

XIX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE CAFEÍNA POR UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS COM SISTEMA ANAERÓBIO

*Alessandra Honjo Ide*¹, *Fernanda Dittmar Cardoso*²; *Mauricius Marques dos Santos*³, *Júlio César Rodrigues de Azevedo*³

Resumo – A demanda por novos produtos causada pela alta expansão demográfica nas grandes cidades traz como consequência a produção de novos bens de consumo que apresentam em sua composição substâncias que, após serem consumidas, têm como destino final os corpos aquáticos. Desta forma, pesquisas têm sido conduzidas no sentido de verificar a eficiência de remoção desses contaminantes por diferentes processos de tratamento de efluentes, uma vez que alguns desses poluentes podem causar impactos para o meio ambiente e para a saúde humana. Neste estudo, investigou-se a capacidade de remoção da cafeína por uma estação de tratamento de efluentes com sistema anaeróbico.

Abstract – The demand for new products caused by high population growth in cities has as consequence the production of new consumer goods that have substances in their composition, after being consumed, have as their final destination water bodies. Thus, research has been conducted to verify the removal efficiency of contaminants by different processes of wastewater treatment, since some of these pollutants can impact the environment and human health. In this study, the capacity to remove caffeine of a wastewater treatment plant with anaerobic system was investigated. Caffeine was almost completely removed.

Palavras-Chave – cafeína, estação de tratamento de esgotos, contaminantes emergentes

INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico somado a expansão tecnológica que vem ocorrendo nos últimos tempos traz como consequência a geração de novos bens de consumo, que muitas vezes são lançados no mercado sem a preocupação de que possam causar impactos ambientais e danos à saúde humana (Sodré *et al*, 2007).

Desta forma, diversos estudos têm sido desenvolvidos envolvendo os contaminantes emergentes, que geralmente são moléculas orgânicas naturais ou sintéticas presentes em produtos consumidos por grande parte da população e que têm como destino final os corpos hídricos, por

¹ Graduanda em Química Tecnológica com ênfase Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. Av. Sete de Setembro, 3165 - Rebouças - Curitiba - PR - CEP: 80230-901 - Brasil - Tel: (41) 3310-4666 - e-mail: alessandrahide@hotmail.com

² Graduanda em Tecnologia em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. Av. Sete de Setembro, 3165 - Rebouças - Curitiba - PR - CEP: 80230-901 - Brasil - Tel: (41) 3310-4666 - e-mail: fer_ditt@hotmail.com

³ Graduando em Química Tecnológica com ênfase Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. Av. Sete de Setembro, 3165 - Rebouças - Curitiba - PR - CEP: 80230-901 - Brasil - Tel: (41) 3310-4666 - e-mail: mauricius_mds@hotmail.com

⁴ Professor Adjunto da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. Avenida Sete de Setembro, 3165 - Rebouças - Curitiba - PR - CEP: 80230-901 - Brasil - Tel: (41) 3310-4666 - e-mail: jcrazevedo@hotmail.com

meio do escoamento superficial e do lançamento de efluente com ou sem tratamento (Bernabeu *et al.*, 2011; Ghiselli, 2006).

Dentre os micropoluentes, a cafeína é um dos mais estudados, pois sua ocorrência em ambientes aquáticos está diretamente relacionada à presença de atividade antrópica na região, uma vez que este composto é de uso exclusivo humano. É por isso que a cafeína tem sido utilizada como parâmetro de contaminação de águas por efluentes domésticos (Chen *et al.*, 2002; Ferreira, 2005; Gardinali e Zhao, 2002, Peller *et al.*, 2006).

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é um composto natural que pode ser encontrado em uma grande variedade de produtos largamente consumidos por toda a população, tais como em alimentos (café, chás, chocolate, refrigerantes), tabaco, em alguns condimentos, além de medicamentos do tipo analgésico, remédios contra a gripe e inibidores de apetite. A cafeína é utilizada como estimulante do sistema nervoso central, produzindo um estado de alerta de curta duração (Gardinali e Zhao, 2002). Estudos mostram que o metabolismo humano da cafeína é muito eficiente e somente cerca de 3% a 10% do total consumido é excretado sem ser metabolizado (Tang-Liu *et al.*, 1983).

A preocupação com a presença desses compostos na água se deve a estudos relacionados a sua toxicidade para a biota, principalmente em peixes, aves e répteis e para a saúde humana (Bila e Dezotti, 2007). Essas substâncias podem entrar nos ecossistemas aquáticos através de despejos domésticos clandestinos, especialmente em áreas de ocupações irregulares desprovidas de coleta e tratamento de esgotos, ou então de forma mais complexa, por exemplo, por meio de efluentes provenientes de estações de tratamento ineficientes, com baixa capacidade de remoção (Fauser *et al.*, 2003; Sui *et al.*, 2010).

Um dos tratamentos secundários mais empregados para a degradação de efluentes domésticos é por meio do sistema RALF/UASB (Reator Anaeróbio de Manto de Lodo e Fluxo Ascendente/ Reator Anaeróbio de Manta de Lodo), pois apresenta vantagens como sua configuração, que permite o crescimento de grande volume de biomassa ativa e sua retenção no reator, permitindo acomodar altas cargas orgânicas volumétricas, com o tempo de detenção hidráulico curto, de algumas horas. No entanto, como desvantagens, pode-se citar a baixa capacidade de tolerância a cargas tóxicas e a ineficiência na remoção de nutrientes e patógenos (Kato *et al.*, 1999).

A ETE (Estação de Tratamento de Esgotos) em estudo recebe basicamente águas residuárias domésticas e funciona pelo sistema RALF/UASB, sendo responsável pelo atendimento de cerca de 580 mil habitantes da região. Recebe cerca de 800 L/s de esgoto e gera diariamente em torno de 4 m³ de metano.

Considerando os impactos ambientais causados pela explosão demográfica, principalmente a degradação dos recursos hídricos causada pelo lançamento de substâncias nocivas tanto à biota como aos seres humanos, torna-se necessário avaliar a eficiência do sistema da ETE em estudo na remoção de micropoluentes, considerando a importância desta estação no âmbito regional. Assim, este estudo tem como objetivos a determinação da capacidade de remoção de caféina pelo tratamento utilizado pela ETE analisada.

METODOLOGIA

Área de estudo

A área de estudo compreende uma ETE (Estação de Tratamento de Esgotos) que utiliza RALF/UASB através da biodegradação anaeróbica do efluente doméstico. As etapas que formam o sistema completo constam na Figura 1.

Foram realizadas duas coletas (jan/2011 e abr/2011) para avaliar o efeito de sazonalidade. Foram amostrados 4 pontos do sistema da ETE (Figura 1) indicado pelas letras A, B, C e D. Para cada ponto foi obtido duas amostras, supondo A1 e A2. Foram realizadas amostragens nos tempos T1, T2, T3 e T4, sendo que a amostra A1 foi composta pela mistura das amostras T1, T2 e T3 e a amostra A2 pela mistura das amostras T2, T3 e T4. O mesmo foi realizado nos demais pontos, respeitando os tempos de retenção. Assim, cada ponto coletado foi realizado da seguinte forma: no ponto A (antes do gradeamento grosso) foram coletadas duas amostras líquidas (A1 e A2), através de três amostras compostas, com intervalo de 30 minutos em cada uma (T1, T2 e T3) com uma hora de diferença entre as amostras (A1 e A2); no ponto B (entrada do Ralf) foram coletadas duas amostras compostas neste ponto (B1 e B2), considerando o tempo de detenção hidráulico (TDH) de 30 minutos, do ponto A para até o ponto (B), com uma hora de diferença entre cada amostra; no ponto C (saída do Ralf), foram coletadas duas amostras (C1 e C2), novamente considerando o TDH do Ralf de 7,0 horas para este ponto, com uma hora de diferença entre as coletas; no efluente (ponto D), a amostragem foi realizada da mesma forma como foi feita no ponto C (duas amostras: D1 e D2, com uma hora de diferença), respeitando novamente 30 minutos de TDH entre a saída do RALF até a saída da ETE. Na segunda coleta realizada (abr/2011) foram realizadas coletas amostras nos mesmos pontos, somente uma terceira amostragem composta, sendo assim, realizadas 5 amostragens em cada ponto, nos tempos T1, T2, T3, T4 e T5, onde a amostragem no ponto A1 é formada pelos tempos T1, T2 e T3, a amostragem A2 (tempos T2, T3 e T4) e no A3 (T3, T4 e T5), tentando assim amenizar a influência do tempo retenção de cada etapa do tratamento. O tempo de detenção foi calculado no dia da coleta, a partir da vazão que entrava na estação.

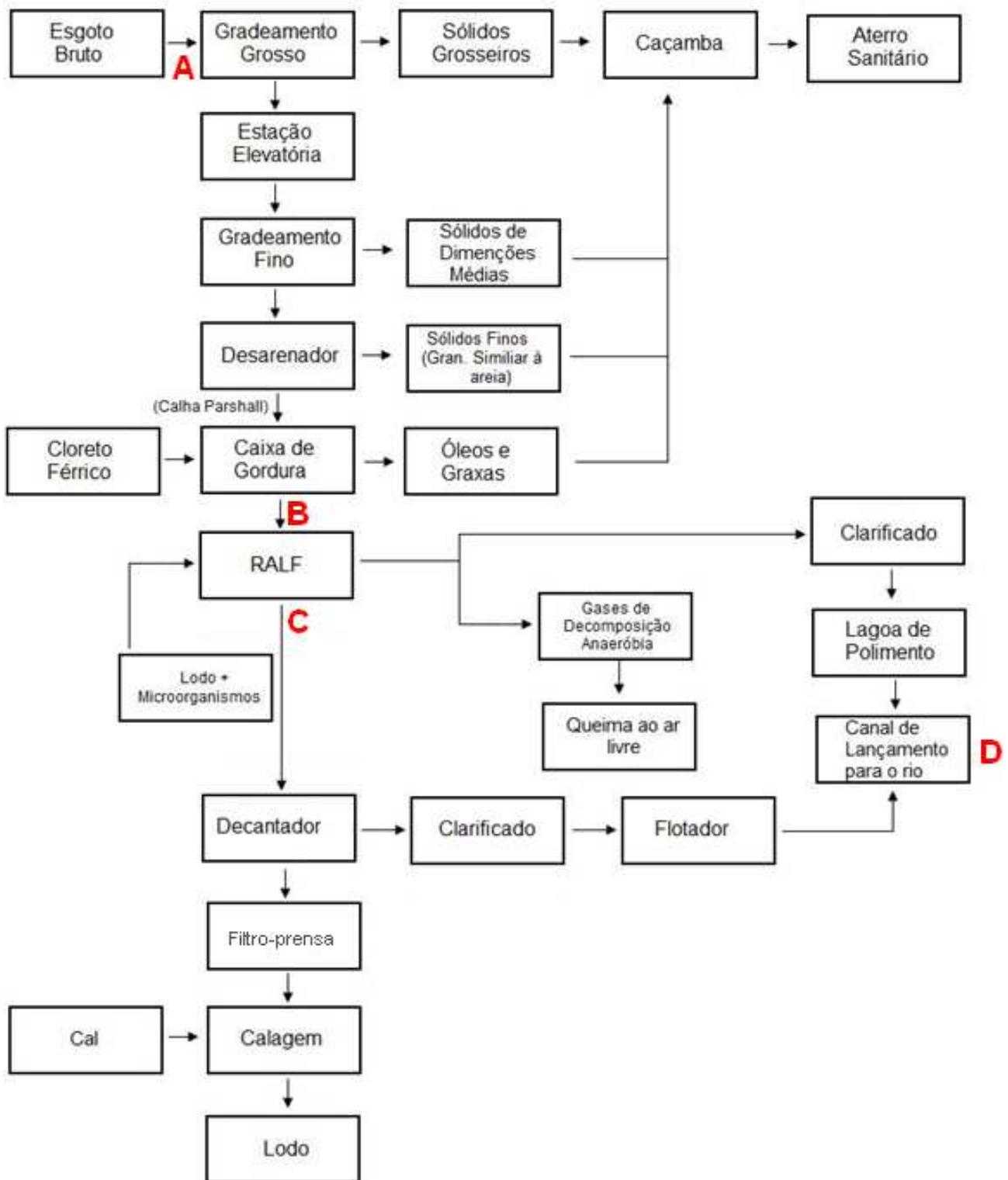


Figura 1: Etapas do sistema de tratamento da ETE. As letras A, B, C e D representam os pontos de coleta de amostras

Materiais e métodos

Os materiais e vidrarias foram primeiramente lavados com água corrente e detergente extran 8% (v/v). Em seguida, foram enxaguados com água destilada e água deionizada (MILI-Q) e deixados em solução de ácido clorídrico 5% (v/v) para descontaminação. As vidrarias não-volumétricas, como frascos de coleta, foram submetidas à secagem em mufla a 400 °C por 4 horas, para eliminar resíduos orgânicos.

As amostras foram coletadas com garrafa do tipo van dorn de 5 L e preservadas a 10 °C. Em campo, realizou-se a medição da temperatura da água e do ar, pH, oxigênio dissolvido e saturação de oxigênio, condutividade, potencial redox e sólidos totais com o auxílio da sonda multiparâmetros marca Hanna, modelo HI9828. A turbidez foi medida com o equipamento da marca Hanna, modelo HI98703.

As análises químicas da água foram realizadas em amostras in natura e filtradas (membranas millipore de éster de celulose, 0,45 µm), de acordo com métodos descritos em APHA (1998).

Para a extração da cafeína das amostras aquosas foram utilizados solventes orgânicos (acetonitrila e metanol) grau HPLC, padrões analíticos de cafeína da Sigma Aldrich, com graus de pureza maiores que 98% e gás nitrogênio da White Martins comercial 4.5.

A extração da cafeína foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Machado (2009), na qual 1L de cada amostra foi filtrado em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm. Após a filtração, as amostras tiveram seu pH ajustado para 3 através da adição de ácido clorídrico 6 mol.L⁻¹. Em seguida, passaram por cartuchos de extração em fase sólida (Agilent Sampli 1,000mg – C18 em ampolas de 6 mL), previamente condicionados com metanol, acoplados num *manifold* conectado a uma bomba de vácuo. Os cartuchos foram secos com fluxo de N₂ por 10 minutos e depois eluídos com 4 frações de 3 ml de acetonitrila grau HPLC. As amostras foram então levadas à secura no rotaevaporador e em seguida foram reconstituídas com 1 mL de metanol, sendo a seguir submetidas ao equipamento de ultra-som.

Para a detecção da cafeína foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), com um cromatógrafo equipado com bomba peristáltica modelo LC 20AT, degaseificador modelo DGU-20A e detector de ultravioleta com arraste de diodos modelo SPD M20A. O volume de injeção foi de 50 µL e a coluna cromatográfica utilizada foi uma ODS Hypersil 250 x 4 mm x 5 µm. A fase móvel empregada foi uma mistura isocrática de metanol-acetonitrila numa proporção 1:1 com fluxo de 0.65 mL/min. O tempo de retenção para a cafeína foi entre 7 e 8 minutos (Froehner *et al*, 2011).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 2 e 3 mostram as variações das concentrações de cafeína obtidas de acordo com os pontos amostrados na duas coletas realizadas (C1 e C2). Considerou-se no gráfico, a média das duas amostras coletadas em cada ponto.

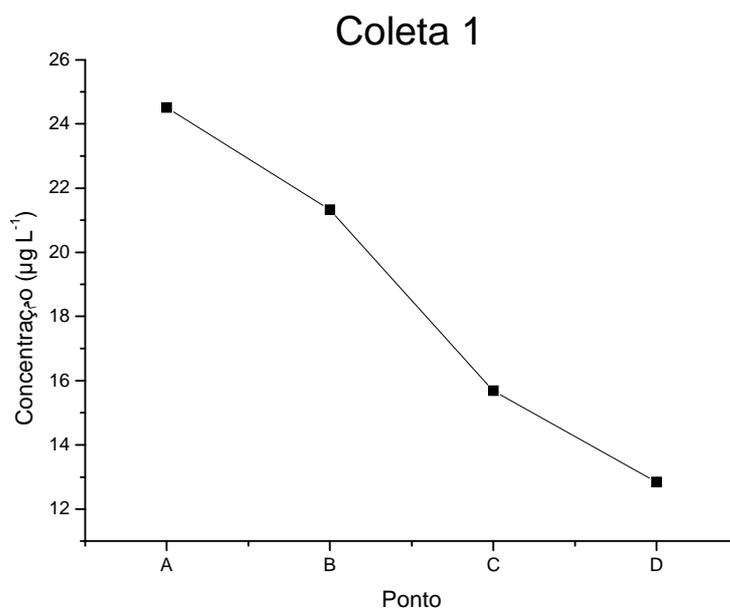


Figura 2 - Variações das concentrações de cafeína obtidas com os pontos amostrados (A, B, C e D) na primeira coleta (C1)

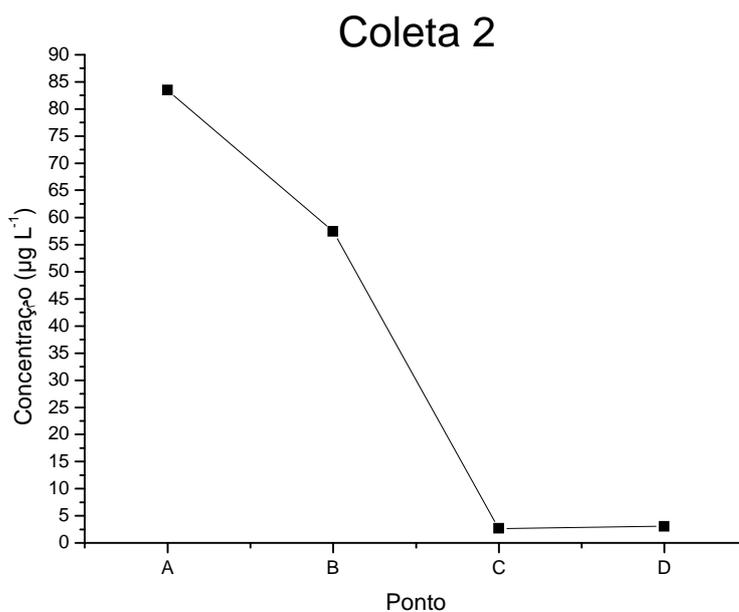


Figura 3 - Variações das concentrações de cafeína obtidas com os pontos amostrados (A, B, C e D) na segunda coleta (C2)

Na coleta 1, a concentração de cafeína na entrada da ETE foi de $24,51 \mu\text{g L}^{-1}$ enquanto na saída, a concentração foi reduzida a $12,84 \mu\text{g L}^{-1}$, obtendo-se uma remoção equivalente a 47,6%. Já na coleta 2 o valor da concentração de entrada (afluente) do esgoto bruto foi de $83,45 \mu\text{g L}^{-1}$ na coleta 2 e a de saída no efluente na saída do sistema, $3,08 \mu\text{g L}^{-1}$, representando remoção de 96,3%.

A discrepância na porcentagem de eficiência de remoção da cafeína entre as duas coletas realizadas pode ser explicada pela diferença pelo período de chuvas que ocorreram nas vésperas da coleta 1, alterando as características do afluente e do reator RALF e reduzindo o tempo de detenção no sistema para 6,0 horas, que normalmente é de 10 horas.

Pescara e Jardim (2011) obtiveram resultados de remoção de cafeína em ETE com processo anaeróbico com 98,5% de eficiência, resultado próximo ao obtido na segunda coleta deste trabalho. Lin *et al.* (2009) demonstraram eficiência de remoção de 85 a 100% em tratamentos secundários de esgoto, assim como Sui *et al.* (2010) em seus estudos e Wang *et al.* (2008).

Apesar de o tratamento anaeróbico ter sido muito eficiente na remoção da cafeína, não é possível afirmar o mesmo quando se trata de nutrientes. As Figuras 4 e 5 mostram as variações nas concentrações de nitrogênio amoniacal e ortofosfato, respectivamente, obtidas durante a primeira campanha amostral e as Figuras 6 e 7 mostram as variações de concentrações desses nutrientes na segunda campanha.

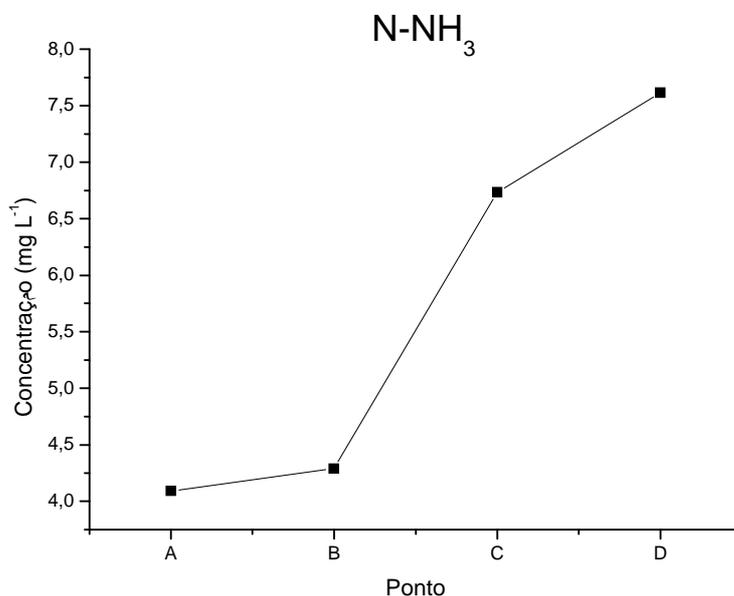


Figura 4 - Variações nas concentrações de nitrogênio amoniacal (N-NH₃) obtidas nos pontos A, B, C e D amostrados durante a primeira coleta (C1)

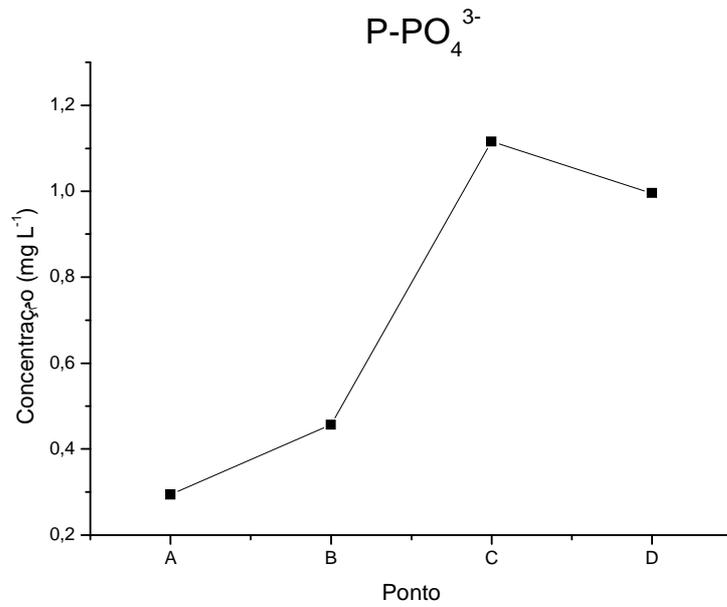


Figura 5 - Variações nas concentrações de ortofosfato ($P-PO_4^{3-}$) obtidas nos pontos A, B, C e D amostrados durante a primeira coleta (C1)

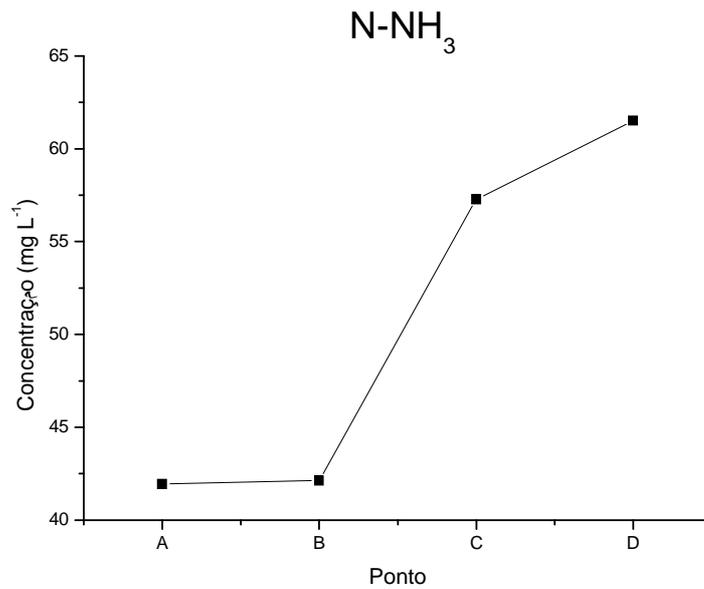


Figura 6 - Variações nas concentrações de nitrogênio amoniacal ($N-NH_3$) obtidas nos pontos A, B, C e D amostrados durante a segunda coleta (C2)

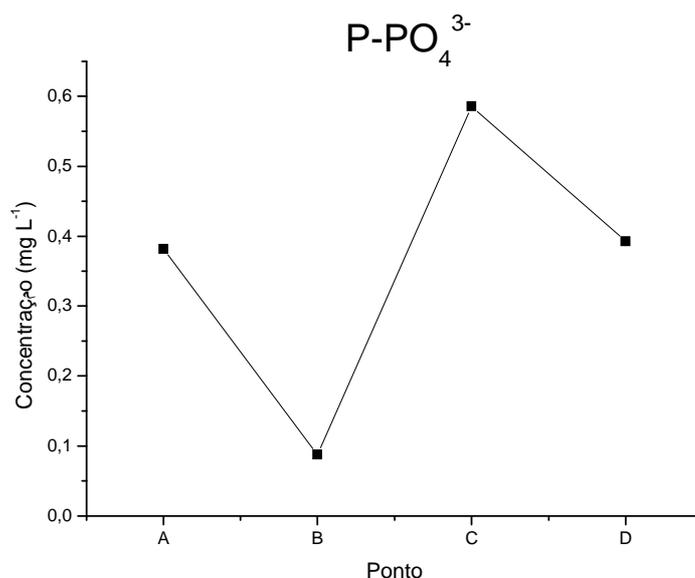


Figura 7 - Variações nas concentrações de ortofosfato (P-PO_4^{3-}) obtidas nos pontos A, B, C e D amostrados durante a segunda coleta (C2)

Durante o processo de tratamento, devido à decomposição da matéria orgânica, o fósforo orgânico associado com o material suspenso sedimenta-se na camada de lodo e é biodegradado anaerobiamente. A parte solúvel do fósforo orgânico presente no sobrenadante do esgoto é mineralizada por bactérias e convertida em ortofosfato, fazendo com que toda forma de fósforo esteja presente como ortofosfato dissolvido, forma inorgânica que pode trazer problemas de eutrofização nos ambientes aquáticos. Quanto ao nitrogênio, as principais formas existentes em esgotos são o nitrogênio orgânico e a amônia. No decorrer do tratamento, a uréia é convertida em amônia, fazendo que essas concentrações de nitrogênio amoniacal se elevem do afluente ao efluente da ETE. Os resultados obtidos com a relação a nitrogênio amoniacal e ortofosfato mostraram que além do tratamento não ser eficiente na remoção destes nutrientes, ocorre contribuição para o aumento dos mesmos.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitiram concluir que:

- A cafeína, apesar de ser um composto encontrado em grandes concentrações em corpos aquáticos, principalmente devido ao aporte irregular de despejos domésticos sem tratamento, é uma molécula altamente biodegradável, sendo quase totalmente removido em estações de tratamento de esgotos com diferentes processos de tratamento secundário;
- O sistema de tratamento utilizado pela ETE mostrou-se eficiente na remoção de cafeína, no entanto, não foi obtido resultado semelhante com relação aos nutrientes fósforo e nitrogênio, os quais tiveram as concentrações aumentadas ao longo do processo de tratamento, devido ao sistema ser do tipo anaeróbico;
- O lançamento de altas concentrações de nutrientes em corpos hídricos, mais especificadamente o fósforo, que é o elemento limitante, tem como consequências o problema da eutrofização. Portanto, a ETE em questão poderia adotar um tratamento terciário visando a eliminação deste nutriente;
- O esgoto, sendo uma matriz complexa, tem seus parâmetros variando de acordo com o que é lançado na rede coletora de esgotos, resultando em diferentes concentrações afluentes e efluentes dependendo do dia da coleta;
- Devido ao lançamento clandestino de águas residuárias nos ecossistemas aquáticos urbanos, torna-se interessante avaliar a capacidade de remoção da cafeína também em estações de tratamento de água, com a finalidade de verificar a presença ou não desse composto em água potável para abastecimento público;
- Apesar de os tratamentos secundários serem muito eficientes na remoção da cafeína, existem outros compostos como os interferentes endócrinos e os fármacos, que representam moléculas mais complexas e de difícil degradação, que podem não ser removidos nestes mesmos processos de tratamento. Portanto, são relevantes os estudos conduzidos no sentido de avaliar também a capacidade de remoção desses compostos por tratamentos biológicos.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, ao Programa da Petrobrás Ambiental, ao CNPq e à Fundação Araucária.

BIBLIOGRAFIA

APHA-AWWA-WPCF (1998). “*Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*”. 20th ed, American Public Health/ American Water Works Association/ Water Pollution Control Federation, Washington DC, USA.

BERNABEU, A.; VERCHER, R. F.; SANTOS-JUANES, P. J.; SIMÓN, L.; LARDÍN, C.; MARTÍNEZ, M. A.; VICENTE, J. A.; GONZÁLEZ, R.; LLOSÁ, C.; ARQUES, A.; AMAT, A. M. (2011). “*Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents*”. *Catalysis Today*, n.161, pp. 235–240.

BILA, M. D.; DEZOTTI, M. (2007). “*Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Conseqüências*”. *Química Nova*. v. 30, n. 3, pp. 651-666.

CHEN, Z.; PAVELIC, P.; DILLON, P.; NAIDU, R. (2002). “*Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection*”. *Water Research*, n. 36, pp. 4830–4838.

KATO, M. T. ; ANDRADE NETO, C. O. ; CHERNICHARO, C. A. L. ; FORESTI, E. ; CYBIS, L. F. (1999). “*Configurações de reatores anaeróbios. In Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*”. *PROSAB/ABES*, v. 1, pp. 53-99.

FAUSER, P., VIKELSOE, J., SORENSEN, P. B.; CARLSEN, L. (2003). “*Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant—fate modeling based on measured concentrations in wastewater and sludge*”. *Water Research*, v. 37, n. 6, pp. 1288-1295.

FERREIRA, A. P. (2005). “*Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems*”. *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, vol. 21, n. 6, pp. 1884-1892.

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K. S.; AISSE, M. M. (2011). “*Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment*”. *Water Air Soil Pollut*, n. 216, pp. 463-471.

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

GHISELLI, G. (2006).” *Avaliação da Qualidade das Águas destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas, Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos, Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal*”. Tese (Doutorado em Química Analítica). Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas.

LIN, A. Y.; YU, T.; LATEEF, S. K. (2009) “*Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan*”. Journal of Hazardous Materials, n. 167, pp. 1163–1169.

MACHADO, K. S. (2010). “*Determinação de Hormônios Sexuais Femininos na Bacia do Alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba-PR*”. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Departamento de Hidráulica e Saneamento - Universidade Federal do Paraná.

PELLER, K. A.; OPSAHL, S. P.; CHANTON, J. P. (2006). “*Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine systems*”. Environmental Science & Technology, vol. 40, n. 24, pp. 7616-22.

PESCARA, I. C.; JARDIM, W. F. (2011). “*Remoção de cafeína em estações de tratamento de água e esgoto*” in Anais da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, Mai. 2011.

SODRÉ, F.; LOCATELLI, M.; MONTAGNER, C.; JARDIM, W. (2007). “*Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais*”. Caderno temático, vol. 6. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G.; FAN, Q. (2010). “*Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China*”. Water Research, n. 44, pp. 417-426.

TANG-LIU, D.; WILLIAMS, R.; RIEGELMAN, S. (1983). “*Disposition of caffeine and its metabolites in man*”. Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, vol.24, pp. 180–185.

WANG, J.; LONG, M. C.; ZHANG, J. Z.; CHI, L. N.; QIAO, X. L.; ZHU, H. X.; ZHANG, Z. F. (2008). “*Removal of organic compounds during treating printing and dyeing wastewater of different process units*”. Chemosphere, n. 71, pp. 195-202.