

II-337 - IMPACTO DA MICROAERAÇÃO NA REMOÇÃO ANAERÓBIA DE PARABENOS

José Gilmar da Silva do Nascimento⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Doutorando em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Ester Viana Alencar Silva

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Marcos Erick Rodrigues da Silva

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Doutor em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Professor do Instituto Federal do Ceará – *Campus Fortaleza*.

André Bezerra dos Santos

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). PhD em Environmental Sciences pela Wageningen University, Holanda. Professor Associado do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Paulo Igor Milen Firmino

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Doutor em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Campus do Pici, Bloco 713, Pici – Fortaleza – CE - CEP: 60455-900 - Brasil - e-mail: gilmar21@alu.ufc.br

RESUMO

Os parabenos são compostos químicos utilizados como conservantes e antimicrobianos com vasta aplicação na indústria de produto de higiene pessoal, e sua preocupação surgiu da possível atividade estrogênica, causando prejuízo à saúde humana. A remoção de parabenos em estações de tratamento de efluentes é pouco estudada e raramente monitorada. Recentemente, alguns estudos têm mostrado que a adição de baixas concentrações de oxigênio em sistemas anaeróbios pode estimular a reação enzimática catalisada por oxigenases, favorecendo a degradação inicial de compostos recalcitrantes, sem ocasionar impactos negativos na digestão anaeróbia. Contudo, os intervalos de vazão de microaeração são amplos, e, para a remoção de parabenos, seus limites não são conhecidos. Desta forma, avaliou-se o efeito de diferentes vazões de microaeração na remoção de parabenos em um reator anaeróbio do tipo reator UASB de 3,5 L, inoculado com lodo anaeróbio de ETE e operado com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 7,5 h. O afluente sintético consistia de uma solução aquosa contendo uma mistura de parabenos (metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno e butilparabeno), cada composto numa concentração de $\sim 200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. O experimento foi conduzido em quadro etapas, a primeira anaeróbia e as demais fases microaeróbias, sendo a vazão de microaeração aumentada progressivamente de 1,0 a $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Em condições anaeróbias, as eficiências de remoção foram em torno de 14% para o metilparabeno e 20% para os demais compostos. Com microaeração de 1 e $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, observou-se um aumento significativo na remoção de todos os compostos avaliados, com médias próximas de 90% e 95%, respectivamente. Contudo, não foi observado aumento significativo de eficiência com a vazão de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Finalmente, o aumento da vazão de microaeração impactou positivamente na eficiência de remoção de todos os parabenos no reator UASB. Porém, parece haver um limite de saturação para a reação de ativação inicial desses compostos, tendo sido, portanto, a vazão de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a que garantiu o melhor desempenho do reator.

PALAVRAS-CHAVE: Microaeração, Parabenos, Reator UASB.

INTRODUÇÃO

Ésteres do ácido hidroxibenzoico, comumente chamados de parabenos, são uma classe de compostos químicos amplamente utilizados como conservantes antimicrobianos em diversos produtos comerciais, como fármacos, cosméticos e vários outros produtos de cuidado pessoal (PCPs) (Yang et al., 2017). Os custos para a produção de parabenos é baixo, sua ação contra bactérias e fungos é efetiva, e o efeito da toxicidade em humanos sempre foi considerado baixo. Logo, vários produtos de higiene pessoal incorporam esses compostos. No entanto, evidências sugerem atividade estrogênica por parte dos parabenos (Miller et al., 2001; Routledge et al., 1998) e potencial carcinogênico (Darbre et al., 2004). A atividade antimicrobiana, bem como a atividade do estrogênio, tende a aumentar com o comprimento do substituinte alquil (Routledge et al., 1998). Dessa forma, o butilparabeno seria o composto com maior probabilidade de exercer função estrogênica.

Portanto, é possível que, se algum parabeno for absorvido no corpo humano, ele se acumule no tecido adiposo do corpo de maneira similar à de outros poluentes lipofílicos (Darbre, 1998). Nas estações de tratamento de efluentes domésticos, a informação é limitada sobre o destino e comportamento dos parabenos (Haman et al., 2015). Até certo ponto, eles podem estar ligados à fração sólida (material particulado em suspensão ou lodo de esgoto) devido à sua moderada hidrofobicidade (Albero et al., 2012; Hernández Leal et al., 2010). Geralmente, esses micropoluentes emergentes (ME) estão presentes na água em baixos níveis de concentração, o que dificulta e dispendia sua remoção em estações de tratamento de esgoto (ETEs) convencionais (Bledzka et al., 2009). Apenas técnicas modernas, como a nanofiltração ou a osmose reversa, mostram eficiência suficiente na remoção de algumas dessas substâncias (Lee et al., 2008; Radjenović et al., 2008). Portanto, o maior desafio está em escolher uma tecnologia que ofereça bons índices de remoções e custos acessíveis para utilização.

A tecnologia de digestão anaeróbia, especialmente o reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB, *upflow anaerobic sludge blanket*), é um processo cada vez mais comum para o tratamento de águas residuárias devido a diversas vantagens, como baixos custos de energia, geração de biogás, reduzida produção de lodo (Lew et al., 2009), boa capacidade de remoção de matéria orgânica e estabilidade operacional quando submetido a altas cargas orgânicas (Kodera et al., 2017). No entanto, essa tecnologia não é muito eficiente na remoção de ME (Alvarino et al., 2014; Amin et al., 2018).

Recentemente, vem se aumentando o uso de sistemas microaerados (ou microaeróbios) de tratamento de esgotos como processo *in situ* de dessulfurização, assim como para a remoção de compostos recalcitrantes, como BTEX e ME (Buarque, 2017; Firmino et al., 2018; Krayzelova et al., 2015; Siqueira et al., 2018). A microaeração consiste na dosagem de pequenas quantidades de ar ou oxigênio, em geral, na faixa de 0,005 a 5 L O₂·L⁻¹·alimentação⁻¹·dia⁻¹ (Nguyen and Khanal, 2018). Tradicionalmente, a exposição de sistemas anaeróbios ao ar ou oxigênio é evitada, devido a seus efeitos negativos sobre o crescimento e atividade dos microrganismos anaeróbios estritos, como as arqueias metanogênicas. Porém, a adição de baixas concentrações de oxigênio em sistemas anaeróbios parece estimular a reação enzimática catalisada por oxigenases, favorecendo a degradação inicial de compostos recalcitrantes, como hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), sem ocasionar impactos negativos na digestão anaeróbia (Firmino et al., 2018; Siqueira et al., 2018). No entanto, os intervalos de aplicação de microaeração são amplos, e, para a remoção de parabenos, seus limites não são conhecidos. Portanto, é necessário um estudo com diferentes vazões de microaeração para se conhecer os limites de eficiência e estabilidade de sistemas microaeróbios na remoção de parabenos.

Assim, neste trabalho, avaliou-se o efeito de diferentes vazões de microaeração na remoção de parabenos (metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno e butilparabeno) em um reator anaeróbio.

MATERIAL E MÉTODOS

Água residuária

O afluente sintético consistia de uma solução aquosa contendo uma mistura de parabenos, ou seja, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno e butilparabeno, numa concentração de ~200 µg·L⁻¹, um cossustrato, meio basal (macro e micronutrientes) e um tampão. O cossustrato era o etanol (1 g DQO·L⁻¹), e o meio basal era preparado segundo Firmino et al. (2010). Para manter o pH próximo a 7,0, a solução foi tamponada com bicarbonato de sódio (NaHCO₃) na proporção de 1 g de NaHCO₃ para cada 1 g DQO (Firmino et al., 2010).

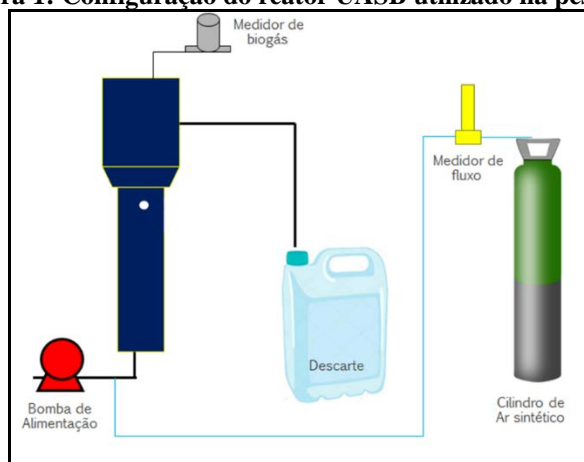
Inóculo

O reator foi inoculado com lodo anaeróbio ($\sim 50 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$) de um reator UASB de uma ETE localizada em Fortaleza, Ceará, Brasil.

Sistema Experimental

O experimento em fluxo contínuo foi realizado utilizando um reator UASB, com volume útil de 3,5 L e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 h, feito a partir de tubos e conexões de PVC para esgoto (**Figura 1**). O reator foi alimentado por meio de bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) através de tubos flexíveis de Tygon® (Cole-Parmer, EUA) e operado à temperatura ambiente de aproximadamente 28 °C. A microaeração foi fornecida a partir de um cilindro de ar sintético (80% N_2 :20% O_2 , a 27 °C e 1 atm), conectado a um controlador de fluxo mássico (Cole Parmer, USA), e introduzida, por meio de uma agulha, junto à alimentação do reator. O biogás produzido era coletado e medido por deslocamento de líquido através de um frasco de Mariotte com solução de cloreto de sódio (NaCl) 3% e pH = 2.

Figura 1: Configuração do reator UASB utilizado na pesquisa



Procedimento Experimental

O experimento foi conduzido em quatro etapas (**Tabela 1**). Na etapa I, o reator foi operado sob condições anaeróbias (controle). Nas etapas II a IV, o reator foi operado sob condições microaeróbias, sendo a vazão de microaeração aumentada progressivamente de 1,0 a 4,0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabela 1: Parâmetros operacionais do reator.

Etapas	I	II	III	IV
Etapa (dias)	46	20	40	22
TDH (h)	8,0	8,0	8,0	8,0
Microaeração ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	-	1,0	2,0	4,0
DQO ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)	1017 (73)	1088 (105)	1035 (62)	1061 (41)
Metilparabeno ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	210 (20)	202 (9)	202 (11)	205 (7)
Etilparabeno ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	222 (21)	210 (15)	204 (11)	197 (11)
Propilparabeno ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	223 (27)	196 (17)	204 (15)	194 (14)
Butilparabeno ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	203 (12)	186 (16)	206 (7)	205 (7)

Nota: Desvio padrão entre parênteses.

Métodos Analíticos

DQO e pH foram determinados segundo APHA (2005), enquanto os parabenos foram extraídos, identificados e quantificados da matriz ambiental aquosa segundo a metodologia de Vidal et al. (2015), cujas etapas foram: acidificação da amostra, seguida de filtração à vácuo, extração em fase sólida (SPE) do filtrado e posterior identificação e quantificação dos compostos pela análise do eluato (extrato obtido após eluição do cartucho de SPE). Para quantificar os parabenos, utilizou-se um cromatógrafo líquido Shimadzu^a (20A Prominence) com detector UV-Vis (SPD-M20A) (258 nm), duas bombas (LC-20AT), forno (CT^a-20A), desgaseificador (DG^a-20A3), coluna Shimadzu Shim-pack CLC-ODS(M)[®] C18 (25 cm x 4,6 mm D.I, 5 μm), com eluição por

gradiente (água ultra pura/Acetonitrila 99%): aumento de 10 até 60% de acetonitrila em 8 minutos, retornando a 10% em 4 minutos. O fluxo era constante de 1,2 mL·min⁻¹. A temperatura do forno foi mantida em 35 °C e o volume de injeção de 10 µL.

Métodos Estatísticos

Utilizou-se o teste não paramétrico de Mann-Whitney, que não requer uma distribuição de dados específica, para comparar o desempenho do reator durante as diferentes etapas experimentais com nível de confiança de 95,0%.

RESULTADOS OBTIDOS

Na primeira etapa, o reator operou sob condições anaeróbias, e as eficiências de remoção foram em torno de 14% para o metilparabeno e 20% para os demais compostos, mostrando que essas condições operacionais não seriam tão eficientes. No entanto Bledzka, Gromadzińska e Wasowicz (2014) relatam que, em estações de tratamento que utilizam sistemas anaeróbios de tratamento, a remoção de parabenos é significativa (~ 90%). Porém, nesses estudos, as concentrações dos poluentes sempre estiveram na ordem de ng·L⁻¹. Dessa forma, é provável que o nível de concentração avaliada no presente estudo tenha contribuído com baixo desempenho do sistema.

Na segunda etapa, com microaeração 1 mL·min⁻¹, observou-se um aumento significativo na remoção de todos compostos avaliados (Tabela 2), atingindo médias próximas de 90%. Assim, percebe-se que, sob condições microaeróbias, a remoção dos parabenos apresentou comportamento semelhante aos obtidos por Firmino et al., (2018) e Siqueira et al., (2018), os quais avaliaram a remoção microaeróbia de BTEX. Nesses estudos, foram obtidas melhorias consideráveis nas remoções dos compostos com a adição de baixas vazões de ar aos reatores anaeróbios.

Muito embora a rota metabólica dos parabenos sob condições microaeróbias ainda seja desconhecida, é provável que o oxigênio esteja catalisando a atividade das enzimas oxigenases e, assim, contribuindo para a introdução dos grupos hidroxila no anel aromático, como nas clássicas vias aeróbias, enquanto que a clivagem ocorre através de vias metabólicas anaeróbias (Chakraborty and Coates, 2004; Fuchs, 2008)

Tabela 2: Eficiências de remoção de micropoluentes do reator ao longo da pesquisa.

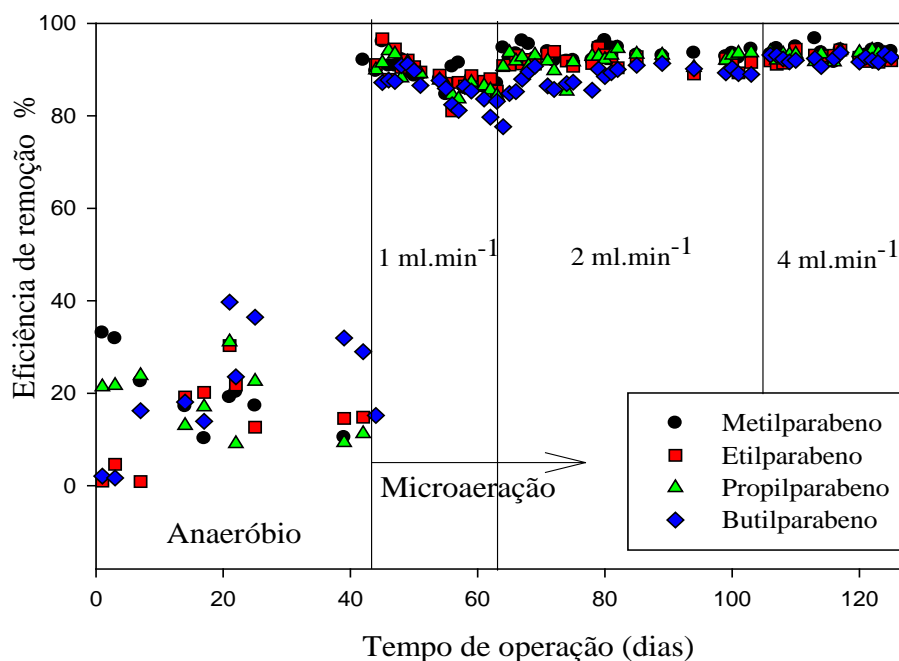
Etapas	I	II	III	IV
Metilparabeno (%)	20 (8)	89 (3)	94 (2)	94 (3)
Etilparabeno (%)	14 (9)	89 (4)	95 (2)	93 (3)
Propilparabeno (%)	18 (7)	88 (9)	92 (2)	93 (1)
Butilparabeno (%)	20 (14)	85 (4)	88 (2)	92 (2)

Nota: Desvio padrão entre parênteses.

Na terceira etapa, a vazão de microaeração foi de 2 mL·min⁻¹, e isso elevou os índices de remoção para valores médios acima de 90%, exceto para o butilparabeno, que obteve remoção média de 88%. Importante observar que, quanto mais longa a cadeia alquilada (metil a butila) de cada parabeno, maior a hidrofobicidade (Almeida and Nogueira, 2014), o que poderia justificar a menor eficiência de remoção do butilparabeno.

Na última etapa, a vazão de microaeração chegou a 4 mL·min⁻¹, e as eficiências continuaram acima de 90%. Entretanto, não ficou evidente o efeito do aumento da vazão de microaeração na remoção dos compostos avaliados. Através dos testes estatísticos para as etapas III e IV, observou-se melhoria significativa na eficiência de remoção para o butilparabeno ($p < 0,001$) e propilparabeno ($p = 0,009$). Entretanto, não foram obtidas diferenças significativas para as remoções dos compostos metilparabeno ($p = 0,820$) e etilparabeno ($p = 0,118$). Logo, aparentemente, houve uma saturação na eficiência de remoção, indicando que a técnica de microaeração atingiu seu limite de eficiência (Figura 2).

Figura 2: Eficiências de remoção durante as fases estudadas.



Sugere-se que o aumento da eficiência de remoção dos parabenos a partir do incremento da vazão de microaeração pode ser explicada pelo fato de que, em ambiente microaeróbio, os microrganismos facultativos consomem e reduzem parcialmente as moléculas de oxigênio, gerando espécies reativas de oxigênio (O_2^- , H_2O_2 , e $\bullet OH$) (Nguyen and Khanal, 2018), e outra possibilidade é que como alguns microrganismos utilizam o oxigênio para introduzir grupos hidroxila no anel aromático pela atividade de enzimas oxigenases (FUCHS, 2008). Possivelmente, a maior disponibilidade de oxigênio favoreceu a produção dessas enzimas e espécies reativas, logo as reações iniciais de degradação teriam um início semelhante ao mecanismo aeróbio, porém as reações sequenciais seguiriam um mecanismo anaeróbio.

CONCLUSÕES

O aumento da vazão de microaeração impactou positivamente na eficiência de remoção de todos os parabenos no reator UASB. Porém, parece haver um limite de saturação para a reação de ativação inicial desses compostos, tendo sido, portanto, a vazão de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a que garantiu o melhor desempenho do reator.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG e do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto – INCT ETEs Sustentáveis. Os autores ainda agradecem à CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albero, B., Pérez, R.A., Sánchez-Brunete, C., Tadeo, J.L., 2012. Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid (Spain). *J. Hazard. Mater.* 239–240, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.017>
- Almeida, C., Nogueira, J.M.F., 2014. Determination of trace levels of parabens in real matrices by bar adsorptive microextraction using selective sorbent phases. *J. Chromatogr. A* 1348, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.057>
- Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2014. Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. *J. Hazard. Mater.* 278, 506–513. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.031>
- Amin, M.M., Bina, B., Ebrahim, K., Yavari, Z., Mohammadi, F., 2018. Biodegradation of natural and synthetic estrogens in moving bed bioreactor. *Chinese J. Chem. Eng.* 26, 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.06.006>
- Bledzka, D., Gromadzińska, J., Wasowicz, W., 2014. Parabens. From environmental studies to human health. *Environ. Int.* 67, 27–42. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.02.007>
- Bledzka, D., Gryglik, D., Miller, J.S., 2009. Photodegradation of butylparaben in aqueous solutions by 254 nm irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 203, 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.01.006>
- Chakraborty, R., Coates, J.D., 2004. Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 64, 437–446. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1526-x>
- Darbre, P.D., 1998. Environmental contaminants in milk: the problem of organochlorine xenobiotics. *Biochem. Soc. Trans.* 26, 106–112. <https://doi.org/10.1042/bst0260106>
- Darbre, P.D., Aljarrah, A., Miller, W.R., Coldham, N.G., Sauer, M.J., Pope, G.S., 2004. Concentrations of Parabens in human breast tumours. *J. Appl. Toxicol.* 24, 5–13. <https://doi.org/10.1002/jat.958>
- Firmino, P.I.M., Farias, R.S., Barros, A.N., Landim, P.G.C., Holanda, G.B.M., Rodríguez, E., Lopes, A.C., dos Santos, A.B., 2018. Applicability of Microaerobic Technology to Enhance BTEX Removal from Contaminated Waters. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 184, 1187–1199. <https://doi.org/10.1007/s12010-017-2618-x>
- Fuchs, G., 2008. Anaerobic metabolism of aromatic compounds. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1125, 82–99. <https://doi.org/10.1196/annals.1419.010>
- Haman, C., Dauchy, X., Rosin, C., Munoz, J.F., 2015. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. *Water Res.* 68, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.030>
- Hernández Leal, L., Vieno, N., Temmink, H., Zeeman, G., Buisman, C.J.N., 2010. Occurrence of Xenobiotics in Gray Water and Removal in Three Biological Treatment Systems. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6835–6842. <https://doi.org/10.1021/es101509e>
- Kodera, T., Akizuki, S., Toda, T., 2017. Formation of simultaneous denitrification and methanogenesis granules in biological wastewater treatment. *Process Biochem.* 58, 252–257. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.04.038>
- Krayzelova, L., Bartacek, J., Díaz, I., Jeison, D., Volcke, E.I.P., Jenicek, P., 2015. Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14, 703–725. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9386-2>
- Lee, J., Lee, B.C., Ra, J.S., Cho, J., Kim, I.S., Chang, N.I., Kim, H.K., Kim, S.D., 2008. Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. *Chemosphere* 71, 1582–1592. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.11.021>
- Lew, B., Tarre, S., Beliafski, M., Dosoretz, C., Green, M., 2009. Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for domestic wastewater treatment. *Desalination* 243, 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.027>
- Miller, D., Wheals, B.B., Beresford, N., Sumpter, J.P., 2001. Estrogenic activity of phenolic additives determined by an in vitro yeast bioassay. *Environ. Health Perspect.*
- Nguyen, D., Khanal, S.K., 2018. A little breath of fresh air into an anaerobic system: How microaeration facilitates anaerobic digestion process. *Biotechnol. Adv.* 36, #pagerange#. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.08.007>
- Radjenović, J., Petrović, M., Ventura, F., Barceló, D., 2008. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Res.* 42, 3601–3610. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.020>
- Routledge, E.J., Parker, J., Odum, J., Ashby, J., Sumpter, J.P., 1998. Some alkyl hydroxy benzoate

- preservatives (parabens) are estrogenic. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 153, 12–19. <https://doi.org/10.1006/taap.1998.8544>
22. Siqueira, J.P.S., Pereira, A.M., Dutra, A.M.M., Firmino, P.I.M., dos Santos, A.B., 2018. Process bioengineering applied to BTEX degradation in microaerobic treatment systems. *J. Environ. Manage.* 223, 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.066>
 23. Yang, Y., Ok, Y.S., Kim, K.H., Kwon, E.E., Tsang, Y.F., 2017. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.* 596–597, 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>