

III-206 - TRATAMENTO COMBINADO DE LIXIVIADO EM ESGOTO: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA RESIDUAL

Camila Pesci Pereira⁽¹⁾

Engenheira Química e Mestre em Engenharia Química com ênfase em Meio Ambiente pela Universidade Federal Fluminense. Doutoranda pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Tainá Pereira

Engenheira Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Especialista em Polímeros pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) e Mestranda em Engenharia Ambiental pela UERJ.

Juacyara Carbonelli Campos

D.Sc. em Engenharia Química – Tecnologia Ambiental – PEQ/COPPE/UFRJ. Engenheira Química/UFRJ. Professora Associada do Departamento de Processos Inorgânica da Escola de Química/UFRJ

Daniele Maia Bila

Engenheira Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Mestre, Doutora em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Prof. Associado do Depto. De Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente da FEN/UERJ

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, E206, Rio de Janeiro. - Estado - CEP: 21941-909 – Brasil. e-mail: camila_pesci@hotmail.com.

RESUMO

O lixiviado proveniente da decomposição dos resíduos sólidos dos aterros sanitários contém diversas substâncias tóxicas que podem ocasionar malefícios à saúde humana e ao meio ambiente. Além disso, seu tratamento pode ser difícil e oneroso e, por isso, o tratamento combinado com esgoto sanitário tem se tornado uma solução para o tratamento do lixiviado. Dentre as substâncias tóxicas encontradas não somente no lixiviado, mas também no esgoto sanitário e ainda em outras matrizes ambientais, estão os desreguladores endócrinos que têm a capacidade de desregular o sistema endócrino de animais e seres humanos. Entretanto, os sistemas de tratamento de efluentes atualmente utilizados, em sua maioria, não objetivam a remoção dos desreguladores endócrinos e estudos devem ser realizados a fim de um maior aprofundamento sobre o assunto.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado, tratamento combinado, desreguladores endócrinos, atividade estrogênica, lodos ativados.

INTRODUÇÃO

Anualmente milhares de toneladas de resíduos sólidos são geradas em todo o mundo, provenientes de diversas origens, como por exemplo, domésticos, públicos, de serviços de saúde, industriais, construções civis e etc. A disposição destes resíduos exige cuidados específicos, uma vez que no processo de decomposição dos resíduos sólidos ocorre a liberação de lixiviado e é necessário um controle deste, de modo a evitar sua percolação no solo e, conseqüentemente, a contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Os aterros sanitários são sistemas de disposição final de resíduos bastante utilizados no país e no mundo. Contudo, o lixiviado contém em sua composição uma diversidade de substâncias tóxicas e altamente poluentes, tornando seu tratamento complicado e oneroso.

Deste modo, a fim de solucionar a dificuldade de tratamento do lixiviado, uma alternativa encontrada foi misturar parte do volume do lixiviado ao esgoto sanitário para tratamento em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs). Esta medida é conhecida como tratamento combinado (ou cotratamento).

O tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário em esgoto doméstico consiste na mistura de parte do primeiro no segundo em proporções volumétricas (%v/v) ideais para que a eficiência do tratamento alcance os padrões exigidos para descarte. Embora necessite de maiores estudos no ponto de vista operacional e em relação a proporção lixiviado/esgoto, vem surgindo como uma alternativa viável para dar destino ao lixiviado produzido nos aterros (NASCENTES, 2013). Além disso, encaminhar o lixiviado para o tratamento

combinado tem se mostrado uma solução interessante do ponto de vista operacional e econômico e tem sido adotada por muitos países, inclusive no Brasil (MANNARINO, 2010).

Segundo Mannarino (2010), a eficiência do tratamento combinado reside no estabelecimento de faixas de cargas orgânicas e nitrogênicos provenientes do lixiviado a ser misturado com esgoto doméstico. Devido à variabilidade dos lixiviados entre os diferentes aterros, o percentual em volume de lixiviado a ser recebido em ETE pode variar.

Com o avanço tecnológico e o crescimento de estudos voltados à qualidade ambiental, a cada dia detectam-se diferentes substâncias nocivas que são eliminadas no meio ambiente, sem que haja prévio tratamento. Assim, o descarte de efluentes, sejam *in natura* ou tratados, são os principais meios de contaminação da água e solo, podendo ser devido à falta de infraestrutura das plantas que a produzem ou pela ineficiência (tecnológica e/ou operacional) das estações de tratamento (SCHIAVINI et. al., 2011).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*US Environmental Protection Agency* – U.S. EPA) divulgou em 2015 uma lista de compostos candidatos a contaminantes do corpo d'água para consumo humano. Dentre elas, estão o 17 β -estradiol (E2), o Estriol (E3), a Estrona (E1) e o 17 α -etinilestradiol (EE2), estrogênios encontrados normalmente em fármacos (U. S. EPA, 2015). Estas e uma diversidade de outras substâncias podem atuar como desreguladores endócrinos.

Os desreguladores endócrinos (DE) são compostos que podem afetar negativamente o funcionamento do sistema endócrino dos seres vivos, crescimento e reprodução, além de evolução de doenças como câncer, distúrbios de fertilidade, desenvolvimento sexual anormal e etc. Ainda não são totalmente conhecidos os mecanismos que levam essas substâncias a atuar na desregulação do sistema endócrino de animais e dos seres humanos. Entretanto, sabe-se que os DEs interagem com os receptores hormonais, modificando suas respostas (FILALI-MEKNASSI et al., 2004). Substâncias que possuem atividade estrogênica podem atuar na desregulação do sistema endócrino de animais e dos seres humanos. Os DEs podem ser encontrados em diferentes matrizes ambientais, tais como água potável e superficial, esgoto bruto e tratado, lixiviado, lodo biológico e sedimentos.

Embora muitos estudos sejam realizados sobre os DEs, pouco é levantado sobre a que concentração essas substâncias se tornam nocivas, uma vez que são frequentemente descartadas em diversas matrizes (GUITART e READMAN, 2010; SCHNEIDER, 2015). Chang et. al. (2009) apresentaram um estudo sobre a presença de hormônios em rios urbanos de Beijing (China), as contribuições para as contaminações dos desreguladores endócrinos foram de 62,7% de hormônios provenientes de esgotos lançados *in natura*, 29,4% de esgotos sanitários e 7,9% de fontes desconhecidas (de provável origem da indústria farmacêutica). Foram utilizadas 45 amostras de rios e a concentração máxima de estrogênios detectada foi de 9,8 ng/L.

Nos lixiviados, estudos mostram que a quantidade de substâncias que apresentam atividade estrogênica pode ser elevada. Gong et. al. (2014) estudaram cinco xenoestrogênios: 4-t-octilfenol (4-t-OP), Bisfenol A (BPA), dietil ftalato (DEP), di-n-butil ftalato (DnBP), e dietil-hexil ftalato (DEHP) em amostras de lixiviado de aterros sanitários na China, foram encontradas concentrações médias de 6153 ng/L, 3642 ng/L, 2139 ng/L, 5900 ng/L, e 9422 ng/L, respectivamente. Desta forma, é essencial a detecção e tratamento dos desreguladores endócrinos, de maneira a garantir a qualidade ambiental e evitar danos a saúde humana e de outros animais.

As ETEs não foram projetadas para tratar e monitorar os desreguladores endócrinos, especificamente. Portanto, esses, por muitas vezes, são removidos parcialmente do efluente final e acabam sendo incorporados no ecossistema quando são descartados (SCHNEIDER, 2015).

Entretanto, segundo levantamentos da literatura relatados por Coors et. al. (2003), resultados apresentados em estudos de diferentes países mostram que ETE que empregam o tratamento biológico por lodos ativados, um dos mais utilizados, apresentam eficiência de remoção diferente entre os DEs. O tratamento biológico por lodos ativados é um dos processos mais investigados no que diz respeito à remoção desses compostos.

Diante do cenário apresentado, observa-se a importância de se investigar a eficiência de remoção desses compostos no tratamento combinado de lixiviado no esgoto, de modo a observar a presença de atividade estrogênica no efluente tratado.

A combinação de métodos de ensaios químicos e bioensaios permitem uma identificação completa desses compostos. O *Yeast Estrogen Screen*, YES, é um dos bioensaios *in vitro* mais utilizados para identificar e quantificar substâncias que apresentam atividade estrogênica presentes em diversas matrizes. Esta ferramenta se mostra prática, relativamente barata e fornece resultados satisfatórios ao que se propõe (BECK et. al., 2006; DIAS et. al., 2015).

A cromatografia é um dos vários métodos de análise química, dentre elas tais, pode-se citar a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Elas têm sido desenvolvidas para identificar e quantificar DE em matrizes ambientais. Com base em diversas combinações de instrumentos e detectores, os resultados analíticos podem proporcionar excelentes informações quantitativas de um ou mais compostos alvos do estudo (GONG et. al., 2014).

O objetivo deste trabalho é avaliar a presença de desreguladores endócrinos que conferem atividade estrogênica, os estrogênios naturais 17β -estradiol (E2) e estriol (E3) e o estrogênio sintético 17α -etinilestradiol (EE2), no tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário com esgoto doméstico. Desta forma, é avaliado o tratamento biológico de lodos ativados em regime de batelada quanto aos parâmetros físico-químicos, bem como a biodegradação dos compostos estrogênicos e a remoção da atividade estrogênica no tratamento combinado com diferentes porcentagens (1; 2,5 e 5%) de lixiviado na mistura de esgoto doméstico.

MATERIAIS E MÉTODOS

O preparo dos efluentes do tratamento combinado foi realizado com lixiviado proveniente do Aterro Sanitário de Seropédica, Rio de Janeiro e com esgoto doméstico sintético, segundo metodologia descrita em Nascentes (2013), conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Composição do esgoto sintético (Valor médio de DQO = 550 mg/L).

COMPONENTES	CONCENTRAÇÃO (mg/L)
Peptona de caseína	360
Extrato de carne	250
Uréia	100
Fosfato monobásico de potássio	26
Cloreto de sódio	14
Cloreto de cálcio di-hidratado	8
Sulfato de magnésio hepta-hidratado	4

A determinação dos percentuais de mistura de lixiviado em esgoto foi baseada em informações de estudos anteriores sobre a eficiência de tratamento combinado no Brasil. Portanto, foram determinadas as proporções de lixiviado em esgoto de 1%; 2,5% e 5%, os quais foram tratados em seus respectivos reatores biológicos em regime de batelada. Esgoto sintético puro foi usado como controle no tratamento biológico.

Desta maneira, o esgoto sintético puro (0% de lixiviado) foi tratado no reator R1, a mistura de 1% de lixiviado no esgoto sintético foi tratada no reator R2, a mistura de 2,5% de lixiviado no esgoto sintético, no reator R3 e a mistura de 5% de lixiviado no esgoto sintético foi tratada no Reator R4.

Os reatores em batelada foram montados em provetas de 2L, os quais 1L de volume útil foi utilizado, sendo 200 mL composto pelo lodo biológico e 800 mL pelas respectivas misturas de esgoto sintético e lixiviado (1, 2,5 e 5%). Os reatores foram aerados com bombas de difusão de ar com pedras porosas que, uma vez ligadas, funcionavam por todo o período das bateladas, sem pausa para coleta de amostras, com exceção da coleta final, em que havia um período de 30 minutos de decantação do lodo e retirada de todo o sobrenadante.

Foram realizadas 4 dias de bateladas, sendo 2 bateladas monitoradas e as restantes foram apenas substituídos os efluentes para a manter a aclimação. As bateladas foram realizadas em período de 24h com aeração, mais 30 minutos de decantação (aeração desligada).

Foram coletadas amostras de cada reator para monitoramento do tratamento biológico, nos períodos de 0h (após 20 minutos do início da aeração), 3h, 6h, 9h e 24h para cada batelada.

Ao período de 0h, foram coletadas cerca de 40 mL de amostras de cada reator para as análises de Demanda Química de Oxigênio solúvel (DQO solúvel), absorvância a 254 nm, e Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Ao final da primeira batelada monitorada, foram realizadas as análises mencionadas anteriormente e todo o efluente tratado foi coletado para a realização de extração em fase sólida (EFS) e posterior determinação da atividade estrogênica pelo ensaio *in vitro* *Yeast-Estrogen-Screen* (YES) e quantificação dos estrogênios e E2, EE2 e E3 por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE/FLU). Nos tempos intermediários, foram coletadas cerca de 10 mL de amostras para realizar análises de DQO solúvel com o intuito de acompanhar o andamento da biodegradação dos efluentes no tratamento biológico.

Com o objetivo de observar o comportamento do tratamento biológico por lodo ativado quanto à remoção dos estrogênios E2, E3 e EE2, bem como a atividade estrogênica antes e após o tratamento, o ensaio YES e a cromatografia líquida também foram realizados nos efluentes brutos (não tratados). Para o ensaio YES, foram realizadas análises dos efluentes em todas as proporções pré-estabelecidas. Já para a CLAE/FLU, foram realizadas análises nos efluentes 0% (esgoto sintético puro) e 100% (lixiviado puro) e, desta maneira, foram estimadas as quantidades dos respectivos estrogênios para cada proporção de lixiviado/esgoto, 1%, 2,5% e 5%.

Para a EFS, os efluentes foram coletados em frascos de vidro âmbar, previamente descontaminados e as amostras foram acidificadas a pH 2. As amostras passaram pelos seus respectivos cartuchos Strata X (Phenomenex®) por capilaridade por bomba a vácuo e, após a etapa de eluição, o volume foi recolhido em frascos de vidro de 7 mL, metade do volume foi retirado e transferido para outro *vial* de modo que tivesse dois *vials* de cada amostra e, assim, cada uma destas fossem secas e ressuspensas para as análises em CLAE/FLU e YES, cada uma.

As etapas realizadas para a extração em fase sólida foram:

- 1) Condicionamento do cartucho: para o condicionamento do cartucho, foi utilizada a metodologia de Rodrigues (2012). Foram adicionados 5 mL de acetato de etila, 5 mL de metanol e 5 mL de água ultra pura, respectivamente. Sempre mantendo uma película fina de líquido acima da fase sólida do cartucho para evitar ressecamento dos poros e consecutivamente a perda do analito.
- 2) Passagem das amostras pelos cartuchos: as amostras foram previamente acidificadas com HCl concentrado (Merck) a pH 2. Das amostras de 0; 1; 2,5 e 5% foram passados volumes de 500 mL cada em seus respectivos cartuchos. Da amostra de 100%, foram passados 50 mL de amostra de cartucho.
- 3) *Clean up*: na etapa de limpeza do cartucho, 10 mL (2x5 mL) de água ultrapura a pH 2 (acidificada com HCl concentrado) foram passadas nos cartuchos. Após essa etapa, o cartucho está pronto para a etapa de eluição.
- 4) Eluição: nesta etapa, foi adicionado 6 mL (2x3 mL) de acetato de etila por cada cartucho e recolhidos em *vial* de 7 mL. A passagem deste solvente é feita pela ação da gravidade, e consiste na retirada dos analitos de interesse retidos no cartucho. Após a passagem de todo o conteúdo em seus respectivos cartuchos, ligou-se a bomba a vácuo deixando-a ligada por 10 minutos para remover completamente o excesso de água. Após esta etapa, metade do volume de cada *vial* foi transferido para um novo *vial*, para que desta forma, fosse possível utilizar-se das mesmas respectivas amostras para as análises de HPLC e YES.
- 5) Secagem: após este procedimento, os volumes eluídos nos frascos foram secos, pela passagem de ar, com o auxílio da bomba à vácuo até que todo o acetato de etila fosse totalmente evaporado.
- 6) Ressuspensão: após a evaporação completa do acetato de etila, as amostras destinadas a análise em HPLC foram ressuspensas com a adição de 1 mL de acetonitrila, enquanto às destinadas ao ensaio YES, com 2 mL de etanol. O volume de cada frasco foi homogeneizado por 1 minuto no vortex, vedados com parafilme, revestidos com papel alumínio e armazenados na geladeira até o momento das análises.

Os estrogênios 17 β -estradiol (E2), 17 α -etinilestradiol (EE2) e estriol (E3) foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando detector de fluorescência com comprimentos de onda de emissão a 306 nm e excitação a 280 nm. A metodologia adotada para detecção e quantificação da concentração dos

estrogênios foi baseada no trabalho de Oliveira (2015) e adaptações conforme apresentado por Silva (2016). As condições de análise para os estrogênios foram: fluxo de 1 mL/min de fase móvel, modo gradiente variando a porcentagem de acetonitrila (ACN) e água ultra pura. O volume injetado foi de 20 µL com três repetições para cada amostra e a temperatura do mostrador foi fixada em 18°C com o objetivo de evitar possíveis degradações das amostras ao longo da análise. As amostras injetadas foram previamente filtradas, com seringas de vidro, em discos de membranas de polivinilideno fluorídrico (PVDF) com 0,22 µm de diâmetro de poro.

O procedimento de análise do ensaio YES foi desenvolvido de acordo com a metodologia de Routledge e Sumpter (1996) e Bila (2005), com algumas modificações. As análises foram realizadas em placas de 96 poços e preparadas em capela de fluxo laminar. As amostras foram lidas em dois comprimentos de onda, 575 e 620 nm e, por isso, torna-se necessária à correção da absorvância da amostra em cada um dos poços. Para tal, calcula-se a correção pela média dos valores das absorvâncias das fileiras de branco de cada uma das amostras. O valor da absorvância corrigida pode ser determinado de acordo com Bila (2005), segundo a Equação 1:

$$ABS_{CorrigidaAmostra} = ABS_{575Amostra} - (ABS_{620Amostra} - ABS_{620Branco}) \quad \text{Equação (1)}$$

Após a correção da absorvância das amostras, com o auxílio do programa Origin® 6.0, construiu-se o gráfico para obtenção da curva dose-resposta, fazendo a relação entre os valores de absorvância corrigida em função da concentração (ng/L) em escala logarítmica em relação ao controle positivo 17β-estradiol ou em percentual em relação aos extratos das amostras.

Deste modo, foi determinado o CE50 do 17β-estradiol, que é 50% da maior resposta obtida da β-galactosidase no ensaio YES, em relação à curva padrão. E, para as amostras, além da determinação do CE50 é calculado o equivalente estradiol (EQ-E2) da máxima indução da β-galactosidase, através da interpolação dos dados da curva da amostra com os da curva do controle positivo 17β-estradiol.

RESULTADOS

Caracterização das amostras de lixiviado e esgoto sintético

Para avaliar a eficiência do tratamento biológico e a da remoção da atividade estrogênica foi necessário caracterizar as amostras de lixiviado e esgoto sintético antes do tratamento. Esses resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização das amostras brutas de lixiviado e combinadas com esgoto sintético

Parâmetros	Unidade	Amostras de Lixiviado com Esgoto Sintético				
		0%	1%	2,5%	5%	100%
Turbidez	NTU	0,22	0,71	1,17	4,8	84
pH	-	6,21	6,69	7,03	7,36	7,39
Cloreto	mg/L	55,93	90,64	144,64	242,99	3947,60
Nitrogênio Amoniacal	mg N-NH ₃ /L	31,4	45,9	67,6	103,8	1480
Absorvância a 254nm	-	1,2202	1,5180	1,9647	2,7092	31
Condutividade	µS/cm	0,27	0,57	0,93	1,6	20,4
DQO Solúvel	mg/L	714	757	983	865	2684
COD	mg/L	137,6	225,2	253,8	269,1	1273,0
Substâncias Húmicas	mg/L	-	-	-	-	3053
Fósforo Total	mg P/L	2,63	2,74	2,66	2,62	2,64

O valor de DQO solúvel para a amostra de 0% está de acordo com o apresentado em Nascentes (2013) e para a amostra 100% está condizente com a composição de lixiviado gerado em aterro sanitário brasileiro (SOUTO e PIVONELLI, 2007). Para os outros parâmetros, foi possível observar um incremento nos valores das amostras intermediárias conforme a concentração de lixiviado foi aumentando. Com exceção do Fósforo total, cujo valor permaneceu praticamente constante em todas as amostras.

Tratamento Biológico por lodo ativado em sistemas de Bateladas

Foram realizadas duas bateladas monitoradas. A Figura 1 apresenta os percentuais de remoção de matéria orgânica (expressas em DQO) ao final das bateladas nos reatores R1, R2, R3 e R4, nas bateladas 1 e 2, respectivamente.

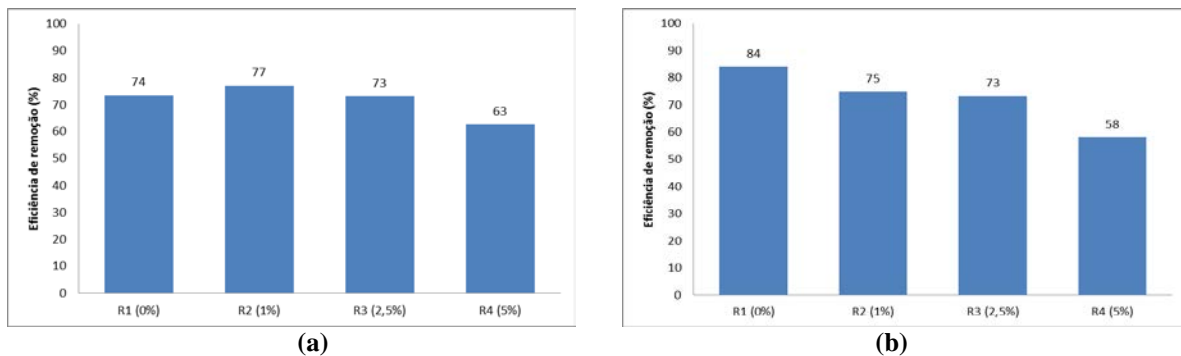


Figura 1: Eficiência de Remoção de matéria orgânica (DQO) – (a) batelada 1 (b) Batelada 2

Na batelada 1, observou-se que a remoção de matéria orgânica no reator R1 foi menor em comparação ao reator R2 com concentração de 1% de lixiviado da mesma batelada. Houve diminuição da eficiência de remoção dos reatores R3 e R4, que apresentam concentrações de 2,5 e 5% de lixiviado, respectivamente. Era esperado que a eficiência de remoção diminuísse com o aumento do percentual de lixiviado, devido a grande quantidade de materiais recalcitrante presentes no mesmo. Na batelada 2 foi observado a diminuição da eficiência acompanhando o aumento da concentração de lixiviado nos reatores. Em ambas as bateladas houve uma redução mais significativa nas amostras com 5% de lixiviado (R4). Comparativamente, Nascentes (2013) obteve eficiência de remoção, para o reator de mesmo percentual lixiviado/esgoto (5%) de 41,7% e, portanto, menor eficiência em comparação ao resultado obtido neste estudo.

Os valores de absorvância e COD determinados no início e fim das bateladas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados de absorvância 254 nm e COD das amostras brutas e após o tratamento nas bateladas 1 e 2 (t=24h).

Reatores	Absorvância 254 nm			COD (mg/L)		
	Bruto	Batelada 1	Batelada 2	Bruto	Batelada 1	Batelada 2
R1	1,2202	0,3257	0,2292	137,6	32,81	16,06
R2	1,5180	0,4918	0,4214	225,2	41,68	22,16
R3	1,9647	0,8481	0,7893	253,8	53,47	36,87
R4	2,7092	1,5000	1,5490	269,1	93,14	85,97

Observa-se que houve uma redução em todos os reatores, indicando que o tratamento biológico está sendo eficiente na remoção de matéria orgânica. A Figura 2 mostra a eficiência na remoção de matéria orgânica.

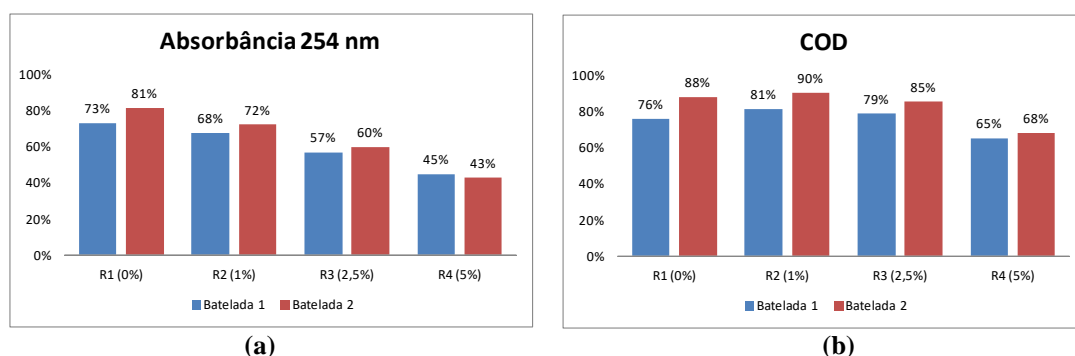


Figura 2: Resultado da variação das bateladas 1 e 2 de (a) absorvância 254 nm (b) COD

Concentração de estrogênios

As concentrações dos estrogênios 17 β -estradiol (E2), 17 α -etinilestradiol (EE2) e estriol (E3) nos afluentes e efluentes do tratamento biológico em batelada. Inicialmente foram analisadas as amostras 0% e 100% (esgoto sintético e lixiviado puro, respectivamente) antes do tratamento, e estimados os valores de concentração dos estrogênios das amostras combinadas, 1%, 2,5% e 5%. A Tabela 4 apresenta os resultados das concentrações dos estrogênios para cada uma das amostras antes e depois do tratamento biológico de lodo ativado na batelada 1, bem como seus respectivos percentuais de remoção.

Tabela 4: Resultados das concentrações dos estrogênios antes e depois do tratamento biológico.

Amostra	E2 ($\mu\text{g/L}$)			E3 ($\mu\text{g/L}$)			EE2 ($\mu\text{g/L}$)		
	Bruto	Tratado	%	Bruto	Tratado	%	Bruto	Tratado	%
0%	1,075	ND	-	ND	ND	-	0,900	0,902	0%
1%	1,703	1,126	34%	3,422	ND	-	1,41	0,861	39%
2,5%	2,645	1,153	56%	8,556	3,052	64%	2,177	0,878	60%
5%	4,214	1,442	66%	17,112	6,335	63%	3,453	1,159	66%
100%	63,865	-	-	343,241	-	-	51,977	-	-

* ND – Não detectado

Foi observada a presença de E2 e EE2 no esgoto sintético antes do tratamento. Isto pode ser explicado, provavelmente, devido ao fato do esgoto sintético ter em sua composição água da rede, que pode apresentar tais estrogênios, fato que será mais bem investigado em próximas análises.

No efluente tratado observou-se que em todas as amostras houve diminuição ou não detecção dos estrogênios. Obtendo-se reduções maiores que 60% para todos os estrogênios nos efluentes 5%. Estes resultados mostram que o tratamento biológico foi capaz de reduzir a concentração de estrogênios no efluente tratado.

O fato de se observar a diminuição ou a não detecção da concentração de estrogênios nas amostras tratadas em relação às amostras antes do tratamento não significa que houve biodegradação dos hormônios no tratamento (PETRIE et. al., 2014). Segundo estudos apresentados na literatura, parte destes estrogênios é encontrada adsorvida no lodo biológico utilizado no tratamento biológico e torna-se necessário o estudo deste lodo a fim de determinar e quantificar a presença destes estrogênios e avaliar a viabilidade de reaproveitamento do lodo em outros processos, uma vez que estes compostos presentes no lodo, ao serem reaproveitados, podem ser maléficis à saúde humana e ao meio ambiente (HAMID e ESKICIOGLU, 2012; SCHNEIDER, 2015).

Avaliação da atividade estrogênica pelo ensaio *in vitro* YES

O ensaio YES foi realizado para determinar a atividade estrogênica nas amostras antes e após o tratamento de lodo ativado na batelada 1. A determinação de atividade estrogênica para estas análises foi expressa em equivalente estradiol, EQ-E2. Foi possível verificar que todas as amostras apresentam atividade estrogênica, tendo a amostra 100% a maior concentração delas, com valor de EQ-E2 de 116,3 ng/L. A amostra 100%, lixiviado puro, devido à complexidade da matriz, esperava-se que a concentração de compostos estrogênicos fosse mais elevada. As misturas com 1; 2,5 e 5% de lixiviado apresentaram valores de EQ-E2 de 2,73 ng/L, 5,13 ng/L e 5,69 ng/L, respectivamente. Embora não se note um crescimento linear, os valores de concentração aumentam conforme o aumento de concentração de lixiviado misturado ao esgoto sintético. Uma vez que o lixiviado apresenta altos valores de EQ-E2, este comportamento é previsível.

As curvas dose-resposta obtidas no ensaio YES das amostras antes do tratamento são apresentadas na Figura 3, bem como curva dose-resposta do controle positivo do 17 β -estradiol (E2) obtida no ensaio YES.

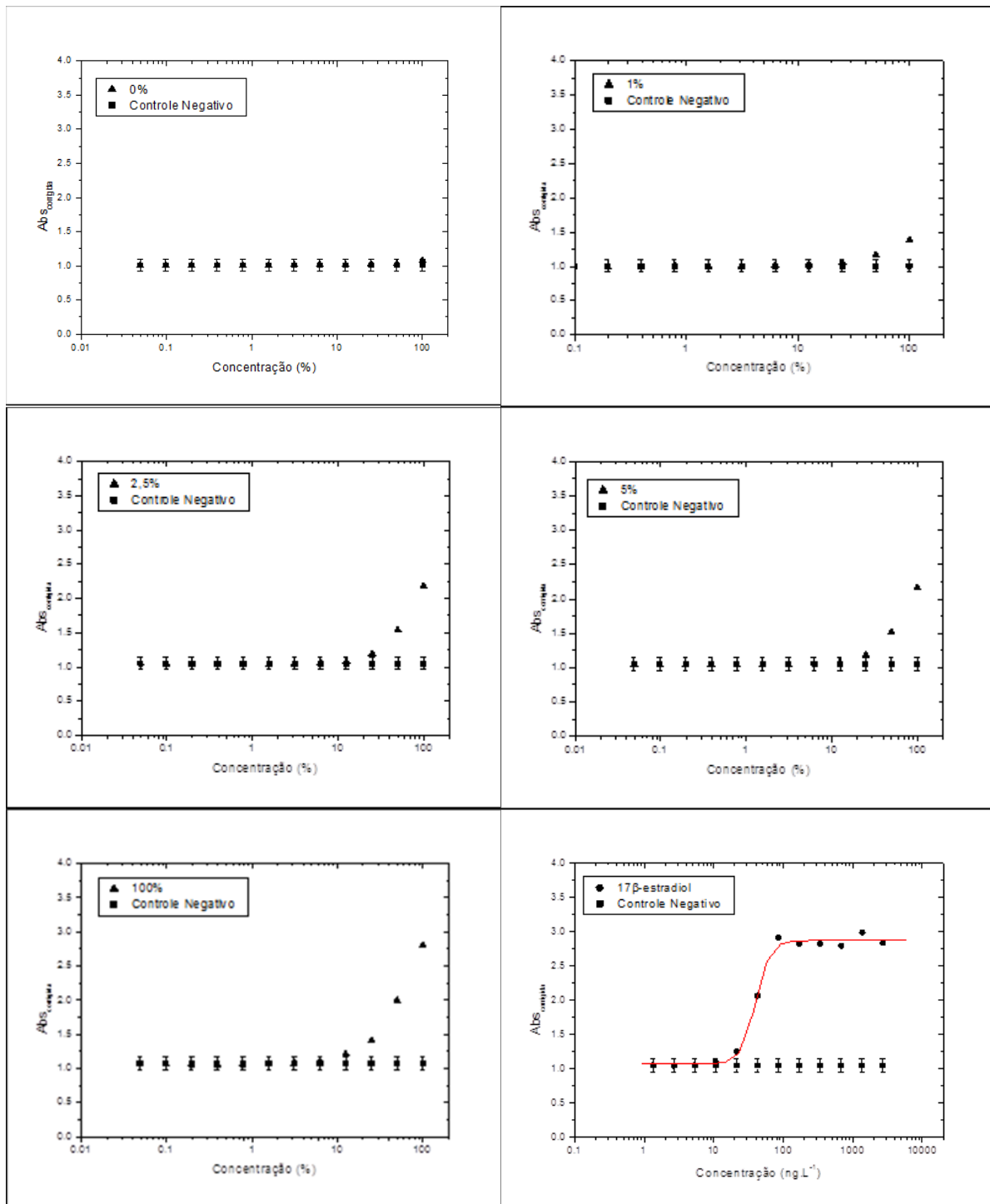


Figura 3. Curva dose-resposta no ensaio YES (a) da amostra 0%; (b) da amostra 1%; (c) da amostra 2,5%; (d) da amostra 5%; (e) da amostra 100%; (f) do controle positivo 17 β -estradiol.

Após o tratamento de lodo ativados, as amostras tratadas na batelada 1 foram analisadas no ensaio YES e nesta etapa, não foi detectada atividade estrogênica em nenhuma das amostras tratadas, os valores de EQ-E2 apresentam-se abaixo do limite de detecção de 0,04 ng/L do ensaio YES.

As curvas dose-resposta obtidas no ensaio YES das amostras após o tratamento são apresentadas na Figura 4, bem como curva dose-resposta do controle positivo obtida no ensaio YES.

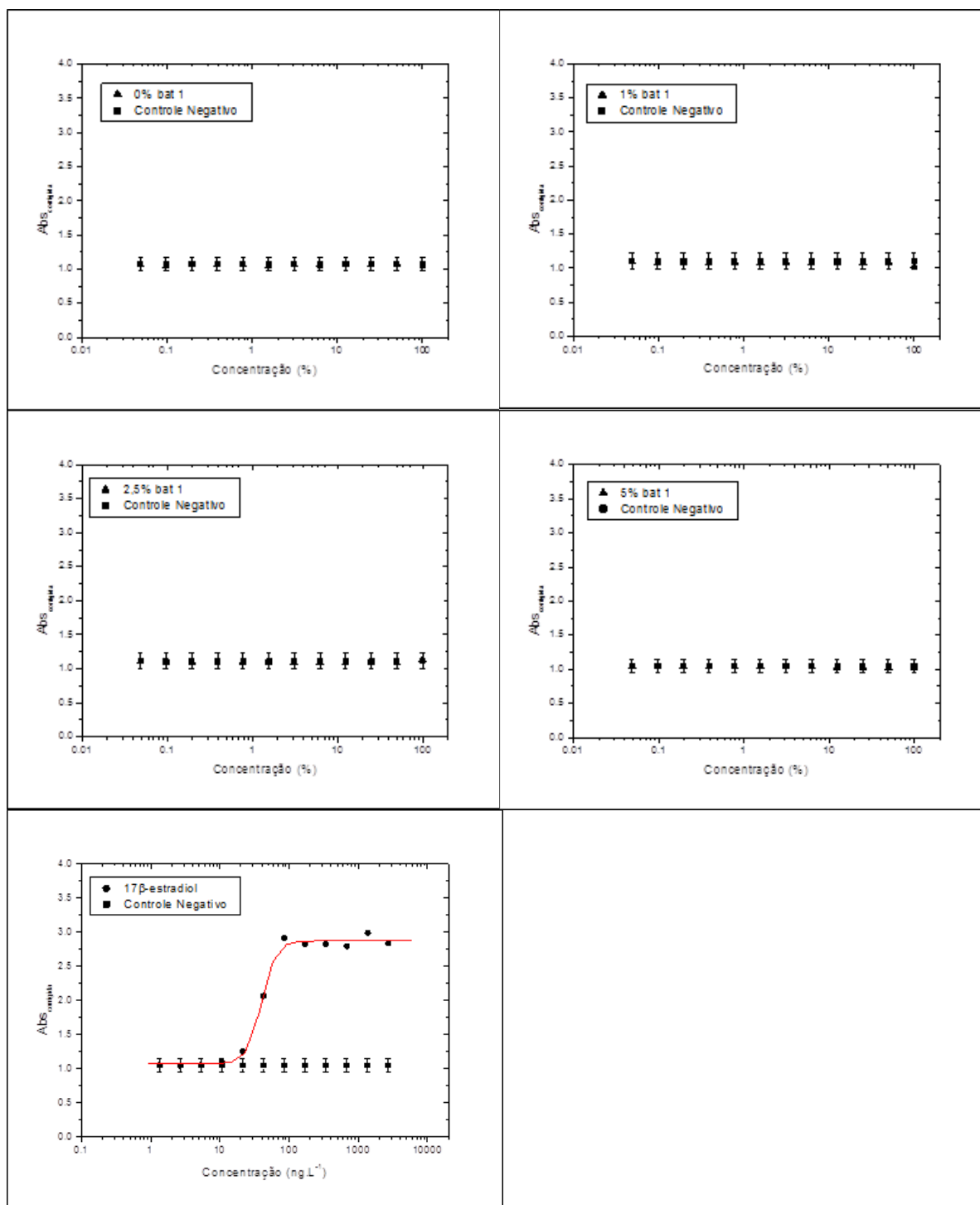


Figura 4. Curva dose-resposta no ensaio YES (a) da amostra 0% batelada 1; (b) da amostra 1% batelada 1; (c) da amostra 2,5% batelada 1; (d) da amostra 5% batelada 1; (e) do controle positivo 17β-estradiol.

A este fato pode-se atribuir a possibilidade dos compostos estrogênicos terem sido adsorvidos pelo lodo biológico. Segundo Schneider (2015), a maioria dos estudos não avaliam a presença ou remoção dos estrogênicos em ETEs no biossólido. Porém, estudos mostram que em tratamento biológico, parte dos estrogênicos pode ser degradada e parte pode ficar retida no lodo biológico devido a sua tendência à adsorção (HAMID e ESKICIOGLU, 2012) e assim, estes compostos seriam apenas transferidos para a fase sólida.

Vale ressaltar que mais ensaios continuam sendo realizados para avaliar melhor os resultados.

CONCLUSÕES

No presente trabalho, embora ainda em andamento, é possível observar que o tratamento combinado de lixiviado com esgoto sintético em lodo ativado no regime de batelada se apresentou eficiente para remoção de carga orgânica, no entanto sua eficiência é inversamente proporcional à concentração de lixiviado no esgoto.

Foi possível verificar a presença dos estrogênios naturais 17 β -estradiol e estriol e o estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol no efluente bruto e tratado em todas as concentrações de lixiviado/esgoto, com exceção do efluente 1%, em que o estriol não foi detectado. O tratamento biológico conseguiu remover estrogênio do efluente tratado, no entanto não é possível afirmar se houve biodegradação ou adsorção no lodo ativado.

Constatou-se que no efluente bruto houve atividade estrogênica em todas as amostras, e após o tratamento biológico a atividade estrogênica não foi observada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BECK, I. C., BRUHN, R., GANDRASS, J., “Analysis of estrogenic activity in coastal surface waters of the Baltic Sea using the yeast estrogen screen, *Chemosphere*, v. 63, pp. 1870 – 1878, 2006.
2. BILA, D. M. Degradação e Remoção da Atividade Estrogênica do Desregulador Endócrino 17 β -Estradiol pelo Processo de Ozonização, 2005. Tese de doutorado-Programa de Engenharia Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
3. BRASIL. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Proposta de Resolução que trata de condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa e altera a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.
Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf. Acesso em: 05/08/2016.
4. CHANG, H., WAN, H., HU, J. “Determination and Source Apportionment of Five Classes of Steroid Hormones in Urban Rivers”. *Environ. Sci. Technol.* v. 43, pp. 7691–7698, 2009.
5. COORS, A., JONES, P. D., GIESY, J. P., RATTE, H. T., “Removal of Estrogenic Activity from Municipal Waste Landfill Leachate Assessed with a Bioassay Based on Reporter Gene Expression”, *Environment Science*, v. 37, pp. 3430 – 3434, 2003.
6. DIAS, A. C. V., GOMES, F. W., BILA, D. M., SANT’ANA JR, G. L., DEZOTTI, M. W. “Analysis of estrogenic activity in environmental waters in Rio de Janeiro state (Brazil) using the yeast estrogen screen”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 120, pp. 41–47, 2015.
7. FERREIRA, J. A., CANTANHEDE, A. L. G., LEITE, V. D., BILA, D. M., CAMPOS, J. C., YOKOYAMA, L., FIGUEIREDO, I. C., MANNARINO, C. F., SANTOS, A. S., FRANCO, R. S. O., LOPEZ, W. S., SOUSA, J. T., Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros de Resíduos Sólidos Urbanos com Esgoto Sanitário. In: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras, PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. Edital 5, tema 3, Editora ABES, Rio de Janeiro, 2009.
8. FILALI-MEKNASSI, Y., TYAGI, R.D., SURAMPALLI, R.Y., BARATA, C., RIVA, M. C., “Endocrine-disrupting compounds in wastewater, sludge-treatment process and receiving waters: overview”, *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, v. 8, n. 1, pp. 39 – 56, 2004.
9. GONG, Y., TIAN, H., WANG, L., YU, S., RU, S., “An Integrated Approach Combining Chemical Analysis and an In Vivo Bioassay to Assess the Estrogenic Potency of a Municipal Solid Waste Landfill Leachate in Qingdao”, *Plos One*, v. 9, pp. 1-10, 2014.
10. GUITART, C., READMAN, J. W., “Critical evaluation of the determination of pharmaceuticals, personal care products, phenolic endocrine disrupters and faecal steroids by GC/MS and PTV-GC/MS in environmental waters”, *Analytica Chimica Acta*, v. 658, pp. 32 – 40, 2010.
11. HAMID, H., ESKICIOGLU, C. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water Research*, v.46, p. 5813-5833, 2012.
12. MANNARINO, C. F. Avaliação do Tratamento Combinado de Lixiviado de Aterros de Resíduos Sólidos Urbanos e Esgoto Doméstico Utilizando Indicadores Físico-Químicos e Biológicos, 2010. Tese de doutorado em Ciências na área de Saúde Pública e Meio Ambiente-Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2010.
13. NASCENTES, A. L. Tratamento Combinado de Lixiviado de Aterro Sanitário e Esgoto Doméstico, 2013. Tese de doutorado-Escola de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

14. OLIVEIRA, M. M. Monitoramento de desreguladores endócrinos no rio Arroio Fundo na Bacia de Jacarepaguá, RJ, 2015. Dissertação de mestrado-Programa de Engenharia Ambiental-Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2015.
15. PETRIE, B., MCADAM, E. J., HASSARD, F., et. al. Diagnostic investigation of steroid estrogen removal by activated sludge at varying solids retention time. *Chemosphere*, v. 113, p. 101-108, 2014.
16. RODRIGUES, K. L. T. Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação simultânea de microcontaminantes emergentes em águas superficiais por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, 2012. Dissertação de mestrado-Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental-Universidade Federal de Ouro Preto, 2012.
17. ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P. Estrogenic Activity of Surfactants and Some of their Degradation Products Assessed Using a Recombinant Yeast Screen. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 15, p. 241-248, 1996.
18. SCHIAVINI, J., A., CARDOSO, C., E., RODRIGUES, W., C., “Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente e o Uso de Potenciais Bioindicadores”, *Revista Eletrônica TECCEN*, Vassouras, v. 4, n. 3, pp. 33-48, 2011.
19. SCHNEIDER, E. E. Remoção de desreguladores endócrinos por distintas comunidades microbianas em reator de leito móvel com biofilme, 2015. Tese de doutorado-Programa de Engenharia Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.
20. SILVA, L. L. S. Utilização de UV/H₂O₂ e osmose inversa para remoção de estrogênios presentes em esgoto sanitário biotratado, 2016. Dissertação de mestrado- Escola de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
21. SOUTO, G.B.; POVINELLI, J. Características de lixiviados de aterros sanitários no Brasil. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, de 2 a 7 de setembro de 2007, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2007.
22. U.S.EPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY), 2015, “Drinking Water Contaminant Candidate List 4”. Disponível em: <http://www2.epa.gov/ccl/draft-contaminant-candidate-list-4-ccl-4>. Acesso em: 10/08/2016.