

## **II-210 - IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM UNIDADES DE TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DE EFLUENTES DE SUINOCULTURA**

**Jacineumo Falcão de Oliveira<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Agrícola e Ambiental. Mestre em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas pela Universidade Federal de Lavras (UFLA). Doutorando em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas pela UFLA.

**Fernando Neres Rodrigues<sup>(2)</sup>**

Engenheiro Ambiental e Sanitarista. Mestre em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas pela Universidade Federal de Lavras (UFLA). Doutorando em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas pela UFLA.

**Ana Cláudia Cristina Gomes<sup>(3)</sup>**

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Lavras (UFLA).

**Ronaldo Fia<sup>(4)</sup>**

Doutor, Professor Associado da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

**Fátima Resende Luís Fia<sup>(5)</sup>**

Doutora, Professora Associada da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento – Campus da UFLA - Lavras, MG - CEP: 37200-000. Email: jacineumo@gmail.com

### **RESUMO**

Pretende-se com essa proposta de trabalho identificar e quantificar diferentes desreguladores endócrinos nas águas residuárias de suinocultura (ARS) brutas e tratadas em sistemas biológicos sequenciais (reator UASB, Biofiltro aerado submerso - FBS, e Sistema alagado construído - SAC). A ARS, proveniente de uma suinocultura de produção completa localizada no município de Lavras/MG, foi coletada após tratamento preliminar com peneira. O experimento, construído em escala piloto, foi composto pelos reatores: UASB, FBS e SAC constituídos em acrílico com volume total de 16, 16 e 42 L, respectivamente, totalizando 0,98, 0,98 e 3,4 dias de TDH. O FBS teve uma taxa estimada de aeração de  $0,015 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ . O experimento foi conduzido por 90 dias, com vazão permanente de  $0,014 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ . Foi realizada uma coleta para determinação das concentrações dos desreguladores endócrinos ibuprofeno, cafeína, 4-nonifenol, genfibrozila, estrona e estradiol. Após toda vidraria limpa com detergente Extram® e em ácido nítrico a 20% por duas horas, as amostras foram coletadas nos 4 pontos de coleta e filtradas em filtros de fibra de vidro (diâmetro de 47 mm). Utilizaram-se cartuchos Strata SAX de 10 ml acondicionados com 10 mL de metanol seguidos de 10 mL de água miliQ. O volume de 100 mL das amostras foi passado pelos cartuchos e os compostos removidos com acetato de etila e secos no nitrogênio gasoso, ressuspensionado e feito a leitura em cromatografia líquida. Observaram-se remoções de ibuprofeno, cafeína e estradiol nas unidades de tratamento para valores menores que o LD.

**PALAVRAS-CHAVES:** Hormônios, contaminantes emergentes, água residuária, suinocultura, efluente agroindustrial.

### **INTRODUÇÃO**

A gestão dos recursos hídricos é um processo primordial para que o cenário atual de degradação dos mesmos seja revertido. Assim, para que se preze pela qualidade das águas, e a consequente saúde da população, deve haver aperfeiçoamentos graduais e progressivos, relativos aos aspectos legais e institucionais vigentes, ao planejamento, operacionalização do sistema de gestão e tratamento de efluentes, sempre acompanhando as peculiaridades e características econômicas de cada região do território nacional (ABREU; BRANDÃO, 2013).

Nos últimos anos, a alta demanda por alimentos tem acrescido as produções agropecuárias e a implantação de sistemas intensivos de criação de animais, que embora apresentem ganhos econômicos consideráveis (MATOS et al., 2010), trazem como consequência, o grande volume de águas residuárias gerados ao longo das cadeias produtivas (PETROVIC et al., 2015), proporcionando sérios riscos ambientais quando não tratados e destinados adequadamente.

No intuito de minimizar os potenciais impactos causados pela criação intensiva de suínos, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos para adaptar sistemas já existentes e, ou, desenvolver novos sistemas para o tratamento de águas residuárias da suinocultura (ARS). Estes sistemas têm priorizado a remoção de matéria orgânica, que tem efeito direto sobre a qualidade ambiental (VON SPERLING, 2014).

Entretanto, como os sistemas de tratamentos convencionais têm maior relevância na remoção, principalmente, de matéria orgânica e, às vezes, nutrientes, não há contabilização dos poluentes emergentes, como detergentes, surfactantes, pesticidas, antibióticos e hormônios naturais e sintéticos (SOPHIA; LIMA, 2018; SELLAOUI et al., 2017).

Diferentes concentrações de estrona, 17 $\beta$ -estradiol, estriol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol, tetraciclinas, lincomicina e sulfametoxazol foram encontradas em águas residuárias de estações de tratamento de esgotos domésticas e agroindustriais de países como a Korea do Sul, França, Eslovênia, Holanda, Estados Unidos, Portugal e Brasil (HOUTMAN et al., 2018; ODIZE et al., 2017). Não só em esgotos domésticos, mas também em dejetos da suinocultura, as substâncias estrona,  $\alpha$ -estradiol,  $\beta$ -estradiol e estriol foram observadas (ADEEL et al., 2017).

Após tratamento aeróbio dos dejetos, estas foram parcialmente removidas da fase líquida, porém acumuladas no lodo gerado no processo de tratamento (COMBALBERT et al., 2012). Rodriguez-Navas et al. (2013) verificaram que praticamente a metade dos esteroides hormonais observados nos dejetos de suinocultura tratados em biodigestores eram estrogênio (667 ng g<sup>-1</sup>). Destes, 593 ng g<sup>-1</sup> eram estrona, 50 ng g<sup>-1</sup> 17 $\beta$ -estradiol e 24 ng g<sup>-1</sup> 17 $\alpha$ -estradiol. Foram observadas ainda elevadas concentrações de andrógenos (258 ng g<sup>-1</sup>) e progesterona (321 ng g<sup>-1</sup>).

Liu et al. (2012) avaliaram de forma abrangente a ocorrência e destino de 28 esteróides em três granjas de suínos, três fazendas de gado leiteiro, e o ambiente no entorno. Os autores concluíram que de acordo com as estimativas, o total das contribuições dos andrógenos, estrógenos e progestágenos advindos das granjas de suínos na China para o ambiente são mais elevados que aqueles provenientes de fazendas de gado leiteiro e de fontes humanas.

Assim, o monitoramento dessas substâncias químicas orgânicas e sintéticas residuais em matrizes ambientais são extremamente relevantes, uma vez que muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em águas residuárias tratadas, águas de abastecimento, solo, sedimento e águas naturais em concentrações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  (SOPHIE; LIMA, 2018).

Diante do exposto, o objetivo do projeto foi realizar um monitoramento de unidades de sistemas de tratamento convencionais seguidos de sistemas alagados construídos em escala de bancada submetidos no tratamento de águas residuárias de suinocultura.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

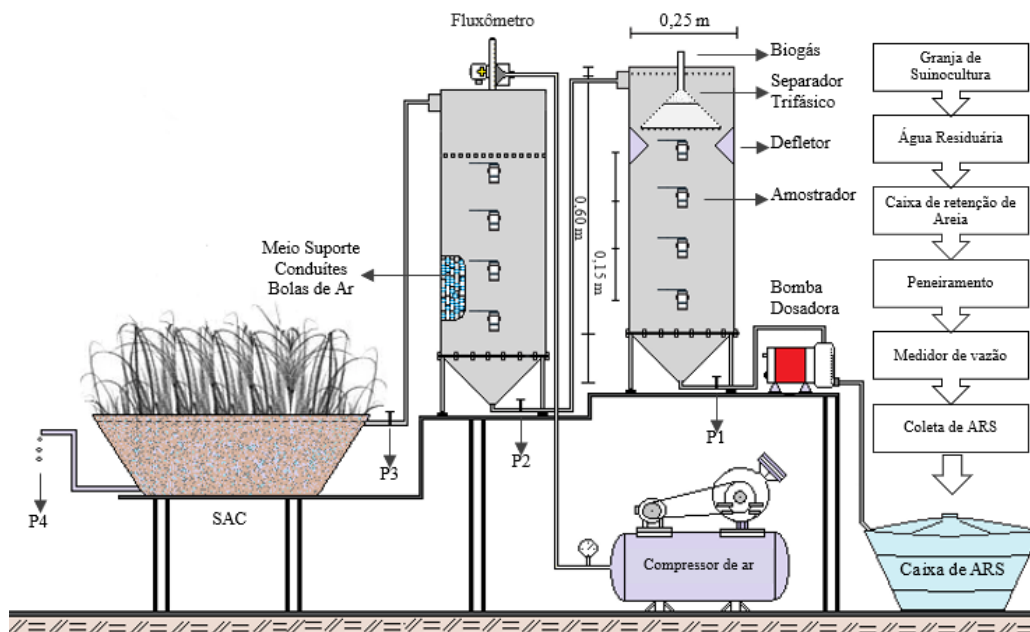
### **LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL**

O sistema de tratamento foi instalado e conduzido em escala de laboratório na Universidade Federal de Lavras, em Lavras, Minas Gerais, Brasil (latitude 21°13'45"S, longitude 44°58'31"W) utilizando água residuária da suinocultura (ARS) proveniente de uma granja de suínos de terminação completa. O efluente foi coletado após tratamento preliminar com peneira estática. Após coleta, o efluente foi caracterizado e disponibilizado a uma caixa de 70 L onde foi bombeado por uma bomba dosadora à solenóide para um reator UASB e, posteriormente por gravidade, para o biofiltro aerado submerso (FBS) e para sistema alagado construído (SAC).

O UASB e o FBS (Figura 1), em escala de bancada, são cilíndricos e têm capacidade de aproximadamente 16 L de volume total cada um. O FBS foi preenchido com conduíte corrugado até a metade da altura útil do reator (0,20 m) e a taxa estimada de aeração será de 0,015 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> (METCALF; EDDY, 2003).

O SAC utilizado como pós tratamento dos reatores UASB e FBAS foi montado vaso prismático com estrutura de polietileno e dimensões de 0,75 de comprimento, 0,25 m de largura e 0,3 m de altura, declividade de 0,002 m m<sup>-1</sup>, índice de vazios de 47,5% e nível do efluente mantido a 0,05 m abaixo da superfície do reator, a fim de

evitar possíveis odores e proliferação de insetos. No SAC foi cultivado o capim-tifton 85, devido a sua capacidade em translocar oxigênio da parte aérea para o sistema radicular (OLIVEIRA et al. 2017) e por apresentar boa capacidade extratora de nutrientes e melhor desenvolvimento em ambiente saturado com água.



**Figura 1: Diagrama esquemático dos reatores: UASB, biofiltro aerado submerso (FBAS) e sistema alado construído (SAC), cotas em metros. P1 – Afluente (água residual da suinocultura) após passar pelo desarenador e peneira estática; P2 – Saída de da ARS no reator UASB e entrada no FBAS; P3. Saída do FBAS e entrada do SAC; e P4: saída do SAC.**

Durante os 135 dias de monitoramento, foi aplicada uma COV de  $1,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  de DQO, no UASB, e uma taxa de aplicação superficial no SAC de  $248 \text{ kg ha}^{-1} \text{ d}^{-1}$  de DQO; e TDH de 0,98, 0,98 e 3,36 dias no UASB, FBAS e SAC, respectivamente. Ao término desta fase foi coletada uma amostra Afluente e efluente do sistema de tratamento para identificação e quantificação dos desreguladores endócrinos (DEs).

## EXTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS

Em função da baixa concentração dos analitos, é requerido a concentração dos mesmos. Para isso, será utilizado a metodologia proposta por Routledge (1998).

A metodologia de extração será em fase sólida através do uso de cartuchos com fase estacionária de sílica gel quimicamente ligada ao grupo orgânico apolar C18. Dessa forma, os DE não polares ficaram retidos na fase sólida não polar, enquanto as impurezas que são polares serão eluídas. Como eluente para os DE, são utilizados diferentes solventes como o metanol e a acetona, de acordo com cada teste de extração realizado.

Para a concentração dos desreguladores endócrinos no cartucho é necessário primeiramente a filtração do efluente coletado em um microfiltro de fibra de vidro, em seguida a amostra passará pelo cartucho C18 a uma taxa de fluxo de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , que previamente foi condicionado com a passagem de solventes com polaridade crescente, com o objetivo de promover o arranjo das cadeias carbônicas do adsorvente, facilitando o acesso a estas cadeias e viabilizando uma recuperação eficiente do analito.

Após a extração, os cartuchos foram eluídos 3 x 5 mL de acetato de etila, secado com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e concentrado a 1 mL e armazenada para próxima etapa que foi a identificação e quantificação dos em cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (CG-MS). Foram avaliados ibuprofeno, cafeína, 4-nonifenol, genfibrozila, estrona e estradiol.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados apresentados são referentes a fase I do experimento, representando as concentrações dos desreguladores no ponto P1 (entrada no UASB) e P4 (saída do SAC).

Os resultados determinaram a presença dos DEs Ibuprofeno, cafeína e estradiol na entrada do sistema de tratamento, observando concentrações de 0,41, 0,45 e 0,19  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Após saída do SAC, os resultados foram menores que o limite de detecção da cromatografia líquida acoplada ao DAD, sugerindo a remoção pelas unidades de tratamentos.

Estes resultados foram inferiores a 1,81 e 60,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  de ibuprofeno e cafeína, respectivamente, obtidos na saída das unidades de tratamento por Grosseli (2016). Para Feng et al. (2017) e Radjenovic et al. (2009) os antibióticos das tetraciclina e o anti-inflamatório ibuprofeno podem apresentar altas taxas de remoções em unidades de tratamento, uma vez que estas remoções estão atreladas a uma série de fatores, que podem diferir entre uma estação de tratamento e outra. Fatores como, tempo de retenção hidráulico, tempo de retenção do lodo, concentração de oxigênio dissolvido, temperatura, consórcio de microrganismos presentes na ETE e composição do esgoto podem interferir da eficiência de remoção dos contaminantes orgânicos.

A presença do ibuprofeno na água residuária de suinocultura provavelmente ocorreu em função da mistura com esgoto doméstico dos banheiros utilizados pelos trabalhadores da granja. Observa-se que embora não se tenha obtido leitura na entrada das unidades para a estrona, na saída foi observado uma concentração de 0,02  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Este fenômeno, segundo Graaff et al. (2011) é caracterizado como remoção negativa, indicando que houve produção do composto que possivelmente está atribuída a quebra das formas conjugadas excretadas pelo metabolismo dos microrganismos.

Para Musson et al. (2010), a redução da concentração do ibuprofeno está associado a conformação espacial de sua molécula, que ocasiona impedimento estérico, dificultando a hidroxilação ou carboxilação do anel aromático para posterior clivagem deste anel, sendo esta a principal via de degradação de moléculas com anéis aromáticos em sua estrutura. Entretanto, segundo Alvarino et al. (2014) outra via de remoção possível seria por meio da sorção do ibuprofeno no lodo, no entanto suas propriedades hidrofóbicas e ácidas, aliadas ao pH geralmente encontrado nas estações de tratamento de águas residuárias não favorecem a ocorrência deste fenômeno, sendo pouco provável encontrar ibuprofeno no lodo do efluente.

Huang et al. (2019) em estudos com desreguladores endócrinos em esgoto doméstico pós tratamento secundário, afirmam que a temperatura da massa líquida nos reatores também tem forte influência na dinâmica dos contaminantes emergentes em estações de tratamento, uma vez que otimizam a atividade microbiológica. Estudos anteriores também relataram que contaminantes emergentes em águas residuais municipais estavam presentes em uma concentração mais baixa durante a estação de amostragem mais fria do que durante a estação de amostragem mais quente (YANG; METCALFE, 2006). Isso pode ser atribuído ao aumento da biodegradação no esgoto e à diluição promovida devido ao aumento no consumo de água durante o verão (NIE et al., 2012).

Não foi detectado na entrada e saída os compostos 4-nonifenol e genfibrozila, que possivelmente estão em concentrações inferiores aos limites de detecção.

**Tabela 1. Avaliação global dos desreguladores endócrinos na entrada e saída do sistema de tratamento convencional (UASB e FBAs) seguido de SAC com efluentes de suinocultura.**

Analitos	Concentração das amostras em $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Entrada	Saída
Ibuprofeno	0,41	<LD
Cafeína	0,45	<LD
4-nonifenol	<LD	<LD
Genfibrozila	<LD	<LD
Estrona	<LD	0,02
Estradiol	0,19	<LD

LD: Limite de detecção

## CONCLUSÕES

As unidades de tratamento convencional seguido de sistemas alagados construídos proporcionaram remoções ibuprofeno, cafeína e estradiol.

Apesar da remoção efetiva da atividade estrogênica pelo sistema, os desreguladores remanescentes nos efluentes podem potencialmente e causar toxicidade em microrganismos aquáticos quando lançados em corpos hídricos.

A combinação de sistema anaeróbio, aeróbio e SAC apresentam ambiente passível de otimização para ampliação da remoção de desreguladores endócrinos, sendo necessário mais estudos em ambientes tropicais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig) pelo apoio financeiro concedido.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADEEL, M.; SONG, X.; WANG, Y.; FRANCIS, D.; YANG, Y. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environment International*, v. 99, p. 107-119, 2017.
2. AL-RIFAI, J.H.; KHABBAZ, H.; SCHÄFER, A.I. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. *Separation and Purification Technology*, v.77, p.60-67, 2011.
3. ALVARINO, T.; SUAREZ, S.; LEMA, J. M.; OMIL, F. Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. *Journal of Hazardous Materials*, v. 278, p. 506–513, 2014.
4. COMBALBERT, S.; BELLET, V.; DABERT, P.; BERNET, N.; BALAGUER, P.; HERNANDEZ-RAQUET, G. Fate of steroid hormones and endocrine activities in swine manure disposal and treatment facilities. *Water Research*, v.46, p.895-906, 2012.
5. FENG, L.; CASAS, M. E.; OTTOSEN, L. D. M.; MØLLER, H. B.; BESTER, K. Removal of antibiotics during the anaerobic digestion of pig manure. *Science of the total Environment*. v. 603-604, p. 219-225, 2017.
6. GROSSELL, G. M. Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto aeróbia e anaeróbia. São Carlos, 2016. Tese de Doutorado-Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
7. HOUTMAN, C.; BROEK, R. T.; BROUWE, A. Steroid hormonal bioactivities, culprit natural and synthetic hormones and other emerging contaminants in waste water measured using bioassays and UPLC-tQ-MS. *Science of the Total Environment*, v. 630, p. 1492-1501, 2018.
8. LIU, S-S.; YING, G-G.; ZHOU, L-Z.; ZHANG, R-Q.; LAI, H-J.; CHEN, Z-F. Fate and occurrence of steroids in swine and dairy cattle farms with different farming scales and wastes disposal systems. *Environmental Pollution*, v.170, p.190-201, 2012.
9. MATOS, A.T. Poluição ambiental: impactos no meio físico. Viçosa: UFV, 2010. 260p.
10. METCALF & EDDY, Inc. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th ed. New York: McGraw-Hill, Inc. 2003, 1819p.
11. MUSSON, S. E.; CAMPO, P.; TOLAYMAT, T.; SUIDAN, M.; TOWNSEND, T. G. Assessment of the anaerobic degradation of six active pharmaceutical ingredients. *Science of the Total Environment*, v. 408, n. 9, p. 2068–2074, 2010.
12. NIE, Y.; QIANG, Z.; ZHANG, H.; BEN, W. Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with a/a/o process. *Separ. Purif. Technol.*, v. 84, p. 9-15, 2012.
13. ODIZE, V.; RAHMAN, A.; JONES, K.; KHUNJAR, W.; MURTHY, S. Removal of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol, salicylic acid, trimethoprim, carbamazepine and nonylphenol through biological carbon and nitrogen removal processes. *Water and Environment Journal*, 31, n. 3, p. 440-449, 2017.
14. PETROVIC, Z.; DJORDJEVIC, V.; MILLICEVIC, D.; NASTASIJEVIC, I.; PARUNOVIC, N. Meat production and consumption: Environmental consequences. *Procedia Food Science*, v. 4, p. 235-238, 2015.
15. RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, v. 43, n. 3, p. 831–841, 2009.

16. RODRIGUEZ-NAVAS, E.; BJÖRKLUND, B.; HALLING-SØRENSEN, M. Hansen. Biogas final digestive byproduct applied to croplands as fertilizer contains high levels of steroid hormones. *Environmental Pollution*, v. 180, p. 368-371, 2013.
17. SELLAOUI, L.; MECI, N.; LIMA, E.C.; DOTTO, G. L. LAMINE, A. B. Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: equilibrium and positional entropy studies. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 234, p. 375-381, 2017
18. SOPHIE, C.A.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 150, p 1-17, 2018.
19. von SPERLING. M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 4.ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2014. 472p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; v.1).
20. YANG, J. J.; METCALFE, C. D. Fate of synthetic musks in a domestic wastewater treatment plant and in an agricultural field amended with biosolids *Sci. Total Environ.*, v. 363, p. 149-165, 2006.