

II-529 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO BIOLÓGICA DE FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM SISTEMAS ANAERÓBIOS E MICROAERÓBIOS

Patrícia Marques Carneiro Buarque⁽¹⁾

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.

Ricardo Bruno Pinheiro de Lima⁽¹⁾

Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Ceará – UFC.

Hugo Leonardo de Brito Buarque⁽²⁾

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⁽¹⁾

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⁽¹⁾

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⁽¹⁾: Campus do Pici, bloco 713, Pici – Fortaleza – CE - CEP: 60455-900 - Brasil - Tel: (85) 3366-9628,

Endereço⁽²⁾: Av. Treze de Maio, 2081, Benfica – Fortaleza – CE - CEP: 60040-215 - Brasil - Tel: (85) 3307-3647, e-mail: pmcbuarque@yahoo.com.br

RESUMO

Os micropoluentes emergentes podem causar vários problemas de saúde pública e aos ecossistemas aquáticos sistema reprodutor de homens e animais, bem como danos aos ecossistemas aquáticos. Dessa forma, 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. Sabe-se que a remoção de micropoluentes emergentes sob condições anaeróbias pode ser pouco efetiva. Entretanto, pesquisas recentes têm apontado a microaeração desses sistemas como uma excelente estratégia na remoção de compostos recalcitrantes, tais como BTEX. Portanto, esse estudo avaliou a remoção de micropoluentes emergentes sob condições anaeróbias e microaeróbias. O aparato experimental utilizado consistiu de um reator UASB de 3,7 L, mantido a 28°C, com TDH de aproximadamente 7 horas e carga orgânica de 3,8 kgDQO / m³.day. Os experimentos foram executados em três fases distintas, incluindo a fase de aclimação do lodo (Fase I), em que o etanol era a única fonte de carbono e energia, a Fase II, na qual foi adicionado ao sistema uma mistura de micropoluentes (Estrona, β -Estradiol, 17 α -etinilestradiol, Bisfenol-A, Diclofenaco, Sulfametoxazol e Trimetoprima), com concentração média de aproximadamente 230 μ g/L para cada composto, meio basal, etanol como co-substrato e tampão. Por fim, a Fase III, em que o reator foi operado sob condições microaeróbia com a inserção de ar sintético utilizando um controlador de fluxo mássico, com vazão de 1,0 mL/min. O reator apresentou boa estabilidade operacional e elevadas eficiências de remoção de material orgânica durante todas as fases de operação. O sistema mostrou-se ineficiente na remoção dos compostos avaliados quando operou sob condições anaeróbias, apresentando baixos percentuais de remoção para todos os micropoluentes estudados. No entanto, a adição de baixas concentrações de oxigênio garantiu elevadas eficiências de remoção (até 70%) para todos os compostos sob condições microaeróbias. Assim, o sistema mostrou-se uma excelente alternativa na remoção de compostos recalcitrantes de ecossistemas aquáticos.

PALAVRAS-CHAVE: Micropoluentes emergentes, Remoção biológica, Anaeróbio, Microaeróbio.

INTRODUÇÃO

Uma diversidade de fármacos de diferentes classes é consumida anualmente em todo o mundo. Tais compostos farmacêuticos incluem antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, agentes quimioterápicos, drogas contraceptivas, dentre outros (KASPRZYK-HORDERNA, DINSDALEB, GUWY, 2009). A ocorrência desses micropoluentes emergentes no ambiente aquático e na água potável tem levantado a questão sobre o seu impacto no ambiente e na saúde pública (TAMBOSI, 2008).

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).

Existem diversas tecnologias disponíveis para a efetiva remoção desses compostos em ETE, incluindo os processos oxidativos avançados, ozonização, reatores com lâmpadas ultravioleta, processos de adsorção em carvão ativado. Entretanto, tais processos demandam altos custos de investimento e apresentam operação mais onerosa em relação aos sistemas biológicos de tratamento, como por exemplo, os sistemas de lodos ativados e os reatores de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) (AQUINO et al., 2013).

Embora o potencial dos processos anaeróbios para a remoção de microcontaminantes já tenha sido estudado em escala de bancada por diferentes grupos de pesquisa (EJLERTSSON et al., 1999; JÜRGENS et al., 2002), alguns parâmetros operacionais, tais como concentração afluente de poluentes, carga orgânica volumétrica, presença de aceptores alternativos de elétrons e outros, podem influenciar no desempenho de degradação desses compostos (QUEIROZ et al., 2012; GRAAFF et al., 2011; REYES et al., 2010).

Assim, com a finalidade de melhorar o processo de remoção de micropoluentes emergentes, o uso de baixas concentrações de oxigênio adicionadas ao sistema pode favorecer a degradação inicial desses compostos, haja vista que alguns estudos recentes têm apontado a microaeração como uma excelente estratégia na remoção de compostos recalcitrantes, tais como BTEX (Firmino, 2013).

Dessa forma, o presente estudo buscou Avaliar a remoção biológica de fármacos e desreguladores endócrinos (tipos de micropoluentes emergentes) em sistemas anaeróbios e microaeróbios.

MATERIAL E MÉTODOS

Sistema Anaeróbio – Microaeróbio

Os ensaios foram realizados em um reator anaeróbio confeccionado a partir de tubos e conexões de PVC para esgoto, com volume útil de 3,7 litros. A microaeração foi inserida utilizando ar sintético (20 % mol), a partir de um controlador de fluxo de mássico de gás (Cole Parmer, USA) com vazão de 1,0 mL/min (Fig. 1). O reator foi inoculado com um lodo anaeróbio (60 g VSS 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 g DQO/ g SSV. dia.

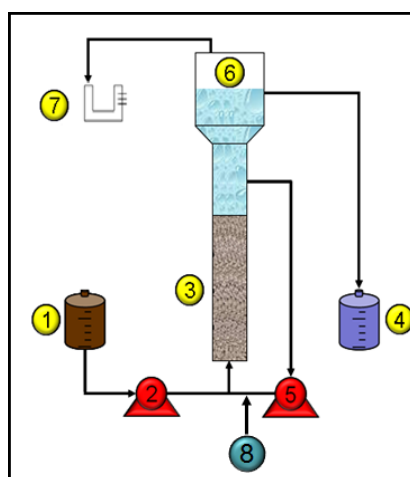


Figura 1 – Esquema do sistema anaeróbio/microaeróbio. 1- Afluente; 2 – Bomba peristáltica; 3 – Reator anaeróbio; 4 – Efluente; 5 – Bomba de recirculação; 6 – Biogás; 7 – Medidor de biogás; 8 – Cilindro de ar sintético com controlador de fluxo mássico (vazão ~ 1mL/min.).

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/m³.dia. O esgoto afluente era bombeado pelo uso de bombas peristálticas (Gilson, USA). 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).

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 (NaHCO₃) ao afluente na proporção de 1 g de NaHCO₃ para cada 1 g de DQO.

Operação do biorreator

Os experimentos foram executados em três fases distintas (Tabela 1), 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). Por fim, o reator foi operado sob condições microaeróbias (Fase III).

Tabela 2 – Condições operacionais durante o período experimental.

| Fases | | I | II | III |
|------------------------------|---------------------------|-----|-----|-----|
| Duração da fase (dias) | | 61 | 83 | 35 |
| TDH (horas) | | 7,2 | 7,4 | 7,1 |
| COV (kg/m ³ .dia) | | 3,2 | 3,7 | 3,8 |
| Micropoluentes (µg/L) | E1 - Estrona | | 260 | 250 |
| | E2 - β-Estradiol | | 260 | 240 |
| | EE2 - 17α-etinilestradiol | | 230 | 230 |
| | BFA - Bisfenol-A | | 260 | 230 |
| | DCF - Diclofenaco, | | 250 | 240 |
| | SFX - Sulfametoxazol | | 210 | 250 |
| | TMP - Trimetoprima | | 230 | 250 |
| Recirculação L/hora | | 0,7 | 0,7 | 0,7 |

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 fármacos e desreguladores endócrinos

Após o período de aclimação (Fase I), os micropoluentes emergentes foram adicionados ao sistema, dando início às fases II e III. Nesta última, inseriu-se a microaeração no reator anaeróbio. Nos gráficos das figuras 2 e 3, os dados estão dispostos na forma de diagrama de caixa e bigodes, em que se avalia a variação das concentrações afluente e efluente dos diferentes micropoluentes nas duas fases de operação.

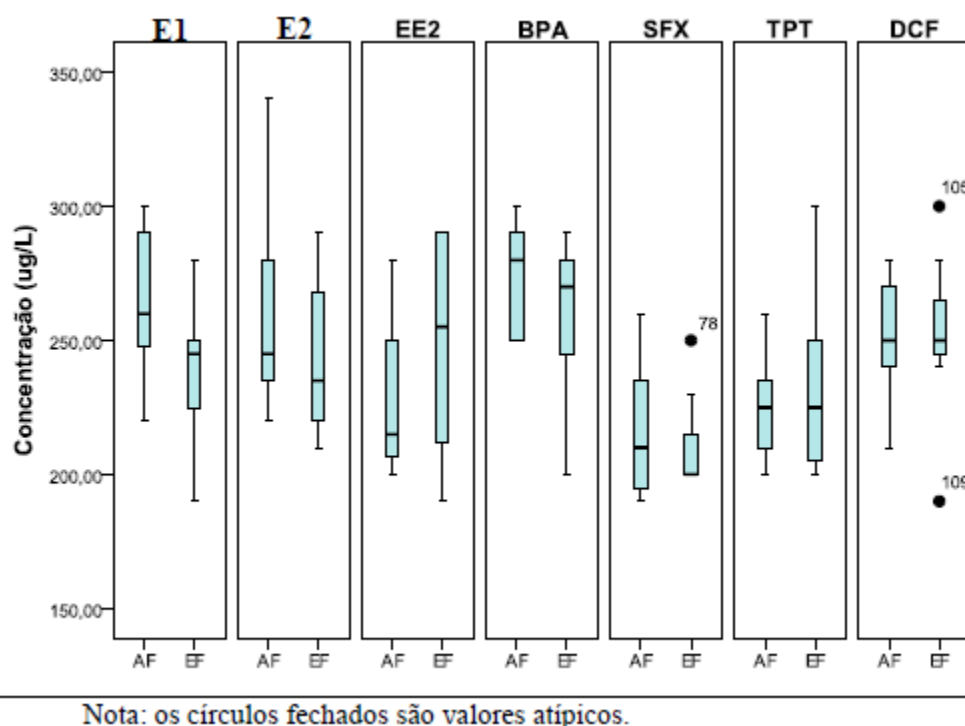


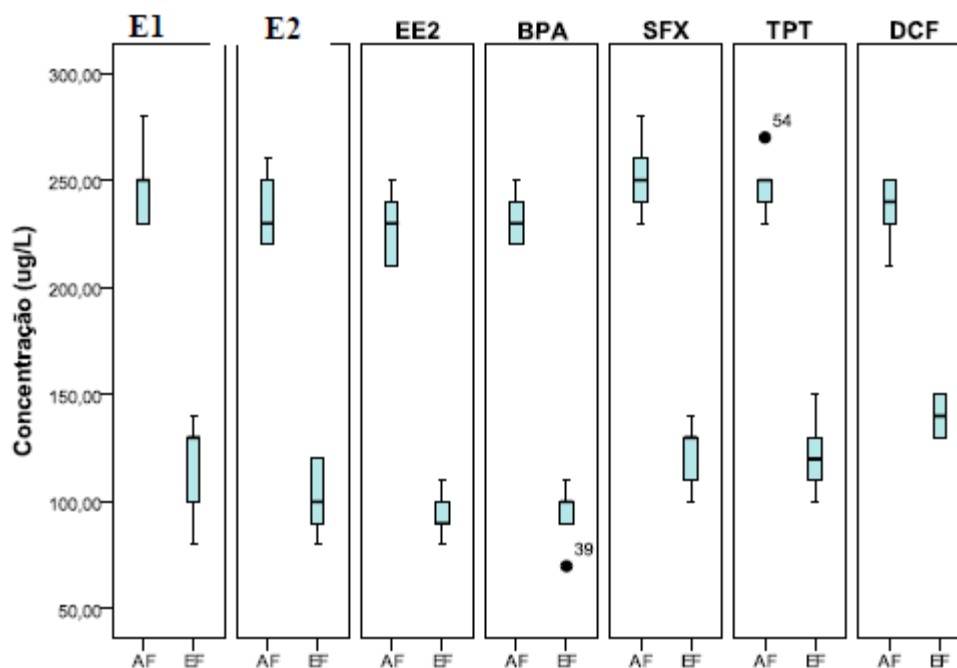
Figura 2 – Diagramas de caixa e bigodes das concentrações afluente e efluente de micropoluentes durante a Fase II.

Observou-se que durante as duas fases de operação as concentrações afluente se mantiveram entre 200 e 300 µg/L (Fig. 2). Na Fase II, na qual o reator operava sob condições anaeróbias, as concentrações efluente 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 se considerando 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.

Entretanto, quando o reator operou sob condições microaeróbias, observou-se reduções significativas nas concentrações efluente, as quais variaram entre 60 e 150 µg/L (Fig. 3), implicando em um aumento considerável nas eficiências de remoção dos micropoluentes estudados. Assim, foi obtido um maior percentual

de remoção para o bisfenol-A, em média 70%, e o menor pra o diclofenaco, em média 41%. Os demais compostos também apresentaram um aumento significativo nas médias de remoções, em torno de 57%. Assim, é provável que a adição de baixas concentrações de oxigênio tenha facilitado à ativação inicial dos micropoluentes investigados, a qual é, normalmente, considerada a etapa limitante do processo de degradação anaeróbia (Firmino, 2013; Foght, 2008).

Alguns estudos recentes têm apontado a microaeração como uma excelente estratégia na remoção de compostos recalcitrantes, tais como BTEX (Firmino, 2013), e também no controle de odores resultantes dos processos de tratamentos anaeróbios (de Sousa et al., 2014).



Nota: os círculos fechados são valores atípicos.

Figura 3 – Diagramas de caixa e bigodes das concentrações afluentes e efluentes de micropoluentes durante a Fase III.

Estabilidade operacional

Durante as três fases de operação, o reator apresentou baixa variação de pH (entre 6,9 e 7,3), demonstrando uma boa estabilidade operacional, haja vista que a alcalinidade a bicarbonato e os valores de AGV foram cerca de 1000 e 100 mg/L, respectivamente. Com relação à DQO, observou-se que suas eficiências de remoção foram superiores a 90% (Tabela 2).

Tabela 2 – Condições operacionais durante o período experimental.

| Fases | I | II | III |
|---------------------|----------|-----------|------------|
| DQO afluente (mg/L) | 933 (67) | 980 (111) | 1005 (124) |
| DQO efluente (mg/L) | 56 (14) | 114 (57) | 114 (60) |
| Remoção (%) | 96 (1) | 96 (2) | 94 (4) |

Nota: o desvio padrão encontra-se indicado à direita das médias correspondentes.

CONCLUSÕES

O sistema mostrou-se ineficiente na remoção dos compostos avaliados quando operou sob condições anaeróbias, apresentando baixos percentuais de remoção para todos os micropoluentes estudados.

A adição de baixas concentrações de oxigênio garantiu elevadas eficiências de remoção (até 70%) para todos os compostos sob condições microaeróbias.

O sistema em estudo também se mostrou bastante eficiente com relação à remoção de DQO, em todas as fases de operação, mostrando-se viáveis e com boa estabilidade operacional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
2. AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v. 18, p. 187-204, 2013.
3. 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.
4. de SOUSA, M. R.; LOPES, A. C.; RODRIGUEZ, E. R.; CARNEIRO, J. M.; FARIAS FILHO, A. L. HOLANDA, G. B. M.; LANDIM, P. G. C. PEREIRA, L. M. G. dos SANTOS, A. B. Anaerobic versus microaerobic processes for sulfide removal from biogas: engineering and microbiological aspects. In 16th International Biotechnology Symposium and Exhibition (IBS), Fortaleza, Ceará, Brasil, 2014.
5. de 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.
6. ERLERTSSON, J.; NILSSON, M.-L.; KYLIN, H.; BERGMAN, A.; KARLSON, L.; ÖQUIST, M.; SVENSSON, B.H. Anaerobic degradation of nonylphenol mono- and diethoxylates in digester sludge, landfilled municipal solid waste, and landfilled sludge. *Environmental Science & Technology*, v. 33, p. 301-306, 1999.
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. FIRMINO, P. I. M. Tratamento anaeróbio e microaeróbio de águas sintéticas contaminadas com BTEX. 2013. 168 f. Tese de doutorado (Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2013.
9. FOGHT, J. Anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons: pathways and prospects, *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology* 2008; 15: 93-120.
10. GRAAFF, M.S.; VIENO, N.M.; KUJAWA-ROELEVELD, K.; ZEEMAN, G.; TEMMINK, H.; BUISMAN, C.J.N. Fate of hormones and pharmaceuticals during combined anaerobic treatment and nitrogen removal by partial nitrification anammox in vacuum collected black water. *Water Research*, v. 45, p. 375-383, 2011.
11. JÜRGENS, M.D.; HOLTHAUS, K.I.E.; JOHNSON, A.C.; SMITH, J.J.L.; HETHERIDGE, M.; WILLIAMS, R.J. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. *Environmental Toxicology & Chemistry*, v. 21, n. 3, p. 480-488, 2002.
12. 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.
13. REYES, C.; MATAMOROS, V.; CRUJEIRAS, B.; RUIZ, I.; SOTO, M.; BAYONA, J. M. Evaluation of an aerobic digester (UASB) followed by a hybrid constructed wetland for the removal of PPCPs in urban wastewater: A pilot study. In: 12th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Proceedings..., Venice: International Water Association, 2010.
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.