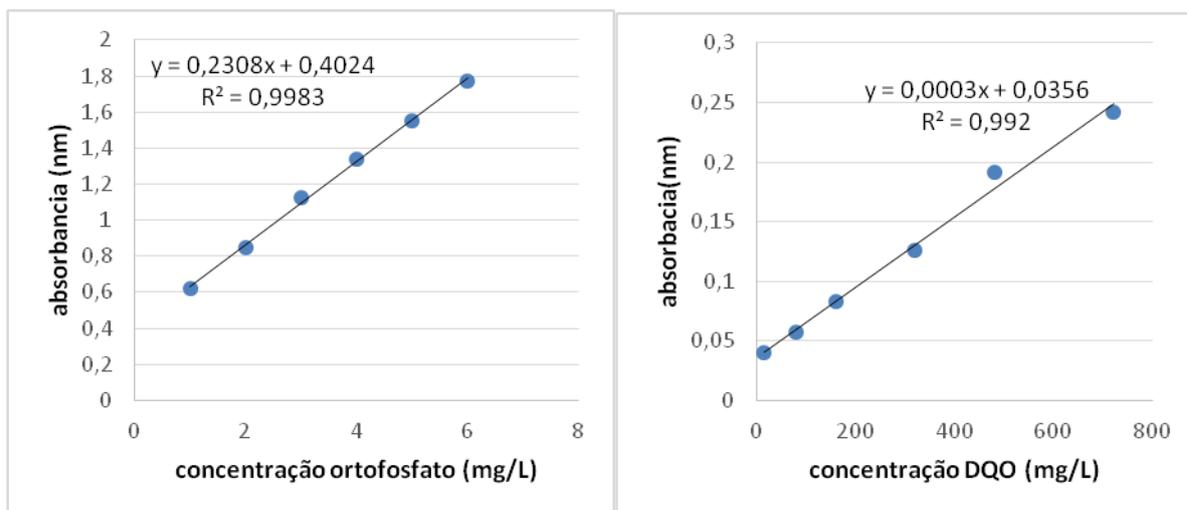
Foram realizados ensaios de extração de cafeína com o solvente clorofórmio, metanol e diclorometano com soluções aquosas de baixa e alta concentração de 2ppm e 200ppm respectivamente. Foram adicionados 50 e 100mL da solução aquosa em um funil de separação e depois 3 vezes de 5mL do solvente e coletada a fase orgânica em seguida. Os solventes que

apresentaram duas fases foram o clorofórmio e diclorometano. No entanto, foi selecionado clorofórmio para utilização na metodologia, por ter, os melhores resultados de recuperação, apesar de baixos valores.

A extração líquido-líquido é um processo que envolve a transferência de massa entre dois líquidos imiscíveis ou pouco miscíveis, tendo a capacidade de realizar separações que são inviáveis por outros métodos. Este processo de separação é baseado na distribuição do soluto entre as duas fases e a miscibilidade parcial dos líquidos. Apresenta as vantagens de ser simples, além de se poder utilizar uma variedade de solventes, puros e disponíveis comercialmente, os quais fornecem uma ampla faixa de solubilidade e seletividade (SNYDER *et al.*,1997).

As coletas foram realizadas, a partir do momento que a metodologia foi montada, realizadas no mês de junho, julho e agosto de 2015 totalizando 5 coletas. Os parâmetros de análise de qualidade da água, também requereram um certo tempo para obtenção de reagentes e equipamentos, preparação de soluções e construção de curvas analíticas. A Figura 9 apresenta as curvas analíticas para os parâmetros de DQO e ortofosfato desenvolvidas.

Figura 9 - Curvas analíticas de calibração para ortofosfato e DQO.



5.2 Caracterização Físico-Química

A Tabela 2 apresenta os valores mínimos, médios e máximos dos parâmetros físico-químicos analisados nas amostras do açude Bodocongó.

Tabela 2- Parâmetros físico-químicos de qualidade do açude Bodocongó, PB.

PARÂMETROS	UNIDADE	Mínimo	Médio	Máximo
PH	---	7,34	7,57	7,91
Temperatura	°C	23,3	24,08	24,5
Alcalinidade	CaCO ₃ mg/L	464,5	473,25	482
Turbidez	uT	3,25	6,48	9,1
Oxigênio Dissolvido	mgO ₂ /L	5,9	7,03	8,2
DQO	mg/L	<16	98,67	161
Ortofosfato	mg/L	0,629	2,06	2,82

De acordo com os valores médios apresentados na Tabela 2 para OD, pH e turbidez, verificou-se que de acordo com a resolução 357/05, o açude pode se enquadrar em para classe II e III, onde para valores da portaria 2914/11 do ministério da saúde recomenda que o pH esteja entre 6,5 e 8,5.

Os valores médios de ortofosfato, estão bem acima dos valores de classe III de acordo com a 430/2011, isto pode ser elucidado pelo acúmulo de matéria orgânica em decomposição proveniente das cargas poluentes que são depositadas nas margens desse açude, além de outras atividades que acontecem no entorno. O período chuvoso, também pode ter contribuído para a elevada média de ortofosfato dissolvido, devido à ocorrência de lixiviação de nutrientes para os cursos d'água, onde os ortofosfatos são biodisponíveis e uma vez assimilados, são convertidos em fosfato orgânico e em fosfatos condensados (PEIXOTO, 2001).

Um fator de importância na avaliação do ambiente hídrico são os parâmetros físico-químicos, pois são de grande importância para conhecer o nível de eutrofização do local e estes estando em grande quantidade mostram que o ambiente é poluído. E quando esses fatores tais como mudança de pH e condições de anoxia se alteram, o sedimento pode se tornar uma fonte de substâncias tóxicas para a coluna d'água, causando assim uma alteração geral nas condições do sistema em estudo (DORNFELD, 2006).

5.3 Coleta de amostras

Para a identificação da cafeína, observou-se que das 5 amostras analisadas em todas se identificou a cafeína. No entanto, somente em 2 foram possíveis de quantificar, através do método proposto. O limite de detecção ficou em torno de 160µg/mL e as amostras obtiveram valores 236µg/mL e 524µg/mL. O método empregado de pré-concentração foi o de extração líquido-líquido, que geralmente apresenta valores baixos de recuperação, assim também como a espectrofotometria que possui limite de detecção limitado, quando comparado com outros métodos.

O tratamento de amostra mais utilizado para análise de água na determinação de cafeína é extração em fase sólida (SPE), que consiste em utilizar um material sorvente que tem a propriedade de extrair os contaminantes, transferindo-os da amostra para esse material, onde as substâncias ficam retidas (SIMPSON, 2000). Depois dessa etapa, a concentração dos contaminantes é determinada utilizando-se análise instrumental. As propriedades físico-químicas da cafeína e os baixos níveis de concentração fazem com que a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS) seja a técnica mais adequada, por atingir baixos limites de detecção com elevada seletividade (SNYDER *et al.*, 2010).

A maioria dos estudos sobre cafeína em ecossistemas aquáticos são realizados em países como Estados Unidos e outros países da Europa (KURISSERY et al., 2012), existe ainda uma grande lacuna de dados sobre detecção de cafeína aplicado aos ecossistemas brasileiros. Froehner et al. (2010) analisando a qualidade das águas do Rio Barigui, localizado na região metropolitana de Curitiba, encontraram valores de cafeína que variaram desde níveis inferiores ao limite de detecção do método utilizado até 533,5 ng mL⁻¹.

Os métodos e técnicas utilizados neste trabalho foram bem diferentes de outros métodos já aplicados na identificação da cafeína, portanto, deve-se ainda realizar mais ensaios de desenvolvimento de metodologia para melhor identificação e quantificação da cafeína. Outros fatores também podem ter interferido na identificação da cafeína em todas as amostras, questões como a degradação e condições ambientais. Em águas superficiais continentais, os níveis de cafeína variam em função de aspectos como sazonalidade, proximidade das fontes de aporte, condições hidrológicas e padrão de consumo.

Concentrações mais elevadas de cafeína têm sido encontradas em águas superficiais brasileiras em comparação com estudos realizados em outros países. Um trabalho realizado em 2010, na cidade de Campinas, SP, evidenciou o papel do esgoto bruto como principal fonte de cafeína para águas superficiais utilizadas como mananciais para produção de água para consumo humano (SODRÉ *et al.*, 2010).

Salienta-se que a presença de cafeína na água, usada como um indicador químico, apresenta que quanto maior a concentração de cafeína, maior a probabilidade de que uma dada amostra de água apresente atividade estrogênica. Ou seja, apresenta riscos a quem se utiliza dessa água para fins de consumo humano, com a presença de compostos interferentes endócrinos que possuem atividade estrogênica. De acordo com Montagner *et al.*, (2014) são encontrados em níveis de subnanogramas por litro, as quais muitas vezes estão abaixo da detectabilidade analítica do método empregado, que só é possível porque as concentrações de cafeína são cerca de 100 vezes maiores que as concentrações de inúmeros contaminantes emergentes presentes na mesma amostra.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A determinação de cafeína é um promissor traçador de atividade antrópica. Este parâmetro serve tanto como complemento para as análises físico-químicas tradicionais, quanto como ferramenta única no monitoramento da qualidade da água.

Os métodos e técnicas utilizados neste trabalho na identificação da cafeína, foram satisfatórios, no entanto, deve-se ainda realizar mais ensaios da metodologia de identificação da cafeína através de espectrofotometria por UV-VIS, em amostras aquosas, para melhor identificação e quantificação da cafeína.

O açude Bodocongó foi o corpo hídrico selecionado, devido, aos seus diversos usos e dos sinais de degradação ambiental que se encontra. Sendo, assim confirmado com as análises físico-químicas que obtiveram consideráveis valores de OD, pH, turbidez e elevados valores de ortofosfato. Além da identificação da cafeína em todas as amostras.

Portanto, pode se considerar que o recurso hídrico analisado apresentou valores consideráveis de cafeína, corroborando com os resultados obtidos nas análises convencionais, indicando forte contaminação por esgotos domésticos.

REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; VOGNA, D. *Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system*. Water Research, v. 37, p. 993-1004, 2003.

AUGUSTO, F.; SILVA, R. G. C. *Metodologia para determinação de cafeína em águas naturais por MISPE-HPLC-UV*. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Instituto de Química - Unicamp. 2006.

ALMEIDA, Antônio Pereira de. *Os Oliveira Ledo ... De Teodósio de Oliveira Lêdo – fundador de Campina Grande – a Agassiz Almeida – Constituinte de 1988* Brasília: CEGRAF, 1989)

ALMEIDA, Elpídio. *História de Campina Grande*. João Pessoa: Editora Universitária/UFPB, 1978.

Avaliação dos parâmetros físico-químicos da água do açude da ufpb – campus III. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/5/5271-19181.html>> Acesso em 20 de setembro de 2016.

BOA VIDA, M. J. L. *Problemas de qualidade da água: eutroficação e poluição*. BIOLOGIAS, 2001.

BAIRD, C. *A química das águas naturais*. In: BAIRD, C.(Ed). Química Ambiental. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BRADLEY, P.M.; BARBER, L.B.; KOLPIN, D.W.; MCMAHON, P.B.; CHAPELLE, F. H. Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments: Implications for use as wastewater indicators. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 26, n.6, p.1116-1121, 2007.

BENOTTI, M. J.; BROWNAWELL, B. J. Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry- and wet- weather conditions. *Environmental Science & Technology*, V.3, N.6, P.1134-1234, 2011.

BRASIL, *Ministério do Meio Ambiente*. Resolução CONAMA 430, 2011.9p. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em 19 de agosto de 2016.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MULLER, M. D.; BUSER, H. R. Caffeine, an overflows to surface waters detected by the anthropogenic marker caffeine. *Environmental Science & Technology*, V.3, N.6, P.1134-1234, 2004.

Buerge I.J., Poiger T., Muller M.D., Buser H.R.; Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters.; *Environ. Sci. Technol.*; 37; 691-700; 2003.

BURITI, Iranilson. OLIVEIRA, Catarina. *História da Paraíba*. Curitiba: Base, 2009.

CARVALHO, A. R.; NETO, J. N. P.; MOURA, L. M.; FERNANDES, G. A.; FIGUEIREDO, M. A. M.; FARIA, E. D. (2013). *Environmental diagnosis of the soil usage and the water resources preservation of fuqueriquerê river's basin river system*. V.3, N.6, P.1134-1234, 2013.

CONAMA. Revoga os artigos 26 a 34 da Resolução CONAMA nº 357/11 (revogada pela Resolução CONAMA 357/05). *Define os critérios de balneabilidade em águas brasileiras*. Resolução nº 274, 29/11/2000. Publicada no DOU nº 18, de 25 de janeiro de 2016.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F.; FARAH, H.G. **Caffeine daily intake from dietary sources in Brazil**. Food Additives and Contaminants, 2011.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F.; FARAH, H.G. **Caffeine daily intake from dietary sources in Brazil**. Food Additives and Contaminants, 2007.

CHEN, Z.; PAVELIV, P.; DILLON, P.; NAIDU, R. Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extractions and liquid chromatography with diode-array detection. *Water Research*, V7, N.4, P.134-164, 2002.

CPRM - *Serviço Geológico do Brasil. Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea*. Diagnóstico do município de Campina Grande, estado da Paraíba/ Organizado [por] João de Castro Mascarenhas, Breno Augusto Beltrão, Luiz Carlos de Souza Junior, Franklin de Moraes, Vanildo Almeida Mendes, Jorge Luiz Fortunato de Miranda. Recife: CPRM/PRODEEM, 2005.

CARVALHO, A. P. *Diagnóstico da degradação ambiental do Açude de Bodocongó em Campina Grande*- PB. Campina Grande 2007. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Centro Ciências, Tecnologia e Recurso Naturais, Universidade Federal de Campina Grande.

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. **Cafeína: revisão sobre métodos de análise**. Química Nova, 30:99-105, 2007.

GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (LC-APCI-MS). *Environment International*, n. 28, p. 521- 528,2002.

GARDINALI, P.R.; ZAO, X. Trace determinations of caffeine in surface water samples by liquid chromatography- atmospheric pressure chemical ionization- mass spectrometry. *Environment international*, V.3, N.6, P.1134-1234,2002.

GHISELLE, G. Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas AP Abastecimento Público na Região deCampinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos(IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal(PFHP). Campinas, 2006, 181 f.Tese de Doutorado em Química Analítica. Universidade de Campinas, Campinas.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: **Métodos Químicos e Físico para Análise de Alimentos**. São Paulo. 3ª.ed., cafeína, 1985.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Divisão Territorial do Brasil e Limites Territoriais.. 12 de setembro de 2016. Consultado em 12 de setembro de 2016.

LANÇAS, F. M., Ed. **Extração em Fase Sólida (SPE)**. São Carlos, SP: Rima editora, v.4, p.96ed. 2004.

MARTINS, C. D. C.; GOMES, F. B. A.; FERREIRA, R. C. M.; MONTONE, R. C. **Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da baía de Santos**, São Paulo. Química nova, v. 31, p. 1008-1014, 2008. ISSN 0100-4042.

Ó, Edmilson Rodrigues do. **“Açude de Bodocongó”**. Disponível em: <http://cgretalhos.blogspot.com.br/2011/10/artigo-acude-de-bodocongo.html#uds-search-results>. Acesso em: 02/05/2015.

Ortofosfato como parâmetro indicador de qualidade da água em diferentes pontos de coleta na bacia do rio Uberaba. Disponível em:

<<http://www.conhecer.org.br/enciclop/2010c/ortofosfato.pdf>> Acesso em 20 de setembro de 2016.

PARAÍBA. **Agência Executiva de Gestão das Águas**. Caracterização das Bacias Hidrográficas. Disponível em: <http://www.aesa.pb.gov.br/perh/relatorio_final/Capitulo%202/pdf/2.1%20-%20CaracBaciasHidrograficas.pdf> Mapa das Bacias Hidrográficas da Paraíba. Acesso em: 06 de setembro de 2016.

PARAÍBA. **Agência Executiva de Gestão das Águas**. Caracterização das Bacias Hidrográficas. Disponível em: <http://www.aesa.pb.gov.br/perh/relatorio_final/Capitulo%202/pdf/2.1%20-%20CaracBaciasHidrograficas.pdf> Mapa das Bacias Hidrográficas da Paraíba. Acesso em: 15 de setembro de 2016.

PERREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. *Revista eletrônica de recursos hídricos*. IPH – UFRGS, v.1, n.1, p.20-36, 2004.

PEIXOTO, R. H. P. B. 2001. *Dissertação de Mestrado. Sobre a qualidade da água do Rio Tocantins a jusante da Usina Hidrelétrica Serra da Mesa (GO)*. Campina Grande-PB, 2001.

PEELER, K. A. *Caffeine as anthropogenic source indicator in freshwater and marine systems. Florida*, 2009.

PERREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. *Revista eletrônica de recursos hídricos*. IPH – UFRGS, v.1, n.1, p.20-36, 2004.

PEIXOTO, R. H. P. B. 2001. **Dissertação de Mestrado. Sobre a qualidade da água do Rio Tocantins a jusante da Usina Hidrelétrica Serra da Mesa (GO)**. Campina Grande-PB, 2001.

PEELER, K.; OPSAHL, S. CHANTON, J. Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine systems. *Environmental Science & Technology*, V.3, N.6, P.1134-1234, 2006.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. **Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica**. *Química nova*, v. 24, p. 68-76, 2001. ISSN 0100-4042.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. *Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica*. *Química nova*, v. 24, p. 68-76, 2001. ISSN 0100-4042.

SEILER, L. R.; ZAUGG, S. D.; THOMAS, J. M.; HOWCROFT, D. L. *Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water cotaminations in wells*. *Ground water*, 1999.

SEILER, L. R.; ZAUGG, S. D.; THOMAS, J. M.; HOWCROFT, D. L. *Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water cotaminations in wells*. *Ground water*, 2010.

VINADÉ, Maria E. C.; VINADÉ, Elsa R. C. **Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa**. Santa Maria: UFSM, 2005.

ANEXO A

Anexo A- Dados de precipitação no ano de 2015 , município de Campina Grande, PB.

Meses de 2015	Total Mensal (mm)	Climatologia Mensal (mm)	Desvio (mm)	Desvio (%)
---------------	-------------------	--------------------------	-------------	------------

Mês de Janeiro de 2015

Campina Grande/EMBRAPA	14,0	38,3	-24,3	-63,4
Campina Grande/INSA	2,3	0,0	0,0	--

Mês de Fevereiro de 2015

Campina Grande/EMBRAPA	16,8	55,2	-38,4	-69,6
Campina Grande/INSA	18,0	0,0	0,0	--
Campina Grande/São José da Mata	25,4	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Açude de Dentro	0,0	0,0	0,0	--

Mês de Março de 2015

Campina Grande/EMBRAPA	96,8	97,0	-0,2	-0,2
Campina Grande/INSA	20,5	0,0	0,0	--
Campina Grande/São José da Mata	35,7	0,0	0,0	--

Mês de Abril de 2015

Campina Grande/EMBRAPA	31,8	110,9	-79,1	-71,3
Campina Grande/INSA	24,4	0,0	0,0	--
Campina Grande/São José da Mata	20,3	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Açude de Dentro	0,0	0,0	0,0	--

Mês de Maio de 2015

Campina Grande/EMBRAPA	20,9	108,7	-87,8	-80,8
Campina Grande/São José da Mata	10,7	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Açude de Dentro	0,3	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Massapê de Galante	13,0	0,0	0,0	--

Mês de Junho de 2015

Campina Grande/EMBRAPA	126,8	110,2	16,6	15,1
Campina Grande/São José da Mata	83,3	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Açude de Dentro	48,7	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Massapê de Galante	132,0	0,0	0,0	--

Mês de Julho de 2015

Campina Grande/EMBRAPA	200,8	106,7	94,1	88,2
Campina Grande/São José da Mata	180,6	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Açude de Dentro	83,9	0,0	0,0	--

Mês de Agosto de 2015

Campina Grande/EMBRAPA	24,8	58,4	-33,6	-57,5
Campina Grande/São José da Mata	19,7	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Açude de Dentro	13,4	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Massapê de Galante	6,5	0,0	0,0	--

Mês de Setembro de 2015

Campina Grande/EMBRAPA	11,0	28,2	-17,2	-61,0
Campina Grande/São José da Mata	0,0	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Açude de Dentro	0,0	0,0	0,0	--

Mês de Outubro de 2015

Campina Grande/EMBRAPA	7,4	11,5	-4,1	-35,7
Campina Grande/INSA	3,5	0,0	0,0	--
Campina Grande/São José da Mata	5,3	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Açude de Dentro	0,0	0,0	0,0	--

Mês de Novembro de 2015

Campina Grande/EMBRAPA	3,0	13,4	-10,4	-77,6
Campina Grande/INSA	0,0	0,0	0,0	--
Campina Grande/São José da Mata	0,0	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Açude de Dentro	0,0	0,0	0,0	--

Mês de Dezembro de 2015

Campina Grande/EMBRAPA	41,4	20,2	21,2	105,0
Campina Grande/INSA	37,3	0,0	0,0	--
Campina Grande/São José da Mata	28,2	0,0	0,0	--
Campina Grande/Sítio Açude de Dentro	25,0	0,0	0,0	--