

II-089 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO TRAÇADOR ANTROPOGÊNICO COLESTEROL EM DIFERENTES TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO EM ESCALA REAL

Germana de Paiva Pessoa

Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (UFC)

Mestre e Doutora em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Carla Bastos Vidal⁽¹⁾

Tecnóloga em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Mestre e Doutora em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC)

Neyliane Costa Souza

Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (UFC)

Mestre e Doutora em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Professora Adjunta da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

André Bezerra dos Santos

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC)

Mestre em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutor em Saneamento Ambiental pela Wageningen University, Holanda. Professor Adjunto da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Químico pela Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Doutor em química pela Universidade de São Paulo (USP). Professor Titular da Universidade Federal do Ceará (UFC)

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química. Campus do Pici, Bloco 940 Pici, CEP 60451-970 - Fortaleza, CE - Brasil - 9518 - e-mail: carlab.vidal@gmail.com

RESUMO

O micropoluente colesterol (CHOL) tem sido alvo de investigação devido a sua importância como traçador orgânico antropogênico, sendo considerado um composto tóxico e persistente ou bioacumulativo aos organismos aquáticos e/ou seres humanos. O objetivo do trabalho foi desenvolver uma metodologia analítica para determinar a ocorrência do micropoluente colesterol em águas superficiais. A metodologia analítica utilizada para concentração do CHOL foi por extração em fase sólida e sua posterior detecção e quantificação foi realizada através da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS) com a etapa prévia de derivatização. Foram avaliadas cinco ETE, sendo quatro tipos de tecnologias, a saber: duas ETE com lagoa facultativa seguida de lagoa de maturação (A e B), uma lagoa facultativa (C), um sistema de lodo ativado seguido da etapa de cloração (D) e um reator UASB seguido da etapa de cloração (E). As concentrações médias obtidas para o micropoluente nos afluentes e efluentes foram 4691,9 ng.L⁻¹ e 730 ng.L⁻¹, respectivamente. O valor máximo obtido nas águas superficiais foi de 1175 ng.L⁻¹. Os maiores índices de eficiência de remoção foram obtidos nas ETE B do tipo lagoas de estabilização com 94%, seguida das ETE lodo ativado (D, 88%) e UASB (E, 82%). Os menores valores foram obtidos nas ETE A (-4%) e C (56%). Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que as eficiências de remoção do micropoluente foram satisfatórias na maioria das ETEs selecionadas, embora ainda exista a necessidade de otimização dos parâmetros de projeto e operacionais das ETE com o objetivo de melhorar a eficiência de remoção de micropoluentes como o colesterol nas mesmas.

PALAVRAS-CHAVE: Colesterol, Esgoto Sanitário, Tratamento Biológico.

INTRODUÇÃO

O colesterol (CHOL) tem sido alvo de investigação devido a sua importância como traçador orgânico antropogênico, sendo considerada uma alternativa aos indicadores biológicos convencionais (ARAÚJO et al., 2011; MARTINS et al., 2008). A análise microbiológica convencional requer tempo hábil, devido à impossibilidade de longo período de armazenamento de amostras (ISOBE et al., 2002), tornando o desenvolvimento analítico de esteroides fecais uma interessante ferramenta para o monitoramento de contaminação por seres humanos. Quando comparados às bactérias, os esteroides são mais resistentes às alterações ambientais, como temperatura, salinidade e radiação solar (CHOU; LIU, 2004; DEVANE et al. 2006). Diversos pesquisadores vêm realizando a detecção de CHOL em matrizes ambientais complexas, sendo um dos micropoluentes encontrado com maior frequência e em maior concentração (BECK; RADKE, 2006; FOCAZIO et al., 2008; BICCHI et al., 2009; HUANG et al., 2010; MOLINER-MARTINEZ et al., 2010; SAHAR et al., 2011; HOPE et al., 2012).

O colesterol pode ter sua origem no corpo humano tanto natural como antrópica, sendo precursor das três principais classes de hormônios, dentre eles os hormônios reprodutivos, como a estrona e o estradiol. O colesterol é primeiro convertido em progesterona, que é então transformada em andrógenos (androstenediona e testosterona). Estes são então convertidos em estrógenos, dos quais o 17β - estradiol é o mais potente (ECKERT et al., 2008).

O hormônio natural, colesterol, foi incluído na lista de poluentes prioritários do estado de Oregon (USA), sendo considerado um composto tóxico e persistente ou bioacumulativo aos organismos aquáticos e/ou seres humanos (HOPE et al., 2010). A ODEQ - Oregon Department of Environmental Quality (Departamento de Qualidade Ambiental de Oregon) estabeleceu o nível máximo de contaminação (trigger levels) em efluentes de sistema de tratamento de esgoto sanitário para poluentes orgânicos persistentes (POPs), sendo a concentração máxima permitida para o colesterol de 3 ng.L^{-1} (HOPE et al., 2012). Adicionalmente, o micropoluentes apresenta um potencial de alterar a densidade populacional e estrutura de comunidades aquáticas. No entanto, a literatura científica é muito limitada quanto as pesquisas voltadas para a toxicidade do colesterol em organismos aquáticos (HASSETT, 2004).

Poucas pesquisas vêm sendo realizadas visando um melhor esclarecimento da biotransformação do composto colesterol durante o tratamento de esgoto. Niven et al. (2001) realizaram uma pesquisa com o objetivo de examinar se a biotransformação do colesterol poderia gerar como subproduto o estrogênio estrona, motivado por um estudo realizado anteriormente por Afonso et al. (1966 apud NIVEN et al., 2001). Os autores concluíram que um composto análogo ao colesterol, 19-norcolest-1,3,5 (10)-trien-3-ol (NCT), poderia ser convertido em estrona pela bactéria aeróbia *Nocardia restrictus*. Entretanto, não se observou a transformação do colesterol ao NCT, e sim a sua mineralização quase completa e formação de alguns metabólitos como o colestadienol (Niven et al., 2001).

Devido à escassez de dados referentes à análise de remoção do micropoluentes colesterol em sistemas de tratamento de efluentes no Brasil e demais países, a presente pesquisa buscou determinar a ocorrência do micropoluentes colesterol em efluentes sanitários e avaliar a sua remoção em diferentes tecnologias de tratamento de esgoto sanitário em escala real.

MATERIAIS E MÉTODOS

As coletas das amostras foram realizadas nas estações de tratamento de esgotos sanitários (ETE) localizadas na Região Metropolitana de Fortaleza (CE), listadas na Tabela 1. Para a avaliação da ocorrência micropoluentes colesterol foi realizada uma campanha de 25 coletas dos afluentes e efluentes das unidades de tratamento, sendo o período de coleta de Abril – 2010 a Abril – 2012. As amostras foram coletadas por meio de amostragem simples no período da manhã entre 8:00 e 10:00 h. No caso das lagoas de estabilização a profundidade da coleta foi de aproximadamente 0,5 metro da superfície. Na Tabela 2 são apresentados os dados de projetos das estações de tratamento.

Tabela 1. Estações de tratamento de esgoto (ETE) selecionadas

ETE	Tipo de Tratamento
A	Lagoa Facultativa + 2 Lagoas de Maturação – LF+LM
B	Lagoa Facultativa + 2 Lagoas Maturação – LF+LM
C	Lagoa Facultativa – LF
D	Lodo ativado seguido de cloração – LA+Cl
E	Reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente seguido de cloração – UASB+Cl

Tabela 2. Dados de projeto das ETE selecionadas

Parâmetros/ETE	A	B	C	D	E
Vazão Média Afluente (L.s ⁻¹)	59,44	7,57	49,63	2,67	1,53
TDH	21,0 dias	18,4 dias	26,4 dias	NI	7 horas
Profundidade útil (m)	1,5	1,5	2,0	NA	NA
População de Projeto (hab)	23.870	3.000	12.705	2.880	1.100

Fonte: Dados fornecidos pela CAGECE-Companhia de água e esgoto do Ceará

Legenda: **TDH**: Tempo de detenção hidráulica; **NI**: Não informado; **NA**: Não se aplica.

Preparo da amostra

Inicialmente foi realizada a etapa de filtração da amostra em sistema a vácuo (VP-24, Advantec MFS, Dublin, CA, USA) utilizando filtro de fibra de vidro com diâmetro de 0,45 µm (Millipore, Bedford, MA, USA). Após a etapa de filtração o pH da amostra foi ajustado para 3,0 adicionando 50% (v/v) de HCl.

O analito foi concentrado através da extração em fase sólida (SPE) utilizando vacuum manifold (Speed Mate 12-port, Applied Separations, Allentown, PA, USA) e cartucho Oasis® HLB (200 mg/6 mL, Waters, Milford, MA, USA). Os cartuchos foram condicionados com 10 mL de metanol (Grau HPLC, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) seguido por 10 mL de água Milli-Q (Gradient, Millipore, Bedford, MA, USA). O volume de amostra foi de 1000 mL para águas superficiais sendo concentrada a um fluxo de 2 mL.min⁻¹ (PESSOA et al., 2014). Os cartuchos foram mantidos sob vácuo para eliminação de água e, posteriormente, eluídos com 4 mL de metanol. Os extratos eram coletados em vials e levados à secar em estufa a uma temperatura de 45°C. O resíduo foi derivatizado através da adição de 50 µL BSTFA (Supelco, Bellefonte, PA, USA) em uma reação de 30 min a 60°C em banho-maria. O extrato era resfriado, re-suspendido com 500 µL de metanol e analisado por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/MS) de acordo com Pessoa et al. (2014).

RESULTADOS OBTIDOS

As concentrações afluentes para o composto variaram de < LD a 35,200 ng.L⁻¹, com valor médio de 4,691 ng.L⁻¹. Em termos de concentrações efluentes, máxima e média, foram obtidos os valores de 6,630 ng. L⁻¹ e 730 ng.L⁻¹, respectivamente. Na Figura 1 estão apresentadas as concentrações afluentes e efluentes do micropoluente colesterol nas estações de tratamento selecionadas.

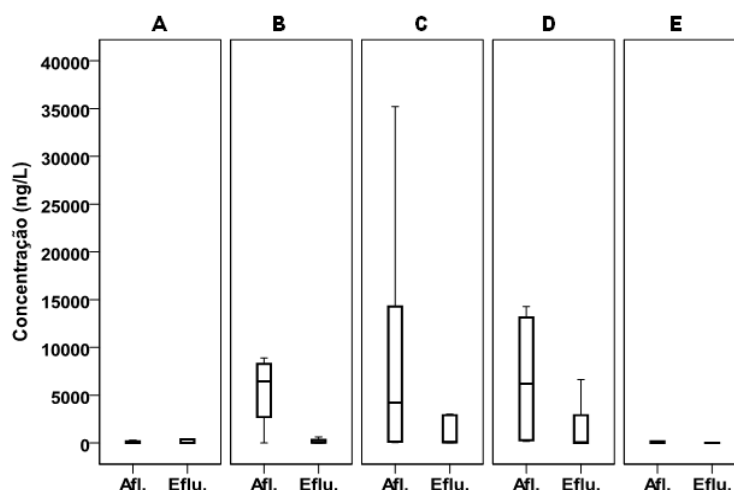


Figura 1. Concentrações afluentes e efluentes do colesterol em 5 ETEs

Nos resultados obtidos do hormônio colesterol na ETE utilizando lagoa facultativa seguida de lagoa de maturação (ETE A) observa-se que a concentração distribuída no efluente é maior do que a concentração afluente, atingindo um valor máximo de 370 ng.L⁻¹. Esse resultado torna-se preocupante, uma vez que a concentração obtida no efluente da ETE A excede o nível estabelecido pela ODEQ de 3 ng.L⁻¹ (HOPE *et al.*, 2012). Para a ETE B (lagoa facultativa seguida de lagoa de maturação) verificou-se uma maior concentração média de CHOL no afluente, em relação à ETE A, assim como houve remoção do mesmo, contrariamente ao que ocorreu na ETE A. No efluente final da ETE B a concentração média para o colesterol foi de 209 ng.L⁻¹. As maiores concentrações afluentes de CHOL foram encontradas na ETE C (lagoa facultativa), com valores médio de 10,776 ng.L⁻¹ e máximo de 35,200 ng.L⁻¹. A média da concentração para o efluente final foi de 1,221 ng.L⁻¹, sendo de 3,000 ng.L⁻¹ a máxima concentração do efluente. Analisando a ETE D (lodo ativado seguido de cloração) em termos de concentrações afluentes e efluentes do composto colesterol, pode-se observar que a concentração afluente variou de 157 ng.L⁻¹ a aproximadamente 15,000 ng.L⁻¹, e a efluente de < LD a 630 ng.L⁻¹.

As concentrações afluentes e efluentes do composto colesterol na ETE E (reator UASB seguido de cloração) variaram de 2,79 - 170 ng.L⁻¹ e < LD - 23 ng.L⁻¹, respectivamente. Os resultados de concentração obtidas na ETE E foram as menores quando comparadas com os sistemas avaliados, possivelmente pela menor população de projeto, conforme pode ser verificado na Tabela 2. Na Figura 2 são apresentados os resultados de eficiência de remoção para o composto colesterol, sendo os valores médios apresentados na Tabela 3.

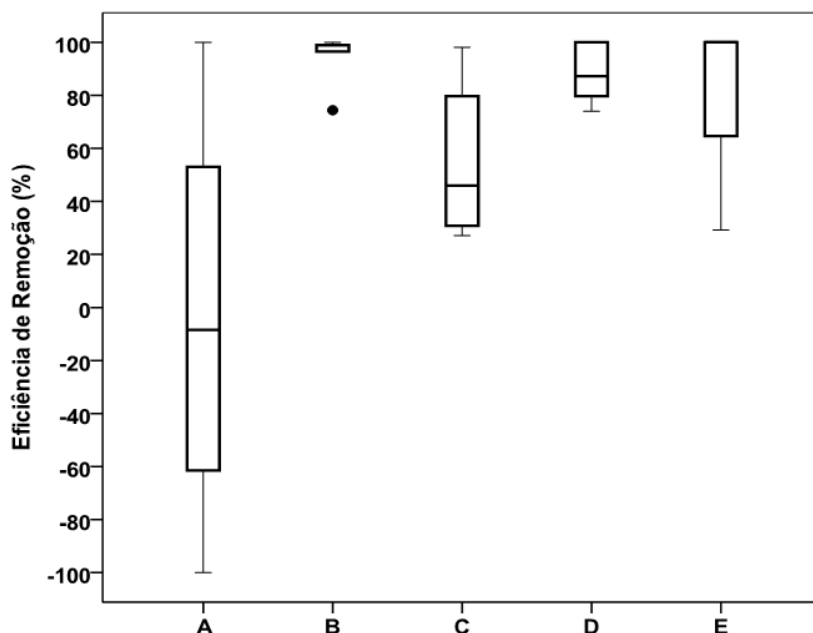


Figura 2. Eficiência de remoção do colesterol em 5 ETEs

Tabela 3. Eficiência média de remoção do colesterol por tipo de tratamento.

Eficiência média de remoção (%) ¹				
A	B	C	D	E
-4%	94%	56%	88%	82%

¹ A eficiência de remoção foi considerada 100% quando a concentração do composto no efluente final encontrava-se abaixo do LD/LQ.

A menor eficiência de remoção (média de -4,25%) do composto colesterol foi encontrada na ETE A – lagoa facultativa seguida de lagoa de maturação, sendo que em algumas coletas realizadas houve aumento na concentração do composto quando esse passava pelo sistema de tratamento. Provavelmente, devido a sua baixa solubilidade (0,095 mg.L⁻¹ em água), o colesterol seja excretado como conjugado (gluconorídeo ou sulfato). Entretanto, espera-se um maior grau de desconjugação em sistemas aeróbios ou predominantemente aeróbios como em lagoas de estabilização, o que pode acarretar um aumento na concentração efluente. O resultado de eficiência média obtido na ETE B, onde era empregada a tecnologia de lagoas de estabilização, foi de 94%. Para a tecnologia de lodo ativado seguida de cloração (D) a remoção média do composto colesterol foi de 88%, sendo o segundo sistema mais eficiente quando comparado aos avaliados na presente pesquisa. Além de biodegradado o CHOL pode ter sido oxidado por compostos clorados, sendo que a oxidação do colesterol é facilitada pela presença da dupla ligação na posição 5 e 6 no anel B, (CARDENIA *et al.*, 2013). Com relação à tecnologia UASB (E) as eficiências de remoção variaram de 29% a 100%. Os maiores valores de eficiência encontrados podem ser devido à maior concentração de cloro normalmente utilizada em ETE anaeróbias (E) em comparação com ETE aeróbias, como a de lodo ativado (D).

CONCLUSÃO

Foram avaliadas cinco ETE, sendo quatro tipos de tecnologias, a saber: duas ETE com lagoa facultativa seguida de lagoa de maturação (A e B), uma lagoa facultativa (C), um sistema de lodo ativado seguido da etapa de cloração (D) e um reator UASB seguido da etapa de cloração (E). As concentrações médias obtidas para o micropoluentes nos afluentes e efluentes foram 4691,9 ng.L⁻¹ e 730 ng.L⁻¹, respectivamente. O valor máximo

obtido nas águas superficiais foi de 1175 ng.L⁻¹. Os maiores índices de eficiência de remoção foram obtidos nas ETE B do tipo lagoas de estabilização com 94%, seguida das ETE lodo ativado (D, 88%) e UASB (E, 82%). Os menores valores foram obtidos nas ETE A (-4%) e C (56%). Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que existe necessidade de otimização dos parâmetros de projeto e operacionais das ETE com o objetivo de melhorar a eficiência de remoção de micropoluentes como o colesterol nas mesmas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAUJO, M.P.; COSTA, T.L.F.; CARREIRA, R.S. Esteróis como indicadores do acúmulo de esgotos domésticos em sedimentos de um sistema estuarino-lagunar tropical (Mundaú-Manguaba, AL). *Química Nova*, v. 34, n. 1, 2011, p.64-70.
2. BECK, M.; RADKE, M. Determination of sterols, estrogens and inorganic ions in waste water and size-segregated aerosol particles emitted from waste water treatment. *Chemosphere*, v. 64, 2006, p.1134-40.
3. BICCHI, C.; SCHILIRÓ, T.; PIGNATA, C.; FEA, E.; CORDERO, C.; CANALE, F.; GILLI, G. Analysis of environmental endocrine disrupting chemicals using the E-screen method and stir bar sorptive extraction in wastewater treatment plant effluents. *Science of Total Environment*, v.407, 2009, p. 1842-51.
4. CARDENIA, V.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T.; BOSELLI, E.; LERCKER, G. Cholesterol photosensitized oxidation in food and biological systems. *Biochimie*, v.95, 2013, p. 473-81.
5. CHOU, C. C.; LIU, Y. P. Determination of fecal sterols in the sediments of different wastewater outputs by GC-MS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v.84, 2004, p.379-88.
6. DEVANE, M., SAUNDERS, D., & GILPIN, B. Faecal sterols and fluorescent whiteners as indicators of the source of faecal contamination. *Chemistry in New Zealand*, v.October, 2006, p.74-7.
7. FOCAZIO, M.J.; KOLPIN, D.W.; BARNES, K.K.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; ZAUGG, S.D.; BARBER, L.B.; THURMAN, M.E. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – II) Untreated drinking water sources. *Science of the Total Environment*, v. 402, 2008, p. 201-16.
8. HASSETT, R.P. Supplementation of a diatom diet with cholesterol can enhance copepod egg-production rates. *Limnology Oceanography*, v. 49, n. 2, 2004, p.488-94.
9. HOPE, B.K.; STONE, D.; FUJI, T.; GENSEMER, R.W.; JENKINS, J. Meeting the challenge of identifying persistent pollutants at the state level. *Integrated Environmental Assessment and Management*, v. 6, n.4, 2010, p.735-748.
10. HOPE, B.K.; PILLSBURY, L.; BOLING, B. A state-wide survey in Oregon (USA) of trace metals and organic chemicals in municipal effluent. *Science of the Total Environment*, v. 417-418, 2012, p.263-72.
11. HUANG, M-H.; LI, Y-M.; GU, G-W. Chemical composition of organic matters in domestic wastewater. *Desalination*, v. 262, 2010, p. 36-42.
12. ISOBE, K.O.; TARAO, M.; ZAKARIA, M.P.; CHIEM, N.H.; MINH, L.Y.; TAKADA, H. Quantitative Application of Fecal Sterols Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry To Investigate Fecal Pollution in Tropical Waters: Western Malaysia and Mekong Delta, Vietnam. *Environmental Science & Technology*, v. 36, 2002, p. 4497-4507.
13. MARTINS, C.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*, v. 31, n. 5, 2008, p.1008-14.
14. NIVEN, S.J.; SNAPE, J.; HETHERIDGE, M.; EVANS, M.; MCEVOY, J.; ROWLANDA, S.J. Investigations of cholesterol transformation during sewage treatment: relevance to estrogen formation pathways? *The Science of the Total Environment*, v. 279, 2001, p.75-86.
15. PESSOA, G.P.; SOUZA, N.C.; VIDAL, C.B.; ALVES, J.A.C.; FIRMINO, P.I.M.; SANTOS, A.B. dos; ,NASCIMENTO, R.F. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, v. 490, 2014, p. 288-295.
16. SAHAR, E.; DAVID, I.; GELMAN, Y.; CHIKUREL, H.; AHARONI, A.; MESSALEM, R.; BRENNER, A. The use of RO to remove emerging pollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater. *Desalination*, v. 273, 2011, p.142-47.