

II-1624- AVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DE NUTRIENTES E DO TRAÇADOR CAFEÍNA DE UM SISTEMA DE BANCADA DE WETLANDS CONSTRUÍDOS PARA PÓS-TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO

Giovani Archanjo Brotto⁽¹⁾

Tecnólogo em Saneamento Ambiental pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Mestre em Engenharia Civil pela UNICAMP na área de concentração em Saneamento e Meio Ambiente pela Faculdade de Engenharia Agrícola-FEAGRI-UNICAMP. Doutor em Engenharia Agrícola na área de concentração Solo e Água pela FEAGRI-UNICAMP. Especialista em Análises Físico-químicas, Microbiológicas e Ecotoxicológicas.

Maria Aparecida Carvalho de Medeiros⁽²⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Mestre em Ciências pela – Universidade de São Paulo – USP. Doutora em Química pela UNESP, Pós-Doutora na área Ambiental com estudos de formação e determinação de subprodutos em Tratamento de Água pela Universidad de La Rioja – UNIRIOJA – Espanha. É Professora Doutora da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, atuando do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Tecnologia – FT. Tem experiência na área de Engenharia Química, Engenharia Ambiental e Tecnologia em Saneamento Ambiental, aplicando Processos de Tratamento de Água de Abastecimento e Residuárias com Inovação e Sustentabilidade.

Denis Miguel Roston⁽³⁾

Engenheiro Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos-USP (1975), especialização em Engenharia Sanitária pelo International Institute for Hydraulic and Environmental Engineering - IHE, Delft - Holanda (1982), mestrado em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual de Campinas (1985) e doutorado em Engenharia Civil - Programa Eng Ambiental - Colorado State University - EUA (1993). É Professor Doutor da Universidade Estadual de Campinas, na Faculdade de Engenharia Agrícola-FEAGRI. Tem experiência na área de Engenharia Sanitária, com ênfase em Processos Simplificados de Tratamento de Águas Residuárias.

Endereço^(1 e 3): Av. Candido Rondon, 501 – Bairro: Cidade Universitária – Campinas – SP - CEP: 13083-970 – Brasil - Tel: (19) 3521-1121 - Fax: +55 (19) 3788-1010 - e-mails: brotto@unicamp.br; roston@unicamp.br

Endereço⁽²⁾: Rua Paschoal Marmo, 1888, Jardim Nova Itália – FT-UNICAMP, Campus I de Limeira - Limeira - SP - CEP: 13484-332 - Brasil - Tel: (019) 2113-3335. email: mariaacm@unicamp.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal a avaliação de eficiências de remoção de nutrientes e do traçador cafeína de um sistema piloto de Wetlands Construídos (WCs) para pós-tratamento de esgoto doméstico, assim como a remoção da matéria orgânica, avaliada através do parâmetro Carbono Orgânico Total – COT, realizando o pós-tratamento de um efluente previamente tratado por uma Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) convencional. O experimento foi instalado nas dependências do Laboratório de pesquisas da Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) da Universidade de Estadual de Campinas-UNICAMP. As WCs utilizaram o fluxo Horizontal Sub Superficial para o tratamento. O efluente aplicado no sistema de WCs foi coletado em uma Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) do município de Campinas (pertencente às Bacias hidrográficas PCJ) e com sistema híbrido anaeróbio-aeróbio (Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB-Upflow Anaerobic Sludge. Blanket)–Lodos Ativados). Este esgoto coletado foi aplicado em bateladas sequenciais controladas por temporizador, com 15 minutos de fluxo ligado e 15 minutos de fluxo interrompido, obedecendo a um tempo de detenção hidráulico – TDH de 4 dias no sistema piloto WCs, os tempos foram ajustados através de uma bomba dosadora. Foi feita a instalação de iluminação artificial

oriunda de diferentes cores de lâmpadas de forma que cada cor iluminada dispõe de comprimentos de ondas específicos para a ativação e crescimento das plantas pelo processo de fotossíntese nos pilotos de WCs. Para este estudo, foram adaptadas metodologias analíticas com a aplicação da Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), utilizando um analisador quadrupolar e a técnica de pré-concentração foi realizada com extração em fase sólida (EFS), utilizando os cartuchos para EFS, OASIS HLB. Foi analisada a cafeína (CAF) que é considerado um composto psicoestimulante e um traçador, devido a ocorrência em esgotos domésticos e não sendo removida com eficiência nos tratamentos de ETEs convencionais. O método analítico foi desenvolvido em trabalho anterior (BROTTO, 2018), com a aplicação da técnica de EFS para a extração e a técnica GC-MS para a análise da CAF, no modo de impacto de elétrons (EI), EI = 70 eV) e com monitoramento de íon (single ion monitoring-SIM). Os resultados preliminares mostraram que o sistema piloto das WCs apresentou uma remoção significativa de Carbono Orgânico Total no Pós-tratamento, com percentagem média de até 61% de remoção entre o afluente de entrada (efluente ETE convencional) aplicado no sistema piloto de WCs e o efluente de saída pós-tratado (saída do sistema piloto de WCs), melhorando a qualidade do efluente e eficiências de remoção de nutrientes .

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de Esgotos, Wetlands Construídos - WCs, Matéria Orgânica, Carbono Orgânico Total – COT, Cafeína.

INTRODUÇÃO

As descargas de esgotos com nutrientes (espécies nitrogenadas e fósforo total) e compostos orgânicos emergentes (COEs), como a cafeína, no meio ambiente têm sido amplamente estudados, pois mesmo em baixas concentrações (microgramas e nanogramas por litro), podem causar toxicidade aquática e riscos para a saúde humana. As principais fontes de descargas de COEs são as Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs), que na maioria das vezes são convencionais e não têm eficiências de tratamento adequadas para remoção dos COEs.

A busca por traçadores mais eficientes para avaliar efluentes provenientes de origens antrópicas, tem por finalidade melhorar a identificação de contaminações por esgotos, a cafeína tem sido considerada um traçador em esgotos. Os traçadores podem fornecer tanto o tempo de resposta mais rápido das análises, quanto a identificação de alguns compostos mais específicos e de maior risco a saúde humana e ao meio ambiente (DIGALETOS, 2023).

A cafeína (CAF) é a droga psicoativa mais consumida no mundo, é encontrada em diversos fármacos, sendo vendida sem prescrição médica, é um estimulante fraco de baixa ação sobre o organismo, ela aumenta ligeiramente a liberação de norepinefrina e dopamina e eleva a atividade no sistema nervoso central em várias áreas do cérebro. A CAF também é encontrada em refrigerantes, cafés, chás, cacau e chocolates, por todas estas ocorrências e amplamente consumida por seres humanos, ela tem sido estudada como um eficiente traçador em esgotos.

A remoção desses COEs em efluentes, como por exemplo, a cafeína que é uma molécula orgânica que tem sido estudada como traçador em ETEs, pode ser obtida usando tecnologias avançadas de tratamento, mas esse tipo de tecnologia tem altos custos para sua operação e manutenção. Tendo em vista as dificuldades para a implementação de ETEs avançadas nos inúmeros municípios brasileiros, o presente trabalho avaliou a implantação de um sistema de tratamento natural em escala piloto: Wetlands Construídos (CWs) em laboratório.

Os CWs são conhecidos e disseminados há mais de três décadas, com excelentes resultados na remoção de matéria orgânica, nutrientes e microorganismos, sendo que recentemente RAVIKUMAR *et al.* (2022) publicaram um artigo de revisão sobre as wetlands sendo aplicadas para remoção de contaminantes farmacêuticos derivados de fonte de poluição não pontual, devido aos resultados de atividades antrópicas.

A aplicação de CWs neste trabalho ocorreu em escala piloto para o pós-tratamento de efluentes domésticos, utilizando o tipo de fluxo vertical, com a aplicação de efluente gerado por uma ETE convencional. Para este estudo, foram adaptadas metodologias analíticas com a aplicação da Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), utilizando um analisador quadrupolar e a técnica de pré-concentração foi com extração em fase sólida (EFS), utilizando os cartuchos para EFS, OASIS HLB. Foi analisada a CAF que é considerado um composto psicoestimulante e um traçador, com ocorrência em ETEs.

O método implantado foi o GC-MS, configurado no modo de impacto de elétrons (EI), EI = 70 eV) e com monitoramento de íon (single ion monitoring - SIM).

OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos a implantação de um sistema de tratamento natural: Wetlands Construídos (WCs) em laboratório. A aplicação de WCs neste trabalho ocorreu em escala piloto para o pós-tratamento de efluentes domésticos, utilizando o tipo de fluxo vertical, com a aplicação de efluente gerado por uma ETE convencional. Dentre os objetivos, estudou-se as eficiências de remoção de matéria orgânica (por meio de determinação da DQO e do Carbono Orgânico Total-COT) e de nutrientes (Nitrogênio amoniacal, íon nitrito e íon nitrato, e fósforo total) e do COE cafeína, que é um traçador em ETEs, utilizando a técnica de extração em fase sólida (EFS) com os cartuchos para EFS, OASIS HLB e posterior análise, utilizando a técnica GC-MS, utilizando-se amostras de um esgoto tratado de uma ETE convencional de um município pertence as bacias dos rios PCJ (estado de São Paulo-SP).

MATERIAL E MÉTODOS

No sistema de bancada *Wetlands Construídos* (WCs) foram implantados três módulos (WC1, WC2 e WC3), contendo três camadas de britas de três tamanhos diferentes (Figura 1a e 1b). Os módulos WC1, WC2 e WC3 foram preenchidos com meio suporte composto por britas comerciais de três diferentes granulometrias de britas, compondo camadas de 10 cm de espessura, formando um meio suporte estratificado, do menor para o maior diâmetro no sentido de baixo para cima (Figura 2).

Na base de cada módulo completou-se a primeira camada com Brita do tipo zero "0" (4,8 a 9,5mm), em seguida a faixa intermediária foi preenchida com Brita do tipo um "1" (9,5 a 19,0mm) e por fim na última camada, a camada superior, completou-se com Brita do tipo "2" (19 a 25mm). Cabe ressaltar que em um dos módulos (WC1) foi operado apenas com os meios suportes (sem planta) e os outros dois pilotos (WC2 e WC3) foram operados como réplicas de tratamento no sistema, ambos com a implantação de mudas da planta *Agapanthus (Agapanthus africanus)*.

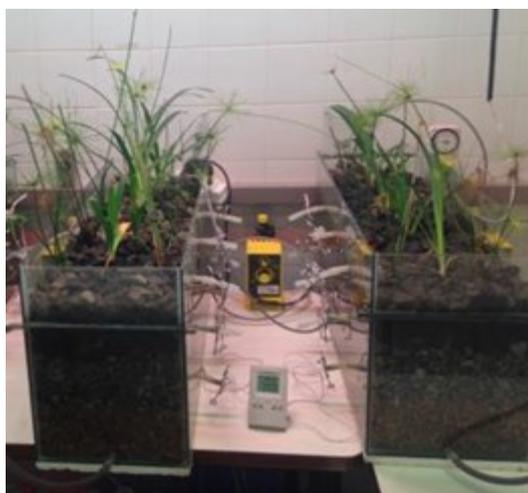


Figura 1a - Sistema piloto de Tratamento WCs com plantas em desenvolvimento, CW2 e CW3 (da esquerda para a direita com plantas).



Figura 1b - Sistema piloto de Tratamento CWs com plantas em estágio avançado de desenvolvimento, CW1 (branco sem plantas 1º da esquerda para direita).



Figura 2 - Sistema piloto de Tratamento WCs com meio suporte estratificado com três tipos de britas: Brita 0, Brita 1 e Brita 2, no sentido de baixo para cima.

Os métodos analíticos de avaliação da qualidade do efluente tratado e da saída do pós-tratamento do sistema de bancada WCs foram os físico-químicos convencionais (Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012)) e para as análises do COE cafeína(CAF), no esgoto tratado e no efluente do sistema de WCs, foi utilizada a técnica de Cromatografia Gasosa acoplado à Espectrometria de Massas (GC-MS), tendo sido adaptado/desenvolvido o método no nosso laboratório de pesquisa, sendo utilizado o método de extração off-line com cartuchos de extração em fase sólida(EFS) com a fase, OASIS HLB (6 cc, WATERS).

O desenvolvimento e a validação do método cromatográfico foram realizados, tendo sido preparadas as soluções de padrões do COE CAF, com sete diferentes concentrações e posteriormente injetadas no GC-MS (Quadrupolar). Foram injetadas amostras contendo 1 μ L no modo splitless, com tempo de abertura da válvula de amostragem (Sampling Time) de 1 min.

O Sistema utilizado para análise qualitativa e quantitativa dos compostos foi o Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrometria de Massas (GC-MS), SHIMADZU, modelo GC-MS-QP2010 Ultra. Utilizando um analisador de Íons quadrupolo, no modo de análise em varredura de Íons (*full scan*) e Monitoramento de Íon específico (SIM).

As temperaturas da linha de transferência, câmara de ionização e injetor foram de 250 °C. O equipamento foi calibrado com perfluorotributilamina (PFTBA) na faixa de varredura de m/z de 20 a 650. Os espectros foram medidos na faixa de varredura de m/z de 50 a 650 após ionização das moléculas por impacto de elétrons (70 eV). Foi utilizada uma coluna cromatográfica capilar com fase 5% difenil, 95% dimetil-polisiloxano, modelo Rtx - 5 MS (30 metros x 0,25 mm x 0,25 μ m), marca Restek. O fluxo de hélio

(pureza 99,9999%) utilizado foi de 1,0 mL. min⁻¹, velocidade linear 37,2 cm seg⁻¹ e pressão constante de 73 Kpa.

A programação de temperatura do forno (*oven*) após a injeção da amostra foi mantida a 100°C por 5 minutos, em seguida elevada a 300°C, a uma taxa de 15°C min⁻¹, em seguida a temperatura foi mantida isotermicamente por 5 minutos. As análises espectrofotométricas foram realizadas no espectrofotômetro HACH, modelo DR3900 e as análises de COT foram realizadas no equipamento Shimadzu, modelo LCSH, método de medida detecção por infravermelho não dispersivo (NDIR).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para as análises dos parâmetros físico-químicos apresentaram desempenho satisfatório de eficiência do sistema WCs associado ao desenvolvimento das plantas, mantendo o pH estável, reduzindo as concentrações dos macronutrientes Fósforo e Nitrogênio (Tabela 1), assim como havendo as atividades bioquímicas garantido a conversão das espécies químicas de nitrogênio em espécies facilmente absorvidas pelas plantas como por exemplo o íon Nitrato (NO₃⁻). As análises de nutrientes (espécies nitrogenadas e fósforo total) remanescentes no efluente das WCs indicaram que os parâmetros analisados estão dentro dos requisitos de parâmetros de lançamento (CONAMA 430, 2011).

Tabela 1: Parâmetros e Técnicas Analíticas Utilizadas apresentação das concentrações médias dos principais parâmetros e medições no sistema de WCs Afluente Tratado e Efluente Pós-tratado.

PARÂMETRO	CONCENTRAÇÃO				TÉCNICA ANALÍTICA	UNIDADE
	Efluente	WC1	WC2	WC3		
pH	6,78	6,73	6,69	6,79	Direto, Potenciométrico	
P - Total	4,40	3,58	3,77	3,46	<i>Standard Methods</i> , Gravimétrico	mg/L
NO ₃ ⁻	6,50	8,10	7,00	7,40	<i>Standard Methods</i> , Espectrofométrico	mg/L
N - NH ₄ ⁻	22,70	7,00	6,50	6,90	<i>Standard Methods</i> , Espectrofométrico	mg/L

Quanto a eficiência de remoção de matéria orgânica medida pela Demanda Química de Oxigênio(DQO), por considerar que o efluente aplicado nas WCs, foi oriundo de uma ETE na qual o esgoto doméstico foi tratado por um sistema convencional de tratamento, que possui eficiência satisfatória de remoção de DQO, ainda foi possível obter mais um acréscimo de eficiência de remoção de DQO, conforme foi observado nas análises, onde as medianas das concentrações apresentaram, para os pilotos das WC1, WC2 e WC3 as seguintes percentagens de eficiência de remoção de DQO: 9,4%; 22,1% e 25,7%, respectivamente.

Para os resultados das análises de Carbono Orgânico Total-COT, tem-se que com o tempo de detenção hidráulica de 4 dias, pode-se notar uma maior eficiência de remoção de COT total média no conjunto do piloto das três WCs de até 61%.

Os resultados de análises do método cromatográfico acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS) foram obtidos com os parâmetros dentro dos critérios de validação (INMETRO, 2020).

A curva analítica para a cafeína (Figura 3) obtida pela técnica GC-MS, com injeções de 1,0 uL do padrão CAF numa faixa com seis concentrações e apresentou linearidade superiores a ($R^2 > 0,99$), sendo que para o composto CAF, foram obtidos para as análises realizadas na faixa de 10 a 5000 ng.L⁻¹, limite de detecção (LD)= 6,5 ng.L⁻¹ e limite de quantificação (LQ): 14,8 ng.L⁻¹.

Enquanto que para a identificação e quantificação da remoção da cafeína nos pilotos de WCs foi em torno de 56%, indicando eficiência do sistema de CWs na diminuição da CAF. A análise estatística está sendo realizada com o software R (2018).

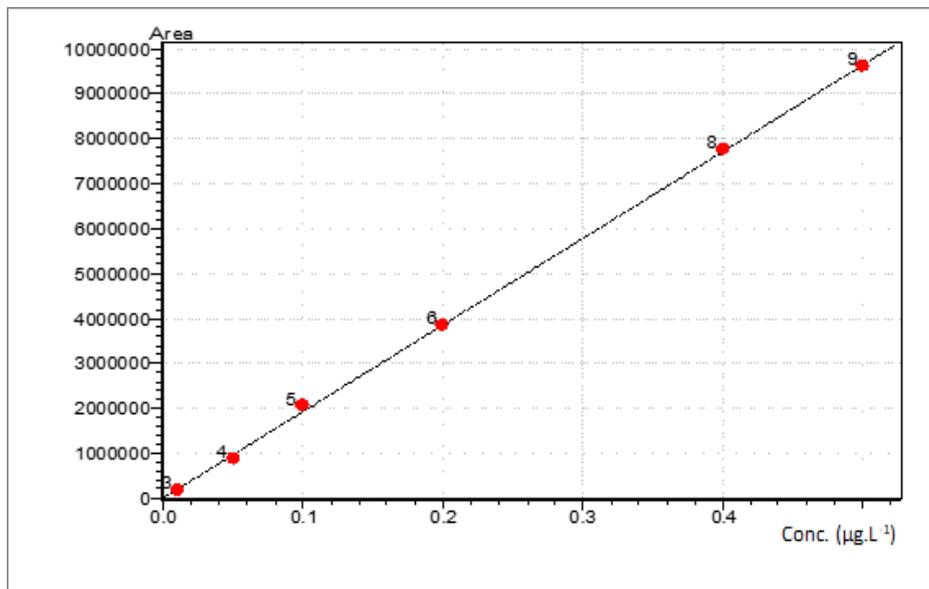


Figura 3 – Curva analítica obtida para a cafeína (CAF) com a técnica GC-MS, injetando 1,0 uL do padrão numa faixa com seis concentrações.

CONCLUSÕES

De maneira geral, os dados obtidos na operação do sistema piloto de *Wetlands Construídos* (WCs) demonstraram resultados satisfatórios de eficiências de remoção de matéria orgânica (DQO e COT) e nutrientes (nitrogênio amoniacal, íon nitrato e fósforo total).

As análises de nutrientes (espécies nitrogenadas e fósforo total) remanescentes no efluente das WCs indicaram que os parâmetros analisados estão dentro dos requisitos de parâmetros de lançamento (CONAMA 430, 2011).

Para os resultados das análises de Carbono Orgânico Total-COT, tem-se que com o tempo de detenção hidráulica de 4 dias, pode-se notar uma maior eficiência de remoção de COT total média no conjunto do piloto das três WCs de até 61%.

Na etapa de validação do método analítico (*via* GC-MS) para a determinação do COE cafeína (CAF), tem-se que analisando a aplicação com o tempo de detenção hidráulica (TDH) de 4 dias, nota-se que o comportamento do sistema apresentou uma melhora significativa nos módulos WC1 e WC2, quanto à eficiência de remoção do composto CAF, quando comparados ao TDH de 2 dias.

Nos módulos WC1 e WC2 foram obtidas eficiências de remoção para a CAF de 56%, para TDH de 4 dias. O trabalho de análise dos dados obtidos no sistema piloto de WCs continua em andamento, buscando-se ampliar as análises estatísticas dos dados obtidos nos módulos com os TDH de 2 e de 4 dias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BROTTTO, G. A. AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA PILOTO DE WETLANDS CONSTRUIDOS PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS EMERGENTES. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola)–FEAGRI-UNICAMP, 2018.
- DIGALETOS, M. *et al.*, Science of the Total Environment, 870, 161866, 2023.
- RAVIKUMAR, Y. *et al.*, Environmental Technology & Innovation 26, 02504, 2022.



- INMETRO. “ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS”. Documento de caráter orientativo. DOQ-CGCRE-008. Revisão 08, Brasil, 2020.
- Resolução **Conama** nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (**Conama**).
- Software R pode ser obtido no site <http://cran.r-project.org/>. Disponível para os sistemas operacionais - Linux, Mac e Windows. A versão mais atual disponível é: R version 3.4.4 (15/03/2018).
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA), 2012.