

## II-149 - TRATAMENTO DE EFLUENTE FARMACÊUTICO POR MEIO DE PROCESSO ANAERÓBIO E PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

### **Fernanda Lisboa Martins<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA/UFG). Mestranda em sistemas de abastecimento de água e de esgotamento sanitário EECA/UFG. Gestora Ambiental no Grupo Vitti Mineração.

### **Francisco Javier Cuba Teran<sup>(2)</sup>**

Engenheiro Civil, Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (USP). Professor adjunto da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goiás (UFG).

### **Adryelly Moreira Tavares<sup>(3)</sup>**

Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA/UFG). Atuando como Auxiliar de Geoprocessamento na empresa SGS Unigeo.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Barão do Rio Branco, Qd. 23 Lt. 1, Jardim Nova Era, Residencial Park Buriti, apt. 502 A-Aparecida de Goiânia - GO - CEP: 74.916-190 - Brasil - Tel: (62) 99609-0201 e-mail: [fernanda.lisboamartins@gmail.com](mailto:fernanda.lisboamartins@gmail.com)

### **RESUMO**

A contaminação dos recursos hídricos com poluentes emergentes é uma problemática atual que precisa de soluções inovadoras e viáveis quanto às tecnologias utilizadas no tratamento de águas residuárias. O 17  $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) faz parte do grupo desse tipo de poluente, sendo um hormônio feminino produzido artificialmente para fins contraceptivos e de reposição hormonal. O EE2 é excretado do corpo feminino naturalmente, seguindo para as redes de esgoto, e algumas indústrias farmacêuticas geram efluentes do processo industrial contendo esse hormônio. Ocorre que não há limite de concentração desse tipo de poluente estabelecido nas legislações de lançamento nem de potabilidade, no Brasil. Porém, já são conhecidos alguns dos impactos para a saúde dos seres vivos, devido às características de desregulação endócrina do hormônio, como alterações no sistema reprodutor da fauna aquática, câncer em seres humanos dentre outras consequências que ainda estão sendo estudadas. Além de não haver parâmetros estabelecidos, os tipos de tratamento comumente utilizados não são capazes de remover esse tipo de poluente. Portanto, este estudo avaliou a integração de dois tipos de tratamentos, biológico e fotocatalítico, em um reator de leito fluidizado, quanto à eficiência de remoção do EE2 e de matéria orgânica do efluente gerado em uma indústria farmacêutica que utiliza o EE2 em alguns de seus produtos. Obteve-se remoção de 50% na concentração do hormônio, 69% e 67 % de redução de DBO e DQO, respectivamente, em tempo de detenção de 4 dias.

**PALAVRAS-CHAVE:** Poluentes Emergentes, 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2), Reator de Leito Fluidizado, Fotocatálise Heterogênea, Dióxido de Titânio.

### **INTRODUÇÃO**

Alguns poluentes persistentes apresentam potencial de interferência nos sistemas endócrinos nos seres humanos e em alguns animais, e são conhecidos como compostos de desregulação endócrina (CDE), como os hormônios (KIM et al, 2015). Essas substâncias podem desregular os organismos das seguintes formas: imitando ou causando efeito contrário ao dos hormônios endógenos; interrompendo a síntese e o metabolismo, ou interrompendo a síntese dos receptores específicos dos hormônios endógenos (SCHELL, GALLO, 2010).

As fontes de liberação de hormônios nos corpos hídricos ocorrem por meio das excretas humanas e por meio da poluição causada por efluentes industriais farmacêuticos que fabricam sinteticamente esses compostos (SILVA, OTERO, ESTEVES, 2012). Grande parte das Estações de Tratamento de Água (ETAs) e de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) do Brasil não têm por rotina o monitoramento desses poluentes persistentes. Vários estudos confirmaram a presença de hormônios sexuais naturais e sintéticos em águas superficiais, como o estudo de Portuguez et al, (2012) que detectou na água do Rio Meia Ponte, localizado no perímetro urbano

da capital de Goiás, os hormônios sintéticos etinilestradiol e gestodeno em concentrações médias de 1,485 e 1,561 µg. L<sup>-1</sup>, respectivamente.

As principais formas de eliminação dos poluentes persistentes do meio ambiente são por meio de processos mais complexos, como os físicos como adsorção; filtração por membrana, processos biológicos realizados por bactérias, microalgas e enzimas; processos oxidativos avançados como catálise, fotocatalise e oxidantes fortes (SILVA, OTERO, ESTEVES, 2012). Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido muito pesquisados nos últimos anos (ZHANG et al, 2010; WANG et al, 2015) devido ao seu potencial de mineralizar a maioria dos contaminantes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, que são menos tóxicos.

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados surgem como complemento e/ou alternativa ao tratamento de efluentes. Os estudos envolvendo fotocatalise, nos últimos anos como os de Lloret et al, (2012), Nasuhoglu et al, (2012); Wang et al, (2015), utilizaram de forma geral, reatores nas seguintes condições: de bancada que funcionam em batelada; com lâmpadas tanto em contato direto (dentro do reator) quanto indireto; reator com apenas um compartimento, ou seja, um tipo predominante de tratamento (biológico ou físico-químico); aplicação de POA posteriormente ao tratamento do efluente em estação de tratamento biológico, como lodos ativados. Quanto ao afluente, grande parte das pesquisas é realizada utilizando apenas afluente sintetizado, composto por poluentes conhecidos qualitativamente e quantitativamente, sendo que no efluente real esses parâmetros não são conhecidos com precisão.

Dessa forma, diante da comprovada presença de hormônios sexuais naturais e sintéticos em corpos d'água receptores de efluentes e do desafio e importância da remoção de tais compostos da água, este estudo apresenta o protótipo de um reator onde ocorrem fotólise e fotocatalise heterogênea, o catalisador utilizado é o dióxido de titânio imobilizado em alginato de sódio. O reator funciona em fluxo contínuo com altura do leito fluidizado e tempo de detenção hidráulica (TDH) ajustáveis. O efluente da indústria farmacêutica, utilizada como afluente na pesquisa, é composto por resíduos de remédios, hormônios, e produtos de higiene pessoal.

Os objetivos do trabalho foram verificar a eficiência do reator quanto à remoção de matéria orgânica, em termos de DBO e DQO e do hormônio 17  $\alpha$ -etinilestradiol (EE2), em termos de redução de concentração entre o afluente e o efluente do reator.

## MATERIAIS E MÉTODOS

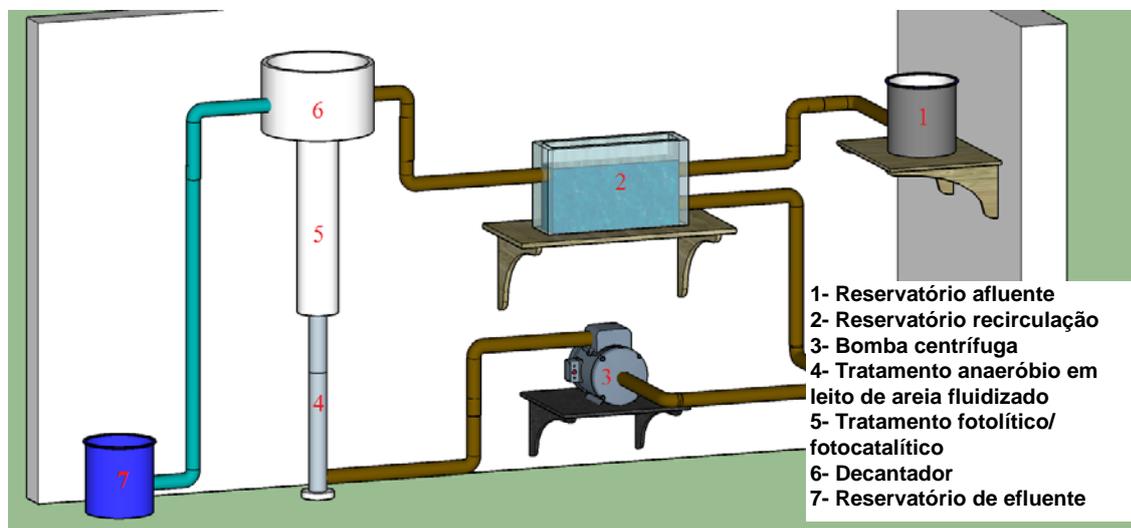
O afluente utilizado nesta pesquisa foi obtido de uma indústria farmacêutica. A indústria em questão, possui diferentes linhas de produção (dermocosméticos, farmacêuticos e medicamentos isentos de prescrição) que são produzidos em galpões separados, porém o efluente gerado em todos os galpões é destinado à mesma estação de tratamento de efluentes (ETE) que tem como tratamento secundário o processo de lodos ativados.

O afluente dessa pesquisa foi coletado nessa ETE, em um tanque de equalização que antecipa o decantador de lodos ativados, após ter passado apenas pelo gradeamento, caixa de areia e caixa de gordura. Vale ressaltar que o efluente doméstico da indústria é previamente tratado em um tanque séptico antes de ser misturado com o industrial, o que ocorre no decantador primário, sendo assim, o afluente aqui pesquisado é composto apenas por efluente do processo industrial, sendo que a DBO média é de 1500 mg/l.

Foi definido como indicador de eficiência do reator, a remoção do EE2, um dos hormônios que compõem pílulas com fins contraceptivos ou de reposição hormonal; e a remoção da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO). A escolha do EE2 como indicador, foi devido a sua capacidade de desregulação endócrina mesmo em baixas concentrações OGUZ e UNAL, (2011).

As análises de remoção DBO e DQO, realizadas para verificação da eficiência do sistema, seguiram os métodos internacionais descritos no APHA, (1999). As amostras de afluente (bruto) e efluente (tratado) foram preparadas por extração em fase sólida (SPE), baseado no método de Camacho-Muñoz et al, (2009) e então analisadas por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) segundo método desenvolvido por Isecke, (2015).

O protótipo do reator utilizado nesta pesquisa está representado na Figura 1. O mesmo é composto por uma coluna de acrílico (diâmetro interno de 8 cm, espessura de 3 mm e altura de 1,8 m e volume aproximado de 9 litros); tubulações de PVC; 4 lâmpadas de irradiação ultravioleta (UV de 240 nm, 20 W e 60 cm); areia; timer; reservatórios; bomba 0,5 cv; mangueiras e acessórios.



**Figura 1- Representação do sistema de tratamento**

O reator tem duas zonas, a primeira (4) onde ocorre o tratamento biológico e a segunda (5) onde ocorrem os processos oxidativos avançados por batelada (fotólise e fotocátalise heterogênea).

Para viabilizar o tratamento biológico foi feita inoculação com lodo obtido de reator de manta de lodo (UASB), proveniente de uma estação de tratamento de esgoto localizada próxima à região onde ocorreu a pesquisa. Foram inseridos 9 litros de lodo no reator que recirculou por 4 dias no sistema e então iniciou-se a alimentação gradativamente do sistema com efluente industrial.

Para viabilizar a fotólise e fotocátalise o sistema é composto por quatro lâmpadas que emitem radiação UV. Para a fotocátalise heterogênea foi utilizado  $\text{TiO}_2$  fixado em meio suporte de alginato de sódio, por processo sol-gel, para evitar que este seja carregado com o efluente. A fixação do catalisador procedeu com base nos estudos de Albarelli et al, (2009).

O reator foi operado com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 4 dias, o que determinou o TDH foi a vazão de retirada diária de efluente, média de 500 ml por dia, controlado por uma bomba que retirava cerca de 62,5 ml de efluente tratado, a cada 3 horas, totalizando 50 ml por dia. O reator foi operado em três diferentes e consecutivas etapas, denominadas etapas 1, 2 e 3.

Etapa 1- Tratamento anaeróbio em leito de areia fluidizado. Após o desenvolvimento do biofilme sobre os grãos de areia fluidizados, foram analisadas a remoção de DBO, DQO e EE2. Nessa etapa, as lâmpadas não foram ligadas e nem o catalisador imobilizado estava dentro do reator;

Etapa 2- Tratamento anaeróbio em leito de areia fluidizado e fotólise: Após verificação de eficiência da etapa 1, as lâmpadas foram ligadas por 4 dias ininterruptamente, com o objetivo de avaliar o efeito da fotólise sobre o sistema de tratamento;

Etapa 3- Tratamento anaeróbio em leito de areia fluidizado e processo de fotocátalise: Após monitoramento da eficiência da etapa 2, foram adicionadas as esferas de alginato de sódio com  $\text{TiO}_2$  imobilizados, formando um leito fluidizado que ficou à cima do leito de areia por ser menos denso que a areia; e as lâmpadas foram ligadas, também por 4 dias, para que ocorresse a fotocátalise heterogênea.

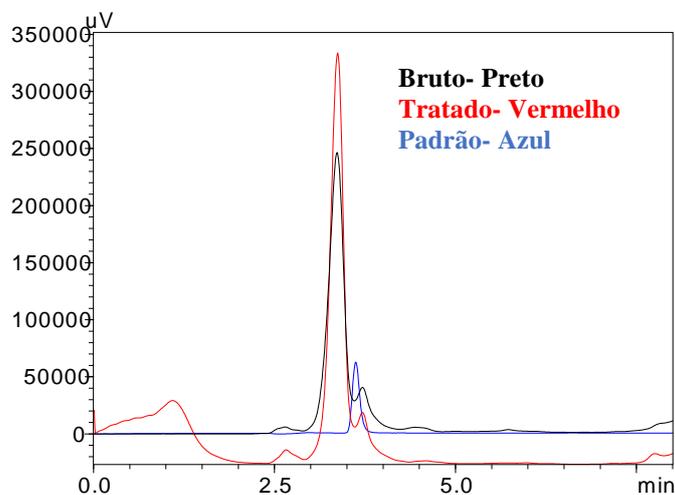
## RESULTADOS

Os resultados da eficiência de remoção das três etapas em relação às concentrações de DBO, DQO e EE2 nas amostras de afluente bruto e efluente tratado estão representados na Tabela 1:

**Tabela 1: Resultados de eficiência de remoção de poluentes**

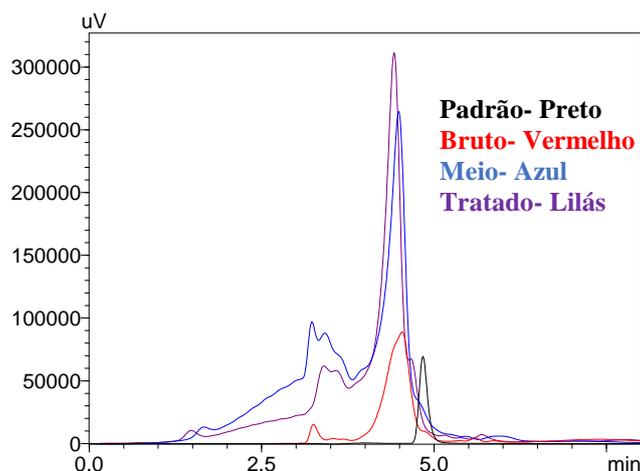
EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO	DBO	DQO	EE2
Etapa 1: Tratamento anaeróbio em leito de areia fluidizado	37%	28%	-28%
Etapa 2: Tratamento anaeróbio em leito de areia fluidizado e processo de fotólise	67%	22%	-20%
Etapa 3: Tratamento anaeróbio em leito de areia fluidizado e processo de fotocatalise, utilizando dióxido de titânio como catalisador imobilizado em esferas de alginato de cálcio.	69%	67%	50%

As figuras 2, 3 e 4 mostram os cromatogramas obtidos por meio do sistema CLAE. Na figura 2, observa-se que o cromatograma do efluente tratado tem maior área, que equivale a 94,68 mg/L de EE2 enquanto o cromatograma do efluente bruto equivale a 73,9 mg/L de EE2.



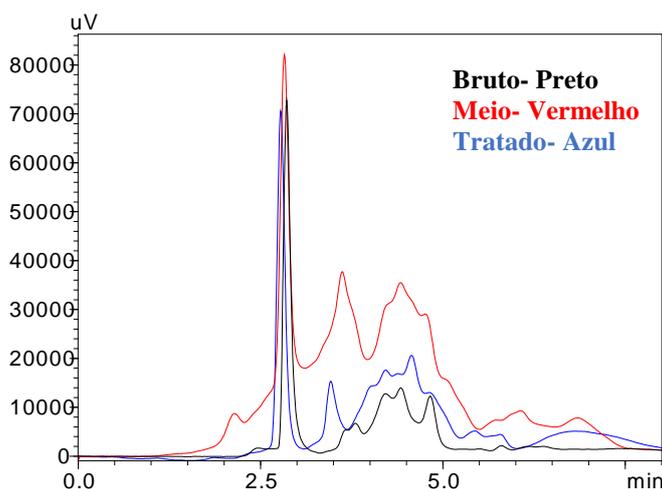
**Figura 2: Cromatograma da concentração de EE2 após a etapa 1 (anaeróbio)**

Na figura 3, os cromatogramas resultantes da etapa 2 (tratamento anaeróbio e fotolítico), também mostram a concentração de EE2 maior na amostra de efluente tratado em relação a do bruto e da amostra coletada no meio do reator (no limite entre o leito de areia fluidizado e a fotólise). Entendendo que há adsorção no leito de areia, a medida de eficiência foi realizada entre os cromatogramas do efluente tratado e do efluente coletado no meio do reator, sendo que o cromatograma lilás equivale a 91,50 mg/L de EE2 enquanto e o cromatograma azul foi de 76,947 mg/L com eficiência negativa de remoção próxima a -20 %, o que seria igual a -150% se fosse comparado a concentração do efluente bruto com o tratado.



**Figura 3: Cromatograma da concentração de EE2 após a etapa 2 (anaeróbio e fotolítico)**

Na figura 4, o cromatograma azul equivale a 10,4585 mg/L de EE2, enquanto o cromatograma vermelho (amostra coletada no limite entre o leito de areia fluidizado e o leito de dióxido de titânio imobilizado) equivale a 20,9 mg/L, o que equivale a cerca de 50 % de remoção do EE2 após o processo biológico.



**Figura 4: Cromatograma da concentração de EE2 após a etapa 3 (anaeróbio e fotocatalítico)**

## ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A eficiência de cada etapa foi analisada em relação a amostras coletadas em alturas específicas do reator. Para avaliar a eficiência do tratamento anaeróbio comparou-se amostra do afluente bruto (coletado no reservatório 1) com amostra coletada no reservatório 7 indicado na Figura 1. Para avaliar eficiência da fotólise, a amostra utilizada como efluente bruto foi coletada no limite entre as zonas 4 e 5 (denominada amostra meio) indicadas na Figura 1 com o efluente tratado coletado no reservatório 7, da mesma forma foi feito com as amostras da fotocatalise.

Esses resultados demonstram que o sistema de tratamento apresentou maior eficiência operando o processo anaeróbio e fotocatalítico, ou seja, a fotocatalise apresentou maior poder de remoção tanto de matéria orgânica quanto do EE2. Esse resultado está de acordo com o que diz a literatura sobre a fotocatalise ser mais eficiente que a fotólise, como nos estudos de Nasuhoglu et al, (2012); Ibhaddon e Fitzpatrick, (2013); Oliveira et al, (2015), Wang et al, (2015).

O reator funcionou em fluxo contínuo por cerca de 10 meses, sendo alimentado sempre com efluente industrial composto por fármacos. Como o EE2 é hidrofóbico e se adere a sólidos suspensos, lodo e meio suporte dos sistemas de tratamento CHANG et al, (2009), conclui-se que houve adsorção e acúmulo no leito de areia o que

é uma hipótese para os resultados negativos de remoção no processo anaeróbio e anaeróbio e fotolítico, pois o EE2 adsorvido foi posteriormente liberado no efluente devido a agitação causada pelo fluxo ascendente do efluente que proporciona a fluidização do leito. O aumento de concentrações desse tipo de poluente ocorre em várias estações de tratamento de esgoto, que têm a concentração de fármacos aumentada no lodo e/ou no efluente em relação ao afluente Lopes et al, (2008).

## **CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES**

A operação do reator foi mais eficiente com os processos anaeróbio e fotocatalítico em leito fluidizado, operando simultaneamente. O tratamento anaeróbio e fotocatalítico reduziu em 69% a DBO, 67% DQO e 50 % de remoção de EE2. Os processos fotocatalíticos apresentam maior eficiência em efluente sintético, onde são adicionados apenas os poluentes conhecidos diminuindo a interferência de outros compostos na oxidação, logo, o resultado de 50 % de remoção de EE2 para um efluente real é satisfatório. Recomenda-se testes de adsorção e dessorção na areia e no meio suporte de alginato de cálcio. E recomenda-se separar física e quimicamente os processos de biológico e avançado, dentro do reator, para que um processo não interfira no outro negativamente, permitindo a análise de eficiência individual de cada processo.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. ALBARELLI, Juliana Q. et al. Use of Ca-alginate as a novel support for TiO<sub>2</sub> immobilization in methylene blue decolorisation. *Water Science and Technology*, v. 60, n. 4, p. 1081-1087, 2009
2. CAMACHO-MUÑOZ, D., MARTÍN, J., Santos, J. L., APARICIO, I., & ALONSO, E. An affordable method for the simultaneous determination of the most studied pharmaceutical compounds as wastewater and surface water pollutants. *Journal Of Separation Science*, v. 32, n. 18, p. 3064-3073, 2009.
3. CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. Washington: APHA, 1999.
4. CHANG, Hyun-Shik et al. The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *Journal of hazardous materials*, v. 172, n. 1, p. 1-12, 2009.
5. IBHADON, Alex Omo; FITZPATRICK, Paul. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, v. 3, n. 1, p. 189-218, 2013.
6. ISECKE, G. B. Degradação de etinilestradiol por meio de fotocatalise heterogênea e radiação UV. *Dissertação de Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente, EEC/UFG, Goiânia*, 87 p., 2015.
7. KIM, Sunmi et al. Association between several persistent organic pollutants and thyroid hormone levels in cord blood serum and bloodspot of the newborn infants of Korea. *PloS one*, v. 10, n. 5, p. e0125213, 2015.
8. LOPES, Laudicéia Giacometti et al. Hormônios estrogênicos no ambiente e eficiência das tecnologias de tratamento para remoção em água e esgoto. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 13, n. 4, p. 123-131, 2008.
9. LLORET, L. et al. Continuous operation of a fluidized bed reactor for the removal of estrogens by immobilized laccase on Eupergit supports. *Journal of biotechnology*, v. 162, n. 4, p. 404-406, 2012.
10. NASUHOGLU, Deniz; BERK, Dimitrios; YARGEAU, Viviane. Photocatalytic removal of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill manufacturing plant wastewater under UVC radiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 185, p. 52-60, 2012.
11. OGUZ, AHMET R.; UNAL, GULER. The effects of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol, 4-nonylphenol and phenol red on vitellogenin synthesis in juvenile *Chalcalburnus tarichi* primary hepatocyte culture. *Toxicology and Industrial Health*. 2011.
12. OLIVEIRA, Haroldo G. et al. Remediation of 17-a-ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> electrodes irradiated by a solar simulator. *Water research*, v. 72, n. 305, p. e314, 2015.
13. PORTUGUEZ, Y. V. F.; XAVIER, I. O.; ZANG, J. W.; SANTIAGO, M. F.; MONTALVÃO, E. V. Detecção de hormônios no rio Meia Ponte na cidade de Goiânia – Goiás. IV – 089. XV Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental. ABES. Belo Horizonte – MG, 2012.

14. SCHELL, Lawrence M.; GALLO, Mia V. Relationships of putative endocrine disruptors to human sexual maturation and thyroid activity in youth. *Physiology & behavior*, v. 99, n. 2, p. 246-253, 2010.
15. SILVA, C. P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: a review. *Environmental Pollution*, v. 165, p. 38-58, 2012.
16. WANG, Yuming et al. Photocatalytic degradation and reactor modeling of 17 $\alpha$  ethynylestradiol employing titanium dioxide-incorporated foam concrete. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 5, p. 3508-3517, 2015.
17. ZHANG, Zhaohan et al. Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE2 (17 $\alpha$ -ethynylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> technology. *Journal of hazardous materials*, v. 181, n. 1, p. 1127-1133, 2010.