

II-189 – REMOÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL POR DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE UM RBS ANAERÓBIO-AERÓBIO-ANÓXICO

Jaime L. M. Oliveira⁽¹⁾

Biólogo pelo Instituto de Biologia da UFRJ. Mestre e Doutor em Ciências Microbiológicas pelo Instituto de Microbiologia Professor Paulo de Góes da UFRJ. Pesquisador em Saúde Pública da Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca da Fiocruz.

Enrico Mendes Saggioro⁽²⁾

Farmacêutico pela UFJF. Doutor em Saúde Pública e Meio Ambiente pela Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca da Fiocruz. Pesquisador Associado do Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental do Instituto Oswaldo Cruz da Fiocruz.

Lícia Murito de Paula⁽³⁾

Engenharia Ambiental e Sanitarista pela Universidade Estácio de Sá. Mestre e Doutoranda em Saúde Pública e Meio Ambiente pela Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca da Fiocruz.

Larissa Coelho Auto Gomes⁽⁴⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Estácio de Sá. Mestre e Doutoranda em Saúde Pública e Meio Ambiente pela Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca da Fiocruz.

Tayane Crispim de Souza⁽⁵⁾

Engenheira Civil com ênfase em Sanitária pela UERJ. Mestre em Saúde Pública e Meio Ambiente pela Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca da Fiocruz.

Endereço⁽¹⁾: Rua Leopoldo Bulhões, 1480 - Manguinhos – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21041-210 - Brasil - Tel: (21) 2598-2306 - e-mail: jaimel@ensp.fiocruz.br

RESUMO

Uma das formas de mitigação no descarte do hormônio estrogênico etinilestradiol (EE2) em ambientes aquáticos é a implantação de processos de tratamento de esgotos capazes de promover sua remoção e/ou degradação. Os processos biológicos são os mais utilizados no tratamento de esgoto sanitário e os reatores em batelada sequenciais (RBS) estão entre os indicados quando se deseja a remoção de matéria orgânica e nutrientes. Este trabalho apresenta uma compilação de diferentes experimentos com variações operacionais do RBS anaeróbio-aeróbio-anóxico em escala de bancada para avaliar a remoção de nutrientes e EE2. Em todas as configurações a remoção de fósforo ficou acima de 75%. Somente os RBS que tiveram o potencial de oxirredução (ORP) da fase anóxica acima da faixa considerada ideal (+/- 100 mV) tiveram baixa remoção de nitrogênio (> 50%), mas mesmo nestes, a atividade nitrificante foi observada. O primeiro mecanismo provável observado nos experimentos na remoção do hormônio foi a sorção pelo lodo biológico, sinalizando uma alta remoção nos primeiros ciclos do RBS. No entanto, esta remoção foi aparente pois o residual de EE2 presente no lodo foi dessorvido ao longo dos demais ciclos do RBS e, assim, descartado com o esgoto tratado. O RBS com uma idade do lodo prolongada (> 50 dias), tempo maior de detenção hidráulica (12 horas) e com a atividade nitrificante removeu inicialmente o hormônio por sorção no lodo e, posteriormente, a biodegradação.

PALAVRAS-CHAVE: Etinilestradiol, RBS, Remoção de Nutrientes, Remoção de EE2, A2O.

INTRODUÇÃO

O esgotamento sanitário é um dos serviços essenciais para a promoção da saúde pública de uma região, mas a realidade brasileira ainda não é a adequada, pois somente 46% dos seus municípios possuem coleta e tratamento de esgotos (Brasil, 2016). A contaminação dos corpos d'água não se restringe apenas à matéria orgânica e a nutrientes, mas por compostos que, mesmo em concentrações muito pequenas (na faixa de $\mu\text{g/L}$ e ng/L), podem afetar a vida aquática (Luo et al., 2014). Dentre os compostos que desencadeiam tais efeitos destaca-se o hormônio sintético 17 α -etinilestradiol (EE2). Estudos anteriores mostram que as águas superficiais brasileiras podem possuir concentrações de EE2 que podem chegar a valores acima de 4.000 ng/L (Cunha et al., 2017).

Uma das potenciais fontes de EE2 no ambiente aquático é o despejo de esgoto sanitário e um dos meios de evitar o lançamento é a utilização de processos de tratamento que sejam capazes de removê-los e/ou degradá-los. As tecnologias mais utilizadas para o tratamento de esgotos sanitários são os processos biológicos e estes processos podem promover tanto a sua remoção quanto a biodegradação. A remoção envolve a sorção do composto pelo lodo biológico e o seu descarte no desague de lodo (Kassotaki et al., 2019). Já a sua biodegradação necessita da ocorrência de micro-organismos capazes de realizar esta atividade, logo é comum um maior reciclo do lodo biológico para promover o desenvolvimento destes organismos (Hamid & Eskicioglu, 2012). Nos dois casos, parece haver alguma associação entre a metabolização de nitrogênio e fósforo pelos processos. A metabolização do nitrogênio ocorre a partir da nitrificação onde a amônia é oxidada a nitrito pela enzima amônio monooxigenase A (*AmoA*) e durante esta transformação pode ocorrer a cometabolização de EE2 (Li et al., 2020). No caso da metabolização do fósforo, a remoção de EE2 pode ocorrer por sorção sendo descartado com o lodo excedente do processo (Toressi et al., 2019).

Este trabalho mostra uma compilação de três estudos do grupo sobre a remoção de EE2 por meio de reatores em bateladas sequenciais (RBS) anaeróbio-aeróbio-anóxico (A2O) operando em diferentes tempos de retenção hidráulica e que promoveram a nitrificação e, em alguns casos, denitrificação e remoção biológica de fósforo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reatores em Bateladas Sequenciais (RBS)

Foram montados reatores (RBS) em PVC circular munidos de um misturador mecânico, um difusor de bolha fina tipo cogumelo, uma entrada superior para a admissão de esgoto bruto e duas saídas inferiores, sendo uma há aproximadamente 1/3 do fundo para a retirada do esgoto tratado e a outra saída bem no fundo para a remoção de lodo decantado (Figura 1). A alimentação e a retirada de esgoto do RBS foram realizadas por meio de bombas peristálticas. Uma terceira bomba foi instalada para a remoção periódica do liquor misto ou do lodo decantado, garantindo assim a manutenção da idade do lodo do sistema. A aeração foi acionada por meio de válvulas solenoide. Todo os equipamentos acessórios ao RBS foram controlados por um sistema Arduino®. Sondas de oxigênio dissolvido (OD) e de potencial redox (ORP) (WTW) foram colocadas no RBS para o monitoramento *on line*.

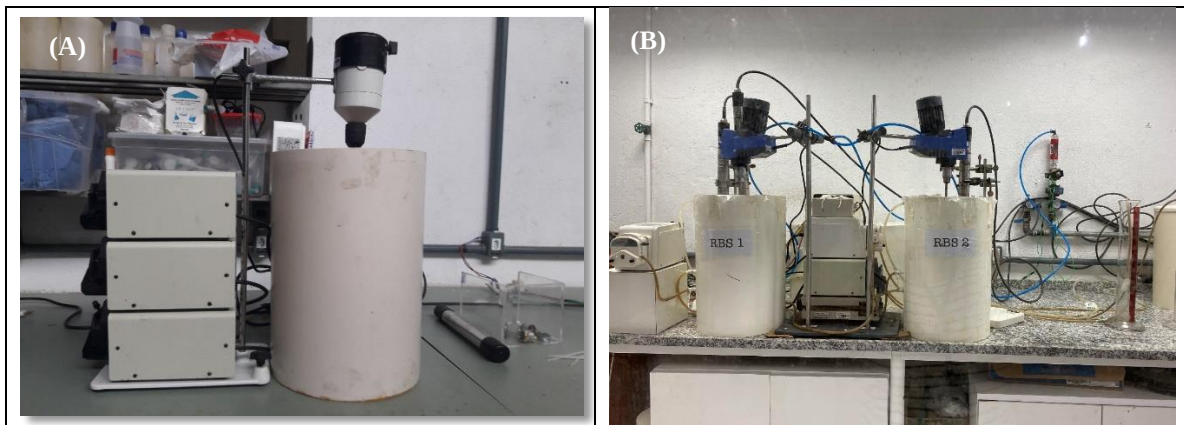


Figura 1. Sistemas RBS anaeróbio-aeróbio-anóxico montados para avaliar a remoção de nutrientes e 17 α -etinilestradiol. Em (A) o reator usado no experimento 2 (EXP02) e em (B) os reatores utilizados nos experimentos 01(EXP01) e 03 (EXP03).

A alimentação foi realizada com esgoto sintético preparado segundo Holler & Tröschler (2001) com alguns ajustes para a obtenção de um esgoto com características semelhantes às brasileiras. As características básicas do esgoto sintético bruto aos sistemas variaram entre 400 e 500 mg.L⁻¹ em termos de demanda química de oxigênio (DQO), 40 e 60 mg.L⁻¹ de nitrogênio total (NT) e 9 e 12 mg.L⁻¹ de fósforo total (FT). O lodo biológico utilizado nos sistemas foi coletado de uma estação de tratamento de esgotos por lodo ativado instalada na Fiocruz.

Foram realizados 3 diferentes experimentos com o RBS com variação no tempo de retenção hidráulica (TRH) e idade do lodo (TRS) como mostra a Tabela 1. Inicialmente os sistemas ficaram em um período de aclimação por 2 meses. Em seguida, foi realizado o seu monitoramento por 4 meses quanto à eficiência de remoção de DQO e nutrientes (NT e FT). Além disso, foram realizadas análises da concentração de biomassa (SSV) no liquor misto. Depois deste monitoramento, o EE2 foi adicionado ao RBS (concentração nominal de 5.000 ng.L⁻¹). Em seguida, o monitoramento foi seguido com coletas amostras de esgoto tratado para a medição dos resíduos de hormônio variando dependendo do experimento.

Tabela 1. Diferentes configurações dos experimentos com o RBS.

Experimento	Detalhes de cada ciclo (horas)							θ (dias)	Fonte
	Ench	Anae	Aer	Anox	Sedim	Desc	TRH		
EXP01	0,05	0,5	2,0	2,0	1,4	0,05	6	10 e 30	Paula (2017)
EXP02	0,25	1,0	2,5	2,5	1,5	0,25	8	60	Souza (2019)
EXP03	0,5	2,0	3,0	4,0	2,0	0,5	12	Entre 50 e 60	Paula (2022)

Notas: EXP01 – experimento 01; EXP02 – experimento 02; EXP03 – experimento 03; Ench – enchimento com esgoto bruto; Anae – etapa anaeróbia; Aer – etapa aeróbia; Anox – etapa anóxica; Sedim – etapa de sedimentação; Desc – descarte com esgoto tratado; TRH – tempo de retenção hidráulica; θ - idade do lodo.

No experimento 01 (EXP01) foram utilizados 2 RBS (RBS1 e RBS2) com diferentes TRS (10 e 30 dias). A adição de EE2 foi constante nos dois RBS sendo coletadas amostras periódicas de esgoto tratado para a análise de resíduos do hormônio por HPLC-FL (Paula, 2017).

No experimento 02 (EXP02) foi utilizado um único RBS com TRS fixa (60 dias). Neste experimento a adição de EE2 foi realizada uma única vez e os esgotos tratados dos 13 ciclos subsequentes foram coletados para a análise de resíduos do estrogênio por HPLC-FL (Souza, 2019).

No experimento 03 (EXP03) foram utilizados dois reatores (RBS1 e RBS2) com o mesmo TRS (entre 50 e 60 dias). Somente um deles recebeu o hormônio continuamente (RBS1). Após 103 dias de operação e monitoramento da eficiência dos reatores, o RBS1 recebeu sua última batelada com esgoto contendo EE2 e o RBS2 recebeu sua única batelada com EE2. Em seguida, os esgotos tratados dos 13 ciclos subsequentes foram coletados e a concentração de EE2 foi mediada pelo método de ELISA (Paula, 2022).

Parâmetros Analíticos

As análises físico-químicas de DQO, NT, FT e SSV seguiram os protocolos da APHA (2017). A análise de resíduos de EE2 no esgoto tratado foi realizada por HPLC-FL conforme descrito por Paula (2017) e Souza (2019) ou por Elisa conforme protocolo de Paula (2022).

RESULTADOS

Eficiência dos experimentos

Os experimentos EXP01 e EXP02 mostraram uma eficiência de matéria orgânica superiores a 80%, enquanto que em EXP03 este desempenho superou os 90% (Tabela 2). As maiores remoções de NT e FT foram obtidas no EXP03 (acima 80%). O EXP01 teve a menor eficiência de remoção de NT (< 50%) comparado a EXP02 (> 70%) provavelmente devido a fase anóxica ter atingido valores altos de ORP. Em ambos experimentos a remoção de FT foi próxima a 80% e, vale destacar que este resultado ocorreu nos dois RBS em EXP01 mesmo utilizando diferentes tempos de idade do lodo.

Tabela 2. Eficiência na remoção de matéria orgânica (DQO), nutrientes (NT e FT) e hormônio (EE2) pelos diferentes experimentos.

PARÂMETRO	EXPERIMENTOS				
	EXP01		EXP02	EXP03	
	RBS 1	RBS 2	RBS	RBS1	RBS 2
DQO	84%	87%	86%	91%	92%
NT	38%	48%	70%	80%	81%
FT	76%	93%	78%	79%	71%
EE2	76%	80%	*	**	***

Notas: (*) remoção inicial de 76%, mas ao todo foi de 15% após 13 ciclos; (**) remoção inicial de 62%, mas ao todo foi de 17% após 13 ciclos; (***) remoção inicial de 87%, mas atingiu 67% após 13 ciclos.

Fontes: Paula (2017; 2022) e Souza (2019).

Remoção/Degradação de EE2

Em EXP01 a remoção de EE2 ficou entre 76 e 80% e não teve diferença significativa entre os dois RBS que operaram com diferentes idades do lodo. Nos primeiros ciclos do processo contendo EE2 apresentaram maiores concentrações do hormônio no esgoto tratado (entre 2.000 e 3.000 ng.L⁻¹) em ambos os RBS. Somente após duas semanas de processo com EE2 esses valores ficaram abaixo de 1.000 ng.L⁻¹ (após 60 ciclos de processo).

No RBS do EXP02, 76% do EE2 foi removido do esgoto logo no primeiro ciclo após a sua entrada na formulação do esgoto bruto. No entanto, nos ciclos consecutivos do RBS, o residual de EE2 foi liberado constantemente junto ao esgoto tratado perfazendo um total de 85% da massa de inicialmente adicionada de EE2 ao reator após 13 ciclos. Após este período a concentração de EE2 no esgoto tratado ficou abaixo do limite de detecção pelo método empregado. Logo, foi observado uma sorção inicial do hormônio conferindo uma remoção aparente no primeiro ciclo seguido pela sua desorção do lodo decantado mostrando seu constante descarte pelo esgoto tratado. Com isso somente 15% do EE2 pode ter sido, de fato, removido.

No RBS1 do EXP03 que recebeu constantemente o hormônio (103 dias de processo sendo alimentado com esgoto contendo EE2), o percentual de EE2 detectado no esgoto tratado do primeiro ciclo de monitoramento dos resíduos do hormônio foi de 38%. Isto sugere uma remoção aparente de 62%. No entanto, após os 13 ciclos, 63% da massa de EE2 colocada no último ciclo com EE2 foi liberada junto ao esgoto tratado. Logo houve um descarte ao longo do processo.

Já no RBS2, que só havia recebido EE2 uma única vez, 13% do hormônio saiu junto ao primeiro ciclo do monitoramento. Após os 13 ciclos, um total de 33% do estrogênio foi descartado no esgoto tratado, sugerindo uma remoção total de 67%. Tanto no EXP02 quanto no EXP03 o EE2 foi descartado periodicamente junto ao esgoto tratado devido a sua desorção do lodo sedimentado como mostra a Figura 2.

DISCUSSÃO

O EXP01 mostrou que a idade do lodo para este tipo de RBS (anaeróbio-aeróbio-anóxico) não foi o parâmetro relevante na remoção de FT como já foi elucidado pela literatura (van Haandel & Marrais, 1999). Por outro lado, um maior tempo de etapa anaeróbia foi importante em EXP03 para se atingir uma maior eficiência de remoção de FT comparado aos demais experimentos como já foi observado por outros autores (Li et al., 2020).

A remoção de NT em EXP03 comparados aos demais experimentos pode ter ocorrido em função do maior TRH aplicado. Além disso, maiores tempos para as fases aeróbia e anóxica pode ter garantido a nitrificação e a desnitrificação simultâneas que podem ser a justificativa para um maior desempenho na remoção de NT. Segundo Gerardi (2003), a manutenção de ORP entre +/- 100 mV durante a fase anóxica é um fator importante para que ocorra a desnitrificação. Na fase anóxica do EXP03 o ORP oscilou entre -70 e +120 mV que foi mantido provavelmente devido à alta concentração de SSV aplicado no reator (em torno de 5.000 mg.L⁻¹) ao contrário dos demais experimentos.

A adição de EE2 não afetou as eficiências dos 3 experimentos, o que diverge dos resultados encontrados por Castellanos et al. (2021) em um sistema por lodo granular aeróbio.

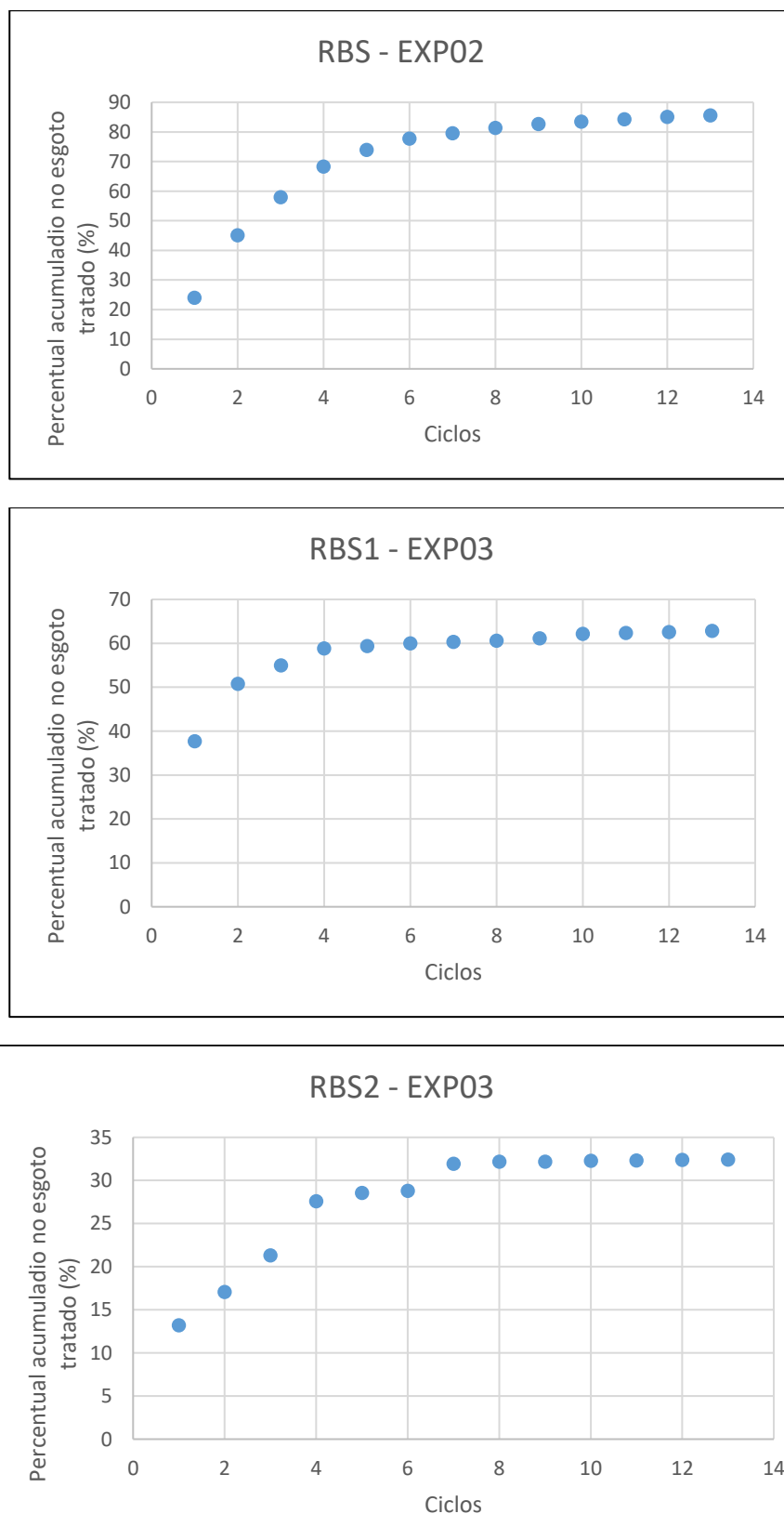


Figura 2. Percentual relativo de massa de EE2 encontrado no esgoto tratado em relação à massa adicionada ao esgoto bruto. Em (A) no RBS do EXP02 e em (B) e (C) nos RBS1 e RBS2 do EXP03, respectivamente.

O provável mecanismo de remoção de EE2 obtido no EXP01 pode ser a sorção no lodo decantado sendo observado ainda uma dessorção nos primeiros ciclos do processo. Paula (2017) cita que embora nas últimas semanas de operação do experimento tenha sido feita uma alimentação de esgoto sem EE2 na tentativa de se observar uma provável dessorção, as concentrações de EE2 no esgoto tratado ficaram abaixo do limite de quantificação. Logo, é provável que tenha ocorrido uma metabolização tardia do hormônio.

Embora tenha sido observada uma alta remoção inicial de EE2 no EXP02, houve uma posterior liberação deste hormônio com o esgoto tratado até o 13º ciclo. Portanto, essa remoção foi aparente que pode confundir os resultados de um monitoramento deste micro-poluinte em estações em escala real. Após os 13 ciclos quase todo o EE2 adicionado ao sistema havia sido descartado com o esgoto tratado.

Segundo a literatura, a biodegradação de EE2 pode ocorrer devido a cometabolização pela enzima *AmoA* durante a nitrificação (Fernandez-Fontaina et al., 2016) e os reatores do EXP03 mostraram nitrificação seguida de desnitrificação. Estas fases metabólicas se justificam pela alta remoção de NT obtida e pelos valores controlados de ORP nos RBS (fase aeróbia entre 0 e 120 mV e anóxica entre -70 e 120mV). Alguns autores atribuem a biodegradação de EE2 às bactérias heterotróficas (Khunjar et al., 2011), no entanto, o ciclo anaeróbio estendido (2 horas) utilizado em EXP03 pode ter inibido a ação deste grupo de bactérias. Este fato foi importante para o favorecimento da atividade nitrificante. O RBS1 do EXP03 mostrou um resultado semelhante ao observado no RBS em EXP02, onde após 13 ciclos de monitoramento 67% de EE2 haviam sido medidos no esgoto tratado. No entanto, este valor foi inferior ao obtido no EXP02 muito provavelmente pelo tempo de detenção hidráulica utilizado ter sido maior (12 horas). Vale destacar ainda, que o RBS1 foi alimentado com esgoto contendo EE2 por 103 dias (206 ciclos), logo o valor medido no esgoto tratado pode ter sido por resíduos do hormônio acumulados no lodo. Embora tenha também mostrado um perfil semelhante, o RBS2 do EXP03 mostrou uma melhor eficiência na remoção de EE2 onde somente 33% foi medido no esgoto tratado após os 13 ciclos.

Pelas características da molécula de EE2 como $\log K_{ow}$ (3,7) e $\log K_d$ (2,7) é provável uma partição um pouco preferencial pelo lodo sedimentado no sistema RBS. Isto justificaria a sua remoção observada já nos primeiros ciclos dos experimentos pela sorção ao lodo. Não somente o tempo de reuso do lodo no sistema (idade do lodo), como também o tempo de reação entre o esgoto bruto e o lodo biológico (tempo de detenção hidráulica) foram responsáveis pela promoção de um segundo mecanismo de remoção de EE2, a biodegradação. Além disso, a nitrificação pode ter sido a atividade metabólica importante para que este mecanismo fosse favorecido.

CONCLUSÕES

O RBS anaeróbio-aeróbio-anóxico promoveu a remoção de matéria orgânica e nutrientes, e o uso operacional de um TRH e uma idade do lodo maiores promoveu uma maior eficiência do processo. Um maior tempo de etapa anaeróbia melhorou a remoção de FT. A manutenção de uma maior concentração de biomassa no reator ajudou em um melhor controle do ORP mantendo a fase anóxica e isto favoreu a desnitrificação e uma maior remoção de NT.

A sorção de EE2 no lodo foi o mecanismo de maior relevância para este tipo de processo, mas deve-se atentar para a sua desorção podendo ser liberado com o esgoto tratado ao longo do tempo. A idade do lodo e tempo de detenção hidráulica mais prolongados e a nitrificação ajudaram a promover a biodegradação do hormônio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22th ed. Washington, DC, 2017.
2. BRASIL. SNIS, 2016. Série Histórica.
3. CASTELLANOS et al. Environmental Pollution 274, 2021
4. CUNHA et al. Revista Ambiente & Água 12: 249-262, 2017.
5. FERNANDEZ-FONTAINA et al. The Science of the Total Environment 541:1439-1447, 2016.
6. GERARDI, M. The Microbiology of Anaerobic Digesters. New Jersey: Wiley - Interscience, 2003.
7. HAMID, H.; ESKICIOGLU, C. Water Research 46, 2012.
8. HOLLER, S.; TRÖSCH, W. Journal of Biotechnology 92: 95 – 101, 2011.
9. KASSOTAKI et al. Chemosphere 217: 659-668, 2019.
10. KHUNJAR et al. Environmental Science & Technology 45:3605-3612, 2011.
11. LI et al. Science of the Total Environment 705, 2020.
12. LUO et al. Science of the Total Environment 473-474: 619-641, 2014.

13. PAULA, L. Avaliação da remoção simultânea de matéria orgânica, nutrientes, e 17 α -etinilestradiol pelo sistema de tratamento de esgotos por reator em batelada sequencial. Rio de Janeiro. 2017. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública. Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca. FIOCRUZ. Rio de Janeiro, 2017.
14. PAULA, L. Avaliação da remoção dos hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol no esgoto por meio de um reator em batelada sequencial. Rio de Janeiro. 2022. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente. Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca. FIOCRUZ. Rio de Janeiro, 2022.
15. SOUZA, T. Eficiência de um reator em batelada sequencial combinado com UV/H₂O para remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2) e 17 β -estradiol (E2) em esgoto. Rio de Janeiro. 2019. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente. Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca. FIOCRUZ. Rio de Janeiro, 2019.
16. TORRESI et al. Science of the Total Environment 663:496-506, 2019.
17. VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e Aplicações para projetos e operação. Ed. Epigraf. 1999.