



AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UM SISTEMA WETLAND CONSTRUÍDO EXPERIMENTALMENTE PARA REMOÇÃO DA CAFEÍNA

Palavras-chave: Poluentes emergentes; *Wetlands*; cromatografia, fitotoxicidade; cafeína

Autoras:

Palloma Renovato de Oliveira [FT-UNICAMP]

Bruna de Jesus Moreira [FT-UNICAMP]

Prof.^a Dr.^a Elaine Cristina Catapani Poletti [FT-UNICAMP]

Prof.^a Dr.^a Marta S. G. Pires (Orientadora) [FT-UNICAMP]

1. INTRODUÇÃO

Wetland construída é um sistema para controle de poluição e tratamento de efluentes fora do meio natural, criado a partir da detenção de um efluente em contato com espécies endêmicas de ambientes “alagados” USEPA (2000). A cafeína é um composto psicoativo que pertence ao grupo das xantinas e é considerada um Poluente Orgânico Emergente (POE) devido a sua alta disponibilidade em crescimento no meio ambiente, bem como por sua difícil remoção em tratamentos convencionais (POSER, 2016).

Existem três tipos de sistemas *Wetland* construído, com variação do fluxo, sendo eles fluxo vertical, fluxo horizontal e fluxo superficial. A *Wetland* escolhida para esta pesquisa foi a *Wetland* vertical de fluxo subsuperficial descendente e será implantada para tratamento com as macrófitas helicônia – papagaio (*Heliconia psittacorum*) e Mini papiro (*Cyperus proliifer Lam.*), sendo a primeira com uso recorrente para fins paisagísticos. O contaminante emergente utilizado para realização desta pesquisa é a cafeína, pois foi possível obter através da bibliografia que as *Wetlands* construídas apresentam resultados positivos de remoção da cafeína em efluentes previamente tratados (MALDONADO, et al. 2022; SÁNCHEZ, et al. 2022; CHAND, et al. 2022).

Portanto, este trabalho irá avaliar a eficiência de remoção das *Wetlands* construídas utilizando duas espécies vegetais diferentes e um controle (sistema sem macrófitas) e apresentará o impacto causados nas plantas quando expostas à cafeína, além de expor a tolerância das plantas quanto a presença da cafeína e a toxicidade do composto perante estas macrófitas.

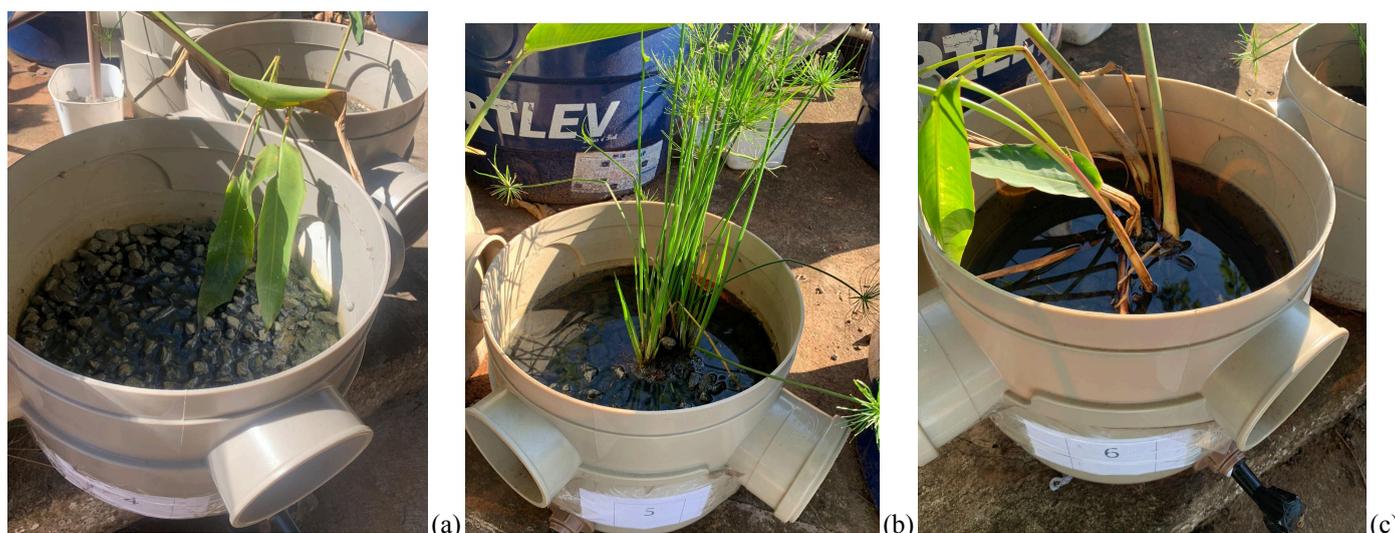
2. METODOLOGIA

As atividades experimentais foram realizadas a partir da montagem do sistema de tratamento e do preparo de um efluente sintético (Adaptado Torres, 1992) contaminado com 2 μ g/L de cafeína anidra em pó. Tais equipamentos e vidrarias são parte do laboratório de Ecotoxicologia de solos (LAECOS), localizado na Faculdade de Tecnologia da Unicamp (FT- Unicamp), campus de Limeira.

2.1. Sistema *Wetland* construído vertical de fluxo subsuperficial

Após a montagem dos sistemas (Figura 1), sendo 1 controle apenas com brita e areia e os outros dois acrescidos de uma muda de helicônia-papagaio e mini papiro, respectivamente, os sistemas passaram por um processo de estabilização de , no qual as mudas foram aclimatadas apenas com o efluente sintético não contaminado. O efluente contaminado foi depositado no sistema, após o período de estabilização, e mantido em tratamento por um total de 8 dias, de modo que cada Tempo de Detenção Hidráulico (TDH) teve duração de 2 dias, produzindo amostras de 2, 4, 6 e 8 dias de efluente tratado.

FIGURA 1: (a) Sistema controle - *Wetland* 4, (b) Sistema mini papiro - *Wetland* 5 e (c) Sistema helicônia-papagaio - *Wetland* 6



Fonte: Autora, 2024

2.2 Análise Laboratorial - físico-química

O efluente tratado foi avaliado mediante a análise de Demanda Química de Oxigênio (Método 5220: "Chemical Oxygen Demand (COD)"), cor (Método 2120: "Color"), turbidez (Método 2130: "Turbidity") e pH (Método 4500-H+: "pH") semanalmente, realizado no Laboratório Físico-químico (LAFIQ) da Faculdade de Tecnologia da UNICAMP conforme a metodologia empregada por Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012).

2.3 Análise Laboratorial - Cromatografia líquida

Para determinar, a partir da diferença de concentração de cafeína encontrada no efluente coletado, a porcentagem de remoção da cafeína pelo sistema *Wetland* construído será realizado uma análise cromatográfica das amostras coletadas após o tratamento no sistema construído. Para tal, será utilizado o método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

2.4. Teste de fitotoxicidade com sementes de *Eruca sativa* e *Triticum aestivum*

Os testes de fitotoxicidade com sementes de rúcula e trigo foram realizados em triplicata, acrescido do controle para cada espécie de semente, segundo o sistema de referência e cada (TDH). A montagem foi realizada em placas de Petri nas quais foi alocado um papel de filtro e pipetado 4mL de cada amostra coletado para os TDHs de 2, 4, 6 e 8 dias de tratamento para remoção da cafeína e adicionado 10 sementes. Após montagem, as placas foram colocadas em bandejas e, para não ocorrer perda de umidade, permaneceram armazenadas em um saco plástico atóxico escuro a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, com ausência de luz por 5 dias (USEPA, 1996). Os resultados foram avaliados de acordo com a metodologia de análise de acordo com Chan-Keb et al., (2018) e Osman et al., (2020), que calcula o Índice de Alongamento Relativo (IRAR) e Índice de Germinação Relativa (IGR).

2.5 Análise Estatística

Os dados coletados a partir da análise laboratorial devem ser submetidos a tratamento estatístico, juntamente com os resultados para Demanda Química de Oxigênio (DQO), cor, turbidez, alcalinidade e pH, passando por Análise de Variância Unidirecional (ANOVA) e análise Shapiro para verificar a parametrização dos elementos e a confiabilidade dos resultados, assim com os resultados do teste de fitotoxicidade.

3. RESULTADOS

Os métodos para análise dos resultados obtidos através do tratamento de efluente e poluentes emergentes por meio de *Wetlands* foram realizados conforme apresentado abaixo, sendo possível observar a diminuição dos parâmetros de DQO, cor, turbidez ao longo dos TDHs com dias 2, 4, 6 e 8. Além destas, também será apresentada a resposta fitotoxicológica das sementes supramencionadas às amostradas relativas ao TDH dos parâmetros médios e extremos, TDH em 4 e 8 dias e, por fim, posteriormente esta pesquisa apresentará a remoção da cafeína em porcentagem para cada sistema, por meio da análise CLAE.

A Figura 2 apresenta os principais resultados obtidos através das análises físico-químicas das amostras para os 4 TDHs praticados.

Figura 2: Valores obtidos de DQO, cor, turbidez e pH para os 3 sistemas, nos Tempos de detenção hidráulica de 2, 4, 6 e 8 dias. Sendo (W4- Controle, W5- sistema+mudas de mini papiro e W6- sistema+mudas de helicônia)

	Sistema	DQO mg/L	Cor aparente	Turbidez Nefelométrica	pH
Contaminação	-	530	328	66,8	7,02
2 dias	W4	330	358	18,6	7,28
	W5	275	*	63,5	7,45
	W6	379	*	50,6	7,53
4 dias	W4	175	237	26,8	7,75
	W5	199	269	14	7,42
	W6	156	*	27,2	7,76
6 dias	W4	137	172	10,3	8
	W5	116	135	4,41	7,53
	W6	143	129	11	8,1
8 dias	W4	160	117	5,94	7,79
	W5	119	120	4,27	7,64
	W6	152	281	8,24	7,97

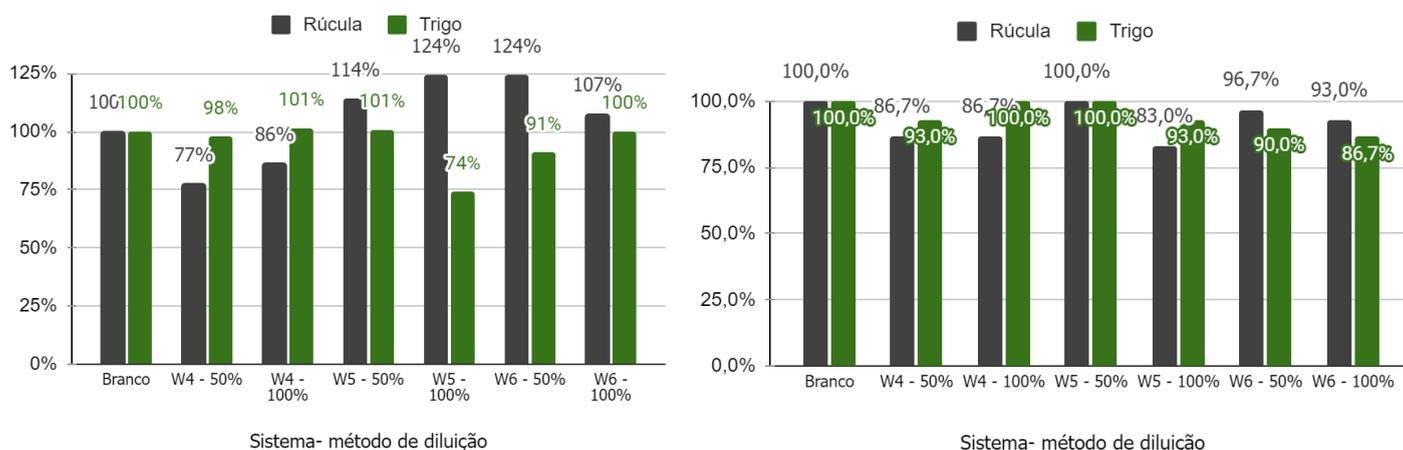
* indicam resultados que ultrapassaram o limite de leitura da curva de 455nm

Fonte: Autoras, 2024

Observando os resultados obtidos é possível notar a eficiência dos sistemas de tratamento a partir da diminuição dos valores em cada parâmetro. Esse resultado indica remoção de matéria orgânica e de compostos oxidativos, demonstrado através da DQO, e a diminuição do material em suspensão, demonstrado através do decréscimo de cor e turbidez. Ademais, nota-se, nesse sentido, maior eficiência do sistema desenvolvido a partir de brita, areia e mudas de mini-papiro, já que o mesmo resulta em parâmetros continuamente em decréscimo, indicando, também, uma tendência a resultados ainda mais satisfatórios ao decorrer do tempo.

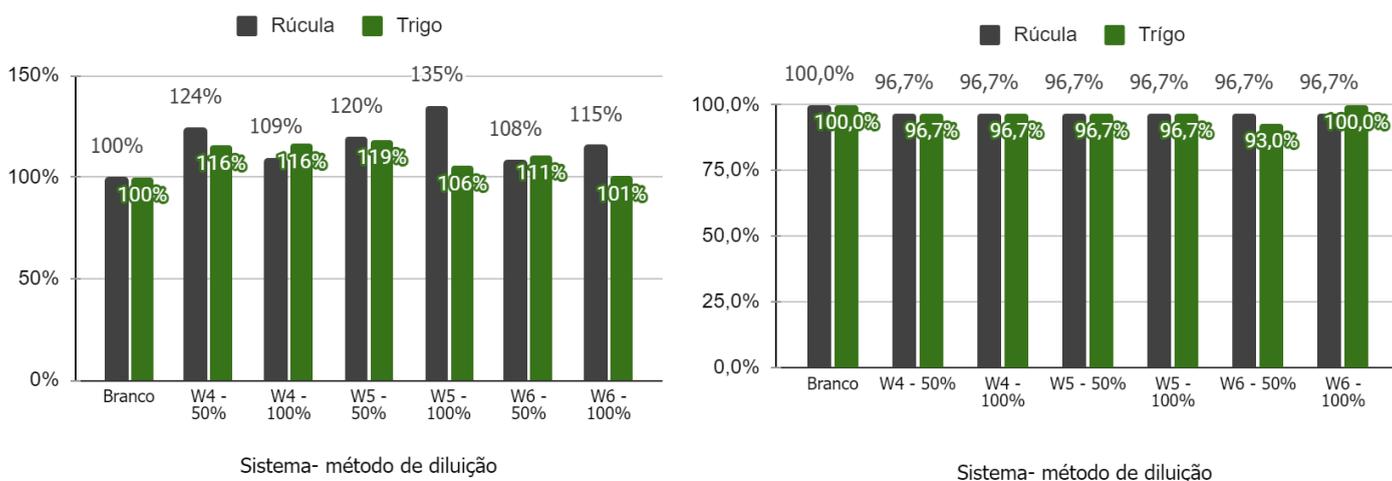
Além destes, a fim de promover a análise fitotoxicológica, as figuras 3 e 4 apresentam o índice de germinação relativa e o índice de alongamento relativo decorrentes da exposição da rúcula e do trigo aos TDHs de 4 e 8 dias.

Figura 4: Índice de Alongamento Relativo e Índice de Germinação Relativa, respectivamente, para as sementes de rúcula e trigo expostas ao efluente contaminado com cafeína após 4 dias de detenção hidráulica



Fonte: Autoras, 2024

Figura 4: Índice de Alongamento Relativo e Índice de Germinação Relativa, respectivamente, para as sementes de rúcula e trigo expostas ao efluente contaminado com cafeína após 8 dias de detenção hidráulica



Fonte: Autoras, 2024

Através destes dados, nota-se que, no caso da *Wetland 6*, com mudas de helicônia papagaio, as amostras apresentaram maior toxicidade as sementes, mesmo após aos 8 dias de tratamento, alterando a taxa de germinação e o alongamento da raiz, tanto da semente de trigo como da semente de rúcula, que atingem uma queda na germinação de 7% e 13,3% no TDH de 2 dias, quando comparado ao Branco. Entretanto, com o decorrer do tratamento, a *Wetland 5*, apresenta menos toxicidade e promoveu maior desenvolvimento da raiz da semente, apresentando um acréscimo de 35% no alongamento da raiz das sementes de rúcula analisadas, superando as outras concentrações, incluindo o branco.

4. REFERÊNCIAS

CHAND, N., et al. Removal of pharmaceuticals by vertical flow constructed wetland with different configurations: Effect of inlet load and biochar addition in the substrate. *Chemosphere*. 2022. V. 307-2, e.135975, ISSN 0045-6535 Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653522024687>>. Acesso em: 16 mar. 2023.

MALDONADO, I., et al. Application of duckweed (*Lemma sp.*) and water fern (*Azolla sp.*) in the removal of pharmaceutical residues in water: State of art focus on antibiotics. *Science of The Total Environment*. 2022. V 838, p. 4, e. 156565, ISSN 0048-9697. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156565>>. Acesso em: 16 mar. 2023.

POSSER, Y. M. **Degradação da cafeína através dos processos oxidativos avançados Fenton e foto-Fenton**. 2016. Dissertação de mestrado - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, jan. 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/150536>>. Acesso em: 26 mar. 2022.

SÁNCHEZ, M. et al. Removal of emerging pollutants by a 3-step system: Hybrid digester, vertical flow constructed wetland and photodegradation post-treatments. *Science of The Total Environment*. V. 842, 2022, 156750, ISSN 0048-9697. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156750>>. Acesso em: 20 nov. 2023.

TORRES, Patricia. Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (uasb) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários. 1992. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Sao Carlos, 1992. Disponível em: <<https://repositorio.usp.br/item/000735964>>. Acesso em: 01 ago. 2024.

USEPA (2000). Constructed wetlands treatment of municipal wastewaters. United States Environmental Protection Agency. 154 p.