

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ALINE APARECIDA ANTUNES CORNETTI

**Tratamento de efluente doméstico e efluente sintético agrícola em sistema alagado
construído vertical plantado com TIFTON 85**

Lorena

2022

ALINE APARECIDA ANTUNES CORNETTI

**Tratamento de efluente doméstico e efluente sintético agrícola em sistema alagado
construído vertical plantado com TIFTON 85**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na área de concentração de Biotecnologia Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Teixeira da Silva

Versão Corrigida

Lorena

2022

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Cornetti, Aline Aparecida Antunes
Tratamento de efluente doméstico e efluente
sintético agrícola em sistema alagado construído
vertical plantado com TIFTON 85 / Aline Aparecida
Antunes Cornetti; orientador Flávio Teixeira da
Silva - Versão Corrigida. - Lorena, 2022.
102 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de
Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo. 2022

1. Sistemas alagados construídos. 2. Contaminantes
emergentes. 3. Efluente doméstico. 4. Efluente
sintético agrícola. I. Título. II. Silva, Flávio
Teixeira da, orient.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Flávio Teixeira pela orientação, paciência, apoio e confiança ao longo do doutorado.

Aos meus pais pelo suporte e incentivo para que eu alcançasse meus sonhos.

Aos técnicos e amigos do laboratório Lucinha, Cleber, Brandão e Mané por toda a ajuda e ensinamentos.

Aos meus colegas de laboratório e de DEBIQ.

Aos meus amigos da EEL e UNIFEI.

Aos meus colegas de trabalho da ARES PCJ, especialmente ao coordenador Daniel Manzi e ao diretor Carlos Gravina, pelo apoio e compreensão na reta final do doutorado.

À Escola de Engenharia de Lorena e ao Departamento de Biotecnologia por fazer possível minha participação no programa de Biotecnologia Industrial.

À CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

CORNETTI, A. A. A. **Tratamento de efluente doméstico e efluente sintético agrícola em sistema alagado construído vertical plantado com TIFTON 85.** 2022. 102 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

A preocupação com as substâncias classificadas como contaminantes emergentes (CE) tem aumentado devido aos potenciais riscos ao meio ambiente e à saúde de animais e humanos. Os CEs têm sido encontrados em corpos d'água, efluentes de ETE e, ocasionalmente, na água potável. Os tratamentos convencionais das estações de tratamento de água e águas residuais possuem baixa ou nenhuma remoção de CEs, necessitando-se de tratamentos adicionais para a sua remoção. Sistemas alagados construídos (SAC) estão entre as tecnologias recentes comprovadamente eficientes para o tratamento de águas residuais. São sistemas de baixo custo, facilmente operadas e mantidas e têm um forte potencial de aplicação em países em desenvolvimento. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do tratamento em SAC de esgoto doméstico e efluente sintético agrícola contendo glifosato, atrazina e 2,4-D. Foram utilizadas quatro unidades de SAC fluxo vertical em escala piloto, dois com meio filtrante de argila expandida e dois compostos por camadas sobrepostas de areia e brita. Para cada meio filtrante há uma unidade plantada com capim tifton-85 (*Cynodon spp.*) e uma unidade não plantada. Todos os tratamentos utilizados promoveram a remoção de turbidez, condutividade, DQO, DBO, fósforo total e nitrogênio total. Foi removido até 90% da turbidez do efluente. As remoções de DBO e DQO atingiram altas remoções de até 91%±2 e 92%±2, respectivamente. A remoção de fósforo total variou de 41%±11 a 65%±7 e o nitrogênio total de 23%±6 a 41%±4. O tratamento com meio filtrante areia e brita promoveu maior remoção de carga orgânica e toxicidade crônica, provavelmente por promover um ambiente mais propício para a formação do biofilme. O glifosato foi removido em taxas superiores a 93%. A atrazina não foi detectada em nenhuma amostra de efluente tratado. A remoção de 2,4-D variou entre 72% e 93%, possivelmente por ser mais tóxico. Não foram encontradas diferenças estatísticas significativas entre as unidades plantadas e não plantadas. Possivelmente, a adsorção pelo meio filtrante e absorção pela planta desempenharam papel ínfimo na remoção dos contaminantes, sendo provável que a degradação microbiana seja o mecanismo predominante do tratamento. O tifton 85 teve alta produtividade de biomassa e não foi identificado a presença dos defensivos agrícolas em suas partes vegetais, sendo possível seu uso para ração animal, porém deve-se realizar mais estudos, sobretudo em relação a degradação dos metabólitos.

Palavras-chave: Sistemas alagados construídos. Contaminantes emergentes. Efluente doméstico. Efluente sintético agrícola

ABSTRACT

CORNETTI, A. A. A. **Treatment of domestic effluent and agricultural synthetic effluent in a vertical constructed wetland system planted with TIFTON 85.** 2022. 102 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

Concern about substances classified as emerging contaminants (EC) has increased due to potential risks to the environment and the health of animals and humans. ECs have been found in water bodies, wastewater and occasionally in drinking water. Conventional treatments of water and wastewater treatment plants have low or no EC removal, requiring additional treatments for their removal. Constructed wetlands (CW) are among the recent technologies that have been proven to be efficient for treating wastewater. They are low-cost systems, easily operated and maintained, and have strong potential for application in developing countries. This study aimed to evaluate the efficiency of treatment in CW of domestic sewage and synthetic agricultural effluent containing glyphosate, atrazine and 2,4-D. Four pilot-scale vertical flow SAC units were used, two with expanded clay filter media and two composed of overlapping layers of sand and gravel. For each filter medium, there is one unit planted with tifton-85 grass (*Cynodon* spp.) and one unit not planted. All treatments used promoted the removal of turbidity, conductivity, COD, BOD, total phosphorus and total nitrogen. Up to 90% of the effluent turbidity was removed. BOD and COD removals reached high removals of up to $91\% \pm 2$ and $92\% \pm 2$, respectively. Total phosphorus removal ranged from $41\% \pm 11$ to $65\% \pm 7$ and total nitrogen from $23\% \pm 6$ to $41\% \pm 4$. Treatment with sand and gravel filter media promoted greater removal of organic load and chronic toxicity, probably by promoting a more favorable environment for biofilm formation. Glyphosate was removed at rates greater than 93%. Atrazine was not detected in any treated effluent samples. The removal of 2,4-D varied between 72% and 93%, possibly because it is more toxic. No statistically significant differences were found between planted and non-planted units. Possibly, adsorption by the filter medium and absorption by the plant played a minimum role in the removal of contaminants, and it is likely that microbial degradation is the predominant mechanism of treatment. Tifton 85 had high biomass productivity and the presence of pesticides in its plant parts was not identified, making it possible to use it for animal feed, but further studies should be carried out, especially in relation to the degradation of metabolites.

Keywords: Construted wetland. Emerging contaminants. Domestic effluent. Agricultural synthetic effluent

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do perfil de um Sistema Alagado Construído de fluxo subsuperficial vertical.....	18
Figura 2 - Estrutura química do Glifosato.....	27
Figura 3 - Estrutura química do Ácido Diclorofenoxiácetico (2,4 – D).....	28
Figura 4 - Estrutura química da Atrazina.....	29
Figura 5 - Imagem de satélite da Escola de Engenharia de Lorena - USP/SP em 26 de julho de 2022.....	34
Figura 6 - Piloto do sistema alagado construído (SAC) de fluxo subsuperficial vertical e alimentação em pulso.....	35
Figura 7 - Desenho esquemático do sistema piloto utilizado neste estudo.....	36
Figura 8 - Interpretação do gráfico do tipo box plot com seus elementos: limite inferior, quartil 1, mediana (= quartil 2), quartil 3, limite superior e outliers.....	44
Figura 9 - Gráficos de caixa (boxplot) de pH para as TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	47
Figura 10 - Gráficos de caixa (boxplot) de condutividade para as TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	50
Figura 11 - Gráficos de caixa (boxplot) de turbidez para as TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	51
Figura 12 - Fotos das amostras do efluente bruto e tratados em TAH 0,36 m. d-1; a) bruto, b) AE – P: Argila expandida plantada, c) AE: Argila expandida, d) BA – P: Brita e areia plantada, e) BA: Brita e areia.....	52
Figura 13 - Gráficos de caixa (boxplot) de oxigênio dissolvido para as TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	53
Figura 14 - Gráficos de caixa (boxplot) de DBO para as TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	57
Figura 15 - Gráficos de caixa (boxplot) de remoção de DBO para as TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	58
Figura 16 - Gráficos de caixa (boxplot) de DQO para as TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	59
Figura 17 - Gráficos de caixa (boxplot) de remoção de DQO para as TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	60
Figura 18 - Gráficos de caixa (boxplot) de fósforo total para as TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	64
Figura 19 - Gráficos de caixa (boxplot) de remoção de fósforo total para as TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	65
Figura 20 - Gráficos de caixa (boxplot) de nitrogênio total para as TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	66
Figura 21 - Gráficos de caixa (boxplot) de remoção de nitrogênio total para as TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	67
Figura 22 - Densidade populacional de algas R. subcapitata e Fator de toxicidade (%) obtida com efluente do bruto e tratado em SAC com TAH 0,09 m.d-1; AE – P: Argila expandida plantada; AE: Argila expandida não plantada; BA – P: Brita e areia plantada;	69

Figura 23 - Densidade populacional de algas <i>R. subcapitata</i> e Fator de toxicidade (%) obtida com efluente bruto e tratado em SAC com TAH 0,18 m.d ⁻¹ ; AE – P: Argila expandida plantada; AE: Argila expandida não plantada; BA – P: Brita e areia plantada;	69
Figura 24 - Densidade populacional de algas <i>R. subcapitata</i> e Fator de toxicidade (%) obtida com efluente bruto e tratado em SAC com TAH 0,36 m.d ⁻¹ ; AE – P: Argila expandida plantada; AE: Argila expandida não plantada; BA – P: Brita e areia plantada; BA: Brita e areia plantada;	70
Figura 25 – Quantidade estimada de biomassa produzida de TIFTON 85 em toneladas de matéria seca por hectare por mês durante o período analisado.....	71
Figura 26 - Eficiências de remoção dos defensivos agrícolas glifosato em SAC nos TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	74
Figura 27 - Eficiências de remoção dos defensivos agrícolas atrazina em SAC nos TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	74
Figura 28 - Eficiências de remoção dos defensivos agrícolas 2,4 - D em SAC nos TAH de 0,09 m.d ⁻¹ , 0,18 m.d ⁻¹ e 0,36 m.d ⁻¹	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do material filtrante utilizado e comparação com os padrões de projeto.....	35
Tabela 2 - Detalhes do regime de alimentação adotado.	37
Tabela 3 – Parâmetros analisados na caracterização física e química dos efluentes brutos e tratadas.....	38
Tabela 4 - Formulações comerciais utilizadas e suas concentrações do efluente sintético utilizados nos experimentos de remoção de defensivos agrícolas em Sistemas Alagados Construídos.....	39
Tabela 5 – Valores médios de temperatura e pH das amostras de efluente, bruto e tratado, durante o período de experimentação. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de confiança. AE: Argila expandida não plantada; AE – P: Argila expandida plantada; BA: Brita e areia não plantada; BA – P: Brita e areia plantada.	45
Tabela 6 – Valores médios de condutividade, turbidez e OD das amostras de efluente, bruto e tratado, durante o período de experimentação. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de confiança. AE: Argila expandida não plantada; AE – P: Argila expandida plantada; BA: Brita e areia não plantada; BA – P: Brita e areia plantada.....	48
Tabela 7 - Valores médios de DBO, remoção DBO, DQO e remoção de DQO das amostras de efluente, bruto e tratado, durante o período de experimentação. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de confiança. AE: Argila expandida não plantada; AE – P: Argila expandida plantada; BA: Brita e areia não plantada; BA – P: Brita e areia plantada.	54
Tabela 8 - Valores médios de fósforo total, remoção fósforo total, nitrogênio total e remoção nitrogênio total das amostras de efluente, bruto e tratado, durante o período de experimentação. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de confiança. AE: Argila expandida não plantada; AE – P: Argila expandida plantada; BA: Brita e areia não plantada; BA – P: Brita e areia plantada.	62
Tabela 9 - Síntese dos resultados das análises nutricionais do capim Tifton-85.....	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	Sistemas alagados construídos	16
2.1.1	SACs com fluxo subsuperficial vertical	17
2.2	Componentes dos sistemas alagados construídos	18
2.2.1	As plantas.....	18
2.2.1.1	Tifton 85.....	20
2.2.2	Meio Filtrante.....	21
2.2.3	Microrganismos	23
2.3	Outros fatores que influenciam a eficiência de remoção de poluentes em SACs.....	24
2.4	Contaminantes emergentes abordados neste estudo.....	26
2.4.1	Defensivos agrícolas	26
2.4.1.1	Glifosato	27
2.4.1.2	Ácido Diclorofenoxiácetico (2,4 – D)	27
2.4.1.3	Atrazina	28
2.5	Remoção de contaminantes emergentes em SAC.....	29
3	OBJETIVOS	33
3.1	Objetivos específicos	33
4	METODOLOGIA.....	33
4.1	Sistemas alagados construídos (SAC).....	33
4.1.1	Local de Estudo.....	33
4.1.2	Sistema alagado construído de fluxo vertical empregado neste estudo ..	34
4.2	Caracterização do efluente bruto e tratado	38
4.3	Composição dos efluentes sintéticos contendo defensivos agrícolas	38
4.4	Caracterização do tifton 85 produzido no SAC-BA e SAC-AE plantados ..	39
4.4.1	Produtividade de biomassa do tifton 85.....	39
4.4.2	Nitrogênio total do tifton 85.....	39
4.4.3	Fósforo total do tifton 85.....	40
4.4.4	Contaminantes emergentes em tifton 85.....	41
4.5	Análises dos contaminantes emergentes do efluente bruto e tratado em GC-MS.....	41
4.6	Caracterização ecotoxicológica	42

4.6.1	Toxicidade aguda <i>Daphnia similis</i>	42
4.6.2	Toxicidade crônica <i>Raphidocelis subcapitata</i>	43
4.7.	Análise estatística	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	Efluente doméstico	45
5.1.1	Variação de temperatura e pH dos efluente bruto e tratado	45
5.1.2	Condutividade, Turbidez e OD dos efluentes bruto e tratado	48
5.1.3	DBO e DQO dos efluentes bruto e tratado	54
5.1.4	Fósforo total (FT) e Nitrogênio total (NTK) dos efluentes bruto e tratado	61
5.1.5	Caracterização Ecotoxicológica	68
5.1.6	Absorção de nutrientes e produtividade do Tifton 85 cultivado com efluente doméstico em SAC.....	70
5.2.1	Remoção dos defensivos agrícolas no efluente tratado por SAC.....	73
5.2.2	Presença dos contaminantes emergentes na parte vegetal do TIFTON 85 e mecanismos de remoção em SAC	77
6	CONCLUSÕES.....	82
	REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes (CEs) são classificados como compostos químicos recentemente detectados em ambientes naturais e com potencial de riscos à saúde humana e/ou ao meio ambiente, não regulados pela legislação vigente. Por ser um grupo relativamente abrangente e novo, representa um desafio para as agências reguladoras e têm crescentemente preocupado os pesquisadores nas últimas duas décadas (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014; AHMED *et al.*, 2017). Seu estudo é uma das linhas de pesquisa prioritárias das principais organizações dedicadas à proteção da saúde pública e ambiental, como a Organização Mundial da Saúde (OMS), a Agência de Proteção Ambiental (EPA) ou a Comissão Europeia (ARGUELLO-PÉREZ *et al.*, 2019). Podem estar presentes no meio ambiente em concentrações da ordem de $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ e com o potencial de produzir efeitos adversos aos organismos expostos, mesmo em concentrações muito baixas (PRIETO-RODRIGUEZ *et al.*, 2012; TRAN *et al.*, 2013; BELHAJ *et al.*, 2015). Os CEOs incluem principalmente contaminantes orgânicos farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais (pharmaceuticals and personal care products - PPCPs), além de surfactantes, pesticidas, componentes industriais, hormônios e esteroides, entre outros. Os potenciais efeitos de longo prazo dos CEOs na água ainda são incertos e precisam de mais investigações (AHMED *et al.*, 2017). A principal limitação dos sistemas convencionais de tratamento de águas residuais reside na sua incapacidade de remover poluentes recalcitrantes, presentes em várias águas residuais. Consequentemente, os CEOs se acumulam no meio ambiente em concentrações ambientalmente relevantes, capazes de causar efeitos deletérios à vida aquática e humana (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014; AHMED *et al.*, 2017; MAJUMDER *et al.*, 2019; GORITO *et al.*, 2017; GOGOI *et al.*, 2018; LOFRANO *et al.*, 2020). As questões que cercam os contaminantes emergentes são a ocorrência generalizada, bioacumulação, persistência e toxicidade (RICHARDSON; KIMURA, 2017). A presença destes produtos químicos no ambiente é ainda mais preocupante, considerando que eles não aparecem individualmente, mas como uma mistura complexa, o que pode levar a efeitos sinérgicos indesejados (PETRIE *et al.*, 2015).

Estes poluentes atingem o meio ambiente por diversas vias. A contaminação industrial engloba as etapas de fabricação, processamento e distribuição de vários compostos. A contaminação humana decorre do fato dos fármacos poderem ser total ou parcialmente metabolizados no corpo humano e excretados via urina e fezes para a rede de esgoto municipal. Produtos de consumo pessoal (PCP) podem conter vários compostos que