

II-985 - REATOR BIOLÓGICO HÍBRIDO MULTISTÁGIO EM ESCALA PILOTO: REMOÇÃO DE BISFENOL A EM ESGOTO REAL

Amanda Fraga do Amaral⁽¹⁾

Gestora Ambiental pelo Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (PEAMB/UERJ). Doutoranda em Engenharia Ambiental pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (DEAMB/UERJ).

Alexandre Silveira Amaro da Silva⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade Tiradentes. Mestre em Engenharia Ambiental (PEAMB) pela UERJ. Doutor em Engenharia Ambiental (DEAMB) pela UERJ

Rodrigo Coutinho da Silva⁽¹⁾

Graduação em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ) e graduação em Química (Bacharel/Licenciatura) pela Universidade do Grande Rio. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (PEAMB/UERJ). Doutorando em Engenharia Ambiental pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (DEAMB /UERJ).

Deivisson Lopes Cunha⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pelo Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA). Mestre em Engenharia Química pela UERJ. Doutor em Meio Ambiente pela UERJ. Pós-doutorando vinculado ao decurso de Doutorado em Engenharia Ambiental (DEAMB) da UERJ.

Marcia Marques⁽¹⁾

Prof. Titular do Dep. Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente-UERJ. Doutorado em Engenharia Química (2000) pelo Royal Institute of Technology (KTH), Estocolmo/Suécia. Bolsista de Produtividade em Pesquisa CNPq 1B.

Endereço⁽¹⁾: Rua São Francisco Xavier, 524 sala 5024E, - Maracanã – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 20550-900 - Brasil - Tel: (21) 2334-0959 - e-mail: amara.amanda@posgraduacao.uerj.br

RESUMO

O bisfenol A (BPA) é um desregulador endócrino pertencente a categoria de micropoluentes quantificado em concentrações relativamente altas em diferentes matrizes aquosas ambientais, mesmo diante de regulamentações governamentais. As tecnologias convencionais de tratamento biológico têm apresentado eficiência limitada no tratamento de águas residuais contendo micropoluentes. Portanto, é necessário aperfeiçoamentos que possam tornar o tratamento biológico mais eficaz para a remoção de micropoluentes e, para isso, biorreatores híbridos (biomassa fixa e suspensa) de múltiplos estágios apresentam-se como uma estratégia promissora. Neste estudo, um reator piloto multistágio (formado de 7 compartimentos) e híbrido no tanque aeróbio foi avaliado quanto o tratamento de esgoto urbano real, com foco na remoção de BPA. A concentração média de BPA no esgoto bruto foi de $112.599,3 \pm 49.512,5$ ng L⁻¹, sendo que o reator piloto removeu, em média, $99,8 \pm 0,1\%$ do BPA. A remoção de BPA ocorreu principalmente no tanque aeróbio, sendo que a contribuição dos demais tanques (anóxico e anaeróbio) foi bem inferior e variou consideravelmente ao longo do tempo.

PALAVRAS-CHAVE: Reator biológico, MBBR, Bardenpho modificado, Bisfenol A.

INTRODUÇÃO

O bisfenol A (BPA) é um aditivo plástico amplamente utilizado na fabricação de policarbonato e resinas epóxi desde a década de 1950 (KOVÁČIČ et al., 2021). No entanto, devido a preocupações por parte de autoridades em saúde pública acerca dos potenciais danos associados à ação do BPA como desregulador endócrino (xenostrogênio), regulamentações governamentais foram impostas em vários países sobre o uso dessa substância, levando à substituição da mesma pelos seus análogos (HUANG et al., 2021). Entretanto, mesmo com limitações legais de uso, o BPA, dentre os bisfenóis (BPs) utilizados pela indústria, ainda é predominantemente encontrado nos afluentes, lodo e efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs), sendo quantificado em concentrações relativamente altas para a categoria de micropoluentes (HU et al., 2019).

Devido aos riscos que os BPs representam para ecossistemas e para a saúde humana, as ETEs devem ser projetadas para atuar como barreira primária, evitando que os BPs entrem no meio ambiente, sobretudo nas águas superficiais. Entretanto, destaca-se que sistemas convencionais de tratamento de esgoto possuem eficiência limitada para remoção de tais substâncias. Uma alternativa é o uso de sistemas híbridos, que operam com biomassa fixa e suspensa associadas em um mesmo reator, como o Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR – do inglês Moving Bed Biofilm Reactor), e que vem demonstrando superioridade na remoção de diversos micropoluentes (DO AMARAL et al., 2021; KOSEK et al., 2020). No entanto, a eficiência da remoção de BPA de águas residuais reais e complexas por sistema MBBR até agora não foi relatada na literatura.

A combinação de duas ou mais condições (aeróbias, anóxicas e aeróbias) em sistema híbrido (biomassa fixa e suspensa) poderia proporcionar aumento considerável na eficiência geral de remoção dos micropoluentes (ALVARINO et al., 2018), como por exemplo, o processo Bardenpho modificado, que é um processo biológico que fornece condições especiais para remoção superior tanto do nitrogênio quanto do fósforo (BANAYAN ESFAHANI et al., 2019) e consiste em cinco tanques de tratamento, o primeiro anaeróbio, seguido do anóxico, aeróbio, o segundo anóxico, re-aeração e a recirculação interna do reator aeróbio para o primeiro anóxico (BANAYAN ESFAHANI et al., 2019).

O desempenho de sistemas com diferentes condições redox e conformações de biomassa sob condições físico-químicas variadas raramente é objeto de estudo de processos de tratamento. Portanto, o objetivo desta investigação foi avaliar o desempenho de um reator piloto híbrido multiestágio quanto à eficiência de remoção de BPA durante o tratamento de um esgoto complexo formado por uma mistura de esgoto doméstico, efluente industrial e lixiviado de aterro sanitário.

MATERIAIS E MÉTODOS

REATOR HÍBRIDO MULTIESTÁGIO

O reator híbrido multiestágio foi desenvolvido e instalado em uma estação de tratamento de esgoto de grande porte na cidade do Rio de Janeiro, alimentado com esgoto de composição complexa e variável ao longo do tempo.

O sistema utilizado foi composto por sete tanques, sendo cinco tanques de tratamento (1 anaeróbio, 2 anóxicos e 2 aeróbios) e dois sedimentadores dispostos em série, conforme apresentado na Figura 1. O primeiro reator aeróbio continha 50% de seu volume preenchido com suportes móveis (mídias) confeccionadas de PEAD da marca Enviromex (Brasil) com área específica de 500 m² m³.

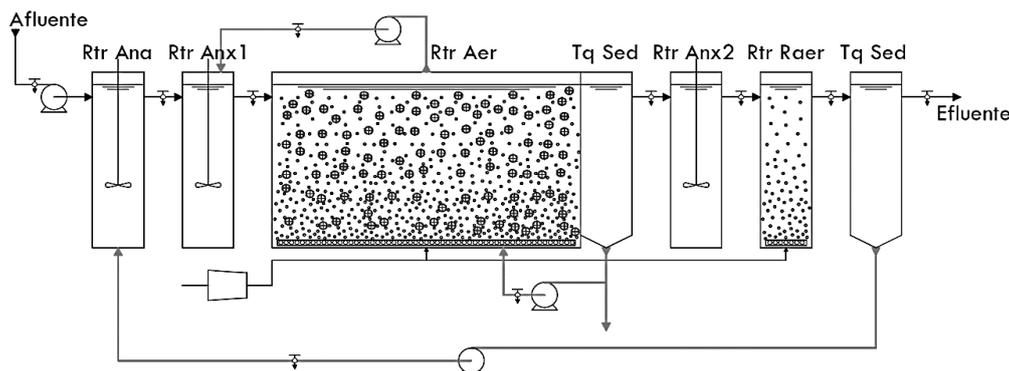


Figura 1: Diagrama do reator piloto híbrido multiestágio.

Legenda: Rtr Ana = Reator anaeróbio; Rtr Anx1 = Reator Anóxico 1; Rtr Aer = Reator aeróbio; Rtr Anx2 = Reator anóxico 2; Rtr Raer = Reator de Re-aeração; Tq Sed = Tanque de sedimentação.

AMOSTRAGEM

Após aclimação do sistema, foram realizadas 8 (oito) campanhas de monitoramento com frequência semanal, onde as amostragens foram realizadas no: (1) Afluente bruto e saída do (2) Tanque Anaeróbio, (3) Tanque Anóxico1, (4) Tanque Aerado e (5) Efluente. A amostragem, acondicionamento, transporte e armazenamento das amostras seguiram o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB/ANA, 2011).

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Os parâmetros físico-químicos avaliados foram: demanda química de oxigênio, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, sólidos suspensos totais e oxigênio dissolvido (APHA; AWWA; WEF, 2017). A concentração de biomassa aderida, expressa como sólidos aderidos totais e voláteis, foi avaliada conforme metodologia desenvolvida previamente pelo grupo de pesquisa (SILVA et al., 2020).

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

O analito foi identificado e quantificado por cromatografia em fase líquida de ultra eficiência ACQUITY®, acoplada ao espectrômetro de massa em série, Xevo TQD®, triplo quadrupolo (UPLC-MS/MS) da Waters. O preparo de amostras para cromatografia seguiu a técnica de extração em fase sólida (SPE) conforme metodologia descrita em publicação prévia do grupo de pesquisa (DO AMARAL et al., 2021).

ANÁLISE ESTATÍSTICA

O coeficiente de correlação entre o BPA e parâmetros físico-químicos foi calculado pelo teste de correlação de Pearson. A significância para análise estatística foi definida com valores de $p < 0,05$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O BPA foi detectado em todas as amostras afluentes (esgoto bruto) ao reator híbrido, com a concentração variando entre 56.980,7 e 180.836,6 ng L⁻¹, conforme apresentado na Figura 2. Tais valores que podem ser considerados extremamente elevados quando comparados aos relatados de investigações anteriores em afluentes de ETEs de diversos países, tais como: China (de 271,8 a 602,7 ng L⁻¹), Estados Unidos (de 50,3 a 74,4 ng L⁻¹), Reino Unido (de 874 ± 266 a 37.200 ± 31.700 ng L⁻¹) e até mesmo em outra cidade do Brasil (de 55,7 a 308,8 ng L⁻¹) (PETRIE et al., 2019; QIAN et al., 2021; QUEIROZ et al., 2012; XUE; KANNAN, 2019). Após o tratamento no reator, os valores foram bem inferiores aos de entrada, variando de 106,1 a 384,7 ng L⁻¹, apresentando remoções de até 99,9%. Tal faixa de eficiência alcançada é superior à capacidade de remoção alcançada anteriormente por duas ETEs convencionais em grande escala operando com tecnologia de lodos ativados, que apresentaram remoções médias de 34 e 52% de remoção de BPA (XUE; KANNAN, 2019).

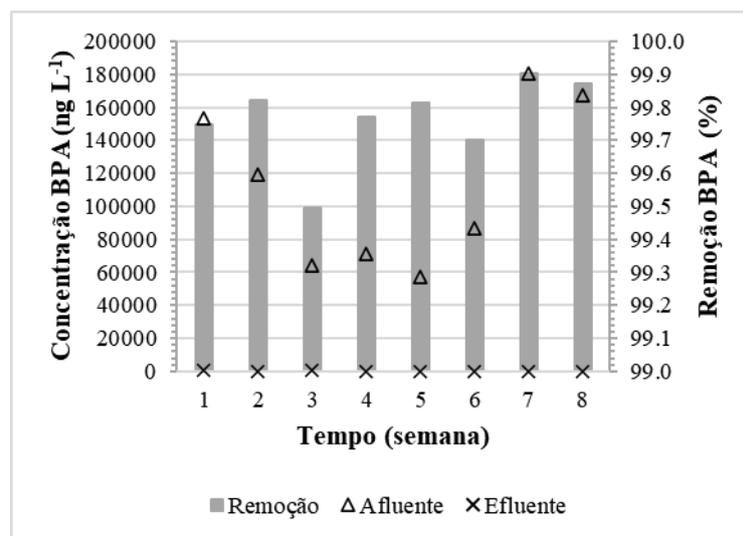


Figura 2: Concentração no afluente e efluente e remoção de Bisfenol A (BPA) no reator híbrido multiestágio ao longo do tempo de monitoramento.

A composição do esgoto bruto variou de semana para semana não apenas quanto a concentração do BPA, mas também para parâmetros de interesse conforme apresentado na Quadro 1.

Quadro 1: Características físico-químicas do reator híbrido multiestágio.

Parâmetro	Afluente			Efluente			Remoção (%)		
	Mín.	Máx.	Med.	Mín.	Máx.	Med.	Mín.	Máx.	Med.
DQO (mg L ⁻¹)	229	490	364	70	198,	131	36	79	64
NH ₃ -N (mg L ⁻¹)	40	55	50	0	7	0,6	86	100	99
NT (mg L ⁻¹)	43,6	69,3	58,6	17,8	24,2	19,9	45	71	68
SST (mg L ⁻¹)	40	100	70	0	53,3	12,5	-23	100	80
C/N (DQO/AMÔNIA)	5,6	9,8	7,1	-	-	-	-	-	-
Sistema									
	mínima			máxima			mediana		
COV (kgDQO m ⁻³ dia ⁻¹)	0,21			0,57			0,3		
TRH (h)	16,1			35,3			31,3		

Legenda: DQO = Demanda Química de Oxigênio; NH₃-N = Nitrogênio Amoniacoal; NT = Nitrogênio Total; SST = Sólidos Suspensos Totais; COV = Carga Orgânica Volumétrica; TRH = Tempo de Retenção Hidráulica.

Ao avaliar a interação das variáveis através do teste de correlação de Pearson, apenas a redução da DQO apresentou correlação estatisticamente significativa com a remoção do BPA ($p < 0,05$), conforme apresentado no Quadro 2 ($r = 0,847$, $p = 0,008$). A eficiência de remoção de BPA tendeu a aumentar ou diminuir simultaneamente com a redução da DQO (Figura 3), indicando que a remoção deste micropoluinte pode ter ocorrido através do mecanismo de biodegradação, por cometabolismo. Nesse fenômeno, os micropoluentes não são utilizados como substrato de crescimento, mas são transformados biologicamente por reações colaterais catalisadas por enzimas ou cofatores inespecíficos produzidos durante a conversão microbiana do substrato de crescimento (FISCHER; MAJEWSKY, 2014). Esse comportamento foi similar ao observado anteriormente em um MBBR aeróbio de três estágios instalado para o tratamento de efluentes hospitalares, em que a remoção de micropoluentes ocorreu, em geral, em paralelo a redução da DQO (ESCOLÀ CASAS et al., 2015).

Quadro 2: Coeficientes de correlações (r) entre a remoção do Bisfenol A e as propriedades físico-químicas do sistema e valores-p.

	Rem. BPA	Red. DQO	Rem. NT	C/N	COV
Red. DQO	0,847				
Valor-p	0,008				
Rem. NT	0,341	0,897			
Valor-p	0,659	0,103			
C/N	0,579	0,513	0,086		
Valor-p	0,132	0,194	0,914		
COV	0,036	0,013	0,218	0,279	
Valor-p	0,932	0,975	0,782	0,503	
TRH	0,513	0,536	*	0,280	-0,762
Valor-p	0,193	0,171	*	0,502	0,028

Conteúdo da Célula: Correlação de Pearson; Valor-p

Legenda: BPA = Bisfenol A; DQO = Demanda Química de Oxigênio; NT = Nitrogênio Total; C/N = DQO/Amônia; COV = Carga Orgânica Volumétrica; TRH = Tempo de Retenção Hidráulica; * = todos os valores das colunas são idênticos.

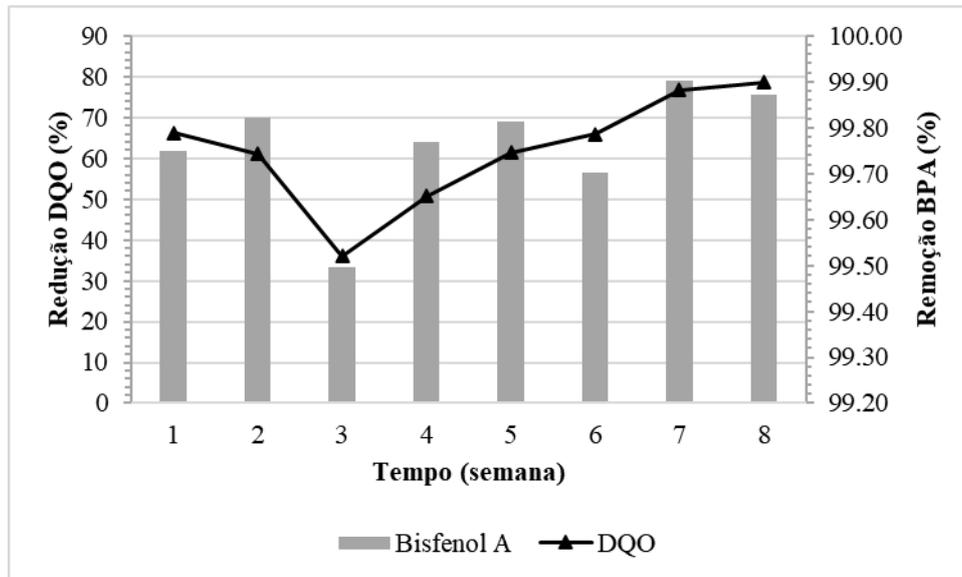


Figura 3: Redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e remoção de Bisfenol A (BPA) ao longo do tempo de monitoramento.

Ao avaliar os compartimentos individualmente, desconsiderando a concentração das recirculações, o reator aeróbio configurado com o processo híbrido exibiu o melhor desempenho, reduzindo até 99,1% da carga afluyente de BPA (Figura 4), enquanto os reatores anóxico 1 e anaeróbio apresentaram instabilidade na remoção dos compostos-alvo. No reator anaeróbio, a remoção de BPA variou de 11,3 a 68,7%. Considerando a remoção mediana, de 39,5% para BPA e o compartimento anóxico apresentou melhor desempenho comparado ao anaeróbio na remoção do composto-alvo (Figura 4).

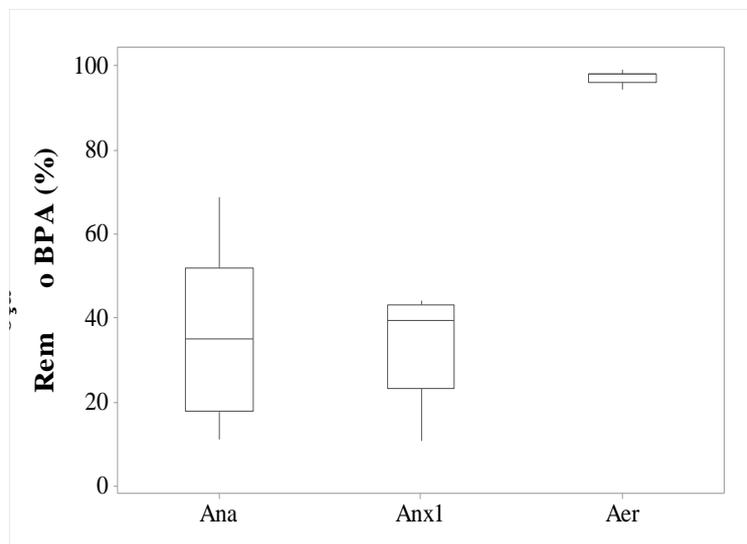


Figura 4: Remoção do bisfenol A (BPA) avaliada em cada etapa de tratamento do reator híbrido multiestágio. Legenda: Ana = Anaeróbio; Anx1 = Anóxico 1; Aer = Aeróbio.

CONCLUSÕES

O BPA foi quantificado em altas concentrações em todas as amostras afluentes no reator híbrido multiestágio. No entanto, a eficiência de remoção manteve-se estável em todo período monitorado, removendo, em média, $99,8 \pm 0,1\%$ da carga afluyente.

Os resultados iniciais sugerem que a degradação do BPA no sistema ocorreu em paralelo à redução da DQO ($p < 0,05$), indicando que a remoção deste composto pode ter ocorrido por cometabolismo.

Ao avaliar a contribuição individual de cada compartimento do reator biológico multiestágio, foi possível observar que o reator aeróbio híbrido foi o que apresentou a maior taxa de remoção de BPA da composição afluyente.

Os resultados demonstram a necessidade de monitorar o sistema por um maior período de modo a validar as tendências observadas em discussão e consequentemente um melhor entendimento da contribuição da biomassa fixa e suspensa em sistemas híbridos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento FAPERJ (Proc. E-26/210.072/2020; FAPERJ E-26/202.894/2018; Proc. E-26/202.894/201; FAPERJ E-26/202.262/2018; Proc. E-26/200.275/2021); CNPq (Proc. 435.883/2018-6; Proc. 308335/2017-1) e FINEP (Convênio 01.22.0112.00 – Ref. 0142/18; Convênio 01.14.0081.00).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVARINO, T. et al. Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, v. 615, p. 297–306, 2018.
2. APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, DC: 23rd Edition, 2017.
3. BANAYAN ESFAHANI, E. et al. *The Modified Bardenpho Process*. [s.l.: s.n.].
4. CETESB/ANA. *Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA: [s.n.].
5. DO AMARAL, A. F. et al. Benzophenone and Diethyl Phthalate Removal from Real Wastewater by a Multi-stage Hybrid Reactor. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 232, n. 10, 1 out. 2021.
6. ESCOLÀ CASAS, M. et al. Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by a hybrid biofilm and activated sludge system (Hybas). *Science of the Total Environment*, v. 530–531, p. 383–392, 2015.
7. FISCHER, K.; MAJEWSKY, M. Cometabolic degradation of organic wastewater micropollutants by activated sludge and sludge-inherent microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 98, n. 15, p. 6583–6597, 2014.
8. HU, Y. et al. Occurrence, fate and risk assessment of BPA and its substituents in wastewater treatment plant: A review. *Environmental Research*, v. 178, n. September, 2019.
9. HUANG, Z. et al. Profile and removal of bisphenol analogues in hospital wastewater, landfill leachate, and municipal wastewater in South China. *Science of The Total Environment*, v. 790, p. 148269, 2021.
10. ICH. ICH Topic Q2 (R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology. *International Conference on Harmonization*, v. 1994, n. November 1996, p. 17, 2005.
11. KOSEK, K. et al. Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs) - Examples and challenges based on selected EU countries. *Environmental Science and Policy*, v. 112, n. April, p. 213–226, 2020.
12. KOVACIĆ, A. et al. Kinetics and biotransformation products of bisphenol F and S during aerobic degradation with activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, v. 404, n. September 2020, 2021.
13. PETRIE, Bruce et al. Assessment of bisphenol-A in the urban water cycle. *Science of the Total Environment*, v. 650, p. 900–907, 2019.
14. QIAN, Yiguang et al. Occurrence and removal of bisphenol analogues in wastewater treatment plants and activated sludge bioreactor. *Science of the Total Environment*, v. 758, p. 143606, 2021.
15. QUEIROZ, F. B. et al. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. *Water Science and Technology*, v. 66, n. 12, p. 2562–2569, 2012.
16. SILVA, A. S. A. DA et al. Extração de biomassa aderida ao meio-suporte de um reator de leito móvel com biofilme: agitação mecânica e ultrassom. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 25, n. 6, p. 901–908, 2020.
17. XUE, Jingchuan; KANNAN, Kurunthachalam. Mass flows and removal of eight bisphenol analogs, bisphenol A diglycidyl ether and its derivatives in two wastewater treatment plants in New York State, USA. *Science of the Total Environment*, v. 648, p. 442–449, 2019.