

## II-522 - REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES EM UM REATOR ANAERÓBIO SEGUIDO DE FILTRO BIOLÓGICO PERCOLADOR – FBP

**Patrícia Marques Carneiro Buarque<sup>(1)</sup>**

Tecnóloga em Processos Químicos pelo Departamento de Química e Meio Ambiente do Centro Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará (DQMA/CEFETCE). Mestre em Engenharia Civil pelo Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (DEHA/UFC). Doutoranda em Engenharia Civil no DEHA/UFC.

**Antônio Lima Farias Filho<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará (DEQ/UFC). Mestre em Engenharia Civil pelo Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (DEHA/UFC).

**Carla Bastos Vidal<sup>(1)</sup>**

Tecnóloga em Processos Químicos pelo Departamento de Química e Meio Ambiente do Centro Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará (DQMA/CEFETCE). Mestre em Engenharia Civil pelo Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (DEHA/UFC). Doutoranda em Engenharia Civil no DEHA/UFC.

**Paulo Igor Milen Firmino<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Civil pelo Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Civil pelo Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (DEHA/UFC). Doutor em Engenharia Civil pelo DEHA/UFC. Professor Adjunto do DEHA/UFC.

**André Bezerra dos Santos<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Civil pelo Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Civil pelo Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (DEHA/UFC). Doutor em Saneamento Ambiental pela Wageningen University, Holanda. Professor Adjunto do DEHA/UFC.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** RCampus do Pici, bloco 713, Pici – Fortaleza – CE - CEP: 60455-900 - Brasil - Tel: (85) 3366-9628, e-mail: [pmcbuarque@yahoo.com.br](mailto:pmcbuarque@yahoo.com.br)

### RESUMO

Fármacos e desreguladores endócrinos estão inseridos na classe dos micropoluentes emergentes. Tais compostos podem causar danos à saúde de seres humanos e animais, bem como ambientais, se lançado de maneira inadequada nos ecossistemas aquáticos. Assim, o estudo por diferentes tecnologias de tratamento de efluentes com potencial para a remoção de tais poluentes tem recebido grande atenção, especialmente àquelas que exigem baixo consumo de energia. Dessa forma, este trabalho avaliou a remoção de micropoluentes emergentes em um sistema em série composto de um reator anaeróbio seguido de pós-tratamento em Filtro Biológico Percolador – FBP. O aparato experimental utilizado consistiu de um reator UASB de 3,7 L, TDH de aproximadamente 7 horas e carga orgânica de 3,8 kgDQO / m<sup>3</sup>.day. O FBP possui TDH aproximado de 48 horas, taxa de aplicação superficial de 0,48 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.dia e COV de 0,11 kgDQO/m<sup>3</sup>.day, classificando-se como um FBP de baixa taxa em três fases distintas, ambos submetidos a temperatura ambiente aproximada de 27°C. Os experimentos foram executados em duas fases distintas, incluindo a fase de aclimação do lodo (Fase I), em que o etanol era a única fonte de carbono e energia e Fase II, na qual foi adicionado ao sistema uma mistura de micropoluentes (Estrona,  $\beta$ -Estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol, Bisfenol-A, Diclofenaco, Sulfametoxazol e Trimetoprima), com concentração média de aproximadamente 230 $\mu$ g/L para cada composto, meio basal, etanol como co-substrato e tampão. Observou-se que não houve remoção significativa dos micropoluentes avaliados sob condições anaeróbias, variando entre 4% e 10%, confirmando a recalcitrância desses compostos. Entretanto, o FBP apresentou-se bastante eficiente na remoção dos fármacos e hormônios avaliados, com eficiências de remoção de até 68%. Portanto, o sistema UASB-FBP parece se configurar uma boa opção de tratamento para a remoção de micropoluentes emergentes, bem como a matéria orgânica. Exibindo, inclusive, uma boa estabilidade operacional.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reator Anaeróbio, UASB, Micropoluentes emergentes, Pós-tratamento, FBP.

## INTRODUÇÃO

Compostos farmacêuticos e desreguladores endócrinos são hoje considerados os contaminantes ambientais emergentes. Uma grande quantidade desses compostos é consumida anualmente em todo o mundo. Dentre eles estão os antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, agentes quimioterápicos e as drogas contraceptivas (KASPRZYK-HORDERNA, DINSDALEB, GUWY, 2009).

Depois do uso, uma parte desses compostos é metabolizada e outra parte significativa é excretada na urina e nas fezes. Como várias dessas substâncias são consideradas persistentes no meio ambiente, elas entram nas estações de tratamento de esgoto (ETEs) para serem tratadas juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos do efluente, e resistem a diversos processos de tratamento, saindo no efluente final tratado e chegando aos ecossistemas aquáticos (GEBHARDT e SCHRÖDER, 2007; SANTOS et al., 2007).

A frequente ocorrência de micropoluentes emergentes no ambiente aquático e na água potável tem levantado a questão sobre o seu impacto no ambiente e na saúde pública. Os efeitos adversos causados por compostos farmacêuticos incluem toxicidade aquática, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e distúrbios endócrinos. Portanto, a questão emergente na ciência e engenharia do meio ambiente é desenvolver processos que promovam a remoção efetiva de fármacos, junto com outros poluentes prioritários, antes do seu descarte ao meio ambiente (AQUINO et al., 2013).

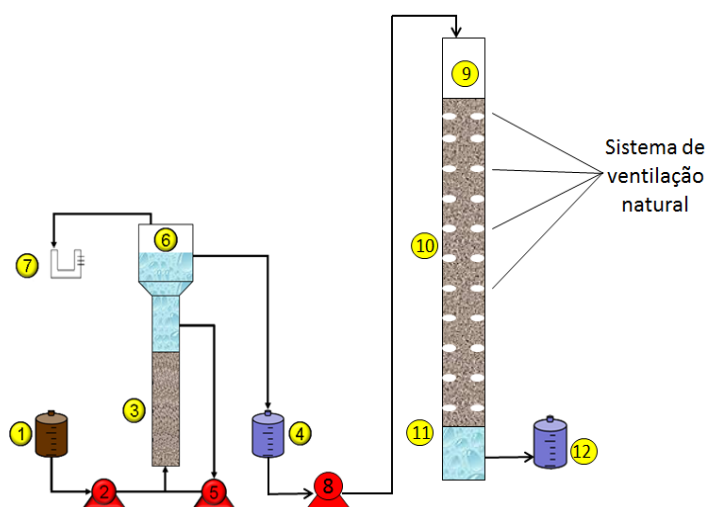
Estudos sobre a eficiência de eliminação durante o tratamento em ETEs são principalmente baseados em medições das concentrações de fármacos nos afluentes e efluentes em ETEs, e elas variam de acordo com a construção e tecnologia de tratamento, do tempo de retenção hidráulica, da estação do ano e do desempenho da ETE (ROBERTS, THOMAS, 2006). Quando um composto farmacêutico estiver presente principalmente na fase dissolvida, o processo de biodegradação é sugerido como o mais importante na sua eliminação durante o tratamento de esgoto, apresentando eficiências de remoção variando entre 50 e 90% para diferentes tipos de fármacos e tecnologias biológicas de tratamento, tais como lodos ativados, reatores anaeróbios e filtros biológicos (CLARA et al., 2005; ROBERTS, THOMAS, 2006).

Assim, o presente trabalho avaliou a remoção de micropoluentes emergentes de efluentes sintéticos utilizando um sistema composto por um reator anaeróbio seguido de pós-tratamento em um Filtro Biológico Percolador – FBP.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Aparato experimental

O aparato experimental compreendia um reator anaeróbio seguido de pós-tratamento em um filtro biológico percolador submetido à aeração natural, ambos confeccionados a partir de tubos e conexões de PVC para esgoto (Fig. 1), cujas características de dimensionamento estão dispostas na Tabela 1. O reator anaeróbio foi inoculado com um lodo anaeróbio ( $60 \text{ g SSV.L}^{-1}$ ) proveniente de um reator de circulação interna (IC) de uma cervejaria localizada no município de Horizonte, Ceará, cuja atividade metanogênica específica foi de  $0,45 \text{ g DQO/g SSV. dia}$ . O lodo de inóculo do FBP ( $22 \text{ g SSV.L}^{-1}$ ) foi proveniente de um sistema de lodos ativados de uma cervejaria localizada no município de Pacatuba, Ceará.



**Figura 1 – Esquema do sistema anaeróbio seguido de FBP. 1- Afluente; 2 – Alimentação reator anaeróbio; 3 – Reator anaeróbio; 4 – Efluente; 5 – Recirculação; 6 – Biogás; 7 – Medidor de biogás; 8 – Alimentação FBP; 9 – Sistema de distribuição do afluente utilizando um chuveiro; 10 – Apra de conduítes como meio suporte; 11 – Sistema de drenagem de fundo de acrílico; 12 – Efluente final.**

O afluente foi armazenado a 4°C, e o sistema foi operado à temperatura ambiente de 28°C ± 2°C, com tempo de detenção hidráulica (TDH) de aproximadamente 7 horas e carga orgânica volumétrica (COV) de 3,7 kgDQO/m<sup>3</sup>.dia para o reator anaeróbio e recirculação do efluente de 0,7 L/dia. O biogás gerado pelo reator era coletado e quantificado pelo método de deslocamento de líquido utilizando medidores de gás automáticos, e posteriormente caracterizado por cromatografia gasosa (Firmino et al, 2015). Já o FBP teve TDH aproximado de 48 horas, taxa de aplicação superficial de 0,48 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.dia e COV de 0,11 kgDQO/m<sup>3</sup>.day, classificando-se como um FBP de baixa taxa.

**Tabela 1 – Características de dimensionamento do sistema (reator anaeróbio/FBP).**

Característica	Reator anaeróbio	FBP
Diâmetro (m)	0,1	0,2
Volume útil (L)	3,7	38
Volume total (L)	4,0	47
Área superficial (m <sup>2</sup> )	0,008	0,031
Altura do meio suporte (m)	-	0,8
Material suporte	-	Conduíte

### Efluente sintético

O efluente sintético era composto por água, uma mistura de micropoluentes (Estrona, β-Estradiol, 17α-etinilestradiol, Bisfenol-A, Diclofenaco, Sulfametoxazol e Trimetoprima), com concentração média de aproximadamente 230µg/L para cada composto, meio basal, co-substrato e tampão. O co-substrato utilizado foi o etanol e o meio basal foi preparado de acordo com dos Santos (2005). Procurando manter o pH próximo à neutralidade, pH 7, adicionou-se bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) ao afluente na proporção de 1 g de NaHCO<sub>3</sub> para cada 1 g de DQO.

### Operação do sistema (Reator anaeróbio-FBP)

Os experimentos foram executados em duas fases distintas (Tabela 2), incluindo a fase de aclimação do lodo (Fase I), em que o etanol era a única fonte de carbono e energia. Posteriormente, durante a Fase II, foi adicionado ao sistema a mistura de micropoluentes e etanol (co-substrato, 1g DQO/L).

Tabela 2 – Condições operacionais durante o período experimental.

		Reator anaeróbio		FBP	
Fases		I	II	I	II
Duração da fase (dias)		61	118	31	118
TDH (horas)		7,2	7,4	48	45
COV (kg/m <sup>3</sup> .dia)		3,2	3,7	0,11	0,13
Micropoluentes (µg/L)	E1 - Estrona	-	260	-	240
	E2 - β-Estradiol	-	260	-	240
	EE2 - 17α-etinilestradiol	-	230	-	230
	BFA - Bisfenol-A	-	260	-	260
	DCF - Diclofenaco,	-	250	-	250
	SFX - Sulfametoxazol	-	210	-	210
	TMP - Trimetoprima	-	230	-	220

### Análises

Os micropoluentes foram determinados utilizando extração em fase sólida (SPE) seguida de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD), conforme metodologia descrita por Vidal et al. (2014) e realizadas numa frequência de três vezes por semana.

As demais análises físico-químicas visando o controle operacional do reator, tais como DQO, pH e alcalinidade foram realizadas com a mesma frequência e seguindo as metodologias descritas no Standard Methods (APHA, 2005). Os ácidos graxos voláteis (AGV's) eram determinados e quantificados por cromatografia gasosa, utilizando a metodologia descrita por Carneiro (2012).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Remoção de micropoluentes emergentes

Após o período de aclimação (Fase I), os micropoluentes emergentes foram adicionados ao sistema, dando início à fase II. Nos gráficos das figuras 2 e 3, os dados estão dispostos na forma de diagrama de caixa e bigodes, nos quais se avaliou a variação das concentrações afluentes e efluentes de micropoluentes nos dois sistemas em estudo durante toda a fase II.

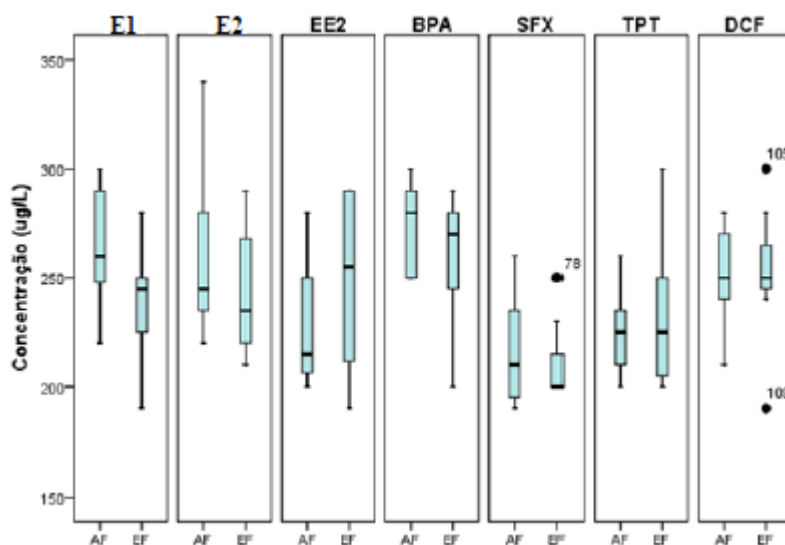


Figura 2 – Diagramas de caixa e bigodes das concentrações de micropoluentes afluentes e efluentes no reator anaeróbio.

Observou-se que as concentrações afluentes se mantiveram entre 200 e 300 µg/L no reator anaeróbio (Fig. 2). As concentrações efluentes se mantiveram bem elevadas (Fig. 2), ou seja, não houve remoções significativas dos compostos avaliados, variando entre 4% e 10% para todos os micropoluentes avaliados, mesmo quando se considera uma pequena adsorção inicial. Tal fato confirma a recalcitrância desses compostos e corroboram com os resultados obtidos por Queiroz et al. (2012), que avaliaram o potencial de remoção de Bisfenol-A e Nonilfenol em reatores UASB operados sob diferentes TDH e concluíram que esses sistemas anaeróbios foram ineficientes na remoção de fármacos.

No Filtro Biológico Percolador, as concentrações afluentes sofreram poucas variações permanecendo em uma média de 250 µg/L para todos os compostos avaliados (Fig.3). Nesse sistema houve significativa redução das concentrações efluentes e boas eficiências de remoção, conforme se observa na Figura 3.

As maiores eficiências de remoção foram encontradas com os compostos Bisfenol-A, o Etinilestradiol e o Diclofenaco, com valores médios da ordem de 68%, 58% e 58%, respectivamente. O composto que se mostrou mais recalcitrante nesse sistema de tratamento foi o Sulfametoxazol que apresentou eficiência de remoção de 46%. Para os demais compostos, as eficiências de remoção de mantiveram entre 52 e 56%.

Em estudos anteriores, Brandt (2012) e Jiang et al. (2005) reportaram eficiências de remoção do Bisfenol-A (BPA) em FBP convencional tratando esgoto sanitário da ordem de 64% e 65%, respectivamente. Tais valores são próximos aos encontrados no presente estudo, demonstrando que o sistema é bastante viável para o tratamento micropoluentes emergentes (fármacos e desreguladores endócrinos) em esgotos sanitários. Entretanto, estudos de adsorção devem ser posteriormente realizados para confirmar a efetiva remoção biológica desses compostos nesse sistema combinado (Reator anaeróbio-FBP).

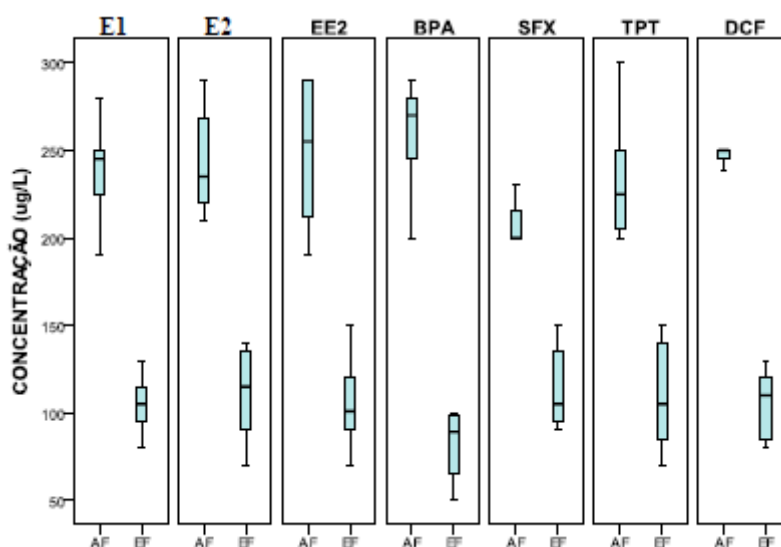


Figura 3 – Diagramas de caixa e bigodes das concentrações de micropoluentes afluentes e efluentes no FBP.

### Estabilidade operacional

Durante as duas fases de operação, ambos os sistemas apresentaram pH próximo à neutralidade, com baixas variações, demonstrando uma boa estabilidade operacional, haja vista que a alcalinidade a bicarbonato variou entre 980 e 1200 mgCaCO<sub>3</sub>/L, e os valores de AGV se mantiveram entre 50 e 100 mg/L, para ambos os sistemas. Com relação à DQO, observou-se que o sistema manteve remoções acima de 90%, sendo sua maior parte já removida no reator anaeróbio.

### CONCLUSÕES

O reator anaeróbio mostrou-se ineficiente na remoção dos compostos avaliados, apresentando baixos percentuais de remoção para todos os micropoluentes estudados. Contudo, o pós-tratamento e m FBP foi

normalmente eficiente na remoção dos micropoluentes emergentes, sendo a maior eficiência obtida com o Bisfenol-A (68%) e a menor com o Sulfametoxazol (46%).

O sistema combinado (Reator anaeróbio-FBP) parece se configurar como uma boa opção de sistema que pode aliar a remoção de matéria orgânica, compostos fármacos e desreguladores endócrinos, exibindo uma boa estabilidade operacional. Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in sewage treatment plants: literature review. *Engineering Sanitary and Environmental*, 18, 187-204, 2013.
2. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
3. BRANDT, E. M. F. Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de pós-tratamento), 2012. Dissertação de mestrado (Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2012.
4. CARNEIRO, P. M. Remoção de BTEX em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas. 2012. 129 f. Dissertação de mestrado (Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2012.
5. CLARA, M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ, E. KREUZINGERA, N.; KROISSA, H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, v. 39, p. 4797-4807, 2005.
6. Dos SANTOS, A. B. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. *Engenharia Sanitária e Ambiental* 2005; 10: 253-259.
7. FIRMINO, P. I. M.; FARIAS, R. S.; BUARQUE, P. M. C.; COSTA, M. C.; RODRIGUEZ, E.; LOPES, A. C.; dos SANTOS, A. B. Engineering and microbiological aspects of BTEX removal in bioreactors under sulfate-reducing conditions. *Chemical Engineering Journal* 2015; 260: 503-512.
8. GEBHARDT W., SCHRÖDER H.Fr. Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *Journal of Chromatography. A*, v.1160, p.34-43, 2007.
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. KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALEB 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.
11. QUEIROZ, F.B.; BRANDT, E.M.F.; AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L.; AFONSO, R.J.C.F. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. *Water Science and Technology* 2012; 66(12): 2562-2569.
12. ROBERTS, P.H., THOMAS, K.V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science Total Environment.*, v.356, p.143-153, 2006.
13. SANTOS J.L., APACICIO I., ALONSO E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environmental. Int.*, v.33, p. 596-601, 2007.
14. VIDAL, C. B.; FEITOSA, A. V.; PESSOA, G. P.; RAULINO, G. S. C.; OLIVEIRA, A. G.; dos SANTOS, A. B.; Nascimento, R. F. Polymeric and silica sorbents on endocrine disruptors determination. *Desalination and Water Treatment* 2014; 1: 1-10.