

II-988 - REATOR BIOLÓGICO HÍBRIDO MULTISTÁGIO EM ESCALA PILOTO: REMOÇÃO DE BISFENOL S 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 pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (PEAMB/UERJ). Doutor em Engenharia Ambiental pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (DEAMB/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 (PEAMB/UERJ). Doutorando em Engenharia Ambiental (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 programa de Doutorado em Engenharia Ambiental pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (DEAMB/UERJ).

Marcia Marques⁽¹⁾

Prof. Titular do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente-UERJ. Doutorado em Engenharia Química (2000) pelo Royal Institute of Technology, Suécia. Bolsista de Produtividade 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 S (BPS) é um aditivo plástico considerado como uma das principais alternativas para a substituição do desregulador endócrino bisfenol A (BPA). Como consequência, ocorrência crescente de BPS tem sido relatada em diferentes produtos e no ambiente. Estudos mais recentes também descrevem efeitos adversos (desregulação endócrina) causados pelo BPS. Dentre os diferentes sistemas de tratamento biológico, o MBBR vem demonstrando superioridade na remoção de micropoluentes, como o BPS. Além disso, ao ser associado a processos que utilizam diferentes condições redox, a eficiência tende a aumentar. Em tal contexto, o objetivo do presente estudo foi avaliar o desempenho de um reator piloto híbrido multistágio com foco na remoção do BPS de um esgoto real. A concentração média de BPS no esgoto bruto foi de $6.588,5 \pm 2.978 \text{ ng L}^{-1}$, sendo que o reator removeu, em média, $97,7 \pm 1\%$ da carga recebida. E tal remoção ocorreu principalmente no tanque aeróbio. Ainda assim, os resultados sugerem que diferentes condições redox presentes em compartimentos do reator têm importante influência na remoção do BPS.

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

INTRODUÇÃO

O bisfenol S (BPS) é um composto orgânico comumente utilizado na secagem de resinas à base de epóxi, como anticorrosivo e reagente em reações de polímeros (VIÑAS et al., 2010). É considerado uma das principais alternativas para a substituição do bisfenol A (BPA), à medida que crescem as evidências dos efeitos tóxicos (particularmente de desregulação endócrina) do BPA, além do BPS exibir uma maior estabilidade térmica quando comparado ao BPA (FRANKOWSKI et al., 2020; ZHANG et al., 2019). Como consequência, a ocorrência crescente de BPS tem sido relatada em diferentes produtos (LIAO; LIU; KANNAN, 2012). Ocorre que alguns estudos descrevem efeitos também adversos do BPS sobre funções fisiológicas dos organismos (ELADAK et al., 2015; SILVA, JOÃO PAULO ASSIS et al., 2019).

Embora a maioria das investigações sobre a detecção de bisfenóis em matrizes aquosas (ex: água e efluentes não tratados e tratados) esteja relacionada ao BPA, é razoável acreditar que o BPS já seja atualmente, ou será muito em breve, quantificado no ambiente em frequência e proporções semelhantes ao BPA.

As vantagens relacionadas ao tratamento biológico de efluentes, principalmente associadas aos custos operacionais, têm atraído recentemente a atenção de pesquisadores no sentido de aprimoramento dos processos biológicos com foco em micropoluentes (KANAUJIYA et al., 2019). Dentre os diferentes sistemas de tratamento biológico, o Reator de Biofilme de Leito Móvel (MBBR) é utilizado para aumentar, de forma simples e barata, a capacidade das estações de tratamento de efluentes, sem alterar a dimensão dos tanques (DEZOTTI; LIPPEL; BASSIN, 2017). Alguns estudos com a tecnologia MBBR mostram sua superioridade na remoção de diferentes micropoluentes, em comparação com estações biológicas convencionais (CASAS et al., 2015). No entanto, a eficiência de um MBBR na remoção de BPS de águas residuárias reais e complexas não foi, até o presente momento, relatada na literatura.

Uma alternativa que proporciona um aumento significativo na eficiência geral de remoção de micropoluentes em sistemas híbridos é a combinação de diferentes condições redox (ALVARINO et al., 2018). Como o processo bardenpho modificado, composto por cinco reatores: reator anaeróbio, primeiro reator anóxico, primeiro reator aeróbico, segundo reator anóxico reator e segundo reator aeróbico (BANAYAN ESFAHANI et al., 2019).

O objetivo do presente estudo foi avaliar o desempenho de de um reator piloto híbrido multiestágio quanto à eficiência de remoção de BPS, de um esgoto real e complexo, de composição variável ao longo do tempo, formado por uma mistura de esgoto doméstico, efluente industrial e lixiviado de um aterro sanitário, recebidos por uma ETE de grande porte na cidade do Rio de Janeiro, Brasil, onde o reator piloto experimental foi instalado.

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 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 $500 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$.

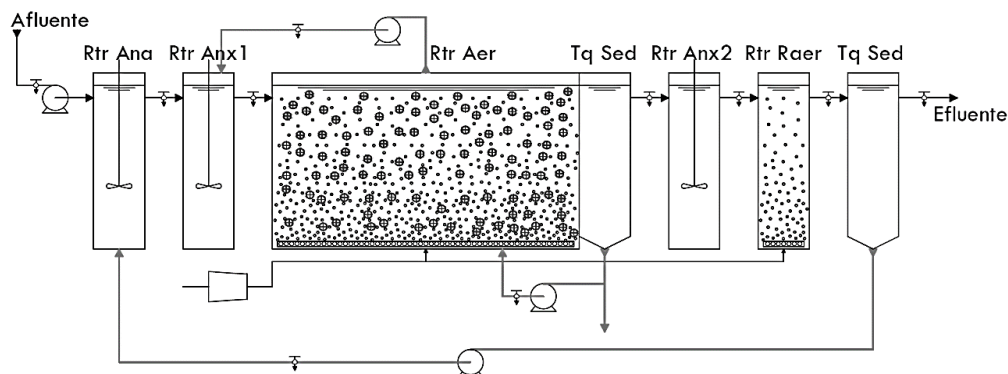


Figura 1: Diagrama do reator piloto híbrido multiestágio.

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; (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 BPS 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 anterior 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 para valores de $p < 0,05$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização físico-química do afluente tratado pelo reator híbrido multiestágio e do efluente são apresentados na Quadro 1, demonstrando variação de semana para semana.

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
$\text{NH}_3\text{-N}$ (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	53,33	12,5	-23	100	80
C/N (DQO/Amônia)	5,6	9,8	7,1	-	-	-	-	-	-
Sistema									
	mínima			máxima			mediana		
COV $\text{kgDQO m}^{-3}\text{dia}^{-1}$	0,21			0,57			0,3		
TRH (h)	16,1			35,3			31,3		

Legenda: DQO = Demanda Química de Oxigênio; $\text{NH}_3\text{-N}$ = Nitrogênio Amoniacal; NT = Nitrogênio Total; SST = Sólidos Suspensos Totais; COV = Carga Orgânica Volumétrica; TRH = Tempo de Retenção Hidráulica.

O BPS foi quantificado em todas as amostras afluentes que chegaram no reator híbrido multiestágio, variando de 1.684 a 11.216,7 ng L^{-1} (Figura 2), valores acima da faixa de concentração encontradas em amostras de esgoto bruto de ETEs na China (n.d. – 746 ng L^{-1}) e da Índia, onde variou de 6,7 a 32,3 ng L^{-1} (KARTHIKRAJ; KANNAN, 2017; SUN et al., 2017). Entretanto, nas águas superficiais da Índia, o BPS foi quantificado em altas concentrações (até 7.200 ng L^{-1}), comparáveis às concentrações observadas em esgoto bruto no presente estudo (YAMAZAKI et al., 2015).

Ainda que o sistema tenha recebido altas cargas dessa substância, após o tratamento biológico os valores variaram de 72,3 a 356,6 ng L^{-1} , representando remoções de até 98,7%. Tais eficiências foram muito superiores às alcançadas por duas ETEs convencionais em grande escala operando com tecnologia de lodos ativados, que apresentaram remoções negativas e de 1,1% para BPS (XUE; KANNAN, 2019).

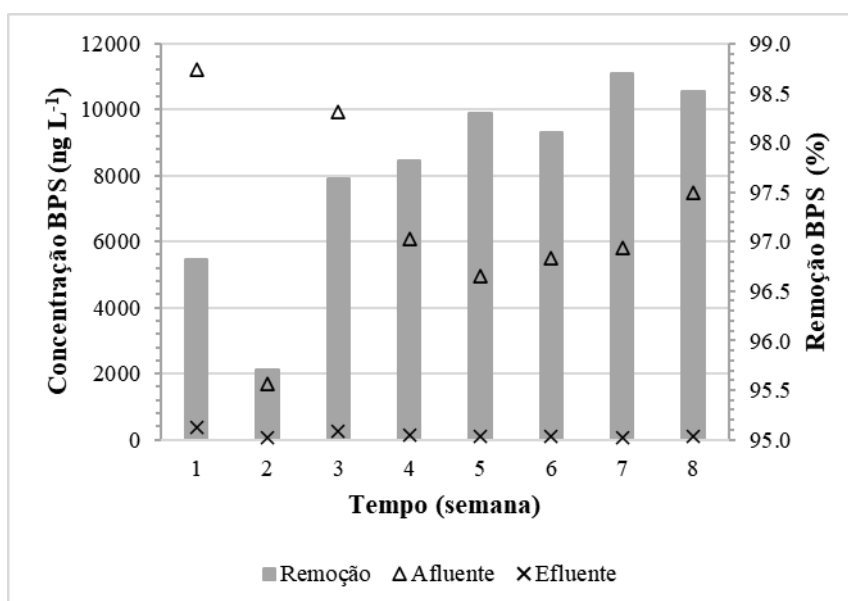


Figura 2: Concentrações nas diferentes amostras (N=8) e percentuais de remoção (%) do composto-alvo BPS (afluente e efluente do reator híbrido multistágio) ao longo do período de 8 semanas de monitoramento.

Ao avaliar a interação das variáveis através do teste de correlação de Pearson, apenas a variável TRH apresentou correlação positiva estatisticamente significativa com remoção do BPS ($p < 0,05$), conforme apresentado no Quadro 2. O TRH define o tempo durante o qual, os micropoluentes estarão em contato com microrganismos na fase aquosa. Portanto, quanto maior o TRH, melhor a chance dessas substâncias serem degradadas, favorecendo a remoção, o que corrobora com os resultados deste estudo, onde a remoção do BPS foi positivamente correlacionada com TRH ($r = 0,741$, $p = 0,036$). A eficiência de remoção de BPS, portanto, tendeu a aumentar ou a diminuir concomitantemente com o TRH (Figura 3).

Quadro 2: Coeficientes de correlações e valores-p entre a remoção do BPS e as propriedades físico-químicas do sistema.

	Rem. BPS	Red. DQO	Rem. NT	C/N	COV
Red. DQO	0,289				
Valor-p	0,487				
Rem. NT	0,511	0,897			
Valor-p	0,489	0,103			
C/N	0,128	0,513	0,086		
Valor-p	0,762	0,194	0,914		
COV	-0,642	0,013	0,218	0,279	
Valor-p	0,086	0,975	0,782	0,503	
TRH	0,741	0,536	*	0,280	-0,762
Valor-p	0,036	0,171	*	0,502	0,028

Conteúdo da Célula: Correlação de Pearson e valor-p.

Legenda: BPS = Bisfenol S; 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.

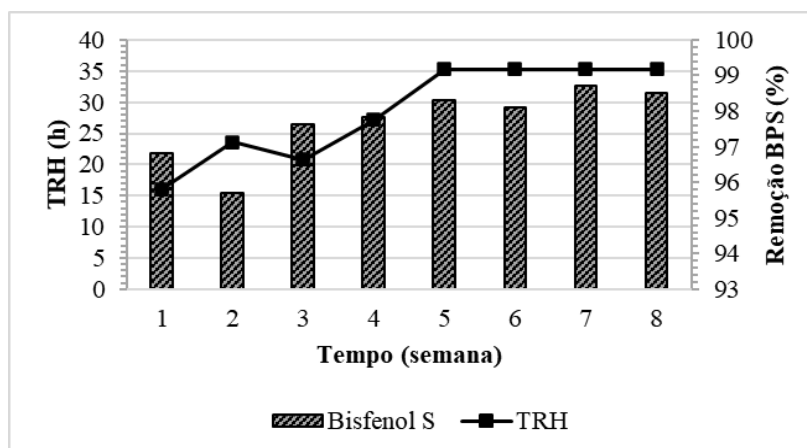


Figura 3: Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) e remoção de Bisfenol S (BPS) ao longo do monitoramento do reator híbrido.

Ao avaliar os compartimentos individualmente, desconsiderando a concentração das recirculações, o reator aeróbio configurado com o processo híbrido exibiu o melhor desempenho, reduzindo até 98,7% da carga afluyente de BPS (Figura 4), enquanto os reatores anóxico 1 e anaeróbio apresentaram instabilidade (flutuação da eficiência ao longo do tempo) quanto à remoção do composto-alvo. No reator anaeróbio, a remoção de BPS variou de 0,6 a 74,4%, porém apresentou uma remoção mediana de 40,2%. Considerando a remoção mediana de 49,4% para BPS, o compartimento anóxico apresentou melhor desempenho comparado ao anaeróbio na remoção do composto-alvo (Figura 4).

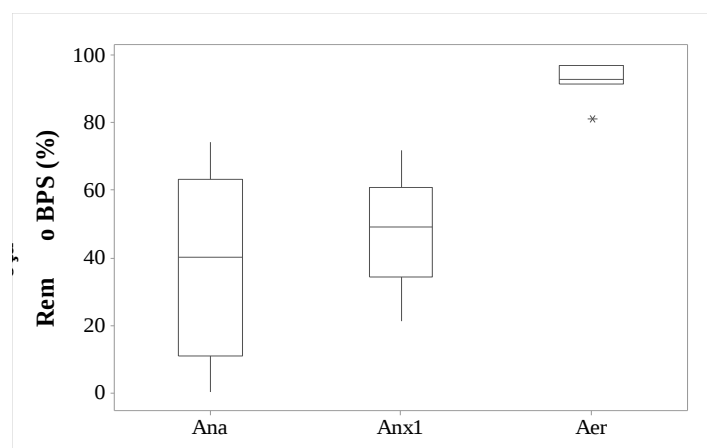


Figura 4: Remoção do BPS em cada etapa de tratamento do reator híbrido multiestágio.

Legenda: Ana = Anaeróbio; Anx1 = Anóxico 1; Aer = Aeróbio.

CONCLUSÕES

Durante oito semanas de monitoramento, o BPS foi quantificado em todas as amostras de esgoto afluyente ao reator híbrido multiestágio, variando de 1.684 a 11.216,9 ng L⁻¹. A remoção média do BPS foi de 97,7 ± 1%, com o melhor desempenho obtido na sétima semana de monitoramento (98,7%).

O reator aeróbio híbrido (biomassa fixa e suspensa) foi o que apresentou a maior estabilidade e eficiência mais alta na remoção do BPS quando comparado aos demais compartimentos. Contudo, as remoções medianas dos reatores anaeróbio e anóxico obtidas ao longo do período monitorado elucidam que diferentes condições redox no tratamento biológico apresentam um papel importante na remoção do BPS presentes na composição do efluente.

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, Ehsan et al. The Modified Bardenpho Process. [S.l.: s.n.], 2019.
4. CASAS, M. E. et al. Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR). *Water Research*, v. 83, p. 293–302, 5 out. 2015.
5. CETESB/ANA. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA: [s.n.].
6. DEZOTTI, M.; LIPPEL, G.; BASSIN, J. P. Advanced biological processes for wastewater treatment: Emerging, consolidated technologies and introduction to molecular techniques. [s.l.] Springer International Publishing, 2017.
7. 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.
8. ELADAK, S. et al. A new chapter in the bisphenol a story: Bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. *Fertility and Sterility Elsevier Inc.*, 2015.
9. FRANKOWSKI, R. et al. Removal of Bisphenol A and Its Potential Substitutes by Biodegradation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 191, n. 3, p. 1100–1110, 2020.
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. KANAUIYA, D. K. et al. Biological Treatment Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Wastewater: a Review. *Current Pollution Reports Springer*, 15 set. 2019.
12. KARTHIKRAJ, Rajendiran; KANNAN, Kurunthachalam. Mass loading and removal of benzotriazoles, benzothiazoles, benzophenones, and bisphenols in Indian sewage treatment plants. *Chemosphere*, v. 181, p. 216–223, 2017.
13. LIAO, C.; LIU, F.; KANNAN, K. Bisphenol S, a new bisphenol analogue, in paper products and currency bills and its association with bisphenol a residues. *Environmental Science and Technology*, v. 46, n. 12, p. 6515–6522, 19 jun. 2012.
14. SILVA, Alexandre Silveira Amaro 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.
15. SILVA, João Paulo Assis et al. Bisphenol-S promotes endocrine-disrupting effects similar to those promoted by bisphenol-A in the prostate of adult gerbils. *Reproductive Toxicology*, v. 85, n. February, p. 83–92, 2019.
16. SUN, Qian et al. Fate and mass balance of bisphenol analogues in wastewater treatment plants in Xiamen City, China. *Environmental Pollution*, v. 225, p. 542–549, 2017.
17. VIÑAS, P. et al. Comparison of two derivatization-based methods for solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometric determination of bisphenol A, bisphenol S and bisphenol migrated from food cans. *Analytical and Bioanalytical Chemistry. Anais...* maio 2010.
18. 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.
19. YAMAZAKI, Eriko et al. Bisphenol A and other bisphenol analogues including BPS and BPF in surface water samples from Japan, China, Korea and India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 122, p. 565–572, 2015.
20. ZHANG, H. et al. Occurrence and exposure assessment of bisphenol analogues in source water and drinking water in China. *Science of the Total Environment*, v. 655, p. 607–613, 2019.