

II-341 – REMOÇÃO DE NUTRIENTES E 17 α ETINILESTRADIOL (EE2) EM ESGOTO POR REATOR EM BATELADA SEQUENCIAL ANAERÓBIO-AERÓBIO-ANÓXICO

Tayane Crispim de Souza⁽¹⁾

Engenheira Civil pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Mestranda em Saúde Pública e Meio Ambiente com ênfase em Gestão e Saneamento Ambiental pela Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca (ENSP/FIOCRUZ).

Jaime Lopes da Mota Oliveira⁽²⁾

Biólogo pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Mestre e Doutor em Microbiologia Ambiental pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Pesquisador em Saúde Pública na Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP/FIOCRUZ).

Enrico Mendes Saggioro⁽³⁾

Farmacêutico pela Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Doutor em Ciências pela Fundação Oswaldo Cruz. Pós-doc pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Pesquisador em Saúde Pública na Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP/FIOCRUZ)

Endereço⁽¹⁾: Rua Leopoldo Bulhões, 1480, Prédio ENSP, 5º andar, sala 20, Manguinhos – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21.041-210 - Brasil - Tel: (21) 96513-7464 - e-mail: tayanesc@gmail.com

RESUMO

O presente estudo avaliou a eficiência de um Reator em Batelada Sequencial (RBS) na remoção do 17 α -etinilestradiol (EE2) que removia simultaneamente matéria orgânica (Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT)) e nutrientes (Nitrogênio Total (NT) e Fósforo Total (PT)). Foi adicionado o EE2 (5 $\mu\text{g L}^{-1}$) uma única vez ao esgoto sintético e o resíduo do hormônio foi monitorado por 13 ciclos subsequentes. As eficiências médias de remoção antes da adição do EE2 ao sistema foram de 90% para DQO, 65% para NT e 78% para PT. Essas remoções foram mantidas com o EE2, exceto para o PT que foi de 55%. Isto pode demonstrar impacto ao processo, mas é necessária uma investigação mais criteriosa. Já no primeiro ciclo foi observado uma remoção de 75% do EE2, mas nos demais ciclos foi possível medir o seu resíduo mesmo não tendo sido adicionado. Por fim, cerca de 90% do resíduo foi medido no esgoto tratado após os 13 ciclos indicando uma provável dessorção do EE2 pelo RBS.

PALAVRAS-CHAVE: RBS, EE2, Nutrientes.

INTRODUÇÃO

No Brasil, o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) alerta para índices de cobertura de saneamento alarmantes no país. Segundo este sistema, 51,9% da população total brasileira tem seu esgoto coletado, e dessa parcela coletada, 75% passam por algum nível de tratamento, resultando em um índice de 45% do esgoto gerado sendo tratado (SNIS, 2016). A principal via de contaminação no meio aquático que gera excesso de matéria orgânica e nutrientes no ambiente é o despejo irregular de esgotos, e o enriquecimento excessivo das águas com matéria orgânica e nutrientes causam eutrofização nos rios, lagos e reservatórios.

Atualmente a contaminação dos corpos d'água por esgotos sanitários vai além do excesso de matéria orgânica e nutrientes presentes nos efluentes. Nas últimas décadas vem sendo observada a ocorrência de micropoluentes emergentes tais como produtos farmacêuticos, pesticidas, hormônios, entre outros produtos de indústrias química, petroquímica e farmacêutica (Luo et al. 2014), que mesmo em baixas concentrações (na ordem de ng.L⁻¹ a $\mu\text{g.L}^{-1}$) podem causar efeitos crônicos significativos na biota selvagem e no homem (EPA, 2015). O grupo de micropoluentes capaz de alterar as funções do sistema hormonal dos seres vivos e, conseqüentemente, causar efeitos adversos em organismos saudáveis e seus descendentes é chamada de desreguladores endócrinos (DEs) (LINTELMANN et al, 2009).

O composto 17 α etinilestradiol (EE2) é classificado como DE e está frequentemente associado a efeitos negativos no ecossistema e na saúde humana (EPA b, 2015). Cunha et al. (2017) relataram sobre a ocorrência do hormônio EE2 em águas superficiais no Brasil. A presença desse composto em diversas matrizes ambientais pode ser explicada pelo fato de que a legislação brasileira Resolução CONAMA N° 430/2011, que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes não compreende a classe dos micropoluentes (BRASIL, 2011). Uma das possíveis barreiras para esses micropoluentes são as estações de tratamento de esgoto, uma vez que o esgoto é uma das vias de introdução desses compostos na natureza. Os processos normalmente empregados nas estações são biológicos prevalecendo os aeróbios, anaeróbios ou mistos (ANA, 2017). O sistema biológico de lagoas anaeróbia com lagoa facultativa em série é o mais utilizado nas ETE's brasileiras com 364 unidades identificadas. Em contrapartida o processo de lodos ativados (LA) é o que atende a maior parte da população brasileira. Tal fato se explica devido ao processo de LA estar instalado, em sua maioria, em centros urbanos (ANA, 2017). Alguns estudos apontam que o equilíbrio entre os parâmetros operacionais de reatores biológicos pode ser suficiente para garantir eficiência de remoção de DEs. Paula (2017) utilizou um reator em batelada sequencial (RBS) de bancada e atingiu remoção máxima de 95% de EE2. Diante deste cenário, o presente trabalho se torna importante para contribuir com dados sobre o potencial desses processos biológicos na remoção de DEs.

OBJETIVO

Este trabalho avaliou a eficiência de remoção do 17 α etinilestradiol (EE2) por um RBS que estava promovendo a remoção simultânea de matéria orgânica e nutrientes.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CONFIGURAÇÃO, ACLIMATAÇÃO E DESEMPENHO DO REATOR (RBS)

O reator cilíndrico com capacidade de 10 litros de volume útil foi operado em regime de batelada (Figura 1). Bombas peristálticas foram utilizadas para o enchimento e esvaziamento do reator bem como descarte de lodo excedente. Um compressor promoveu a aeração por uma válvula solenoide de acionamento elétrico e um agitador mecânico foi usado para a homogeneização do lodo com o esgoto no reator. O funcionamento desses equipamentos foi controlado eletronicamente (controladora eletrônica) promovendo ciclos com Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 8 horas resultando em 3 ciclos por dia. O sistema foi alimentado por esgoto sintético diluído conforme Holler & Trosh (2001) e o lodo biológico (inóculo) usado foi coletado de uma ETE próxima que usa o processo de lodos ativados. Ao final de cada ciclo o esgoto tratado era descartado e uma amostra era coletada para as análises laboratoriais. No início de cada novo ciclo, o esgoto bruto sintético era adicionado ao reator. A Tabela 1 mostra a variação de cada ciclo.

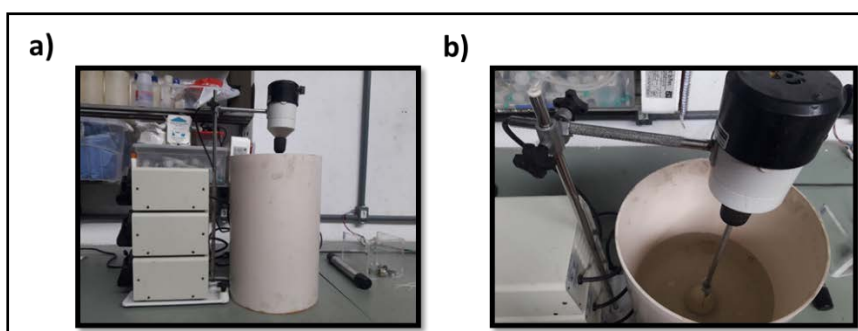


Figura 1. Reator RBS usado no tratamento biológico para remoção do EE2. a) vista geral do reator RBS mostrando as bombas peristálticas; b) visão interna do reator RBS mostrando o difusor e o misturador.

Tabela 1. Descrição do ciclo usado no RBS

Etapa Operacional	Fase metabólica	Tempo de duração
1- Enchimento com mistura	Anaeróbia	6 minutos
2- Mistura		1 hora e 14 minutos
3- Mistura com aeração	Aeróbia	2 horas e 30 minutos
4- Descarte da mistura com aeração		Minuto final da fase aeróbia
5- Mistura	Anóxica	2 horas e 30 minutos
6- Sedimentação	-	1 hora e 30 minutos
7- Esvaziamento	-	10 minutos

A aclimação do reator com o lodo e esgoto sintético ocorreu por nove meses. Nesse período foram realizadas análises laboratoriais para o ajuste do reator quanto a eficiência de remoção de matéria orgânica e nutrientes, assim como o acompanhamento da biomassa do lodo. Após este período foi realizado o monitoramento do desempenho do reator em relação à remoção de matéria orgânica (em termos de DQO e COT) e nutrientes (nitrogênio e fósforo).

3.2 MONITORAMENTO DA REMOÇÃO DE NUTRIENTES E EE2

Com reator estabilizado foi adicionado o EE2 a uma concentração nominal $5 \mu\text{g L}^{-1}$ uma única vez no RBS. A definição da concentração foi definida respeitando os limites de detecção do cromatógrafo e baseando-se em pesquisas anteriores do grupo. A alimentação do reator com esgoto contaminado por EE2 foi realizada em 20 de agosto de 2018, onde foi preparado 15L de esgoto sintético diluído segundo Holler e Trosch (2001). Foram coletadas amostras de esgoto bruto e tratado pelos quatro dias subsequentes perfazendo 13 ciclos. As análises físico-química realizadas foram de DQO, COT, NT, PT e Turbidez. Essas análises foram realizadas conforme os protocolos padronizados pelo Standard Methods (2012). As amostras para as análises físico-químicas foram processadas no mesmo dia da coleta. As amostras para a análise de EE2 foram armazenadas à 4°C em garrafas de vidro âmbar por no máximo 7 dias e em seguida processadas segundo metodologia proposta por Paula (2017) e descrita abaixo.

3.3 DETERMINAÇÃO DO EE2

3.3.1 Extração e purificação do EE2

Uma amostra de 500 mL de esgoto tratado coletada foi filtrada, primeiramente, com uma membrana de vidro de $0,7 \mu\text{m}$ (Millipore) e posteriormente em membrana de nylon de $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore). As membranas foram colocadas em um béquer com 10 mL de metanol seguido de 10 minutos no ultrassom com o objetivo de extrair o EE2 que possa ficar aderido. Esse procedimento foi repetido por três vezes, totalizando um volume de 30 mL de metanol. O sobrenadante de metanol gerado foi levado a secar em um evaporador rotativo a 80°C e em seguida ressuspensos com 10 mL de água ultrapura, procedimento esse realizado por duas vezes. Tanto a filtrado inicial como o produto da extração da membrana foram misturados e percolados em um cartucho de SPE HLB Oasis (Waters). Este cartucho foi inicialmente pré-condicionado com a passagem de 5 mL de metanol, 7 mL de acetonitrila (ACN) e 7 mL de água ultrapura. A limpeza do cartucho (clean up) foi realizada com 10 mL de ACN:H₂O 30:70 (v/v) e posteriormente seco no vácuo por 20 minutos. A eluição do EE2 foi feita com 10 mL de acetonitrila e recolhidos em um vial. Este vial foi seco em fluxo de nitrogênio e o pellet foi ressuspensão em 0,5 mL de uma solução Acetonitrila:Água (50:50 v/v).

3.3.2 Condições Cromatográficas

A análise cromatográfica foi realizada em um Cromatógrafo Líquido de Alta Performance com Detector de Fluorescência (HPLC-FL) modelo 1200 Series (Agilent Technologies) utilizando uma coluna de separação Eclipse Plus C18 $5 \mu\text{m}$, de 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno (Agilent). A eluição foi realizada no modo isocrático com Acetonitrila:H₂O 50:50 (v/v) com o fluxo de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$. Na detecção por fluorescência, o comprimento de onda utilizado para excitação foi de 230 nm e de emissão em 310 nm. O tempo de corrida foi de 15 minutos e um volume de injeção de 100 μL . O limite de detecção do EE2 foi de $12,5 \text{ ng L}^{-1}$ e o limite de quantificação foi de $35,9 \text{ ng L}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência do RBS em relação a remoção de matéria orgânica (DQO), Nitrogênio Total (NT) e Fósforo Total antes da adição do EE2 foi em média de 90, 65 e 78%, respectivamente. Durante o monitoramento da remoção EE2 pelo RBS foram realizadas análises complementares de DQO, NT e PT para confirmar esta eficiência como mostra a Tabela 2.

A remoção de DQO no RBS foi de 83% em média. Este valor supera ao estabelecido pela Resolução CONAMA 430 (2011), que prevê uma eficiência mínima de 60%. Este valor se manteve similar ao encontrado na literatura, onde Paula (2017) utilizou dois Reatores em Batelada Sequencial (RBS) com $\Theta = 10$ e 30 dias e TDH 6 horas em escala de bancada atingindo remoção máxima de 80% de DQO. Li et al. (2014) monitoraram um reator programado nas fases aeróbia/anóxica/aeração-estendida com ciclos de TDH 8 horas e Θ de 8 dias obtiveram eficiência de 87%.

A remoção média de NT manteve um alcance satisfatório ficando em torno de 65% de remoção. Este resultado ficou acima do encontrado por Paula (2017) que atingiu remoção na faixa de 30% a 40%. Esta autora adotou o TDH de 6 horas, diferente de Jiang et al. (2016) que alcançaram remoção média de 82% a 92% variando o TDH de 12 a 16 horas. O crescente aumento da remoção de NT associado com o aumento do TDH, pode indicar uma relação entre esses parâmetros. Além disso, diferente de Paula, o período anóxico adotado neste estudo foi maior, o que pode ter favorecido a desnitrificação.

A máxima eficácia de remoção de fósforo total (PT) foi alta (93%), mas sua média foi de 55%, porém com um desvio padrão de 35,1. Isto indica uma alta dispersão dos resultados na eficiência durante esta semana de monitoramento. Este valor foi menor do que o obtido por Paula (2017) e também inferior ao atingido antes da adição do EE2. Uma provável justificativa seria o pequeno impacto ao reator pela adição do hormônio, mas isto precisa ser melhor investigado.

Tabela 2. Eficiência em percentual de remoção de Demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio total (NT) e Fósforo total (PT) pelo RBS em esgoto contaminado com EE2 durante cinco dias.

Parâmetros	Remoção Média (%)	Desvio Padrão
DQO (mg/L)	83	9,2
COT (mg/L)	90	5,6
NT (mg/L)	65	9
PT (mg/L)	55	35

O valor médio de turbidez no esgoto tratado durante o período de adição do EE2 (monitoramento) foi de 4,7 unT. Isto mostra que a sedimentação não foi afetada pela adição do EE2 como fora observado por Paula (2017).

No primeiro ciclo de tratamento de esgoto pelo RBS, a remoção de EE2 foi de 76%. Paula (2017) alcançou valor médio de remoção similar (75%) e Racz e colaboradores (2012) alcançaram eficiência média de remoção de 99% com um TDH de 6 e 12 horas, respectivamente. Um destaque para este estudo foi a avaliação dos resíduos de EE2 nos ciclos subsequentes como mostra a Figura 2.

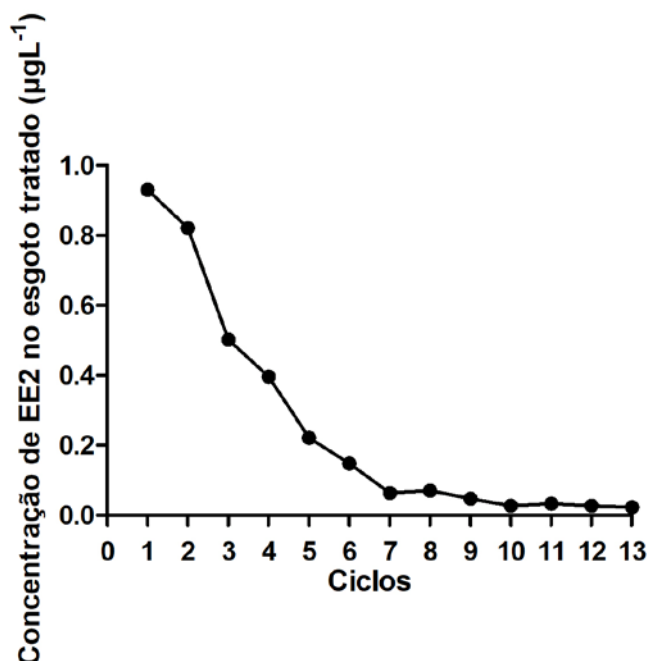


Figura 2. Concentração de EE2 no esgoto tratado ao longo os ciclos subsequentes a sua adição ao RBS.

Após os 13 ciclos foi possível integrar o resíduo de EE2 presente no esgoto tratado somando 87% do que foi adicionado ao esgoto sintético. Isto mostra que ao longo do tempo uma pequena porção de EE2 foi continuamente despejada pelo RBS junto com o esgoto tratado sugerindo uma dessorção deste micropoluentes do processo, a medida que cada ciclo se encerra.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O RBS operando com TDH de 8 horas e idade do lodo de 60 dias apresentou um bom desempenho na remoção de matéria orgânica e nutrientes.

A remoção de EE2 pelo RBS foi satisfatória no ciclo 1 (75%). No entanto, é provável a dessorção deste micropoluinte por este sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22th ed. Washington, DC, 2012.
2. BRASIL. Agência Nacional de Águas - ANA. Atlas Esgotos: despoluição de bacias hidrográficas. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Brasília. 2017.
3. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. MMA. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de Maio de 2011.
4. CUNHA, D. L., PAULA, L. M., SILVA, S. M. S., BILA, D. M., FONSECA, E. M., OLIVEIRA, J. L. M. Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos. Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science, v. 12, n.2, p. 249-262, 2017.
5. EPA, ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA and USGS scientists conduct study to determine prevalence of newly-emerging contaminants in treated and untreated drinking water, 2015.
6. EPA. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products, 2015.
7. HOLLER, S.; TRÖSCH, W. Treatment of urban wastewater in a membrane bioreactor at high organic loading rates. Journal of Biotechnology. v. 92. p. 95-101, 2001.

8. JIANG, Y.; WANG, H.; SHANG, Y.; YANG, K. Simultaneous removal of aniline, nitrogen and phosphorus in batch reactor. *Bioresource Technology*. v. 207(2016)422-429, 2016.
9. LI, X.; CHEN, H.; YANG, Q.; WANG, D.; LUO, K.; ZENG, G. Biological nutrient re-moval in a sequencing batch reactor operated as oxic/anoxic/extended-idle regime. *Chemosphere*. v. 105(2014)75-81, 2014.
10. LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A.; Pure and Applied Chemistry. v.75, 2009.
11. LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. N.; NIGHIEM, L. D.; HAI, F. I; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. v. 473-474, p. 619-641, 2014.
12. PAULA, L. M. Avaliação da remoção simultânea de matéria orgânica, nutrientes e 17 α -etinilestradiol pelo sistema de tratamento de esgotos por reator em batelada sequencial. Dissertação apresentada na Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswal-do Cruz-ENSP/FIOCRUZ, Rio de Janeiro, 2017.
13. SNIS - SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÃO EM SANEAMENTO (Brasil). Série Histórica. 2016.
14. RACZ, L.; MULLER, J.G.; GOEL, R.K. Fate of selected estrogens in two laboratory scale sequencing batch reactors fed with different organic carbon sources under varying solids retention times. *Bioresource Technology*. v.110, p. 35-42. 2012.