

II-412 – REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES EM ESTAÇÃO DE ESGOTOS BASEADAS EM SISTEMAS DE LAGOA DE ESTABILIZAÇÃO DA REGIÃO METROPOLITANA DE FORTALEZA

Neyliane Costa de Souza

Química Industrial da Universidade Federal do Ceará. Mestre e Doutora em Engenharia Civil - Saneamento ambiental -UFC. Professora do Departamento Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

Germana de Paiva Pessoa

Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará. Doutora em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Bolsista de Desenvolvimento Tecnológico Industrial B – CNPq.

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos. Professor Associado II do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.

Elisângela Maria R. Rocha

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal do Pará. Mestre em Engenharia Civil – Geotecnia Ambiental pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutora em Saneamento Ambiental no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará. Professora Adjunta do Departamento de Eng. Civil e Ambiental – DECA da Universidade Federal da Paraíba.

André Bezerra dos Santos ⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Saneamento Ambiental pela UFC. Doutor em Saneamento Ambiental pela Wageningen University. Professor Adjunto IV do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental na UFC.

Endereço⁽¹⁾: Campus do Pici, bloco 713. Pici. Fortaleza-Ceará-Brasil. CEP: 60.455-900 - Tel: (85) 3366-9490 - e-mail: andre23@ufc.br

RESUMO

Os micropoluentes emergentes são substâncias muito investigadas ultimamente, devido, principalmente, aos efeitos a saúde e o meio ambiente. No Brasil, ainda é incipiente o monitoramento destas substâncias a níveis traços em amostras aquosas ambientais como esgoto, águas superficiais e de abastecimento, principalmente em relação a sua remoção em estações de tratamento de esgoto. Este trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de micropoluentes emergentes em amostras provenientes de estações de tratamento de esgotos (ETEs) baseadas em sistemas de lagoas de estabilização localizadas na região metropolitana de Fortaleza, algumas tratando esgoto sanitário e outras tratando esgoto sanitário/industrial. As amostras foram coletadas em ETEs localizadas na região metropolitana de Fortaleza: Sistema integrado do distrito industrial (SIDI), Nova Metrópole (NM) Tabapuá (TB), e José Walter (JW). A metodologia empregando extração em fase sólida e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS) foi capaz de identificar e quantificar os micropoluentes selecionados (diclofenaco de sódio, cafeína e dipirona, Bis (2-etilhexil) ftalato, colesterol, 17 β -estradiol, β – Estradiol 17 – Acetato, Estrona e 17 α -etinilestradiol). Na amostra de esgoto bruto foram identificados vários micropoluentes principalmente a cafeína, colesterol e coprostanol que estavam presentes em todas as amostras. Na avaliação de remoção dos compostos nas ETEs, observou-se que a capacidade de remoção dos micropoluentes variou com o sistema de lagoas de estabilização empregado, e o sistema com o maior número de lagoas, foi o que apresentou a maior remoção de micropoluentes.

PALAVRAS-CHAVE: Micropoluentes emergentes, lagoas de estabilização, remoção de micropoluentes.

INTRODUÇÃO

Vários estudos têm relatado a presença desses micropoluentes em níveis de traços, sendo encontrados em esgotos sanitários, hospitalares e industriais; lixiviado; águas superficiais; ambientes marinhos e sedimentos (PAL *et al.*, 2010). Entretanto, de acordo com Leite, Afonso *et al.*, estudos de monitoramento de micropoluentes emergentes no Brasil em esgotos, águas superficiais e de abastecimento, ainda são incipientes, e a revisão da literatura mostra que há poucos trabalhos nacionais publicados abordando a presença de tais contaminantes em matrizes ambientais.

Os micropoluentes emergentes presentes nos esgotos sanitários exercem efeitos tóxicos sobre animais silvestres, tais como a desregulação endócrina, tendo o potencial de afetar adversamente a saúde humana, mesmo em concentrações da ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) ou nanogramas por litro (ng L^{-1}) (LEITE *et al.*, 2010). Como efeitos adversos potenciais da presença desses compostos e seus metabólitos em ambientes aquáticos foram identificados toxicidades letais e sub-letais em organismos aquáticos, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e desregulação endócrina. Ressalta-se a estabilidade desses compostos na água e o seu potencial para bioacumulação na vida marinha (PEAKE e BRAUND, 2009).

Na determinação e monitoramento de micropoluentes emergentes são necessários métodos que sejam capazes de identificar o amplo espectro de substâncias disponíveis, além do desafio de quantificação em concentrações em níveis de traços, na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . No entanto, a natureza complexa das diversas matrizes ambientais, tais como, águas naturais, lodo biológico e efluente de Estação de Tratamento de Esgotos (ETE), torna a determinação ainda mais complicada.

A remoção de micropoluentes em sistemas de tratamento de esgoto é muito complexa, e poucos estudos contemplam a análise da tecnologia de lagoas de estabilização. A maioria dos estudos realizados mundialmente refere-se ao sistema de tratamento por lodos ativados (LEITE *et al.*, 2010). Porém, as lagoas de estabilização representam uma das principais tecnologias de tratamento de esgotos do Brasil, sendo, portanto, importante a avaliação da eficiência de remoção desses compostos nesses sistemas de tratamento.

É importante mencionar que são raros os estudos sobre a remoção desses compostos em ETEs de baixo custo. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de micropoluentes emergentes em amostras provenientes de estações de tratamento de esgotos (ETEs) baseadas em sistemas de lagoas de estabilização localizadas na região metropolitana de Fortaleza, algumas tratando esgoto sanitário e outras tratando esgoto sanitário/industrial.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta de amostras

A coleta das amostras foi realizada em ETEs localizadas na Região Metropolitana de Fortaleza (RMF) na entrada e na saída do sistema, no período de 2009 a 2011. As informações sobre as ETEs investigadas quanto ao tipo de tratamento empregado e responsável pela a operação encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Informações sobre as ETEs investigadas quanto ao tipo de tratamento empregado.

ETE	Tipo de Esgoto	Tipo de Tratamento	Responsável
Nova Metrópole (NM)	Sanitário	LF	CAGECE
Tabapuá (TB)	Sanitário	LF+LM	CAGECE
José Walter (JW)	Sanitário	LF+2LM	CAGECE
Sistema Integrado do Distrito Industrial de Maracanaú (SIDI)	Sanitário/Industrial	LA+LF+3LM	CAGECE

Os sistemas de lagoas de estabilização avaliados foram: ETE SIDI (anaeróbia + facultativa + 3 maturação), ETE TB (facultativa + maturação), ETE JW (facultativa + 2 maturação), além da ETE NM (lagoa facultativa).

As amostras foram armazenadas e preservadas a 4 °C em frascos âmbar, sendo as análises realizadas no máximo 48 horas após a coleta. Para concentração dos analitos as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro de 0,45 μm , e ajustado o pH a 3 com ácido clorídrico concentrado (Vetec). Depois foi realizada a etapa de extração em fase sólida – SPE usando cartuchos DSC-18 (500 mg /6 mL) e um sistema “Vacuum Manifold” (Supelco).

Os cartuchos foram condicionados e depois um volume de 500 mL de amostra foram passados e eluídos a 2mL (metanol e acetona), sendo o eluato seco em estufa a 60 °C, e depois adicionado 50 μL do reagente derivatizante MTBSTFA+1% TBDSCI e levado ao banho-maria por 3 horas a 75 °C.

Identificação de micropoluentes

Como modelos de micropoluentes emergentes foram selecionados: cafeína (CAF); dipirona (DIP); diclofenaco de sódio (DCF); DEHP: dietil hexil ftalato (DEHP); estrona (E1); 17 β -estradiol (E2); 17-estradiol β -acetato (EA2); 17 α -etinilestradiol (EE2); colesterol (COL).

A identificação e quantificação dos compostos foram realizadas em períodos diferentes no laboratório de análises traços (LAT) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará (UFC) com um cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa CG/MS (modelo QP-2010 PLUS; marca SHIMADZU), e coluna capilar RTX-5MS. Algumas determinações foram feitas no Laboratório de Saneamento (LABOSAN) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da UFC, utilizando um GC/MS (FOCUS DSQ II, THERMO SCIENTIFIC, USA), com coluna capilar OV-5.

Como gás de arraste foi utilizado o hélio, na vazão de 1,2 e 1,0 mL min⁻¹, com a temperatura do injetor de 280°C e a fonte de íon aquecida a 200°C, modo SCAN, método de ionização por elétrons (EI) e temperatura da interface de 280°C e 290°C, para os métodos testados. A razão massa/carga (m/z) inicial foi 40 e a m/z final de 550. O programa de temperatura foi: 80 °C, taxa de 30 °C/min até 160 °C por 1min, taxa de 20 °C/min até 240 °C, taxa de 10 °C/min até 280 °C por 4 min, taxa de 10°C até 300°.

A análise qualitativa foi realizada com ajuda das bibliotecas dos equipamentos (NIST05. LIB e NIST MS 2.0) e padrões disponíveis, onde se procurou estabelecer a relação entre os picos e a composição dos compostos identificados no cromatograma com percentual de similaridade acima de 70%.

RESULTADOS

Análise qualitativa de micropoluentes afluentes

Foram identificados 18 compostos nas amostras de esgoto bruto das ETEs avaliadas. O percentual de aparecimento de possíveis ou mesmo prováveis micropoluentes emergentes nas amostras de esgoto bruto das ETEs estão apresentados na Figura 1.

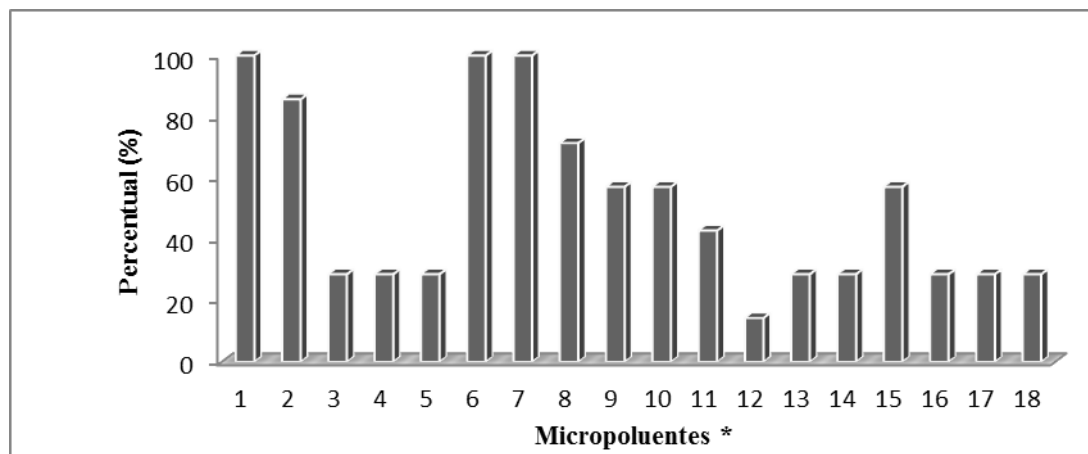


Figura 1 : Percentual de identificação de possíveis micropoluentes emergentes nas amostras brutas

Legenda: (1) cafeína (2) DEHP (3) Ibuprofeno (4) Dipirona (5) Diclofenaco de sódio (6) Coprostanol (7) Colesterol (8) β -estradiol (9) estrona (10) β -estradiol 17-acetato (11) 17 α -etinilestradiol (12) Captopril (13) Estigmasterol (14) Bisfenol (15) Ampirona (16) DIBP (17) Ácido cítrico (18) Aminoantipirina.

Os compostos que estiveram presentes em todas as amostras de esgoto bruto analisadas foram: cafeína, colesterol e coprostanol. A presença de cafeína em todas as amostras é esperada por ser uma substância solúvel em água e lentamente degradada. O coprostanol é um dos esteróis mais citados em estudos de determinação da contaminação por esgotos, visto que estão diretamente associados ao material fecal (MARTINS, GOMES *et al.*, 2008).

O DEHP foi encontrado em 85% das amostras analisadas, sendo também identificados vários tipos de ftalatos, que são compostos preocupantes por serem desreguladores endócrinos e possuírem características lipofílicas (GHISELLI e JARDIM, 2007).

A estrona o terceiro composto mais identificado em torno de 70%, seguida dos estrogênios estradiol, estradiol acetato e etinilestradiol. Os estrogênios estradiol e estrona são naturalmente e diariamente excretados na urina humana, assim como, o 17 α -etinilestradiol um dos estrogênios sintéticos mais usados como contraceptivos orais (BILA e DEZOTTI, 2007).

São apresentadas na Figura 2 (a) e (b), as concentrações médias afluentes e efluentes encontradas dos micropoluentes emergentes nas ETEs estudadas com tratamento baseado em lagoas de estabilização.

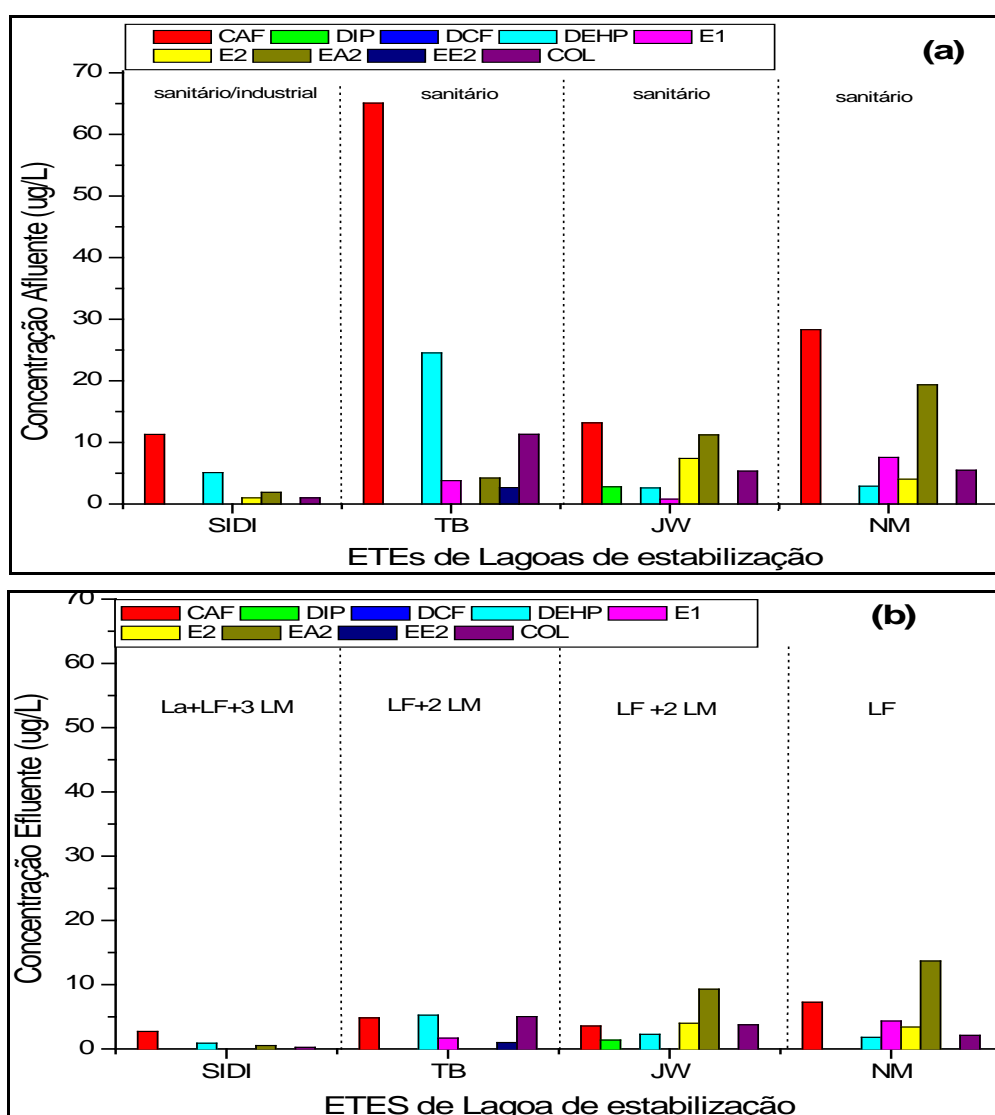


Figura 2 : Concentrações médias dos micropoluentes emergentes nas lagoas de estabilização.

Legenda: cafeína (CAF); dipirona (DIP); diclofenaco de sódio (DCF); DEHP: dietil hexil ftalato (DEHP); estrona (E1); 17 β -estradiol (E2); 17-estradiol β -acetato (EA2); 17 α -etinilestradiol (EE2); colesterol (COL).

De acordo com a Figura 2 (a), as concentrações afluentes dos micropoluentes foram, em sua maioria, superiores a 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações dos micropoluentes emergentes estudados no efluente final das ETEs variaram de 200 a 14000 ng L^{-1} , as quais estão de acordo com vários trabalhos recentes para diferentes tecnologias de tratamento de esgotos (GHISELLI e JARDIM, 2007; JELIC *et al.*, 2011; SÁNCHEZ-AVILA *et al.* 2009).

As concentrações médias de cafeína nos efluentes analisados variaram de 2,72 a 12,97 $\mu\text{g L}^{-1}$. Hijosa-Valsero *et al.* (2010) reportaram concentrações de cafeína da ordem de 2,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ em efluente de sistema de lagoas de estabilização, valor próximo ao encontrado (2,72 $\mu\text{g L}^{-1}$) no efluente final da ETE SIDI, consistindo de cinco lagoas em série.

As concentrações médias para os fármacos dipirona, diclofenaco de sódio e 17 α -etinilestradiol variaram de 300 a 1380 ng L^{-1} , que se considera uma concentração elevada para efluentes que serão lançados em corpos receptores com baixa capacidade de diluição. De acordo com a Agência Europeia de Medicamentos (EMA) recomenda-se em águas superficiais uma concentração máxima de 100 ng L^{-1} para todos os tipos de produtos farmacêuticos.

Para os hormônios analisados, foram obtidas concentrações na faixa de 0,6 a 13,69 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo as maiores concentrações observadas para o estradiol acetato. Na ETE NM foram encontrados no efluente tratado três (estrone, 17 β -estradiol e β -estradiol 17-acetato) dos quatro hormônios avaliados, com valores médios de 4,35; 3,42 e 13,69 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

O tratamento com somente uma lagoa facultativa (ETE NM) revelou as menores eficiências de remoção dos estrogênios, sendo 42,4% para estrone, 15,4% para o 17 β -estradiol e 29,3% β -estradiol 17-acetato.

Para o tratamento baseado em uma lagoa facultativa seguida de duas de maturação (ETE TB), foram obtidas remoções um pouco superiores, de 55,5 % para a estrone e 42,4% para o 17 α -etinilestradiol. Para a ETE José Walter, projetada com uma lagoa facultativa seguida de duas lagoas de maturação, as remoções obtidas para os compostos estrone, 17 β -estradiol e β -estradiol 17-acetato foram, respectivamente, 100%, 45,9 % e 17%.

O sistema composto por lagoa anaeróbia seguida de facultativa e três lagoas de maturação tratando esgoto sanitário/industrial (ETE SIDI), obteve a melhor eficiência de remoção para os micropoluentes estudados, apresentando remoções acima de 70%.

Por meio dos dados mostrados nas Figuras 2 (a) e (b), pode-se perceber que a capacidade de remoção dos micropoluentes variou com o sistema de lagoas de estabilização empregado, o sistema com o maior número de lagoas apresentou melhor remoção de micropoluentes, quando comparado ao sistema que operava com uma única lagoa facultativa.

CONCLUSÕES

A metodologia desenvolvida para amostras complexas foi capaz de identificar e quantificar micropoluentes emergentes simultaneamente através de cromatografia gasosa (GC/MS).

Comparando as diferentes configurações dos sistemas de lagoas de estabilização, observou-se que nos sistemas constituídos de lagoa anaeróbia, facultativa e de maturação, houve eficiência de remoção de micropoluentes, superior à obtida em sistema constituído por uma única lagoa facultativa primária, que se revela como um sistema insatisfatório de remoção de micropoluentes.

Os resultados obtidos para remoção de micropoluentes emergentes nas ETEs estudadas são insuficientes para confirmação de suas eficiências de remoção de micropoluentes, sendo necessário um monitoramento contínuo com períodos controlados para uma maior confiança. No entanto, foi possível observar que existe uma diferença de remoção dos compostos de acordo com o tratamento aplicado.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Funcap) e Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE), pelo financiamento da pesquisa e/ou bolsas de estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química nova*, n.30, v.3, p. 651-666, 2007.
2. GHISELLI, G. e W. JARDIM, Interferentes endócrinos no ambiente. *Química nova*, n.30, p. 695-706, 2007.
3. HIJOSA-VALSERO, M.; MATAMOROS, V.; MARTÍN-VILLACORTA, J.; BÉCARES, E.; BAYONA, J.M. Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities. *Water Research*, n. 44, v. 5, p. 1429-1439, 2010.
4. JELIC, A.; GROS, M.; GINEBRED, A.; CESPEDES-SÁNCHEZ, R.; VENTURA, F.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, n.45, v.3, p. 1165-1176, 2011.
5. LEITE, G.S., AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F, Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução. *Química nova*, n. 33, v.3, p. 734-738, 2010.
6. MARTINS, C.D.C.; GOMES, F. B. A.; FERREIRA, J. A.; MONTONE, R. C. Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da baía de Santos, São Paulo. *Química nova*, n. 31, p. 1008-1014, 2008.
7. PAL, A.; GIN, K.Y-H.; LIN, A. Y-C.; REINHARD, M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, v.408, p.6062-6069, 2010.
8. PEAKE, B.M.; BRAUND, R. Environmental Aspects of the Disposal of Pharmaceuticals in New Zealand. *Chemistry in New Zealand*, n. 73, v.2, p. 58-63, 2009.
9. SÁNCHEZ-AVILA, J., SÁNCHEZ-AVILA, J.; BONET, J.; VELASCO, G.; LACORTE, S.; Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Science of The Total Environment*, n.407, v.13, p. 4157-4167, 2009.