

REMOÇÃO DE IBUPROFENO POR UM SISTEMA AERÓBIO DE LAMAS ATIVADAS

REMOVAL OF IBUPROFEN BY AN AEROBIC ACTIVATED SLUDGE SYSTEM

Cristina Quintelas^{a,*}, Daniela Mesquita^a, Eugénio Ferreira^a

^aCentro de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal

RESUMO

O aumento de compostos farmacêuticos no meio ambiente levou à procura de métodos eficientes e amigos do ambiente capazes de solucionar o problema. Neste trabalho é proposta a utilização de lamas ativadas para a remoção de ibuprofeno (IBU). Foram testadas diferentes concentrações de IBU (0.4, 0.5, 0.6, 0.8 e 1 mg L⁻¹), em sistema fechado, num reator de 4 L. Foram calculados valores de *uptake* e percentagem de remoção. Os valores de *uptake* cresceram com o aumento da concentração inicial de IBU (0.192 para 0.660 mg g⁻¹), o que está de acordo com o teoricamente esperado. A remoção foi quase total (99.1-99.5 %) sendo independente da concentração inicial de IBU. O mecanismo de remoção é bem descrito pelo modelo de pseudo- 2ª ordem, para todas as concentrações testadas. O sistema utilizado mostrou ser eficiente na remoção de IBU e poderá ser utilizado na remoção de IBU em grande escala.

Palavras-Chave – Ibuprofeno, Lamas ativadas, Percentagem de remoção, sistema fechado, *uptake*

ABSTRACT

The increasing presence of pharmaceutical compounds in the environment leads to the search of efficient and eco-friendly methods able to solve the problem. This work proposes the use of activated sludge for the removal of ibuprofen (IBU). Different concentrations of IBU were tested (0.4, 0.5, 0.6, 0.8, and 1 mg L⁻¹) in a batch reactor with a working volume of 4 L. The uptake values and removal percentage were calculated. The uptake values increased with increasing initial concentration of IBU (0.192 to 0.660 mg g⁻¹), which is in agreement with the theoretically expected. The removal was almost total (99.1-99.5 %) and independent of the initial IBU concentration. The removal mechanism is well described by the pseudo 2nd order model, for all concentrations tested. The system is efficient in removing IBU and may be used in the removal of IBU in large scale.

Keywords – Ibuprofen, Activated sludge, Removal percentage, batch system, uptake

* *Autor para correspondência. Corresponding author.*
E-mail: cquintelas@deb.uminho.pt

1 INTRODUÇÃO

Estudos recentes demonstram a presença inequívoca de fármacos de utilização humana e veterinária num grande número de ecossistemas aquáticos, nomeadamente em águas marinhas, fluviais e em efluentes de estações de tratamento de águas residuais (Nunes, 2011). Os principais fármacos encontrados em águas incluem anti-inflamatórios, analgésicos, antibióticos e anti-depressivos (Bila e Dezotti, 2003). Em 2010, foi publicado o primeiro estudo efectuado em Portugal, realizado ao longo do Estuário do Rio Douro, sobre a monitorização de seis compostos farmacêuticos emergentes, trimetoprim, propranolol, sulfametoxazol, carbamazepina, diazepam e metabolitos ativos de fenofibratos e ácido fenofibrato (Madureira *et al.*, 2010). A existência destas substâncias é importante do ponto de vista ecotoxicológico, pois estas possuem um potencial intrínseco de interferir negativamente com alguns aspectos-chaves de organismos aquáticos expostos. Adicionalmente, quando presentes na água de consumo humano, podem colocar questões toxicológicas consideráveis pois não é de destacar totalmente a possibilidade de exercerem efeitos adversos em humanos (Nunes, 2011).

Os métodos tradicionais de remoção deste tipo de compostos, tais como adsorção em carvão ativado, oxidação fotoquímica, ozonização e filtração por membranas têm sido amplamente discutidos e usados um pouco por todo o mundo (Bolong *et al.*, 2009). Cada um dos processos apresenta as suas limitações e vantagens na remoção de contaminantes de origem farmacêutica, sendo que o uso de carvão ativado e os processos membranares tem mostrado elevado potencial para a remoção dos mesmos. No entanto, ambos os métodos são onerosos e a sua implementação em larga escala apresenta inúmeras dificuldades.

O uso de lamas ativadas para o tratamento de efluentes contaminados com os mais diversos poluentes tem sido alvo de diversos estudos (Nakada *et al.*, 2006; Bernhard *et al.*, 2006) tendo sido obtidos resultados bastante promissores. Neste contexto decidimos explorar o uso deste processo na remoção de ibuprofeno. Os ensaios foram efetuados em sistema fechado, durante cerca de 51 h e as percentagens de remoção e *uptakes* foram calculadas e analisadas. O estudo da cinética dos processos de biodegradação é importante para entender a dinâmica do processo, assim sendo foram também aplicados modelos de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem aos ensaios efetuados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Condições experimentais e composição do meio sintético

Foram realizados ensaios com diferentes concentrações iniciais de ibuprofeno (IBU) (0.4, 0.5, 0.6, 0.8 e 1 mg L⁻¹) num reactor fechado de 4 L. Os ensaios decorreram à temperatura ambiente durante cerca de 51 horas. O sistema foi inoculado com lamas ativadas provenientes duma estação local de tratamento de água residuais domésticas. As lamas tinham uma concentração inicial de sólidos suspensos de 3 g L⁻¹, para todos os ensaios efectuados. Um meio sintético de alimentação foi adicionado ao sistema no início de cada ensaio com a seguinte composição, por litro: 2.55 g C₂H₃O₂Na.3H₂O, 0.34 g C₃H₅NaO₂, 0.59 g NH₄Cl, 0.95 g MgSO₄.7H₂O, 0.44 g CaCl₂.2H₂O, 0.03 g EDTA, e 3.16 mL de micronutrientes (Smolders *et al.*, 1994). Esta última solução continha, em (g L⁻¹): 1.5 FeCl₃.6H₂O, 0.15 H₃BO₃, 0.03 CuSO₄.5H₂O, 0.18 KI, 0.12 MnCl₂.4H₂O, 0.06 Na₂MoO₄.2H₂O, 0.12 ZnSO₄.7H₂O, 0.15 CoCl₂.6H₂O. Foi usado ar comprimido para assegurar as condições aéreas e o pH foi mantido a 7 usando um controlador de pH automático que adicionava 0.3 M HCl ou 0.3 M NaOH sempre que o valor de pH se encontrava acima ou abaixo do valor pretendido.

2.2 Procedimentos analíticos

A determinação do ibuprofeno foi efetuada por HPLC e para tal foi utilizado um equipamento Shimadzu (Tóquio, Japão) que consiste num UHPLC (Nexera) com uma bomba multicanal (LC-30AD), injetor automático (SIL-30AC), forno (CTO-20AC), desgasificador (DGPU-20A 5R) e sistema de controlo (CBM-20A) com um *software* (LC Solution Version 5.41SP1). Foi usada uma coluna Kinetex 5u EVO C18 (150x4.6 mm i.d.) fornecida pela Phenomenex, Inc. (CA, USA). A fase móvel era constituída por fosfato de sódio (20 mM; pH 2.4) (eluyente A) e acetonitrilo (eluyente B). A composição inicial da fase móvel continha 80 % de A, decrescia para 30 % de A em 10 minutos, permanecendo nesta percentagem por 5 minutos. O caudal foi de 1.5 mL min⁻¹. Os cromatogramas foram extraídos a 220 nm. O forno foi usado a uma temperatura de 40° C e o volume de injeção foi de 10 µL. Para a extração em fase sólida (SPE), foram usados cartuchos Strata SDB-L com 100 mg mL⁻¹ de polímero. Os cartuchos foram acondicionados com acetonitrilo e equilibrados com água ultra-pura. A amostra foi passada pelos cartuchos e lavada com uma solução de metanol/água (30:70), seca a vácuo durante 10 minutos e eluída com acetonitrilo.

2.3 Modelação de cinéticas

O comportamento cinético foi avaliado por modelos de pseudo- 1ª e pseudo- 2ª ordem. As formas linearizadas de ambos os modelos apresentam-se de seguida, sendo que as equações 1 e 2 correspondem, respetivamente, a pseudo- 1ª e pseudo- 2ª ordem.

$$\text{Log}(Q_e - q_t) = \text{Log} Q_e - k_1 \cdot t \quad [\text{Eq. 1}]$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad [\text{Eq. 2}]$$

onde Q_e representa a quantidade de IBU por unidade de massa de lamas (mg g⁻¹), q_t representa a quantidade de IBU para o tempo t por unidade de lamas (mg g⁻¹), k_1 representa a constante de pseudo-1ª ordem (h⁻¹) e k_2 corresponde à constante de pseudo- 2ª ordem (mg⁻¹h⁻¹).

3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos permitem concluir que o *uptake* aumenta (0.192 mg g⁻¹ para 0.660 mg g⁻¹) com o aumento da concentração inicial de IBU e a percentagem de remoção indica que a remoção foi praticamente total para todas as concentrações iniciais estudadas (Quadro 1). A explicação para o aumento do valor de *uptake* está relacionada com o facto de que à medida que a concentração de IBU aumenta existe mais quantidade (em número de moles) deste composto para remover, para a mesma quantidade de lamas (Padmesh *et al.*, 2005). Comparando os resultados obtidos com outros encontrados na literatura verifica-se que os resultados obtidos no presente trabalho apresentam uma melhor eficiência de remoção. Carballa *et al.* (2007) obtiveram taxas de remoção de IBU na ordem dos 40 % usando um sistema anaeróbio de lamas ativadas, Nakada *et al.* (2006) conseguiram remoções de cerca de 90 % (lamas ativadas) e Langenhoff *et al.* (2013) conseguiram a completa remoção de ibuprofeno, mas em 4 dias, usando um sistema de lamas provenientes duma estação de tratamento de efluentes hospitalares.

Quadro 1. Valores de *uptake* e percentagem de remoção para as diferentes concentrações iniciais de IBU

Concentração (mg L ⁻¹)	<i>Uptake</i> (mg g ⁻¹)	Percentagem de remoção (%)
0.4	0.192	99.3
0.5	0.229	99.1
0.6	0.312	99.5
0.8	0.365	99.5
1.0	0.660	99.5

As cinéticas de remoção foram também investigadas de modo a clarificar o processo de remoção do IBU. A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância pois permite descrever a velocidade do processo de remoção de IBU pelas lamas ativadas e o modo como as variáveis influenciam a eficiência do processo. Com o aprofundamento deste conhecimento, amplia-se o estudo e prevê-se a velocidade com que o poluente é removido da solução aquosa, e torna-se possível a aplicação desta técnica em escala industrial para a despoluição de efluentes reais contaminados por IBU. Foram aplicados os modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem e os valores obtidos para as constantes k_1 e k_2 são apresentados no Quadro 2. Os valores de coeficiente de correlação (R^2) mostram que o modelo de pseudo 2ª ordem apresenta um melhor ajuste aos dados experimentais para todas as concentrações de IBU. Este modelo assume que o processo de remoção é controlado por reações a nível da superfície do adsorvente, com reações químicas envolvendo forças/ligações de valência, mediante a partilha ou troca de electrões entre as lamas ativadas e o ibuprofeno (Zhang *et al.*, 2010). Os valores de *uptake* (Q_e) calculados pelo modelo (0.192, 0.230, 0.316, 0.369 e 0.673 mg g⁻¹) são bastante aproximados aos obtidos experimentalmente (ver Quadro 1). Os valores de k_1 são da mesma ordem de grandeza para todas as concentrações testadas e os valores de k_2 são de ordens de grandeza díspares devido à natureza quadrática da equação que lhes dá origem.

Em 2010, Ofomaja (2010) estudou a relação entre os parâmetros do modelo de pseudo- 2ª ordem e a eficiência de remoção por materiais biológicos. Este autor estabeleceu uma relação, R_w , entre as constantes do modelo e as características cinéticas da curva de remoção. A este parâmetro chamou "factor de aproximação ao equilíbrio" e é definido por:

$$R_w = \frac{1}{1+k_2.Q_e.t_{ref}} \quad [\text{Eq. 3}]$$

onde t_{ref} é o maior tempo de operação, Q_e representa o valor de *uptake* e k_2 é a já referida constante do modelo. Os valores de R_w são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2. Constantes dos modelos de pseudo- 1ª e pseudo- 2ª ordem, R_w e R^2 para as diferentes concentrações iniciais de IBU

Concentração mg/L	Modelo Pseudo-1ª ordem		Modelo Pseudo-2ª ordem		
	k_1 (h)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2	R_w
0.4	0.088	0.58	168.6	~ 1	0.0007
0.5	0.048	0.98	10.02	0.99	0.0085
0.6	0.053	0.97	5.18	0.99	0.0132

0.8	0.058	0.82	6.04	~ 1	0.0087
1.0	0.076	0.84	1.63	0.99	0.0179

Estes autores estabelecem patamares de valores os quais indicam uma boa ou má eficiência de remoção. Neste estudo, os valores de R_w encontram-se no intervalo entre 0.0007 e 0.0179, o que confirma a boa eficiência do sistema usado para a remoção de IBU.

4 CONCLUSÕES

O sistema apresentado revelou-se eficaz no tratamento de efluentes contaminados com ibuprofeno, na gama de concentrações estudadas. Os dados cinéticos são bem ajustados pelo modelo de pseudo-2ª ordem o que indica que a remoção acontece na superfície das lamelas activadas. Os resultados obtidos são bastante promissores para a aplicação deste sistema a efluentes reais à escala piloto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) através do projecto de financiamento estratégico à unidade de investigação (UID/BIO/04469/2013), COMPETE 2020 (POCI-01-0145-FEDER-006684). Os autores agradecem também o apoio através da atribuição das bolsas de pós- doutoramento com as referências SFRH/BPD/82558/2011 e SFRH/BPD/101338/2014) pela FCT- Portugal.

REFERÊNCIAS

- Bernhard M., Muller J., Knepper T.P. (2006) Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research* 40 (18) 3419–3428.
- Bila D.M., Dezotti M. (2003). Fármacos no meio ambiente. *Quimica Nova* 26 (4) 523-530.
- Bolong N., Ismail A.F., Salimb M.R., Matsuura T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239 (1-3) 229–246.
- Carballa M., Omil F., Ternes T., Lema J. M. (2007) Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research* 41 (10) 2139–2150.
- Langenhoff A., Inderfurth N., Veuskens T., Schraa G., Blokland M., Kujawa-Roeleveld K., Rijnaarts H. (2013) Microbial removal of the pharmaceutical compounds ibuprofen and diclofenac from wastewater. *BioMed Research International* 2013, 1-9.
- Madureira T.V., Barreiro J.C., Rocha M.J., Rocha E., Cass Q.B., Tiritan M.E. (2010) Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal). *Science of the Total Environment* 408 (22) 5513-5520.
- Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., Kiri K., Takad H. (2006) Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research* 40 (17) 3297–3303.
- Nunes B. (2011). A presença de fármacos no ambiente. *Acta Farmacêutica Portuguesa* 1 (1) 43-54.
- Ofomaja A.E. (2010) Biosorption studies of Cu(II) onto *Mansonia* sawdust: Process design to minimize biosorbent dose and contact time. *Reactive and Functional Polymers* 70 (11) 879–889.
- Padmesh T.V.N., Vijayaraghavan K., Sekaran G., Velan M. (2005) Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials* 125 (1-3) 121-129.

Smolders G.J.F., van de Meij J., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1994) Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: Stoichiometry and pH influence. *Biotechnology and Bioengineering* 43 (6) 461-470.

Zhang H., Tang Y., Cai D., Liu X., Wang X., Huang Q., Yu Z. (2010) Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials* 181 (1-3) 801-808.



A Engenharia Sanitária nas Cidades do Futuro

Livro de Comunicações

14-16 setembro 2016
Centro Cultural Vila Flor
Guimarães

17^o
ENASB



ENCONTRO
DE ENGENHARIA
SANITÁRIA E
AMBIENTAL

Editores

Paulo J. Ramísio
Graça A. Lopes
Lígia M. Costa Pinto
Fernando Leite
Maria João Rosa

ISBN

978-989-20-6908-8

DOI

10.22181/17ENASB.2016

**Sugestão de citação:**

“A Engenharia Sanitária nas Cidades do Futuro: 17.º Encontro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Livro de Comunicações. Paulo J. Ramísio, Graça A. Lopes, Lígia M. Costa Pinto, Fernando Leite, Maria João Rosa (Editores). ISBN: 978-989-20-6908-8. Lisboa 2016”



A Engenharia Sanitária nas Cidades do Futuro

Livro de Comunicações

14-16 setembro 2016
Centro Cultural Vila Flor
Guimarães