

II-191 - AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE FÁRMACOS E DISRUPTORES ENDÓCRINOS EM SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO SIMPLIFICADO COMPOSTO POR REATOR UASB SEGUIDO DE FILTROS BIOLÓGICOS PERCOLADORES

Emanuel Manfred Freire Brandt⁽¹⁾

Químico Industrial pela UFOP. Mestrando do Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Escola de Engenharia da UFMG.

Fernanda Barbosa de Queiroz

Farmacêutica pela UFOP. Mestranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da UFOP.

Robson José de Cássia Franco Afonso

Farmacêutico pela UFMG. Doutorado em química - *Royal Holloway College - University of London*. Professor adjunto do Departamento de Química da UFOP.

Sérgio Francisco de Aquino

Químico pela UFV. Mestrado em hidráulica e saneamento pela Escola de Engenharia da USP - São Carlos. Doutorado em engenharia química - *Imperial College London*. Professor adjunto do Departamento de Química da UFOP.

Carlos Augusto de Lemos Chernicharo

Engenheiro civil pela UFMG. Mestrado em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos pela Escola de Engenharia da UFMG. Doutorado em engenharia ambiental - *University of Newcastle Upon Tyne*. Professor adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Escola de Engenharia da UFMG. Av. Antônio Carlos, 6627 - BL 2 sala 4541- Campus Pampulha - Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: +55 (31) 3409-1025 - e-mail: emanuelfb@ufmg.br

RESUMO

Este estudo avaliou a ocorrência de quatro fármacos e disruptores endócrinos em esgoto sanitário e o comportamento destes em sistema de tratamento composto por um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) em escala de demonstração seguido de pós-tratamento em dois filtros biológicos percoladores (FBP) em escala piloto com diferentes meios de enchimento (*Rotopack* e *Rotosponge*) implantados em paralelo. As amostras de esgoto bruto e de esgoto tratado foram submetidas à extração em fase sólida (SPE) e analisadas por um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) *Shimadzu* acoplado a espectrômetro de massas de alta resolução híbrido *ion-trap - time of flight* (LCMS-IT-TOF).

A ocorrência do disruptor endócrino bisfenol A no esgoto bruto foi similar à encontrada em outros estudos. Já para os fármacos estudados (diclofenaco e bezafibrato), foi verificada uma menor concentração no esgoto bruto em relação a estudos realizados em outros países, indicando um menor consumo desses medicamentos no Brasil. O disruptor endócrino nonilfenol foi detectado, mas sua concentração pôde apenas ser estimada devido ao fato de que há cerca de 550 isômeros de tal composto. Com relação ao comportamento dos fármacos e disruptores endócrinos nos sistemas de tratamento, constatou-se que o reator UASB promoveu o aumento da concentração do nonilfenol, removeu parcialmente o bezafibrato e não demonstrou efeito sobre os compostos bisfenol A e diclofenaco, indicando elevada recalcitrância desses últimos em ambientes anaeróbios. O aumento da concentração do nonilfenol ocorreu provavelmente em função da degradação dos alquil fenóis polietoxilados presentes nas formulações de produtos de limpeza. Nas unidades de pós-tratamento (FBP), foi verificado que o uso do material de enchimento *Rotosponge* foi vantajoso na maioria dos casos quando comparado aos dados da literatura para FBP convencionais. Já o material de enchimento *Rotopack* não demonstrou vantagens aparentes. Em relação às eficiências medianas de remoção dos fármacos e disruptores endócrinos no sistema UASB/FBP-RP, foram observados valores de -38%, 75%, 6% e -62% para os compostos nonilfenol, bisfenol A, bezafibrato e diclofenaco, respectivamente. Já para a configuração UASB/FBP-RS, as eficiências medianas foram de 51%, 62%, 98% e 25% para os mesmos compostos. Valores negativos de remoção do nonilfenol foram explicados pela degradação de precursores e, no caso do diclofenaco, pela hidrólise de conjugados ao longo do tratamento biológico.

PALAVRAS-CHAVE: Disruptores endócrinos, fármacos, microcontaminantes, reator UASB, FBP.

INTRODUÇÃO

Recentemente, o monitoramento no meio ambiente dos chamados microcontaminantes vem ganhando grande interesse da comunidade científica, principalmente pelo reconhecimento dos efeitos adversos que tais compostos podem causar (TAMBOSI *et al.*, 2010): toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina, seleção de bactérias patogênicas resistentes, dentre outros. Quanto à perturbação endócrina, existem diversas evidências de distúrbios prejudiciais ao sistema reprodutivo de animais selvagens e de seres humanos causados pelos hormônios naturais e substâncias sintéticas (chamados “disruptores ou desreguladores endócrinos”) (BILA e DEZOTTI, 2007; JOBLING *et al.*, 1998; WHO, 2002).

Atualmente, existem inúmeras pesquisas que apontam a ocorrência desses microcontaminantes, a exemplo dos fármacos e dos disruptores endócrinos, em esgoto sanitário, efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE), águas superficiais e, menos frequentemente, nas águas subterrâneas e de consumo humano (JELIC *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2007; SODRÉ *et al.*, 2010). Muitos fármacos e disruptores endócrinos atingem as redes de esgotamento sanitário através das águas cinzas, excretas de usuários (no caso medicamentos de uso oral) e descarte, nas instalações sanitárias, de produtos não usados ou com prazos de validade expirados. Apesar do aumento no número de estudos no assunto, informações sobre a ocorrência desses microcontaminantes no esgoto bruto ainda não foram estabelecidas para muitos países, principalmente devido às dificuldades e custos das análises químicas (VIRKUTYTE *et al.*, 2010). O Brasil insere-se nesse contexto com a necessidade de mais estudos sobre a ocorrência desses compostos no esgoto sanitário.

Diversas pesquisas realizadas em vários países avaliaram o comportamento dos fármacos e dos disruptores endócrinos em ETE, notadamente naquelas compostas por sistemas de lodos ativados e biorreatores de membrana. Entretanto, pouco se sabe do destino dessas substâncias em sistemas de tratamento simplificados composto por reatores anaeróbios seguidos de pós-tratamento por unidades aeróbias. Alguns estudos avaliaram o comportamento de microcontaminantes em ETE com etapa anaeróbia composta por lagoas anaeróbias, reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) e biorreatores anaeróbios seguidas de pós-tratamento por lodos ativados, flotação por ar dissolvido e lagoas de maturação (FROEHNER *et al.*, 2011; TAN *et al.*, 2007; YING *et al.*, 2008).

Entretanto, nos estudos supramencionados as eficiências foram calculadas para o sistema como todo, não sendo discriminada a contribuição de cada unidade do tratamento. Ademais, nenhum estudo ainda avaliou o destino dos fármacos e dos disruptores endócrinos em ETE composta por reator UASB seguido de pós-tratamento em filtro biológico percolador (FBP). Nesse aspecto, verificam-se experiências apenas em FBP usados para o tratamento de efluentes primários, ou seja, FBP que não são unidades de pós-tratamento (JIANG *et al.*, 2005; KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2009; SPENGLER *et al.*, 2001). Adicionalmente, são raros os estudos que relacionaram parâmetros operacionais e físico-químicos à remoção dos microcontaminantes em sistemas simplificados de tratamento de esgoto.

Em vista à grande aplicabilidade dos sistemas simplificados anaeróbios seguido de pós-tratamento aeróbios em países de clima quente como o Brasil (CHERNICHARO, 2006), torna-se importante a avaliação do comportamento dos fármacos e dos disruptores endócrinos nessas unidades de forma a atuar como uma medida de prevenção em termos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, que atua diretamente nos aspectos de minimização dos riscos à saúde pública.

Dessa forma, esta pesquisa teve como objetivo a avaliação da ocorrência de quatro microcontaminantes emergentes em esgoto sanitário e o estudo dos seus comportamentos em sistema de tratamento de esgoto doméstico composto por reator UASB seguido de FBP. A interpretação do comportamento foi feita com base nas propriedades dos compostos e nos parâmetros operacionais e físico-químicos do sistema de tratamento. Os compostos incluídos nesta pesquisa foram: nonilfenol (disruptor endócrino subproduto da degradação de surfactantes não iônicos); bisfenol A (disruptor endócrino utilizado na fabricação de plásticos e resinas); bezafibrato (fármaco antilipêmico); diclofenaco (fármaco anti-inflamatório).

MATERIAL E MÉTODOS

Aparato experimental e condições operacionais

O aparato experimental está instalado no Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento UFMG/COPASA (CePTS), localizado junto à ETE Arrudas, em Belo Horizonte – MG. Os reatores foram alimentados com uma parcela do esgoto bruto de origem predominantemente doméstica retirada de um canal a montante dos decantadores primários da planta em larga escala, após serem submetidos ao tratamento preliminar para a remoção de sólidos grosseiros e areia.

Os experimentos foram conduzidos em um sistema composto por um reator UASB em escala de demonstração seguido de pós-tratamento em dois FBP, em escala piloto, com diferentes meios de enchimento e operados em paralelo. O material de enchimento denominado *Rotopack* é constituído de placas corrugadas de polietileno, cujas vantagens são o umedecimento uniforme das placas e o baixo peso específico. Já o material *Rotosponge* é constituído de placas de espuma de poliuretano fixada às placas corrugadas de polietileno. Almeida (2007) observou que o material *Rotosponge* foi capaz de manter a qualidade do efluente final em nível similar às concentrações observadas em FBP preenchidos com o meio plástico, mesmo recebendo maiores cargas orgânicas.

O uso desses materiais de enchimento, aliado às baixas taxas de aplicação superficial (TAS), permitiu a operação dos FBP sem decantadores secundários, conforme já reportado por Chernicharo e Almeida (2010).

As principais características e condições operacionais do reator UASB e dos FBP estão apresentadas na Tabela 1, enquanto que as características físico-químicas do esgoto bruto (EB), efluente do reator anaeróbio (UASB) e efluentes dos FBP *Rotopack* e *Rotosponge* (FBP-RP e FBP-RS) estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1: Principais características e condições operacionais do reator UASB e dos FBP.

Características e condições operacionais	Reator UASB	FBP-RP	FBP-RS
Material de construção	Aço carbono	Polietileno	Polietileno
Seção transversal (m)	1,40 x 2,50	D = 0,76	D = 0,76
Altura útil (m)	4,8	4,0	4,0
Volume reacional (m³)	16,8	0,45	0,45
Material de enchimento	-	<i>Rotopack</i>	<i>Rotosponge</i>
Vazão média ± DP (m³/d)	46,7 ± 5,2	4,6 ± 0,2	5,0 ± 0,4
TDH médio ± DP (h)	8,7 ± 1,0	0,25*	2,00*
TAS média ± DP (m³/m²·d)	-	10,2 ± 0,4	11,1 ± 0,9

* O Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) nos FBP foram determinados com o uso de traçadores radioativos, considerando as condições operacionais apresentadas neste trabalho

Tabela 2: Características físico-químicas do esgoto bruto, efluente do reator anaeróbio (UASB) e efluentes dos FBP. Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Carbono Orgânico Total (COT), Sólidos Suspensos Totais (SST), temperatura e pH.

Parâmetro	EB		UASB		FBP-RP		FBP-RS	
	N	Média ± DP	N	Média ± DP	N	Média ± DP	N	Média ± DP
DQO (mg.L ⁻¹)	21	556 ±125	21	229 ±45	21	168 ±51	21	112 ±40
DBO (mg.L ⁻¹)	13	270 ±71	13	56 ±17	13	52 ±10	13	21 ±11
COT (mg.L ⁻¹)	21	55 ±14	21	23 ±9	21	11 ±3	21	9 ±1
SST (mg.L ⁻¹)	21	348 ±182	20	59 ±17	21	54 ±18	21	19 ±13
Temperatura (°C)	21	21,4 ±1,7	20	20,9 ± 1,1	20	19,6 ±1,5	20	19,5 ±1,3
pH	21	7,1 ±0,1	21	6,7 ±0,1	21	7,8 ±0,1	21	6,1 ±0,5

Coleta e preparação das amostras para as análises

Foi realizada uma campanha de 12 coletas do esgoto bruto e dos efluentes das unidades do sistema entre junho a agosto de 2010. Em cada ponto foi coletado 10 L de amostra composta em 24 h e devidamente resfriada. Após o período de amostragem, foi retirada uma alíquota de cerca 300 mL que, em seguida, foi filtrada em filtro de 0,7 µm.

Para a extração dos analitos de interesse, foi utilizada uma metodologia de extração em fase sólida (SPE) adaptada do Método 1694 da US-EPA (2007). Dois cartuchos foram utilizados para *clean-up* das amostras e concentração dos compostos: Strata SAX® (500 mg) e Strata X® (500 mg), ambos da Phenomenex. Um volume de 100 mL de cada amostra foi passado pelos cartuchos Strata SAX previamente condicionados com 10 mL de metanol e 10 mL de água. Os eluidos recolhidos tiveram o pH ajustado para $2,0 \pm 0,5$ com HCl e foram acrescentados de 50 mg de EDTA. Após duas horas em repouso, esses eluidos foram passados pelos cartuchos Strata X previamente condicionados com 10 mL de metanol, 10 mL de água e 6 mL de água acidificada com HCl pH 2,0. A vazão utilizada para essas extrações foi de $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Para a recuperação dos analitos de interesse, os cartuchos Strata SAX foram eluidos com 10 mL de acetato de etila e, os cartuchos Strata X, com 10 mL de metanol e 6 mL de uma mistura metanol e acetona (1:1). Os extratos foram evaporados com fluxo de nitrogênio gasoso e ressuspensos com 0,4 mL de uma mistura de ácido fórmico e metanol (1:3).

Análises dos compostos

As análises dos extratos orgânicos foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (DEQUI-UFOP) em um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) Shimadzu acoplado a espectrômetro de massas de alta resolução híbrido *ion-trap - time of flight* (LCMS-IT-TOF). Duas colunas C18 em série (100 mm x 3 mm x 3,2 µm) foram utilizadas para separação dos analitos. O fluxo foi de $0,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, sendo que foi utilizado o modo gradiente para a separação dos analitos com as fases móveis água e metanol, ambas com 0,005% de NH_4OH . O tempo de cromatografia foi de 35 min. e o volume de injeção das amostras foi de 5 µL. A fonte de ionização utilizada foi a ESI. As análises no espectrômetro de massas foram realizadas no modo negativo.

Devido à possibilidade de ocorrência da supressão do sinal dos analitos de interesse, durante a ionização foram necessárias correções das áreas encontradas de todas as amostras através da avaliação da supressão. Após a análise de cada amostra, foi realizada uma fortificação com uma concentração conhecida de padrões dos analitos estudados, sendo que essa amostra fortificada também foi analisada e sua resposta foi comparada para se estabelecer a supressão do sinal.

A linearidade foi obtida por padronização externa, sendo que o intervalo de concentração variou de 10 a 250 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$. Dados de linearidade, precisão, limites de detecção e quantificação e recuperação estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Dados dos compostos estudados - linearidade (R^2), precisão intra-dia (RSD), limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) e recuperação (SPE).

Composto	R^2	RSD (%) ^(A)	LD ^(B)	LQ ^(B)	SPE(%)
Bisfenol A	0,999	4	1,2-2,1	4,0-7,1	63 ± 5
Bezafibrato	0,999	9	3,4-5,1	11,3-17,1	56 ± 4
Diclofenaco	0,999	10	5,0-8,8	16,5-29,3	47 ± 2

(A)- média de 3 níveis de concentração (10, 50 e 100 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$). N = 21

(B)- LD e LQ do método foram calculados pela S/R, considerando fator de concentração 250x, recuperação e efeito supressivo de amostras reais

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta gráficos do tipo *Box-whiskers* com o comportamento dos disruptores endócrinos no reator UASB e nas unidades de pós-tratamento, evidenciando as suas medianas, percentis 25% e 75% e extremos (mínimo e máximo). Para o bisfenol A, a variação é apresentada em concentração (ng.L^{-1}). Já para o nonilfenol, a variação foi estimada em termos de área cromatográfica. Esse último foi detectado, e sua concentração apenas estimada devido ao fato de que há cerca de 550 possíveis isômeros de tal composto (GUENTHER *et al.*, 2006). Dessa forma, o nonilfenol detectado nas amostras refere-se à resposta de uma mistura de isômeros, que precisariam ser separados cromatograficamente e quantificados individualmente. A ocorrência do bisfenol A no esgoto sanitário observada nesta pesquisa (mediana 165 ng.L^{-1}) esteve próxima das concentrações observadas em estudo realizado por Balest *et al.* (2008), no qual foi reportada uma variação de 62 a 160 ng.L^{-1} . A concentração média do composto verificada nesta pesquisa de 175 ng.L^{-1} se aproximou da concentração média mundial que, segundo Sodré *et al.* (2010), é 200 ng.L^{-1} .

Com relação ao comportamento dos disruptores endócrinos no sistema de tratamento, pode-se apreender da Figura 1 que o reator UASB foi ineficiente na remoção, sendo que, no caso do nonilfenol, foi observado aumento na concentração em termos medianos. Esse fato ocorreu provavelmente em função da degradação dos alquil fenóis polietoxilados (APEO) presentes nas formulações de produtos de limpeza. A degradação dos APEO inicia-se pela cadeia lateral, pela remoção dos grupos etoxi, formando alquil fenóis, dois quais os isômeros de nonilfenol são os mais representativos (GUENTHER *et al.*, 2006).

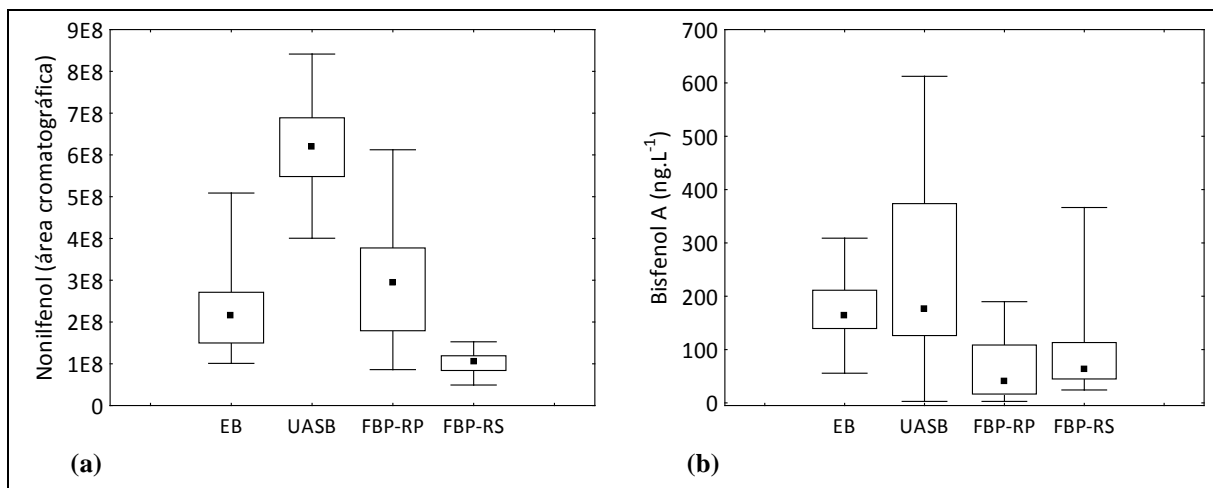


Figura 1: Box-whiskers com a variação dos disruptores endócrinos: (a) nonilfenol em termos de área cromatográfica; (b) bisfenol A em concentração (ng.L^{-1}). Variação no esgoto bruto (EB) e nos efluentes do reator UASB (UASB), FBP Rotopack (FBP-RP) e FBP Rotosponge (FBP-RS).

No pós-tratamento por FBP, foi verificado remoção dos disruptores endócrinos do efluente do reator UASB. Os FBP-RP e FBP-RS apresentaram eficiências de remoção em termos medianos de aproximadamente 52% e 83%, respectivamente, para o nonilfenol, e 77% e 64%, respectivamente, para o bisfenol A. Jiang *et al.* (2005) reportaram eficiências de remoção de nonilfenol e bisfenol A em FBP convencional tratando efluente primário da ordem de 60% e 65%, respectivamente. Dessa forma, as eficiências de remoção dos disruptores endócrinos observadas neste estudo foram um pouco diferenciadas daquelas encontradas na literatura, notadamente para o nonilfenol no sistema FBP-RS, que apresentou eficiência de maior magnitude.

Segundo Virkutyte *et al.* (2010), o nonilfenol possui uma baixa taxa de biodegradação aeróbia e um elevado coeficiente de partição água-octanol ($\log K_{ow} = 4,48$), o que confere ao composto características hidrofóbicas e torna-o passível de adsorção na matéria orgânica particulada. A remoção do nonilfenol nos FBP pareceu ter sido influenciada pelas diferentes capacidades de retenção de sólidos suspensos apresentadas pelos materiais de enchimento (ver Tabela 2), de forma que no FBP-RS a maior retenção do material particulado e, conseqüentemente, do nonilfenol adsorvido, pode ter contribuído para aumentar o tempo de contato e a biodegradação de tal contaminante. Para o bisfenol A, esse comportamento não foi observado provavelmente pelo fato dele apresentar um $\log K_{ow}$ mais baixo (3,32).

Com relação aos sistemas de tratamento, a configuração UASB/FPB-RP demonstrou, em termos medianos, uma eficiência de remoção do nonilfenol e do bisfenol A total de cerca de 38% e 75%, respectivamente, enquanto que a configuração UASB/FPB-RS apresentou uma eficiência de remoção total desses mesmos compostos da ordem de 51% e 62%, respectivamente. A eficiência negativa pode ser explicada pela degradação dos APEO presentes nas formulações de produtos de limpeza, conforme discutido anteriormente. No caso do nonilfenol, o uso dos FBP como pós-tratamento do reator anaeróbio pareceu não ser vantajoso em relação ao uso de FBP no tratamento de efluentes primários, quando comparados com os resultados de Jiang *et al.* (2005).

A Figura 2 apresenta a variação das concentrações dos fármacos estudados (ng.L^{-1}) afluentes e efluentes das unidades do sistema UASB/FPB. A ocorrência média e mediana do bezafibrato encontrada nesta pesquisa (95 e 94 ng.L^{-1} , respectivamente) foi próxima ao limite inferior geralmente reportado na literatura (MIÈGE *et al.*, 2008) e inferior à ocorrência mediana reportada por Jelic *et al.* (2011). Para o antiinflamatório diclofenaco, a média e a mediana verificadas no esgoto bruto neste estudo (105 e 100 ng.L^{-1} , respectivamente) estiveram dentro da faixa reportada por Kim *et al.* (2007) e foram próximas ao limite inferior apresentado na revisão de Miège *et al.* (2008). Esses resultados podem indicar um menor consumo desses medicamentos no Brasil em relação ao consumo em outros países, notadamente em relação ao bezafibrato.

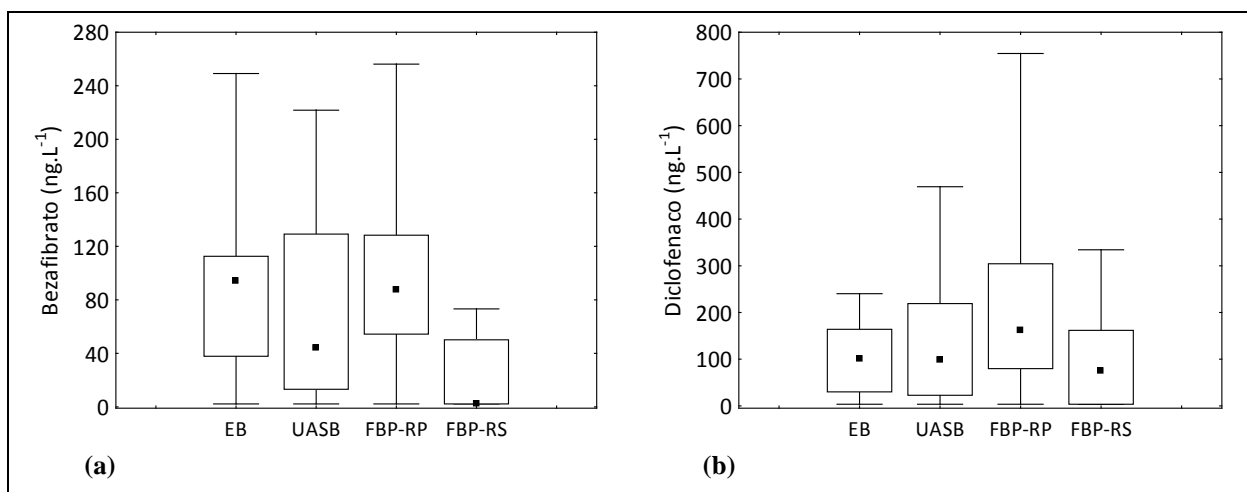


Figura 2: Box-whiskers com a variação da concentração (ng.L^{-1}) dos fármacos: (a) bezafibrato; (b) diclofenaco. Variação no esgoto bruto (EB) e nos efluentes do reator UASB (UASB), FBP Rotopack (FBP-RP) e FBP Rotosponge (FBP-RS).

Com relação às propriedades desses fármacos, o bezafibrato tem valores de pK_a e $\log K_{ow}$ de cerca de 3,6 e 4,3, respectivamente, ao passo que para o diclofenaco, os valores de pK_a e $\log K_{ow}$ são de respectivamente 4,2 e 4,6. Dessa forma, tais compostos têm elevada tendência a ficarem adsorvidos no lodo ($\log K_{ow} > 4,0$), mas provavelmente encontram-se na forma negativa desprotonada no pH de operação dos sistemas de tratamento (devido aos valores de $\text{pK}_a < 6$), podendo sofrer repulsão pela biomassa também carregada negativamente (SUÁREZ *et al.*, 2008). Tais fatores antagônicos podem ter sido decisivos na baixa remoção desses compostos nos sistemas de tratamento avaliados (exceto bezafibrato no sistema FBP-RS).

Em termos medianos, pode-se observar na Figura 2 que o reator UASB contribuiu com cerca de 53% na remoção do bezafibrato, sendo que o diclofenaco permaneceu praticamente incólume ao tratamento anaeróbio indicando elevada recalcitrância. Esse fato é coerente com o estudo de Kujawa-Roeleveld *et al.* (2008), que classificam tal fármaco como semi-persistente. Com relação ao pós-tratamento, foi observado um aumento na concentração desses dois fármacos no FBP-RP e uma remoção no FBP-RS de aproximadamente 100% e 23% do bezafibrato e do diclofenaco, respectivamente. Um aumento na concentração do diclofenaco também foi observado em outro estudo para FBP tratando efluente primário (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2009), sendo que foi atribuído à hidrólise de conjugados. Já para o bezafibrato, os mesmos autores reportaram eficiência de remoção de cerca de 50% no sistema. Dessa forma, o FBP-RS pareceu ser mais efetivo na remoção desses dois compostos do que os FBP convencionais tratando efluente primário, enquanto que o FBP-RP pareceu ser menos efetivo. Essa observação pode ser justificada mais uma vez pelas diferentes capacidades de retenção dos sólidos suspensos apresentadas pelos dois tipos de materiais de enchimento. A retenção dos sólidos pode ser influenciado no tempo de contato dos contaminantes sorvidos nos sólidos com a biomassa. Adicionalmente, o

baixo TDH do FBP-RP (ver Tabela 1) pode ter dificultado a biodisponibilidade dos microcontaminantes presentes na fase líquida.

Ainda com relação ao bezafibrato e ao diclofenaco, uma análise geral dos sistemas de tratamento estudados mostrou que o uso da configuração UASB/FBP-RS apresentou eficiências de remoção medianas equivalentes a 98% e 25%, respectivamente. Dessa forma, esse sistema apresentou vantagens em relação ao uso de FBP para tratamento de efluente primário, quando comparados ao estudo de Kasprzyk-hordern *et al.* (2009). Já no caso da configuração UASB/FBP-RP, as eficiências medianas observadas foram de 6% e -62% para os mesmos compostos, respectivamente. A eficiência negativa pode ser explicada pela hidrólise de conjugados do diclofenaco originalmente presentes no esgoto bruto, conforme mencionado anteriormente. Nesse aspecto, a configuração UASB/FBP-RP não demonstrou vantagens aparentes em relação ao FBP tratando efluente primário estudado por Kasprzyk-hordern *et al.* (2009).

CONCLUSÕES

A ocorrência do disruptor endócrino bisfenol A no esgoto bruto foi similar à encontrada em outros estudos. Já para os fármacos estudados (diclofenaco e bezafibrato), foi verificada uma menor concentração no esgoto bruto em relação a estudos realizados em outros países, indicando um menor consumo desses medicamentos no Brasil. O disruptor endócrino nonilfenol foi detectado, mas a sua concentração foi apenas estimada com base na abundância relativa nas diversas fases do tratamento. Isso ocorreu devido à grande quantidade de possíveis isômeros de tal composto.

Com relação ao comportamento dos fármacos e disruptores endócrinos nos sistemas de tratamento, constatou-se que o reator UASB promoveu o aumento da concentração do nonilfenol, removeu parcialmente o bezafibrato e não demonstrou efeito sobre os compostos bisfenol A e diclofenaco, indicando uma elevada recalcitrância desses últimos em ambientes anaeróbios. O aumento da concentração do nonilfenol, nesta etapa, pode ser explicada em função da degradação dos alquil fenóis polietoxilados (APEO) presentes nas formulações de produtos de limpeza.

Nas unidades de pós-tratamento do reator UASB, foi verificado que o uso do material de enchimento *Rotosponge* foi vantajoso na maioria dos casos quando comparado aos dados da literatura para FBP convencionais. Já o material de enchimento *Rotopack* não demonstrou vantagens aparentes. A capacidade de retenção de sólidos suspensos apresentadas pelos diferentes tipos de materiais de enchimento pareceu influenciar no tempo de contato dos contaminantes sorvidos nos sólidos com a biomassa. Adicionalmente, o TDH dos FBP pode ter influenciado na biodisponibilidade dos microcontaminantes presentes na fase líquida.

Em relação às eficiências medianas de remoção dos fármacos e disruptores endócrinos no sistema UASB/FBP-RP, foram observados valores de -38%, 75%, 6% e -62% para os compostos nonilfenol, bisfenol A, bezafibrato e diclofenaco, respectivamente. Já para a configuração UASB/FBP-RS, as eficiências medianas foram de 51%, 62%, 98% e 25% para os mesmos compostos. Valores negativos de remoção do nonilfenol foram explicados pela degradação de precursores e, no caso do diclofenaco, pela hidrólise de conjugados ao longo do tratamento biológico.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o suporte que eles receberam das seguintes agências: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, Paulo Gustavo Sertório. Efeito de diferentes tipos de meio suporte no desempenho de filtros biológicos percoladores aplicados ao pós-tratamento de efluentes de reatores UASB, com ênfase na nitrificação. 2007. 155 p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
2. BALEST, L.; MASCOLO, G.; DI IACONI, C; LOPEZ, A. Removal of endocrine disrupter compounds from municipal wastewater by an innovative biological technology. *Water Science & Technology*, v. 58, n. 4, p. 953-956, 2008.

3. BILA, D.; DEZZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, p. 651-666, 2007.
4. CHERNICHARO, C. A. L. Post-treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 5, p. 73-92, 2006.
5. CHERNICHARO, C. A. L.; ALMEIDA, P. G. S. Feasibility of UASB/trickling filter systems without final clarifiers for the treatment of domestic wastewater in small communities in Brazil. In: 9th IWA specialized group conference on small water and wastewater systems, 2010, Girona. Proceedings of the 9th IWA specialized group conference on small water and wastewater systems. Londres: IWA Publishing, 2010. p. 1-8.
6. FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K. S.; AISSE, M. M. Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 216, p. 463-471, 2011.
7. GUENTHER, K., KLEIST, E., e THIELE, B. Estrogen-active nonylphenols from an isomer-specific viewpoint: a systematic numbering system and future trends. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 384, p. 542-546, 2006.
8. JELIC, A.; GROS, M.; GINEBRED, A.; CESPEDES-SÁNCHEZ, R.; VENTURA, F.; PETROVIC, M.; BARCELO, D.; Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, v. 45, p. 1165-1176, 2011.
9. JIANG, J. Q.; YIN, Q.; ZHOU, J. L.; PEARCE, P. Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in wastewaters. *Chemosphere*, v. 61, p. 544-550, 2005.
10. JOBLING, S.; NOLAN, M.; TYLER, C. R.; BRIGHTY, G.; SUMPTER, J. P. Widespread Sexual Disruption in Wild Fish. *Environmental Science & Technology*, v. 32, p. 2498-2506, 1998.
11. KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, v. 43, p. 363-380, 2009.
12. KIM, S. D.; CHO, J.; KIM, In S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, v. 41, p. 1013-1021, 2007.
13. KUJAWA-ROELEVELD, K.; SCHUMAN, E.; GROTEHUIS, T.; KRAGIĆ, D.; MELS, A.; ZEEMAN, G. Biodegradability of human pharmaceutically active compounds (PhAC) in biological systems treating source separated wastewater streams. Proceeding of the IWA international conference Sanitation Challenge, 19-21 de maio de 2008, Wageningen, The Netherlands.
14. MIÈGE, C.; CHOUBERT, J. M.; RIBEIRO, L.; EUSÈBE, M.; COQUERY, M. Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions – conception of a database and first results. *Water Science & Technology*, v. 57, n. 1, p. 49-56, 2008.
15. SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F.; Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 206, p. 57-67, 2010.
16. SPENGLER, P.; KÖRNER, W.; METZGER, J. Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern germany.1. Chemical analysis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 20, n. 10, p. 2133-2141, 2001.
17. SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 7, p. 125-138, 2008.
18. TAMBOSI, J. L.; YAMANAKA, L. Y.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Recent Research data on removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *Química Nova*, v. 33, p. 411-420, 2010.
19. TAN, B. L. L.; HAWKER, D. W.; MÜLLER, J. F.; LEUSCH, F. D. L.; TREMBLAY, L. A.; CHAPMAN, H. F. Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia. *Environment International*, v. 33, p. 654-669, 2007.
20. US-EPA. *Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS*. 2007.
21. VIRKUTYTE, J.; VARMA, R. S.; JEGATHEESAN, V (Eds.). *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater*. Londres: IWA Publishing, 2010. 483 p.
22. WHO (World Health Organization). International Programme on Chemical Safety. *Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors*, Report WHO/PCS/EDC/02.2. Geneva, Suíça, 2002. 180 p.
23. YING, G.; KOOKANA, R. S.; KUMAR, R. Fate of estrogens and xenoestrogens in four sewage treatment plants with different technologies. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 27, n. 1, p. 87-94, 2008.