



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Engenharia

Alexandre Silveira Amaro da Silva

**Remoção de Micropoluentes de Esgoto Real por um Sistema
Bardenpho Modificado com Biomassa Suspensa e Fixa no Reator
Aeróbio e por Ozonização**

Rio de Janeiro
2020

Alexandre Silveira Amaro da Silva

**Remoção de Micropoluentes de Esgoto Real por um Sistema Bardenpho
Modificado com Biomassa Suspensa e Fixa no Reator Aeróbio e por
Ozonização**

Tese apresentada como requisito para
obtenção do título de Doutor junto ao
Curso de Doutorado em Engenharia
Ambiental da Universidade do Estado
do Rio de Janeiro - UERJ.



Orientadora: Profa. Marcia Marques Gomes

Coorientador: Dr. Deivisson Lopes Cunha

Rio de Janeiro

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S586 Silva, Alexandre Silveira Amaro da.
Remoção de micropoluentes de esgoto real por um sistema bardenpho modificado com biomassa suspensa e fixa no reator aeróbio e por ozonização / Alexandre Silveira Amaro da Silva. – 2020.

252f.

Orientadora: Marcia Marques Gomes.

Coorientador: Deivisson Lopes Cunha

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Águas residuais - Purificação - Tratamento biológico - Teses. 3. Esgotos - Teses. I. Gomes, Marcia Marques. II. Cunha, Deivisson Lopes. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 628.166

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Alexandre Silveira Amaro da Silva

**Remoção de Micropoluentes de Esgoto Real por um Sistema Bardenpho
Modificado com Biomassa Suspensa e Fixa no Reator Aeróbio e por
Ozonização**

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor junto ao Curso de Doutorado em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ.

Aprovado em:

Banca Examinadora:

Prof^ª. Marcia Marques Gomes (Orientadora)
Faculdade de Engenharia - UERJ

Dr. Deivisson Lopes Cunha (Coorientador)
Curso de Doutorado em Engenharia Ambiental DEAMB, UERJ

Profa. Rosane de Andrade
Faculdade de Engenharia - UERJ

Profa. Fabiana Valéria da Fonseca
Escola de Química - UFRJ

Prof. Enrico Mendes Saggiaro
ENSP, FIOCRUZ

Prof. Jaime Lopes da Mota Oliveira
ENSP, FIOCRUZ

Rio de Janeiro

2020

A todos que trabalham pela preservação de recursos hídricos, de ecossistemas aquáticos e principalmente do mar, e aos meus sobrinhos e futuros filhos, a quem desejo que desfrutem de um planeta mais saudável que o de hoje.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e minhas irmãs, por todo apoio presencial e à distância e ao meu pai, que sofreu junto comigo cada segundo nos meses finais e durante a pandemia; aos meus tios e tias, especialmente à minha tia Dayse, que virou uma segunda mãe quando mais precisei; ao meu amigo-irmão Gustavo, meu braço e perna direitos no Rio, sempre disposto a me botar pra cima; aos meus primos-irmãos Bruno, Robinho e Filipe, que sempre me acolheram nos melhores e nos piores momentos nas minhas idas a Aracaju; aos primos Vitor e Bela, com quem pude compartilhar alguns dos melhores momentos de lazer morando no Rio; às minhas primas Marina e Renata, e meu primo Rafael por chegarem junto nos tantos momentos difíceis nestes anos; às minhas avós Lêda e Marina, meus maiores exemplos!

À professora Marcia Marques pela sabedoria, paciência, aprendizado, compreensão e orientação concedidas. Além de todo apoio nesta etapa tão importante de minha formação pessoal e profissional. Obrigado pelo acolhimento, confiança, amizade, conversas, questionamentos e indagações. E por várias vezes me motivar quando eu mesmo não acreditava.

Ao meu coorientador e irmão Deivisson, por todos os conselhos, conversas, por ouvir todas as minhas angústias e principalmente pela enorme paciência rs. Aos demais colegas do LABIFI, especialmente aos colegas Tadeu e Rodrigo pela amizade, por toda ajuda principalmente com minhas dúvidas sobre química; aos graduandos Matheus e Renan, que deram o suor e o sangue pra me ajudar a construir o sistema de tratamento biológico; à Amanda e à Renata, que sofreram junto comigo pra fazer o projeto andar; ao Renato, por todos os momentos de descontração; à Vanda, Gabi, Jana e Grazi por toda ajuda, carinho e amizade que me ajudaram a manter o bom humor nos últimos e piores dias da reta final.

Aos meus amigos Teteus e Toni, por estarem sempre presentes nos momentos em que eu ia pra Aracaju recarregar as baterias. Ao Jailton, pela amizade e por manter o meu cantinho em Aracaju sempre com a mesma cara. Ao Michael e Adriano, por todo suporte facilitando meu dia a dia.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho, me apoiando ou que eventualmente eu tenha esquecido, um muito obrigado.

RESUMO

SILVA, Alexandre Silveira Amaro da. *Remoção de micropoluentes de esgoto real por um sistema bardenpho modificado com biomassa suspensa e fixa no reator aeróbio e por ozonização*. 2020. 252f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Diversos estudos apontam Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) como rota principal de disseminação de fármacos, aditivos plásticos e outros micropoluentes (MPs) no ambiente aquático. É possível aumentar a eficiência na degradação biológica de MPs utilizando-se sistemas mais avançados do que Lodos Ativados, tais como sistemas biológicos com filtração por membranas (MBRs), biomassa fixa (MBBR) em conjunto com suspensa (IFAS), e sistemas com alternância de condições redox. Ainda assim, diversos MPs recalcitrantes tornam necessária a utilização de tratamentos terciários, tais como Processos Oxidativos Avançados, em especial, a ozonização. Uma estratégia atraente é aumentar a eficiência do tratamento biológico, reduzindo assim custos de ozonização. O presente trabalho avaliou a remoção de MPs de esgoto real em um reator biológico do tipo BARDENPHO modificado que incorpora a tecnologia de biomassa suspensa e biomassa fixa (IFAS) no tanque aerado (BARDENPHO_{mod}-IFAS), e em paralelo avaliou a eficiência da ozonização na remoção de bromazepam, clonazepam e diazepam em efluente do sistema piloto e de uma ETE municipal de grande porte (2,5 m³/seg), onde o piloto foi instalado para garantir fidelidade às condições reais, sendo o afluente uma mistura de esgoto doméstico, resíduos de fossas sépticas, efluentes industriais e lixiviado de aterro sanitário. O sistema piloto foi construído com um volume total de 400L e composto por tanques ou reatores com etapas Anaeróbia → Anóxica 1 → Aeróbia → Anóxica 2 → Reaeração, sendo que apenas o tanque aeróbio incorpora biomassa fixa em leito móvel, além de suspensa. O período de operação e monitoramento durou 24 semanas para os parâmetros físico-químicos e nutrientes e a remoção de micropoluentes foi monitorada nas últimas 7 semanas. Como o teor de biomassa aderida nos meios suporte não possui método de quantificação estabelecido, duas técnicas de extração (agitação mecânica e ultrassom) da biomassa aderida foram comparadas, sendo que a técnica do ultrassom mostrou ser mais eficiente. O sistema Bardenpho_{mod}-IFAS apresentou baixa eficiência na redução de Demanda Química de Oxigênio e de Fósforo, mas eficiência satisfatória na remoção de Nitrogênio (63,8±9,7%). Ainda assim, o sistema piloto removeu do esgoto bruto 98,7±1,2% e 95±8,7% dos aditivos plásticos Bisfenol A e Bisfenol S respectivamente e reduziu significativamente a estrogenicidade do esgoto detectada por meio do ensaio *Yeast Estrogen Screen* (YES). A avaliação da eficiência do sistema piloto na remoção de cinco fármacos mostrou que, ao contrário do esperado, a etapa anaeróbia pode contribuir de forma substancial para remoção de ibuprofeno e 17 α -etinilestradiol além da remoção de trimetoprim e a etapa anóxica pode contribuir para remoção de estrona; entretanto, o mesmo não foi capaz de remover carbamazepina. A eficiência da ozonização como polimento do efluente final, tanto da ETE municipal quanto do sistema piloto foi avaliada para Bromazepam, Clonazepam e Diazepam. Ensaio de tratabilidade foram realizados com água ultrapura e com efluente real tanto da ETE municipal quanto do

reator piloto. O aparato experimental foi reator cilíndrico de aço equipado com difusor de microbolhas em aço inox, com porosidade de 20 μm . Os resultados mostraram que com base na dose específica de O_3 aplicada, a ozonização foi mais eficiente no tratamento do efluente do sistema piloto, no qual foi possível alcançar remoções satisfatórias para os três ansiolíticos utilizando doses próximas às relatadas na literatura (1,74 mg de O_3 por mg Carbono Orgânico Dissolvido). As cinéticas de degradação de pseudo-primeira ordem nos dois efluentes foram muito próximas entre si, apesar dos efluentes conterem diferentes teores de COD.

Palavras-chave: Micropoluentes; BARDENPHO; MBBR; Ozonização; Benzodiazepínicos; IFAS.

ABSTRACT

SILVA, Alexandre Silveira Amaro da. *Removal of micropollutants from municipal wastewater by a modified bardenpho system with integrated fixed and suspended biomass in aerobic reactor and by ozonation*. 2020. 252p. Thesis (Doctorate in Environmental Engineering) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Several studies point to Wastewater Treatment Plants discharges as the main route for the dissemination of drugs, plastic additives and other micropollutants (MPs) in the aquatic environment, due to the limited efficiency of sewage treatments by conventional biological processes. It is possible to increase the efficiency of the biological degradation of micropollutants using treatment systems more advanced than conventional Activated Sludges, such as biological systems with membrane filtration (MBRs), attached (biofilm), in addition to suspended biomass (MBBR/IFAS), and systems with alternating redox conditions. Still, several micropollutants are recalcitrant even to the most advanced biological treatments, which makes it necessary to add tertiary treatments, such as Advanced Oxidative Processes (POAs), among others, ozonation. An attractive strategy to reduce the costs of ozonation is to increase the efficiency of the biological treatment that precedes it for removing micropollutants. The present study evaluated the removal of micropollutants from real wastewater in a pilot biological reactor that incorporates suspended and attached biomass (IFAS) with the modified BARDENPHO process (BARDENPHO_{mod}-IFAS). The BARDENPHO_{mod}-IFAS pilot system has a total volume of 400L in tanks or reactors with Anaerobic → Anoxic 1 → Aerobic → Anoxic 2 → Re-aeration processes, being the Aerobic tank the one incorporating MBBR technology. To guarantee fidelity to real conditions, the system was installed in a large municipal WWTP (2.5 m³.s⁻¹) in the city of Rio de Janeiro, which receives a mixture of domestic sewage, septic tank waste, industrial effluents and leachate from a landfill. A period of operation and monitoring of 24 weeks included physicochemical parameters and nutrients; the removal of micropollutants by the pilot reactor was monitored during the last 7 weeks. As the content of adherent biomass in the support media - one of the main methods of controlling MBBR-type reactors - does not have an established quantification method, two extraction techniques and quantification of adherent biomass were compared, and the ultrasound technique promotes greater use of biomass than a mechanical stirring technique. The BARDENPHO_{mod}-IFAS system showed low efficiency in removing COD and Phosphorus, but good efficiency in removing Nitrogen (63,77±9,7). However, the pilot system removed 98.7 ± 1.2% and 95 ± 8.7% of Bisphenol A and Bisphenol S respectively. The pilot system also reduced significantly the estrogenicity of the wastewater detected with the yeast estrogen screen (YES) test. The anaerobic tank, contrary to expectations can indeed contribute substantially to the removal of ibuprofen and 17α-ethinyl estradiol, being also essential for the removal of trimethoprim and the anoxic tank contributed to the estrone removal; however the pilot system was not able to remove carbamazepine. The efficiency of ozonation as a polishing step for both the municipal WWTP and the pilot system was evaluated for Bromazepam, Clonazepam and Diazepam. Treatability tests were carried out with ultrapure water, with the real effluents from the municipal WWTP and the pilot BARDENPHO_{mod}-IFAS. The

experimental apparatus included a cylindrical steel reactor equipped with a stainless-steel microbubble diffuser, with porosity of 20 μm . Regarding the specific dose of O_3 applied, the ozonation was more efficient with the effluent from the pilot system, which was able to reach the satisfactory removal of all three compounds using doses close to those previously reported ($1.74 \text{ mgO}_3 \cdot \text{mgCOD}^{-1}$). The pseudo-first order degradation kinetics in both effluents were similar, despite the effluents containing different levels of DOC.

Keywords: Micropollutants; BARDENPHO; MBBR; Ozonation; Benzodiazepine drugs; IFAS.

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

A/M	Relação Alimento/Microrganismo
Ac-SMX	N4-Acetil-Sulfametoxazol
AAO	Sistema de tratamento biológico Anaeróbio/Anóxico/Aeróbio
ACC	Aciclovir
ACF	Ácido Clofíbrico
AMF	Ácido Mefenâmico
AOB	<i>Ammonia-oxidizing Bacteria</i> – Bactérias Oxidadoras de Amônia
ATN	Atenolol
BAF	<i>Biological Aerated Filter</i> – Filtro Biológico Aerado
BNR	<i>Biological Nutrients Removal</i> – Remoção Biológica de Nutrientes
BZP	Bromazepam
BZT	Benzotriazol
BZF	Bezafibrato
C/N	Relação Carbono/Nitrogênio
CBZ	Carbamazepina
CZP	Clonazepam
CTM	Claritromicina
CDI	Codeína
CIT	Citalopram
CDM	Clindamicina
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Carga Orgânica Volumétrica
CVWW	<i>Complex and Variable Wastewater</i>
CPF	Cetoprofeno
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DCF	Diclofenaco
DIA	Diazepam

DPAO	<i>Denitrifying Polyphosphate Accumulating Organisms</i> – (Organismos Desnitrificantes Acumuladores de Fósforo)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQOs	Demanda Química de Oxigênio – fração dissolvida
DUR	Diuron
DZP	Diazepam
EBPR	<i>Enhanced Biological Phosphorus Removal</i> (Remoção de Fósforo Biologicamente Assistida)
E2	17 β -Estradiol
EE2	17 α -Etinilestradiol
ERI	Eritromicina
E1	Estrona
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
GAOs	<i>Glycogen-accumulating Organisms</i> – (Organismos Acumuladores de Glicogênio)
GFB	Gemfibrozil
GRA	Genes de Resistência a Antibióticos
IBP	Ibuprofeno
IFAS	<i>Integrated Fixed Activated Sludge</i> (Sistema Integrado de Biomassa Fixa e Lodo Ativado)
LA	Lodos Ativados
LNG	Levonorgestrel
MBBR	<i>Moving Bed Biofilm Reactor</i> (Reator Biológico de Leito Móvel)
MBR	<i>Membrane Bioreactor</i> (Bioreator com Membrana)
MBP	4-5-Metilbenzotriazol
MTP	Metoprolol
MPs	Micropoluentes
NDS	Nitrificação e Desnitrificação Simultânea
NDZP	Nordiazepam
NNF	4n-Nonilfenol
NPX	Naproxeno
NT	Nitrogênio Total

OD	Oxigênio Dissolvido
PAO	<i>Polyphosphate Accumulating Organisms</i> – (Organismos Acumuladores de Fósforo)
PEAD	Poliétileno de Alta Densidade
PHA	Polihidroxialcanoato
PPN	Propanolol
PT	Fósforo Total
RFBA	Remoção de Fósforo Biologicamente Assistida
RSB	Reator Sequencial em Batelada
RTM	Roxitromicina
SDZ	Sulfadiazina
SMX	Sulfametoxazol
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
TMD	Tramadol
TRI	Trimetoprim
UCT	<i>University of Cape Town</i>
VST	Valsartam
VLf	Venlafaxine

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estratégias para reduzir a introdução de fármacos no ambiente...	32
Figura 1.2 - Esquema de funcionamento do reator MBBR.....	34
Figura 1.3 - Desenho esquemático do sistema BARDENPHO de 4 estágios...	36
Figura 1.4 - Desenho esquemático do sistema BARDENPHO modificado de 5 estágios.....	36
Figura 1.5 - Taxa de remoção de nitrogênio amoniacal a 15°C, em função da concentração de OD ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$) e da carga orgânica superficial ($\text{DBO}_7\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$).....	40
Figura 1.6 – Representação do gradiente difusional em biofilmes.....	46
Figura 1.7 - Abatimento de micropoluentes e DQO sob diferentes cargas orgânicas: (a) Contribuição da biomassa fixa (biofilme) e (b) biomassa suspensa.....	56
Figura 2.1 - Funcionamento dos reatores de leito móvel com biofilme. (a) reator aeróbio; (b) reator anaeróbio.....	77
Figura 2.2 – Meios suporte utilizados neste estudo.....	78
Figura 2.3 - (a) Ultrassom Unique Modelo UltraCleaner 1400A, 40kHz; (b) Mesa agitadora - Ethik Technology Mod. 109-1, 200 rpm movimento orbital.....	80
Figura 2.4 - Diagrama de Pareto. Estimativa do efeito padronizado das variáveis volume (mL), tempo (min) e interação volume x tempo (Etapa I - Ultrassom).....	86
Figura 2.5 - Superfícies de resposta. Variáveis volume (mL), tempo (min) e %SST extraído (Etapa I - Ultrassom).....	87
Figura 2.6 - Diagrama de Pareto. Efeito padronizado das variáveis volume (mL), tempo (min), e interação volume x tempo (Etapa I - Agitação Mecânica).....	87
Figura 2.7 - Superfícies de resposta das variáveis volume (mL), tempo (min) e % SST extraído (Etapa I - Agitação Mecânica). Variável resposta: %SST.....	87

Figura 2.8 - (a) Superfícies de resposta - %SST extraído e (b) Diagrama de Pareto – Estimativa dos efeitos padronizados das variáveis volume (mL), tempo (min), e da interação volume x tempo.....	89
Figura 2.9 - (a) Superfícies de resposta - %SST extraído e (b) Diagrama de Pareto – Estimativa dos efeitos padronizados das variáveis volume (mL), tempo (min), e da interação volume x tempo.....	90
Figura 2.10 - Meios suporte de um mesmo grupo apresentando diferença na quantidade de biofilme remanescente após extração por Ultrassom.....	91
Figura 2.11 - Boxplot da eficiência de extração: SST e SSV. Quintuplicatas em cada nível, Valores fixados: volume de H ₂ O (250 mL) e N ^o de agitações (6). Membrana = 0,7 µm	92
Figura 3.1 – Sistema BARDENPHO _{mod} -IFAS de 5 estágios inicial (a) e modificado (b) após a 9 ^a semana de monitoramento.....	95
Figura 3.2 – Concentrações de DQO e N-NH ₃ no esgoto bruto	98
Figura 3.3 – Vazões de entrada e Carga Orgânica Volumétrica.....	99
Figura 3.4 – Oscilação na C/N, COV e desempenho do sistema.....	100
Figura 3.5 –Variação no teor de OD em cada tanque e no esgoto bruto.....	100
Figura 3.6 – Concentração de nitrito ao longo do período de monitoramento...	102
Figura 3.7 – Teor de biomassa suspensa	103
Figura 3.8 – Total de biomassa fixa e suspensa no Tanque Aerado (semanas 3 a 16)	103
Figura 3.9 – Redução de DQO (acumulado).....	104
Figura 3.10 – Remoção de N-NH ₃ – acumulado (semanas 6 a 12)	105
Figura 3.11 – Consumo de N-NH ₃ por tanque.....	106
Figura 3.12 - Variação do pH ao longo do período de monitoramento.....	107
Figura 3.13 – Concentração de nitrato na saída dos reatores.....	108
Figura 3.14 – Teor de biomassa suspensa	109
Figura 3.15 – Remoção de N-NH ₃ – acumulado (semanas 12 a 24).....	109
Figura 3.16 – Remoção de nitrato (semanas 12 a 24).....	110
Figura 3.17 – Redução de DQO – acumulado (semanas 15 a 24)	111
Figura 3.18 – Consumo/geração de N-NH ₃ no Tanque Anóx1.....	111
Figura 3.19 – Consumo/geração de N-NH ₃ (semanas 14 a 24).....	112

Figura 3.20 - Total de biomassa fixa e suspensa no Tanque Aerado (semanas 16 a 24).....	113
Figura 3.21 - Eficiência de redução de DQO de cada reator (diferença entre entrada e saída de cada reator).....	121
Figura 3.22 - Carga de N-NH ₃ consumida por cada reator por dia	122
Figura 3.23 - Eficiência de Nitrificação e Remoção de nitrato no Tanque Anóxico.....	123
Figura 3.24 - Carga de nitrato removida/gerada pelos Tanques Anóxicos.....	123
Figura 3.25 - Eficiência de remoção de nitrato nos Tanques Anóxicos.....	124
Figura 3.26 - Concentração de fósforo na entrada e saída do sistema.....	126
Figura 3.27 - Concentrações de Nitrato na saída dos Tanques Anaeróbio e Sedimentador.....	126
Figura 4.1 - Estrutura química dos Bisfenóis A e S.....	129
Figura 4.2 - DQO do afluente do reator BARDENPHO _{mod} -IFAS durante o período de estudo.....	134
Figura 4.3 - Concentração de BPA na saída de cada etapa do sistema em $\mu\text{g.L}^{-1}$ (a) e escala logarítmica ng.L^{-1} (b).....	135
Figura 4.4 - Eficiência de remoção de BPA (%) após cada unidade que compõe o reator BARDENPHO _{mod} -IFAS.....	136
Figura 4.5 - Eficiência de remoção de BPS (%) após cada unidade que compõe o reator BARDENPHO _{mod} -IFAS.....	142
Figura 4.6 – Concentração de BPS na saída de cada etapa do sistema (a) em $\mu\text{g.L}^{-1}$ e (b) em escala logarítmica em ng.L^{-1}	144
Figura 4.7 - Estrogenicidade do esgoto bruto (YES _{raw}) e tratado pela ETE Municipal (ETE _{eff}) e pelo reator piloto (YES _{sed}): Ensaio YES (expresso em EQ-E2 ng.L^{-1}).....	147
Figura 5.1 - Resultados de recuperação da extração por SPE de todos os analitos estudados.....	152
Figura 5.2 – Concentração de EE2 ao longo do sistema.....	154
Figura 5.3 – Percentual (não cumulativo) de remoção de EE2 por tanque.....	155
Figura 5.4 – Eficiência (%) da remoção de EE2 pelos sistemas BARDENPHO _{mod} -IFAS e pela ETE municipal.....	157
Figura 5.5 - Concentração de estrona ao longo do sistema.....	158

Figura 5.6 - Percentual (não cumulativo) de remoção de estrona por tanque	159
Figura 5.7 - Eficiência (%) da remoção de estrona pelos sistemas BARDENPHO _{mod} -IFAS e pela ETE municipal.....	160
Figura 5.8 - Concentração de CBZ ao longo do sistema.....	161
Figura 5.9 - Percentual (não cumulativo) de remoção de CBZ por tanque.....	162
Figura 5.10 - Eficiência (%) da remoção de CBZ pelos sistemas BARDENPHO _{mod} -IFAS e pela ETE municipal.....	163
Figura 5.11 - Concentração de TRI ao longo do sistema.....	164
Figura 5.12 - Percentual (não cumulativo) de remoção de TRI por tanque.....	165
Figura 5.13 - Eficiência (%) da remoção de TRI pelos sistemas BARDENPHO _{mod} -IFAS e pela ETE municipal.....	167
Figura 5.14 - Concentração de IBP ao longo do sistema.....	168
Figura 5.15 - Percentual (não cumulativo) de remoção de IBP por tanque.....	169
Figura 6.1 - :Desenho esquemático do sistema de ozonização.....	172
Figura 6.2 - Remoção dos ansiolíticos (100 µg.L ⁻¹) por ozônio em água ultrapura, utilizando a dose de 100 mg O ₃ .L ⁻¹ .min ⁻¹ e diferentes pHs; (a) DZP; (b) BZP e (c) CZP.....	177
Figura 6.3 - Remoção dos ansiolíticos (100 µg.L ⁻¹) por ozônio em água ultrapura, utilizando a dose de 2 mg.O ₃ .L ⁻¹ .min ⁻¹ em pH 7.....	180
Figura 6.4 – Regressão linear da degradação dos ansiolíticos em função do tempo por ozonização em água ultrapura, 2 mg.O ₃ .L ⁻¹ .min ⁻¹ em pH 7, (a) BZP, (b) DZP e (BZP) CZP.....	181
Figura 6.5 - Diagrama de Pareto para remoção de Bromazepam (BZP).....	184
Figura 6.6 - Superfície de resposta em função das variáveis independentes na remoção de BZP.....	186
Figura 6.7 - Diagrama de Pareto para remoção de Clonazepam (CZP).....	188
Figura 6.8 - Superfície de resposta em função das variáveis independentes na remoção de CZP.....	190
Figura 6.9 - Diagrama de Pareto para remoção de Diazepam (DZP).....	192
Figura 6.10 - Superfície de resposta em função das variáveis independentes na remoção de DZP.....	193

Figura 6.11 - Eficiência de degradação de cada ansiolítico em função de diferentes doses e volumes (5L, 8L) de efluente da ETE1 no reator de ozonização.....	197
Figura 6.12 - Eficiência de degradação de cada ansiolítico em função de diferentes doses e volumes (5L, 8L) de efluente da ETE2 no reator de ozonização.....	200
Figura 6.13 – Decaimento dos compostos-alvo em função do tempo	202

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Constantes de remoção por unidade de biomassa - Kbio (L.gSSV ⁻¹ .d ⁻¹).....	51
Tabela 1.2 - Constantes de remoção por unidade de biomassa - Kbio (L.gSS V ⁻¹ .d ⁻¹).....	52
Tabela 1.3 - Constantes de remoção por unidade de biomassa - Kbio (L.gSS V ⁻¹ .d ⁻¹).....	54
Tabela 1.4 - Constantes de remoção por unidade de biomassa – Kbio (L.gSSV.d ⁻¹) e percentuais de remoção dos compostos por tipo de biomassa e TDH.....	55
Tabela 2.1 - Etapa I – Planejamentos Fatoriais completos para dois fatores com triplicatas nos pontos centrais. Ultrassom e Agitação Mecânica.....	80
Tabela 2.2 - Etapa II - Planejamentos fatoriais completos para dois fatores com quintuplicatas nos pontos centrais – Extração de biofilme por Ultrassom e quantificação por membranas com poros de tamanhos diferentes.....	81
Tabela 2.3 - Etapa III: Planejamento fatorial completo para dois fatores com triplicata no ponto central - extração por Ultrassom e diferentes números de agitações manuais.....	81
Tabela 2.4 - Etapa IV - Extração de biofilme por diferentes tempos de Ultrassom em quintuplicata.....	82
Tabela 2.5 - Etapa I: Eficiência de extração por Ultrassom e Agitação Mecânica – Planejamentos Fatoriais Completos para duas variáveis e três níveis, com triplicata nos pontos centrais.....	86
Tabela 2.6 - Etapa II – Extração com Ultrassom - membranas com poros de 0,7 µm e 1,5 µm. Planejamentos Fatoriais completos para duas variáveis e três níveis, com quintuplicatas nos pontos centrais.....	88
Tabela 2.7 - Etapa III – Extração com diferentes tempos de exposição a Ultrassom e diferentes números de agitações manuais	

Planejamento Fatorial completo para duas variáveis e três níveis, com triplicata no ponto central.....	90
Tabela 3.1 - Composição do sistema e condições operacionais.....	93
Tabela 3.2 - Parâmetros físico-químicos analisados e respectivos métodos....	97
Tabela 4.1- Parâmetros otimizados para o detector de massas MS/MS.....	131
Tabela 4.2 - Eficiência de remoção acumulada de BPA após cada etapa de tratamento no reator BARDENPHO _{mod} -IFAS.....	136
Tabela 4.3 - Concentrações de BPA em águas residuais e eficiência do tratamento na remoção (TRE em %)......	139
Tabela 4.4 - Eficiência de remoção acumulada (%) de BPS após cada etapa de tratamento no reator BARDENPHO _{mod} -IFAS.....	143
Tabela 4.5 - Concentrações de BPS em águas residuais e eficiência do tratamento na remoção (TRE em %)......	145
Tabela 4.6 - Resultados do ensaio YES em ng.L ⁻¹ de equivalente de estradiol (EQ-E2) encontrado nas águas residuais brutas (YES _{raw}) e no efluente final que sai do Tanque de Sedimentação (YES _{sed}).....	147
Tabela 5.1 - Siglas e identificação das amostras.....	150
Tabela 5.2 - Parâmetros otimizados do detector MS/MS para os analitos estudados.....	153
Tabela 6.1 - Valores das variáveis utilizadas no planejamento DCCR.....	174
Tabela 6.2 - Matriz do planejamento DCCR com os valores das variáveis reais e codificados.....	175
Tabela 6.3 - Reatividade do O ₃ e °OH com grupos funcionais presentes nos compostos-alvo.....	179
Tabela 6.4 - Características físico-químicas do efluente da ETE1 utilizado no planejamento DCCR para remoção dos medicamentos ansiolíticos.....	182
Tabela 6.5 - Variáveis respostas (remoção dos compostos alvos) em função do planejamento experimental DCCR executado.....	182
Tabela 6.6 - Estimativa dos efeitos para a resposta remoção de BZP (%).....	183
Tabela 6.7 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção de BZP.....	184
Tabela 6.8 - Estimativa dos efeitos para a resposta remoção de CZP (%).....	187

Tabela 6.9 - Análise de variância (ANOVA) para remoção de Clonazepam (CZP).....	189
Tabela 6.10 - Estimativa dos efeitos para a resposta remoção de DZP (%).....	191
Tabela 6.11 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção de Diazepam (DZP).....	192
Tabela 6.12 - Valores otimizados e médios de todas as variáveis para cada substância.....	194
Tabela 6.13- Valores das variáveis escolhidas em função dos valores otimizados para os ensaios de validação.....	195
Tabela 6.14 - Características físico-químicas do efluente da ETE1.....	195
Tabela 6.15 - Resultados de remoção (%) dos ansiolíticos por ozonização em efluente da ETE1 após planejamento experimental.....	196
Tabela 6.16 - Resultados de COD do efluente da ETE 1 após ozonização nas condições do delineamento DOE.....	198
Tabela 6.17 - Características físico-químicas do efluente da ETE2.....	199
Tabela 6.18 - Resultados de remoção (%) dos medicamentos ansiolíticos por ozonização em efluente da ETE2 após planejamento experimental.....	199
Tabela 6.19 - Resultados COD efluente ETE 2.....	201
Tabela 6.20 – Constantes de degradação de pseudo-primeira-ordem (K, m^{-1}) por composto, tipo de efluente e volume de amostra utilizado.....	203

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	25
OBJETIVO GERAL	30
Objetivos Específicos	30
CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
1.1 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTOS	33
1.1.1 Remoção de Carga Orgânica e Nutrientes	37
<u>1.1.1.1 Carga Orgânica</u>	<u>37</u>
<u>1.1.1.2 Remoção de Nutrientes</u>	<u>39</u>
1.1.1.2.1 Nitrificação.....	39
1.1.1.2.2 Desnitrificação	42
1.1.1.2.3 Nitrificação e desnitrificação simultânea.....	45
1.1.1.2.4 Remoção de Fósforo	47
1.1.2 REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES POR TRATAMENTO BIOLÓGICO	48
<u>1.1.2.1 Biomassa Fixa x Suspensa</u>	48
<u>1.1.2.2 Fatores que influenciam a remoção de fármacos em tratamentos biológicos</u> <u>.....</u>	<u>59</u>
1.1.2.2.1 Idade do Lodo	59
1.1.2.2.2 Razão alimento/microrganismo (A/M)	60
1.1.2.2.3 Condições Redox	61
<u>1.1.2.3 Desafios na remoção de fármacos: remoção negativa, adsorção ao lodo e</u> <u>cometabolismo</u>	<u>65</u>
1.2 POLIMENTO POR OZÔNIO DE ESGOTO TRATADO BIOLÓGICAMENTE	69
1.2.1 Ozonização e benzodiazepínicos	74
CAPÍTULO 2: QUANTIFICAÇÃO DA BIOMASSA FIXA ADERIDA AO MEIO SUORTE DE UM MBBR: AGITAÇÃO MECÂNICA E ULTRASSOM ..	76
2.1 INTRODUÇÃO	76
2.2 MATERIAIS & MÉTODOS	77
2.2.1 Características dos Meios Suporte	78
2.2.2 Amostragem das unidades de meios suporte	78

2.2.3	Planejamento experimental	79
2.2.4	Etapa I - Agitação mecânica e Ultrassom.....	79
2.2.5	Etapa II - Ultrassom, expansão do tempo, membranas distintas (0,7 e 1,5 µm)	80
2.2.6	Etapa III - Influência da forma de agitação manual durante Ultrassom	81
2.2.7	Etapa IV – Identificar tempo de Ultrassom que fornece baixa dispersão de resultados	82
2.2.8	Quantificação da biomassa extraída	82
2.2.9	Análises estatísticas	85
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
2.3.1	Etapa I - Extração de biomassa: ultrassom e agitação mecânica	85
2.3.2	Etapa II - Extração por ultrassom em uma faixa mais ampla de tempo e com uso de dois filtros com porosidades distintas (filtros 0,7 e 1,5 µm)	88
2.3.3	Etapa III – Influência da Agitação Manual durante Ultrassom	89
2.3.4	Etapa IV – Tempo mínimo de Ultrassom e reprodutibilidade	90
	CONCLUSÕES	92
	CAPÍTULO 3. DESEMPENHO DO SISTEMA BARDENPHO_{MOD}-IFAS	93
3.1	OBJETIVO	93
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS	93
3.2.1	Descrição do sistema.....	93
3.2.2	Instalação, operação e monitoramento do sistema	96
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
3.3.1	Características do esgoto bruto.....	98
3.3.2	Desempenho do sistema	100
	CONCLUSÕES	127
	CAPÍTULO 4. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO SISTEMA BARDENPHO_{MOD}-IFAS NA REMOÇÃO DE BISFENOL A E BISFENOL S	128
4.1	OBJETIVO	129
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	129
4.2.1	Procedimento de amostragem	129
4.2.2	Análise cromatográfica.....	130
4.2.2.1	<u>Parâmetros de qualidade cromatográfica</u>	132

4.2.3	Ensaio de estrogênio de levedura (YES) in vitro	132
4.2.4	Comparação entre eficiência do sistema piloto e da ETE Municipal	133
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	133
4.3.1	Desempenho do BARDENPHO _{mod} -IFAS na remoção de BPA e BPS	134
4.3.2	Atividade Estrogênica	146
4.4	CONCLUSÕES	148
CAPÍTULO 5: AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO SISTEMA BARDENPHO_{MOD}-IFAS NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS SELECIONADOS		
5.1	OBJETIVO	149
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	149
5.2.1	Procedimento de amostragem	149
5.2.2	Detecção e quantificação dos analitos	150
<u>5.2.2.1</u>	<u>Preparo de amostra por extração em fase sólida</u>	151
<u>5.2.2.2</u>	<u>Detecção e quantificação dos analitos</u>	152
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	153
5.3.1	17 α -etinilestradiol (EE2)	153
5.3.2	Estrona (E1)	157
5.3.3	Carbamazepina (CBZ)	160
5.3.4	Trimetoprim (TRI)	164
5.3.5	Ibuprofeno (IBP)	167
5.4	CONCLUSÃO	170
CAPÍTULO 6: OZONIZAÇÃO COMO POLIMENTO DE ESGOTOS TRATADOS BIOLÓGICAMENTE: FÁRMACOS BENZODIAZEPÍNICOS		
6.1	OBJETIVOS	171
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	171
<u>6.2.1</u>	<u>Aparato utilizado nos ensaios de Ozonização</u>	171
<u>6.2.2</u>	<u>Ensaio preliminar de remoção de ansiolíticos em água ultrapura</u>	172
<u>6.2.3</u>	<u>Planejamento e otimização de processo (DOE) para remoção de medicamentos ansiolíticos em efluente de ETE</u>	173
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	176
<u>6.3.1</u>	<u>Ensaio preliminares de remoção de ansiolíticos em água ultrapura</u>	176

<u>6.3.2</u>	<u>Planejamento experimental (DCCR) para remoção dos medicamentos ansiolíticos em efluente da ETE municipal (ETE1)</u>	182
<u>6.3.3</u>	<u>Análise estatística dos resultados do planejamento DCCR para remoção dos medicamentos ansiolíticos em efluente da ETE municipal (ETE1)</u> ..	183
6.3.3.1	Bromazepam (BZP).....	183
6.3.3.2	Clonazepam (CZP).....	187
6.3.3.3	Diazepam (DZP).....	191
<u>6.3.4</u>	<u>Escolha dos valores críticos ou valores otimizados</u>	193
<u>6.3.5</u>	<u>Experimentos de validação com o efluente da ETE1</u>	195
<u>6.3.6</u>	<u>Experimentos de validação com efluente ETE2</u>	198
6.4	CONCLUSÕES	204
7.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	206
	REFERÊNCIAS	209
	APÊNDICE A	234
	APÊNDICE B	24949
	APÊNDICE C	251
	APÊNDICE D	252

INTRODUÇÃO

A contaminação por micropoluentes emergentes é um dos maiores desafios na atualidade para a gestão de recursos hídricos, uma vez que mesmo em baixas concentrações estas substâncias são capazes de causar danos a ecossistemas aquáticos e ao homem, ou até de promover o desenvolvimento de “superbactérias”. Sistemas convencionais de tratamento principalmente com base em processos biológicos não foram projetados para remover micropoluentes, e são apontados como rota principal da dispersão de micropoluentes emergentes no meio ambiente (KÜMMERER, 2009b; MICHAEL *et al.*, 2013; TEWARI *et al.*, 2013; VERLICCHI *et al.*, 2012) razão pela qual o aprimoramento de sistemas biológicos de tratamento é atualmente discutido em todo mundo.

Em paralelo, a utilização de sistemas biológicos para remoção de nutrientes é uma alternativa barata para evitar a eutrofização de corpos hídricos que pode causar sérios prejuízos ao meio ambiente e ao homem, a exemplo da crise de abastecimento que ocorreu na cidade do Rio de Janeiro no presente ano. A remoção biológica de nitrogênio e fósforo depende da alternância entre condições anaeróbias/anóxicas e aeróbias, e desde a década de 70 já foram desenvolvidos diversos processos com diferentes configurações (METCALF & EDDY, 2016). Dentre eles, um dos mais conhecidos é o processo BARDENPHO modificado de 5 estágios, capaz de remover simultaneamente nitrogênio e fósforo, e que consiste de cinco unidades: Tanques Anaeróbio, primeiro Anóxico, Aeróbio, segundo Anóxico e segundo Aeróbio, de modo que as etapas Anóxicas são responsáveis principalmente pela remoção do nitrogênio (desnitrificação) enquanto a etapa Anaeróbia está envolvida com o processo de remoção de fósforo biologicamente assistida, conhecido pela sigla EBPR – *Enhanced Biological Phosphorus Removal* (VON SPERLING, 2012; METCALF & EDDY, 2016;).

Estudos recentes mostram que em comparação a sistemas convencionais (*e.g.* Lodos Ativados) a utilização simultânea de biomassa fixa e suspensa pode resultar em ganhos qualitativos e quantitativos nos processos de remoção de nutrientes, mas também de micropoluentes (ABTAHI *et al.*, 2018; CASAS *et al.*, 2015a; de la TORRE *et al.*, 2015; FALÅS *et al.*, 2012; FALÅS *et al.* 2013; HAPESHI *et al.*, 2013; ZUPANC *et al.*, 2013). Dentre as tecnologias empregadas em sistemas híbridos, a tecnologia de Reatores de Leito Móvel com Biofilme (*Moving Bed Biofilm Reactor* ou MBBR) é a mais discutida e amplamente empregada em vários países, como solução para o

aumento de capacidade de ETEs convencionais de Lodos Ativados uma vez que seu funcionamento baseia-se no preenchimento de reatores convencionais por meios suporte móveis sobre os quais se desenvolve biomassa fixa (biofilme), resultando no aumento da quantidade de biomassa ativa por m³ (RUSTEN *et al.*, 2006; ANDREOTTOLA *et al.*, 2000; ØDEGAARD *et al.*, 2006) seja em condições aeróbias, anóxicas ou anaeróbias (BARWAL & CHAUDHARY, 2014). De acordo com Ødegaard *et al.* (2010) sistemas que possuem baixo teor de biomassa suspensa (150 a 250g/m³) podem ser denominados exclusivamente MBBR. A utilização de sistemas MBBR com teores mais elevados de biomassa suspensa é comumente denominada IFAS - *Integrated Fixed Film and Activated Sludge*, cujas características se aproximam às do processo de lodo ativado uma vez que, diferente de sistemas exclusivamente MBBR, nos sistemas IFAS ocorre recirculação de biomassa suspensa (ØDEGAARD *et al.*, 1994).

No interior do tanque aerado dos processos MBBR/IFAS, os meios suporte onde se desenvolve o biofilme são mantidos em contínuo movimento promovido pelo sistema de aeração, e em tanques anaeróbios e anóxicos a movimentação é promovida por agitadores mecânicos, fornecendo a mobilidade necessária para garantir maior exposição e contato com a massa líquida e conseqüentemente a transferência de massa (BARWAL & CHAUDHARY, 2014).

Diversos estudos sobre a remoção de micropoluentes relatam que a contribuição dos biofilmes (biomassa fixa) pode ser significativa e ocorrer em diferentes graus e por ação de organismos diferentes dos observados na biomassa em suspensão (CASAS *et al.*, 2015a; FALÁS *et al.*, 2012; HAPESHI *et al.*, 2013; TORRESI *et al.*, 2016; ZUPANC *et al.*, 2013). A maior capacidade de remoção observada em sistemas mistos se dá, em parte, pela maior diversidade microbiana e funcional induzida pela maior variedade de condições nestes sistemas (CASAS *et al.*, 2015a). Assim, outra abordagem sobre o aprimoramento da degradação biológica de micropoluentes envolve o uso de tecnologias voltadas à remoção biológica de nutrientes, cuja alternância de condições redox favorece a atividade de organismos especializados na remoção de fósforo e nitrogênio, e que segundo estudos recentes pode resultar em ganhos na remoção de alguns micropoluentes resistentes em comparação a sistemas convencionais (ALVARINO *et al.*, 2016; ARIAS *et al.*, 2018; KANAUIYA *et al.*, 2019; TORRESI *et al.*, 2019).

Entretanto, observa-se que diversos micropoluentes são recalcitrantes mesmo aos tratamentos biológicos mais avançados (FERNANDEZ-FONTAINA *et al.*, 2012; CASAS *et al.*, 2015a,b; HANSEN *et al.*, 2016; ALVARINO *et al.*, 2018; ARIAS *et al.*, 2018), o que torna necessária, muitas vezes, a utilização de tratamento terciário para remoção maior dos compostos resistentes. Dentre as opções de tratamentos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) destacam-se pela capacidade de degradação de substâncias complexas de forma não-seletiva por ação de espécies químicas com alto potencial de oxirredução, ao invés de apenas transferi-las de fase (COLLINS & BOLTON, 2016). A ozonização é um dos POAs mais estudados e difundidos, apresentando vantagens como baixo efeito residual e facilidade de aplicação, e como principal desvantagem o elevado consumo energético (GIL *et al.*, 2019). Trabalhos sobre a degradação de micropoluentes emergentes em efluentes secundários sugerem que a aplicação de O₃ deve ser calculada em função da concentração de COD, de modo que doses na faixa de 0,5 a 1,4 gO₃.gCOD⁻¹ seriam suficientes para reduzir a concentração da maioria dos fármacos em 90 a 100% (HUBER *et al.*, 2005; NAKADA *et al.*, 2007; HOLLENDER *et al.*, 2009; FLYBORG *et al.*, 2010; GERRITY *et al.*, 2011; ZIMMERMANN *et al.*, 2011; GERRITY *et al.*, 2012; von SONNTAG & von GUNTEN, 2012; REUNGOAT *et al.*, 2012; VENDITTI *et al.*, 2012; ANTONIOU *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2013; MARGOT *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2014; HANSEN *et al.*, 2016; BOURGIN *et al.*, 2018). Assim, uma estratégia atraente para reduzir os custos da ozonização é aumentar a eficiência do tratamento biológico que a antecede (ANTONIOU *et al.*, 2013; CASAS *et al.*, 2015).

No presente trabalho optou-se por utilizar um sistema do tipo BARDENPHO modificado-IFAS, que soma os benefícios da tecnologia MBBR com os de um sistema biológico de remoção de nutrientes com diversas condições redox.

Para garantir fidelidade às condições de composição de um esgoto real, incluindo variações de composição, o sistema foi instalado em uma estação de tratamento de esgotos de grande porte na cidade do Rio de Janeiro, que recebe uma mistura de efluente doméstico, industrial, hospitalar, lixiviado de aterro, despejo de caminhões limpa-fossa e escoamento superficial de águas pluviais, resultando em um esgoto de composição altamente complexa e variável no tempo.

Devido à natureza recalcitrante e à existência de pouca informação acerca dos efeitos da ozonização sobre fármacos do grupo dos benzodiazepínicos, optou-se por trabalhar nesta etapa com os compostos clonazepam, diazepam e bromazepam para

demonstrar a aplicabilidade do ozônio como tratamento terciário para remoção destes fármacos selecionados em diferentes matrizes, oriundas da ETE municipal e do sistema piloto BARDENPHO modificado-IFAS.

A tese está organizada em 2 partes: (1) Estudos Preliminares; (2) Ensaios de Tratabilidade com avaliação da ecotoxicidade do esgoto bruto e tratado (vide Fluxograma a seguir). Os produtos da tese encontram-se organizados sob a forma de Capítulos.

Os Capítulos 1 e 2 apresentam os estudos preliminares, sendo que o Capítulo 1 contém a Revisão Bibliográfica sobre o tema (Paper I, Apêndice C) e o Capítulo 2 apresenta os resultados do desenvolvimento de um método de quantificação de biomassa fixa em meios suporte em reatores IFAS sem o uso de lavagem química por ácidos ou bases fortes, com vistas à não geração de resíduos perigosos (Paper II, Apêndice D).

Os Capítulos 3, 4, 5 e 6 constituem os ensaios de tratabilidade. O Capítulo 3 apresenta o desempenho do reator BARDENPHO_{mod}-IFAS no tratamento do esgoto real de composição variável no tempo quanto aos parâmetros físico-químicos convencionais. O Capítulo 4 avalia a remoção de Bisfenol A (BPA) e Bisfenol S (BPS) (Capítulo 4) e o Capítulo 5, a remoção dos fármacos selecionados (17 α -Ethinilestradiol-EE2, Estrona-E1, Carbamazepina-CBZ, Trimetoprim-TRI, Ibuprofeno-IBP) pelo sistema BARDENPHO_{mod}-IFAS. O Capítulo 6 apresenta ensaios de tratabilidade por Ozonização como polimento adicional do esgoto tratado biologicamente com foco na remoção de Bromazepam, Clonazepam e Diazepam.

Os Apêndices incluem os dados físico-químicos do monitoramento do sistema BARDENPHO_{mod}-IFAS (Apêndice A), dados da cromatografia (Apêndice B), o artigo de revisão bibliográfica aceito pela Revista DAE (Apêndice C) e sobre quantificação de biomassa aderida aceito pela Revista Engenharia Sanitária e Ambiental (Apêndice D).

FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DA TESE

ESTUDOS PRELIMINARES

Revisão bibliográfica: Remoção biológica de Nutrientes e MPs em reatores com biomassa fixa e suspensa: **CAP 1 + PAPER I (Revista DAE)**

Método de quantificação de biomassa fixa em meios suporte utilizado em reatores IFAS: **CAP 2 + PAPER II (Revista RBESA)**

ENSAIOS DE TRATABILIDADE

Tratamento Biológico

Avaliação do sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS no tratamento de esgoto real: parâmetros físico-químicos **CAP 3**

Avaliação da eficiência do BARDENPHO_{mod}-IFAS na remoção de BPA e BPS **CAP 4**

Avaliação da eficiência do BARDENPHO_{mod}-IFAS na remoção de fármacos **CAP 5**

Avaliação da Estrogenicidade do esgoto bruto e tratado
Yeast Estrogen Screen (YES)

Processo Oxidativo Avançado

Avaliação da eficiência da Ozonização como estratégia de polimento de esgotos tratados biologicamente com foco em benzodiazepínicos **CAP6**

OBJETIVO GERAL

Avaliar os desempenhos de um sistema piloto de tratamento biológico de esgoto municipal, do tipo BARDENPHO modificado-IFAS e da ozonização como etapa terciária com foco na remoção de MPs.

Objetivos Específicos

1. Realizar revisão bibliográfica com foco na detecção e quantificação de micropoluentes selecionados em esgotos urbanos, assim como remoção por processos biológicos e ozônio (Cap. 1 e Apêndice C);
2. Desenvolver um método de quantificação de biomassa fixa em reatores BARDENPHO_{mod}-IFAS sem uso de ácidos ou bases fortes, com vistas à não geração de resíduos perigosos (Cap. 2 e Apêndice D);
3. Avaliar o desempenho do sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS no tratamento do esgoto municipal com base nos parâmetros físico-químicos convencionais de monitoramento de tratamento de esgotos (Cap. 3);
4. Avaliar a eficiência do sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS na remoção de aditivos plásticos Bisfenol A (BPA) e Bisfenol S (BPS) e estrogenicidade de esgoto municipal bruto e tratado pelo sistema piloto e por uma ETE municipal de grande porte (Cap. 4);
5. Avaliar a eficiência do sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS na remoção de cinco fármacos 17 α -Ethinilestradiol, Estrona, Carbamazepina, Trimetoprim, Ibuprofeno, presentes no esgoto municipal (Cap 5).
6. Avaliar a eficiência da ozonização em reator de bancada na remoção de benzodiazepínicos Bromazepam, Clonazepam e Diazepam em efluente fortificado de sistemas biológicos de tratamento com diferentes tecnologias: Lodo Ativado (ETE Municipal) *versus* sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS (Cap. 6).

Capítulo 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estilo de vida moderno pressupõe o consumo crescente de substâncias como fármacos, defensivos agrícolas, detergentes, fertilizantes, corantes, tintas, conservantes, produtos de cuidados pessoais (hidratantes, xampus, desodorantes, filtros solares) dentre outros. A dificuldade na remoção de muitas destas substâncias por tecnologias convencionais de tratamento de água e esgotos representa um dos maiores desafios para o uso sustentável da água (COELHO *et al.*, 2009; FATTA-KASSINOS *et al.*, 2011; SHU *et al.*, 2013; STACKELBERG *et al.*, 2007). A ocorrência de tais substâncias sintéticas, estranhas ao ambiente, ou “xenobióticos” vem sendo constatada em frequência cada vez maior em corpos hídricos, com efeitos deletérios sobre a saúde humana e o ambiente (STACKELBERG *et al.*, 2007; BENOTTI *et al.*, 2009a; MOMPÉLAT; LE BOT; THOMAS, 2009; HUERTA-FONTELA; GALCERAN; VENTURA, 2011; VERLICCHI *et al.*, 2012, 2013; PADHYE *et al.*, 2014; REN *et al.* 2017; PATEL *et al.*, 2019; CUNHA *et al.*, 2019).

A remoção dos micropoluentes emergentes cresce em relevância quando o tema reuso da água é salientado (*zero discharge concept*). Em geral, tais substâncias têm sido detectadas em baixas concentrações, mas mesmo assim, a toxicidade sobre organismos aquáticos (algas, microcrustáceos e peixes) tem sido relatada. (CHRISTENSEN *et al.*, 2009; GROS *et al.*, 2010; AL AUKIDY *et al.*, 2012; BRODIN *et al.*, 2013; TEWARI *et al.*, 2013; MARTI; VARIATZA; BALCAZAR, 2014; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2014; CUNHA *et al.*, 2017; CUNHA *et al.*, 2019; PATEL *et al.*, 2019).

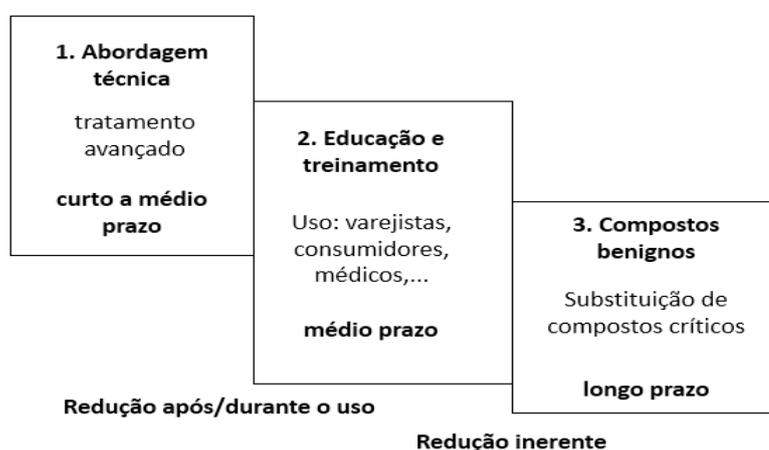
Além da falta de controle sobre a venda de alguns medicamentos, especialmente em países menos desenvolvidos, diversos fármacos são excretados pelo organismo de forma inalterada (não metabolizados) em quantidades que podem chegar a 80% da dose administrada ou, na forma de metabólitos que podem se transformar novamente na substância de origem (HANSEN *et al.*, 2016). Tal fato, somado à baixa eficiência na remoção de fármacos pelos sistemas convencionais de tratamento de esgotos - apontados como a principal rota de dispersão de fármacos para o ambiente - conduz a um cenário de descarga crescente com contaminação de corpos hídricos, inclusive aqueles utilizados para o abastecimento (KÜMMERER 2009b; MICHAEL *et al.*, 2013; TEWARI *et al.*, 2013; VERLICCHI *et al.*, 2012; PAÍGA

et al., 2016; BEEK *et al.*, 2016; GARCÍA-BECERRA *et al.*, 2018; KANAKARAJU *et al.*, 2018).

Dentre tais micropoluentes, encontra-se uma ampla gama de substâncias, inclusive desreguladores endócrinos (BENOTTI *et al.*, 2009a; HUERTA-FONTELA *et al.*, 2011; MOMPELAT *et al.*, 2009; PADHYE *et al.*, 2014; STACKELBERG *et al.*, 2007). A presença de antibióticos em ambientes aquáticos, em especial, pode favorecer o desenvolvimento de bactérias resistentes (KÜMMERER, 2009b) e, conseqüentemente, a perda de eficácia dos mesmos nos tratamentos de infecções (MICHAEL *et al.*, 2013; RIZZO *et al.*, 2015; VERLICCHI *et al.*, 2015).

A longo prazo, o combate à contaminação ambiental por micropoluentes deve priorizar a prevenção da emissão, seja através do consumo responsável, ou pela substituição de substâncias recalcitrantes por outras com função equivalente, mas que representem menor impacto ambiental, a exemplo da farmacologia *benign-by-design* citada por Kümmerer (2009b), na qual os processos de formulação de substâncias envolvem a preocupação com possíveis efeitos adversos da sua introdução no meio ambiente. A curto-médio prazo faz-se necessária e urgente a adoção de soluções tais como tratamentos avançados (Figura 1.1).

Figura 1.1 - Estratégias para reduzir a introdução de fármacos no ambiente.



Buscando ampliar a regulamentação e o monitoramento de alguns micropoluentes emergentes em ambiente aquático, que até recentemente não eram objeto de atenção por parte dos dispositivos legais, a União Europeia, por meio da Decisão EU 2018/840, de 5 de junho de 2018 (EU, 2018) e os Estados Unidos da

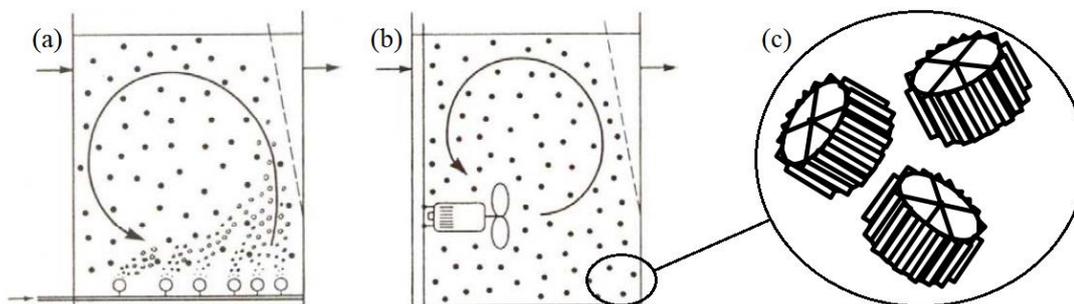
América, por meio da *Contaminant Candidate List 4* (U.S. EPA, 2016) estabeleceram listas de vigilância de diferentes substâncias, incluindo hormônios, antibióticos e anti-inflamatórios não-esteroides, a serem monitoradas em água. No caso da Decisão EU 2018/840, são indicados métodos analíticos e limites máximos aceitáveis de detecção para tais métodos. O Brasil não apresenta legislação específica para monitoramento ou valores limites para fármacos e outros micropoluentes em água.

1.1 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTOS

Tendo em vista a eficiência limitada dos tratamentos biológicos convencionais - dentre os quais, os mais difundidos baseiam-se em Lodos Ativados (LA) - quanto à remoção de diversos compostos resistentes, inclusive micropoluentes (VERLICCHI *et al.*, 2015) o aprimoramento de tratamentos biológicos vem sendo explorado como estratégia para aumentar a degradação biológica dos micropoluentes-alvo, reduzindo ao mínimo a necessidade de tratamentos terciários (TORRESI *et al.*, 2016).

Dentre tais tratamentos biológicos alternativos destacam-se os Reatores Biológicos de Leito Móvel ou *Moving Bed Biofilm Reactors* (MBBRs), tecnologia cujo desenvolvimento teve início nos anos 80, quando o problema de micropoluentes emergentes não era ainda de amplo conhecimento, e a empresa norueguesa Kaldnes Miljøteknologi A/S, em parceria com a Universidade da Noruega, buscava soluções para a ampliação da capacidade de tratamento de diversas ETE existentes no país sem que fosse necessário realizar obras de ampliação nas estações (ØDEGAARD *et al.*, 1994). A Figura 1.2 apresenta um esquema genérico de MBBR com os principais componentes, que podem ser incorporados a sistemas convencionais de tratamento por lodos ativados, incluindo os de Remoção Biológica de Nitrogênio e Fósforo.

Figura 1.2 - Esquema de funcionamento do reator MBBR.



Legenda: (a) MBBR Aerado, bolhas de ar movimentam as peças; (b) MBBR anóxico/anaeróbio, agitadores mecânicos movimentam as peças; (c) exemplo de peças de meios suporte. Fonte: Adaptado de Ødegaard, 1999.

Alguns estudos com tecnologia MBBR sugerem sua superioridade na remoção de diversos fármacos, em comparação aos sistemas biológicos convencionais (CASAS *et al.*, 2015a; FALÅS *et al.*, 2012; HAPESHI *et al.*, 2013; ZUPANC *et al.*, 2013). A explicação é que a adição de meios suporte a sistemas de tratamento biológico resulta em: (i) maior área superficial e, conseqüentemente, desenvolvimento de maior quantidade de biomassa para um determinado volume, com aumento da capacidade de tratamento por volume (ØDEGAARD, 1999); (ii) maior tempo de detenção de biomassa, que favorece o desenvolvimento de alguns microrganismos especializados em degradar compostos resistentes, devido ao seu desenvolvimento lento (TORRESI *et al.*, 2016); (iii) estratificação da comunidade microbiana e do gradiente redox no biofilme, com a presença de microrganismos adaptados aos compostos facilmente degradáveis na parte mais externa e microrganismos adaptados a compostos mais resistentes na parte interna do biofilme (CLARA *et al.*, 2005; RADJENOVIĆ; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2009; SUAREZ; LEMA; OMIL, 2010; SUÁREZ *et al.*, 2012; MAENG *et al.*, 2013).

Além da tecnologia MBBR, outra alternativa que é alvo de diversos estudos recentes sobre a remoção de micropoluentes são os sistemas que utilizam tecnologia de Remoção Biológica de Nutrientes (NIE *et al.*, 2012; BEN *et al.*, 2017; ARIAS *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2018; TORRESI *et al.*, 2019), que por serem compostos por reatores com diferentes condições redox (e.g. UCT, BARDENPHO, AA/O), favorecem o desenvolvimento de maior diversidade de organismos e conseqüentemente de maior espectro enzimático, aumentando as chances de degradação de compostos resistentes (ALVARINO *et al.*, 2018). Os processos biológicos de remoção simultânea

de Nitrogênio e Fósforo foram desenvolvidos na década de 70, predominantemente pelo professor James Barnard na África do Sul. Em 1973 ele propôs uma modificação no processo Ludzack-Ettinger, na qual separou completamente as zonas Anóxica e Aeróbia, e implementou a recirculação de parte do efluente do Tanque Aerado para o Tanque Anóxico que o antecede. Desta forma o nitrato, formado a partir da oxidação biológica do nitrogênio amoniacal no Tanque Aeróbio, é recirculado para o Tanque Anóxico onde há condições favoráveis ao desenvolvimento de organismos desnitrificantes, tais como baixo teor de OD e grande oferta de carbono orgânico, resultando assim em níveis mais elevados de remoção de NT. Em seguida (1974/75), ao realizar estudos sobre a remoção de fósforo em sistemas de LA o Prof. Barnard observou a importância do Tanque Anaeróbio, resultando na criação do sistema PHOREDOX, que é composto por Tanque Anaeróbio seguido de Tanque Aeróbio, com recirculação de lodo do sedimentador final para o Tanque Anaeróbio. Em condições anaeróbias os organismos acumuladores de fósforo (ou PAOs – *Phosphate Accumulating Organisms*) utilizam polifosfato intracelular como fonte de energia para produzir PHAs a partir de ácidos graxos voláteis, liberando assim matéria orgânica e fosfato armazenados. No Tanque Aeróbio, os PHAs formados na etapa anterior servem como fonte de energia para crescimento celular e armazenamento de polifosfato acima da quantidade necessária para crescimento celular. A remoção de fósforo do sistema se completa através da remoção do lodo excedente (Esfahani *et al.*, 2019).

Após desenvolver diversos processos para remoção de nitrogênio e fósforo de forma separada ou conjunta, em 1978 o Prof. Barnard desenvolveu o processo BARDENPHO (*Barnard, denitrification e phosphorus*) de 4 estágios (Figura 1.3), um sistema com pré- e pós-desnitrificação para remoção de nitrogênio, e em seguida adicionou um Tanque Anaeróbio para aprimorar a remoção de fósforo, dando origem ao BARDENPHO modificado, de 5 estágios (Figura 1.4) (METCALF & EDDY, 2016; ESFAHANI *et al.*, 2019).

Figura 1.3 - Desenho esquemático do sistema BARDENPHO de 4 estágios. Adaptado de METCALF & EDDY (2016).

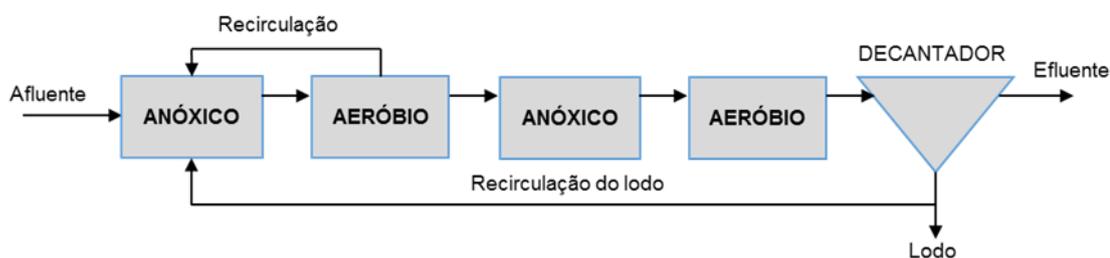
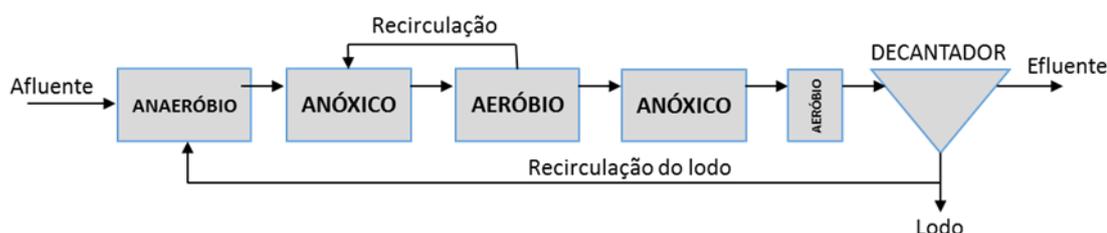


Figura 1.4 - Desenho esquemático do sistema BARDENPHO modificado de 5 estágios. METCALF & EDDY (2016).



A presença de dois Tanques Anóxicos eleva a possibilidade de redução de nitrato e a consequente remoção de nitrogênio total do efluente, podendo atingir concentração na faixa de 1,0 a 2,0 mg.L⁻¹ de NT. A presença de um segundo Tanque Aeróbio no final do sistema tem como objetivo a interrupção do processo de desnitrificação, evitando a formação de bolhas de N₂ nos flocos do lodo e consequentemente reduzindo o risco de flotação de lodo no decantador final, além de garantir que o efluente final não seja desprovido de oxigênio dissolvido (SANT'ANNA JR., 2013). A depender das características do esgoto afluente, é possível que seja necessário a adição de uma fonte externa de carbono no segundo Tanque Anóxico para que seja viabilizada a pós-desnitrificação (METCALF & EDDY, 2016).

Quando o tratamento biológico sozinho - mesmo com uso de tecnologias com maior capacidade na remoção de micropoluentes - não remove totalmente ou em níveis satisfatórios os micropoluentes recalcitrantes ao tratamento biológico, um tratamento terciário deve ser acoplado (HANSEN *et al.*, 2016; ØDEGAARD, 2016; KANAKARAJU *et al.*, 2018; OOI *et al.*, 2018).

O objetivo da presente revisão foi compilar informações atuais e relevantes sobre sistemas de tratamento biológico de esgotos urbanos que utilizam diferentes tecnologias, com foco nas tecnologias de MBBR e de Remoção Biológica de

Nutrientes (BNR), discutir e comparar processos que ocorrem nas diferentes configurações de reatores, com foco principalmente na remoção de fármacos. Ademais, a revisão bibliográfica contempla a utilização do processo de ozonização para polimento final ou remoção de diferentes micropoluentes em efluente de estação de tratamento de esgoto.

1.1.1 Remoção de Carga Orgânica e Nutrientes

1.1.1.1 Carga Orgânica

Sistemas com tecnologia MBBR em geral podem apresentar maior potencial de tratamento, devido à maior variedade funcional microbiana e maior teor de biomassa retida por volume, seja em condições aeróbias, anóxicas ou anaeróbias (FALÅS *et al.*, 2012a; ZUPANC *et al.*, 2013; CASAS *et al.*, 2015a; de la TORRE *et al.*, 2015; FALÅS *et al.*, 2016; TORRESI *et al.*, 2019). Tais características conferem a estes processos uma maior capacidade volumétrica de tratamento, ou seja, tratam o mesmo volume de afluente que os sistemas convencionais tais como LA utilizando espaço menor (BASSIN *et al.*, 2018). A eficiência destes sistemas na remoção de matéria orgânica de efluentes domésticos está bem estabelecida na literatura como sendo equivalente aos processos convencionais de LA com valores em torno de 95% (ØDEGAARD *et al.*, 1994; METCALF E EDDY, 2016).

Di Trapani *et al.* (2010) realizaram um estudo comparando duas plantas piloto compostas por etapa anóxica de pré-desnitrificação (6L) seguida de etapa aeróbia (12L) um configurado como LA convencional e outro com tecnologia MBBR (IFAS), com Tanque Aerado preenchido (30% do volume) por meios suporte (Anóx Kaldnes A1), correspondendo a $150\text{m}^2.\text{m}^{-3}$. Os sistemas eram alimentados com efluente municipal na Itália, e foram mantidas idades médias do lodo iguais a 9,85 e 8,32 dias nos sistemas LA e IFAS respectivamente. Ao aplicar carga orgânica duas vezes maior que no sistema de LA (dobrando a vazão de entrada consequentemente reduzindo TDH para 6h), os autores observaram que o sistema MBBR foi capaz de manter eficiência de remoção de DQO equivalente, e de nitrificação superior ao sistema de LA (93% contra 88%), indicando que sistemas MBBR podem ser menos suscetíveis a variações de carga (algo comum em várias ETEs), sendo assim uma tecnologia

adequada para otimizar tratamento de ETEs sobrecarregadas. Os efeitos da variação de carga orgânica sobre sistemas MBBR também foram avaliados por Bassin *et al.* (2016). Os autores compararam o desempenho de dois reatores MBBR que continham meios suporte de diferentes marcas (Kaldnes K1, $500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ e Biochips Mutag, $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) e eram alimentados com esgoto sintético, possibilitando controlar as concentrações de matéria orgânica e nitrogênio afluentes. Ao quadruplicar a carga orgânica volumétrica-COV (de 0,8 para $3,2 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) sob o mesmo tempo de detenção hidráulica (TDH=12h) o teor de biomassa fixa nos meios suporte subiu de 3,0 para $5,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ no reator com meios suporte Kaldnes, enquanto que no reator com meios suportes Mutag o teor praticamente não se alterou ($1,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), mesmo que ambos reatores contivessem quantidades iguais de área superficial específica. Desta forma, no reator com meios suporte Kaldnes o teor de biofilme era por volta de $18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ contra $7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ dos meios suporte Mutag. Ao aplicar a menor COV ($0,8 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$) o teor de biomassa em suspensão (SSV) era de aproximadamente 10% do total de biomassa (fixa + suspensão), em ambos os reatores. Quando a COV foi elevada em 4 vezes observou-se aumento nos teores de SSV em ambos os reatores, de modo que no reator com meios suporte Kaldnes correspondia a 28% do total de biomassa no reator, contra 48% do reator com meios suporte Mutag (neste último, quase igualando ao teor de biomassa fixa). Os autores destacam que boa parte da biomassa aderida aos meios suporte Kaldnes não correspondia necessariamente ao biofilme, já que devido ao formato cilíndrico das peças ocorre o aprisionamento de sólidos suspensos na parte mais interna das peças. Já nos meios suporte Mutag, os autores atribuem o aumento de SSV ao elevado desprendimento de biomassa fixa, causado pelo formato das peças que favorecia o choque/atrito e conseqüentemente, a remoção mecânica do biofilme. Desta forma, destacaram não haver relação direta entre a área superficial disponível nas peças e o teor de biomassa que são capazes de fixar, já que os suportes Mutag apresentam área muito elevada ($3000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) e ainda assim continham quantidade de biomassa fixa menor do que as peças Kaldnes, que oferecem área de $500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$.

Ao aplicar COV máximo ($3,2 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$) com TDH = 12h, o teor de SSV chegou a $2,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, concentração similar às que ocorrem em sistemas convencionais de LA, resultado da produção excessiva de biofilme e conseqüente desprendimento. Ao reduzir o TDH de 6h para 3h, sem alterar as taxas de COV ($3,2 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$) e de nitrogênio amoniacal ($0,4 \text{ kgN-NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$), Bassin *et al.* (2016) observaram

produção excessiva de exopolissacarídeos, que podem afetar a sedimentabilidade do lodo, podendo ser necessário utilizar coagulação/floculação para removê-lo (ØDEGAARD, 2010). Apesar destas diferenças, os resultados mostram que não houve diferença significativa no desempenho de remoção de carga orgânica entre os dois reatores mesmo em condições de cargas elevadas, apresentando redução superior a 90% durante todo o estudo. Bassin *et al.* (2016) explicam que a menor eficiência específica (menor atividade por volume) da biomassa fixa nos meios suporte Kaldnes é resultante da menor transferência de massa que ocorre em tal cenário, no qual o biofilme ficou tão espesso que chegou a colmatar as peças. Assim, fica evidente que a melhor estratégia não é acumular a maior quantidade possível de biomassa fixa por meio suporte, mas otimizar sua densidade de biomassa ativa. Apesar disso, nas condições de COV elevadas e excesso de organismos heterótrofos, a nitrificação ocorreu de forma eficiente no sistema, e os autores atribuem tal eficiência à atividade da biomassa suspensa, que neste cenário representava quantidade equivalente ao teor de biomassa fixa.

Em resumo, as vantagens na utilização de sistemas MBBR quanto à remoção de carga orgânica seriam: (i) maior capacidade volumétrica de tratamento, o que permite utilizar tempos de residência bastante curtos (15-90 min) (ØDEGAARD 2006); (ii) maior capacidade de absorver choques de carga (Di TRAPANI *et al.*, 2010); (iii) maior variedade funcional microbiana, que confere a estes sistemas a capacidade de degradar substâncias orgânicas mais resistentes, o que será discutido nas próximas seções.

1.1.1.2 Remoção de Nutrientes

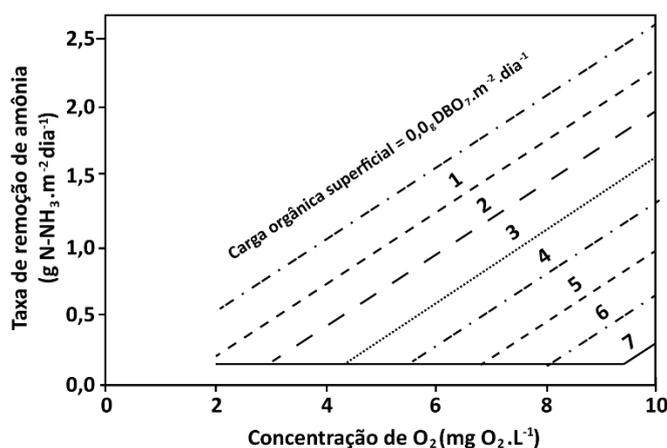
1.1.1.2.1 Nitrificação

Uma importante vantagem no uso da tecnologia MBBR é que os parâmetros de controle do processo (e.g. oxigênio dissolvido-OD, carga orgânica e TDH) são os mesmos utilizados em sistemas convencionais de LA, o que facilita a aplicação desta tecnologia do ponto de vista operacional. Por outro lado, é importante também observar que os níveis dos parâmetros de controle não são os mesmos. Bassin *et al.*

(2012, 2016) destacam que há poucos estudos relatando efeitos de diferentes condições operacionais sobre o desenvolvimento de biofilmes nitrificantes.

Quanto ao teor de OD, Rusten; Hem; Ødegaard (1995) observaram que em sistemas de LA a manutenção de OD entre 1 e 2 mg.L⁻¹ é suficiente para que ocorra nitrificação completa, mas que em MBBRs este valor deve ser superior, uma vez que a depender da espessura do biofilme os organismos nitrificantes podem se situar na parte mais interna e, portanto, o OD deve ser suficientemente alto para penetrar o biofilme e alcançar os organismos autotróficos sem ser completamente consumido pelos organismos heterotróficos situados nas camadas mais externas. Para que ocorra nitrificação completa, estes autores recomendam a utilização de valores de OD na faixa de 2,5 a 5 mg.L⁻¹. A Figura 1.5 ilustra a relação entre a concentração de OD e a carga orgânica, e de que forma influenciam na taxa de nitrificação em sistema MBBR. Para que sejam alcançadas maiores taxas de nitrificação é necessário (i) aplicar carga orgânica a mais baixa possível para um determinado valor de OD ou (ii) utilizar a maior concentração de OD possível para um determinado valor de carga orgânica. Outro fator de grande importância para nitrificação é a concentração de amônia, cuja relação com OD é descrita da seguinte maneira (Hem; Rusten; Ødegaard 1994): para valores de g O₂.g⁻¹N-NH₃ maiores que 5, a taxa de nitrificação é função linear da concentração de amônia, enquanto que para valores de gO₂.g⁻¹N-NH₃ menores que 2 a taxa de nitrificação é função linear da concentração de OD.

Figura 1.5 - Taxa de remoção de nitrogênio amoniacal a 15°C, em função da concentração de OD (mg O₂.L⁻¹) e da carga orgânica superficial (DBO₇.m⁻².dia⁻¹).



Fonte: Adaptado de Hem *et al.* (1994).

O decréscimo da taxa de nitrificação em função de maiores cargas orgânicas pode ser explicado pelo maior desenvolvimento de organismos heterótrofos, que por crescerem mais rápido levam vantagem no consumo de O_2 e nutrientes a ponto de afetarem o crescimento de organismos nitrificantes, reduzindo assim a eficiência da nitrificação (LEE *et al.*, 2004; BASSIN *et al.*, 2016). Tal efeito foi observado por Bassin *et al.* (2016) em estudo sobre a influência de diferentes COV sobre o desempenho de dois MBBR. Os resultados exemplificam a vantagem do sistema IFAS sobre o MBBR puro, de modo que em situações de sobrecarga, quando pode ocorrer predominância de organismos heterótrofos inviabilizando a nitrificação no biofilme, a biomassa suspensa pode viabilizar a nitrificação uma vez que neste meio a biomassa é menos suscetível a queda na transferência de massa, permitindo o desenvolvimento de organismos nitrificantes. Isto ficou comprovado quando os autores reduziram o TDH de 6 h para 3 h (sem alterar taxas de carga orgânica e nitrogênio), e observaram redução de SSV (por *washout*) simultaneamente a queda nas taxas de nitrificação. Estudos anteriores com IFAS reportam que a depender das condições a contribuição da biomassa suspensa para nitrificação pode variar de 10 a 70% (ALBIZURI *et al.*, 2014).

A influência da espessura do biofilme sobre a nitrificação foi investigada por Torresi *et al.* (2016), realizaram ensaios com meios suporte com diferentes formatos, possibilitando o desenvolvimento de biofilme com diferentes espessuras. Ao normalizar a taxa de nitrificação pela quantidade de biomassa nos meios suporte, observou-se que biofilmes mais finos ($\leq 50 \mu\text{m}$) alcançavam taxas de nitrificação 3 a 4 vezes maiores do que biofilmes mais espessos (200-500 μm), o que os autores atribuíram à maior difusividade em comparação com aquela que ocorre em biofilmes mais espessos, nos quais ocorre acúmulo de biomassa menos ativa nas camadas mais profundas. Estes resultados demonstram ser possível elaborar unidades MBBR mais eficientes no processo de nitrificação, desde que sejam mantidas as condições mínimas para o desenvolvimento da comunidade nitrificante.

Bassin *et al.* (2012) ressaltam que organismos autótrofos produzem pouca substância polimérica extracelular responsável pela adesão aos meios suporte e, portanto, o desenvolvimento de biofilme nitrificante em reatores recebendo baixa carga de matéria orgânica pode ser um processo muito lento. Por fim, outros fatores que devem ser observados para manutenção da nitrificação são: (i) temperatura, com

valores ótimos entre 25 e 30°C, sendo que temperaturas abaixo de 15°C causam queda significativa na taxa de nitrificação, inibindo principalmente as bactérias que oxidam nitrito e conseqüentemente causando seu acúmulo; e (ii) pH, cuja faixa ótima para organismos nitrificantes é de 7,2 a 9,0 (METCALF E EDDY, 2016).

1.1.1.2.2 Desnitrificação

Efluentes nitrificados possuem baixas concentrações de matéria carbonácea, uma vez que a nitrificação e o consumo de carbono orgânico ocorrem numa mesma etapa. Como a desnitrificação é conduzida por bactérias heterotróficas facultativas é necessário o suprimento de substrato orgânico oxidável, cuja fonte pode ser externa (principalmente para pós-desnitrificação) ou pode ser o próprio afluente por recirculação do efluente nitrificado para a etapa anterior (METCALF E EDDY, 2016). De forma geral, a redução total de nitrato pode ser alcançada mantendo-se a razão de DQO/NO₃⁻-N entre 3 e 6 (VAN RIJN *et al.*, 2006). O processo de desnitrificação pode ser prejudicado pela presença de OD. Oh e Silverstein (1999) verificaram que 0,9 mg.L⁻¹ de OD foram suficientes para inibir significativamente a desnitrificação, cuja taxa foi de apenas 35% daquela obtida em condições anóxicas (OD < 0,05 mg.L⁻¹). OD maior que 0,5 mg.L⁻¹ pode inibir a desnitrificação, pois os microrganismos desnitrificantes passam a utilizar o O₂ como aceptor de elétrons em vez do nitrato (WANG *et al.*, 2006). Em MBBR o gradiente difusional nos biofilmes permite que sejam mantidas condições nas camadas mais internas, viabilizando a desnitrificação em condições de maiores teores de OD (WANG *et al.*, 2006). Metcalf e Eddy (2003) explicam que o OD pode inibir a produção de enzima responsável pelo transporte de elétrons na desnitrificação, além de favorecer a ação de bactérias heterotróficas (quando há matéria orgânica disponível), que ao competir por substrato inibem a ação de microrganismos desnitrificantes. Para que ocorra desnitrificação, van Haandel & van Der Lubbe (2012) recomendam manter a concentração de OD inferiores a 0,5 mg.L⁻¹, preferencialmente < 0,2 mg.L⁻¹.

O pH ótimo para a desnitrificação está entre 7,0 e 7,5, mas organismos desnitrificantes podem tolerar uma faixa entre 6,5 e 8,5 (GERARDI, 2002).

Uma maior estabilidade da remoção de nitrogênio em MBBR foi observada por Mannina *et al.* (2017c), que compararam dois sistemas com etapas de pré-

desnitrificação (UCT), sendo um com meios suporte (UCT-IFAS-MBR) e outro sem meios suporte (UCT-MBR). Ao aplicar taxas de C/N (mg DQOs/mg NT) = 10 as eficiências de desnitrificação foram de 52% (UCT-IFAS-MBR) e 56% (UCT-MBR) respectivamente. Ao reduzir a disponibilidade de carbono (C/N = 5) o sistema com MBBR sofreu queda de apenas 10%, enquanto que o sistema sem biomassa fixa sofreu queda de 24% na eficiência de desnitrificação, corroborando as observações anteriores sobre a relação complementar entre biomassa fixa e suspensa quando há variação de carga em sistemas IFAS, tornando-os mais estáveis que sistemas com biomassa apenas fixa ou apenas suspensa.

Yuan *et al.* (2015) realizaram ensaios comparando as eficiências de desnitrificação utilizando meios suporte fabricados em quatro diferentes materiais: polietileno, polipropileno, espuma de poliuretano e argila expandida. Os autores observaram maior remoção de nitrato com meios suporte de polietileno (83,4%) seguido de polipropileno (81,5%), espuma de poliuretano (80,6%) e argila expandida (67%). Ao reduzir a razão DQO/NT de 6 para 4 a eficiência na remoção de Nitrogênio total e Nitrato sofreu queda de 20% com os outros materiais, enquanto nos reatores com meios suporte de polietileno se mantiveram estáveis. Devido à estrutura de grande área superficial, os meios suporte de espuma de poliuretano e argila expandida apresentaram maior teor de biomassa fixa (89,4 mg e 14,4 mgSSV.g⁻¹ de meio suporte respectivamente) do que os meios suporte de polietileno e polipropileno (5,72 e 4,81 mgSSV.g⁻¹ de meio suporte respectivamente). Os autores atribuem este efeito ao acúmulo de matéria mineralizada no interior dos meios suporte com maior área superficial, que teria dificultado a transferência de massa e conseqüentemente afetado a desnitrificação. Além da menor desnitrificação, os autores também observaram que os meios suporte com maior teor de biomassa também apresentaram menor remoção de matéria orgânica dissolvida.

Ao realizar a caracterização microbiológica dos biofilmes Yuan *et al.* (2015) constataram que a diversidade na comunidade desnitrificante era similar entre os meios suporte de poliuretano e argila (de maior área superficial) e entre os meios suporte de polietileno e polipropileno (de menor área superficial), de forma que nos dois primeiros ocorreu crescimento de grande quantidade de organismos no interior das estruturas, mas que estes não participariam do processo de desnitrificação.

Chen *et al.* (2015) destacam dois fatores críticos para o desempenho de sistemas AAO: 1) C/N, que quando baixa pode resultar em desnitrificação deficiente

por falta de carbono, e quando alta pode inibir a nitrificação no Tanque Aerado por excesso de organismos heterótrofos; e 2) taxa de recirculação do nitrato, que em demasia pode inibir a desnitrificação pelo arraste excessivo de OD para zona anóxica, e se for baixa demais pode resultar em pouca remoção de nitrogênio total devido à recirculação de menor quantidade de nitrato. Os autores avaliaram os efeitos de diferentes C/N (3; 4 e 5,5) e taxas de recirculação de nitrato (1:1 a 6:1) sobre a remoção de nutrientes em sistema AAO-BAF(1:6:2-4) por 120 dias utilizando efluente doméstico, com ajuste de C/N por acetato de sódio. A remoção de DQO e o teor de biomassa suspensa apresentaram tendência crescente com o aumento da C/N (3 → 4 → 5,5) sendo igual 83,2%; 87,2% e 90,3% e de 2,8 g.L⁻¹, 3,5 g.L⁻¹ e 4,5 g.L⁻¹ respectivamente, mas não foram afetadas pela variação na recirculação de nitrato, e os autores atribuem estes efeitos ao rápido crescimento e predominância de organismos heterótrofos ordinários. Por outro lado, a remoção de NT foi muito afetada pela variação de C/N e recirculação do nitrato. Ao utilizar C/N = 3, o aumento da recirculação de nitrato de 100% para 600% resultou em queda na remoção de NT de 66% para 53,3%, resultado da baixa disponibilidade de carbono orgânico; Com C/N = 4, o aumento da recirculação de nitrato de 100% para 400% resultou em aumento na remoção de NT de 66% para 82% e se manteve em platô quando a recirculação foi aumentada até 500%. Ao aumentar a recirculação para 600% a remoção de NT apresentou queda, para 76%, também pela falta de carbono orgânico. Ao utilizar C/N = 5,5, o aumento da recirculação de 100% para 600% resultou em curva crescente na remoção de NT de 68,3% para 90,1%. Os autores sugerem como estratégia de controle do sistema variar a recirculação do nitrato em função do C/N afluente.

Ashrafi *et al.* (2019) utilizaram sistema BARDENPHO de 5 estágios em escala de bancada, com configuração IFAS (Preenchimento: Anaeróbio = 30%; Anóxico 1 e 2 = 40%; Aerados = 50%) e efluente sintético com C/N elevada (DQO = 700 - 800 mg.L⁻¹; NT= 35 - 40 mg.L⁻¹; PT = 7 - 8 mg.L⁻¹; COV de 0,87 a 2,13 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹; carga de N-NH₃ = 0,04 a 0,10 kg.m⁻³.d⁻¹), e utilizaram planejamento fatorial (DOE 2 variáveis e 5 níveis) para avaliar a influência das variáveis TDH e taxa de recirculação de nitrato (R-nitrato):TDH: Anaeróbio = 0,5 a 4,5h; Anóxico 1 = 1,0 a 9,0h; Aerado = 6h (fixo); Anóxico 2 = 0,67 a 6,0h; Reaeração = 0,27 a 2,4h; e R-nitrato = 0 a 400%. Os autores observaram que o aumento da taxa de recirculação de nitrato de 0 para 200% resultou nos melhores desempenhos na redução de DQO, N-NH₃, NT (de 79% para 96,1%) e desnitrificação. Segundo os autores, o bom desempenho na redução

de DQO ocorreu em função do consumo de carbono orgânico via desnitrificação em conjunto com a oxidação aeróbia de matéria orgânica no Tanque Anóxico 1, promovida pelo arraste de OD através da recirculação de nitrato, que paralelamente também promoveu a oxidação aeróbia do nitrogênio amoniacal naquele reator. Entretanto, ao aumentar a recirculação para 400% os autores observaram queda na remoção de NT para 84,5% e melhora a remoção N-NH₃ e DQO, e atribuíram ao arraste excessivo de OD que inibiu a desnitrificação e favoreceu a oxidação aeróbia de carbono orgânico e N-NH₃.

O aumento do TDH de 1h para 5h no Tanque Anóxico 1 resultou em aumento na remoção de NT de 84,3% para até 96,1%. Entretanto, quando o TDH foi elevado para 9h observou-se menor remoção de NT (83%) que os autores atribuem à falta de carbono orgânico necessário para desnitrificação. De forma geral, a contribuição de cada reator para o melhor desempenho do sistema ocorreu da seguinte forma: DQO: Anaeróbio = 76%; Anóxico 1 = 13%; Aeróbio 6%; N-NH₃: Ana = 36%; Anóxico 1 = 43,5%; Aero = 11,5%; Anóxico 2 = 5,6%.

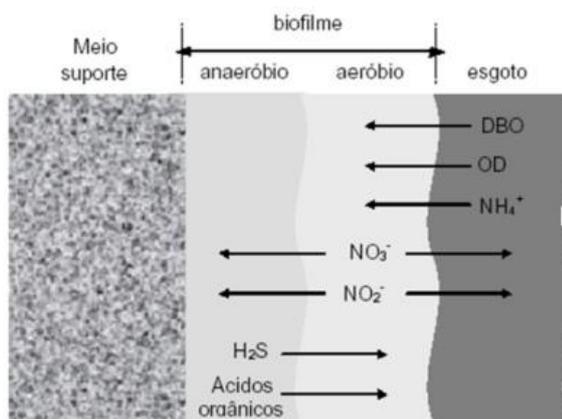
1.1.1.2.3 Nitrificação e desnitrificação simultânea

O consumo do OD ocorre preferencialmente nas camadas mais externas do biofilme devido ao gradiente de difusão, e a depender da espessura do biofilme podem surgir microambientes anóxicos nas camadas mais internas (Figura 1.6). Assim como o OD, o nitrato produzido nas camadas mais externas do biofilme pode difundir-se para estas zonas anóxicas, ocorrendo a desnitrificação. Portanto, a depender das condições operacionais é possível que ocorra nitrificação e desnitrificação simultaneamente (NDS) em sistemas com biofilmes fixos (METCALF e EDDY, 2016; WANG *et al.*, 2006; BASSIN *et al.*, 2016). Em estudo sobre os efeitos de diferentes concentrações de OD na remoção de matéria orgânica e sobre a NDS, Wang *et al.* (2006) observaram que a redução da DQO foi maior quanto maior a concentração de OD, enquanto que a nitrificação foi maior do que 90% quando o OD foi mantido entre 2 e 6 mg.L⁻¹. Os autores observaram a remoção máxima de NT (89,9%) com OD igual a 2 mg.L⁻¹. Ao utilizarem OD = 1 mg.L⁻¹ observaram remoção de NT de 54,3%, e atribuíram o resultado à limitação na oxidação da amônia (apenas 61,2% de remoção de N-NH₃). Ao utilizarem OD de 4 e 6 mg.L⁻¹, os autores observaram remoção de

62,5% e 42,6% de NT respectivamente; neste caso explicaram que o processo foi afetado pelo acúmulo de nitrato.

Por meio da comparação do desempenho de reatores aerados (OD entre 4 e 5 mg.L^{-1}) contendo diferentes tipos de meios suporte, Bassin *et al.* (2016) observaram que, ao elevar a taxa de carga orgânica ocorreu aumento na espessura do biofilme em ambos reatores, acompanhado de maior remoção de NT. Os autores destacam que a remoção foi maior no reator que continha peças com biofilme mais espesso, e atribuem este efeito ao maior gradiente de transferência de massa em biofilmes mais espessos.

Figura 1.6 – Representação do gradiente difusional em biofilmes.



Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2003).

Mannina *et al.* (2018) observaram o mesmo efeito ao comparar a emissão de N_2O nos Tanques aerados (OD entre 5,4 – 6,8 mg.L^{-1}) em sistemas UCT com e sem meios suporte (UCT-IFAS-MBR e UCT-MBR). Os autores observaram que no sistema sem meios suporte a quantidade (em gramas) de N_2O emitida correspondeu a 5% do nitrogênio Kjeldahl no afluente, enquanto no sistema com biomassa fixa foi de apenas 0,12%.

1.1.1.2.4 Remoção de Fósforo

O processo de remoção biológica de fósforo (*Enhanced Biological Phosphorus Removal-EBPR*) utiliza uma sequência de reatores Anaeróbio → Aeróbio que permite o crescimento de Organismos Acumuladores de Polifosfato (*Polyphosphate Accumulative Organisms-PAOs*), que armazenam grandes quantidades de fósforo na forma de polifosfatos. Em condições anaeróbias os PAOs produzem energia através da hidrólise do polifosfato intracelular para transportar ácidos graxos voláteis através de suas paredes celulares e produzir polihidroxibutirato (PHB). O fosfato é liberado juntamente com a matéria orgânica armazenada e, em condições anóxica ou aeróbia, o PHB serve como fonte de energia para crescimento celular e armazenamento de polifosfato. O acúmulo do fosfato acima da quantidade necessária para crescimento celular é conhecido como EBPR (YANG *et al.*, 2010).

Ao comparar sistemas com tanques anaeróbio, anóxico e aeróbio em série (AAO) contendo ou não meios suporte, Leyva-Díaz *et al.* (2016) observaram que tanto a liberação de fósforo na etapa anaeróbia, quanto o acúmulo de fósforo na etapa aeróbia foram superiores nos sistemas configurados como MBBR do que em sistemas apenas com biomassa em suspensão, resultado das maiores taxas de crescimento observadas tanto para organismos autótrofos quanto heterótrofos, resultando também em maior remoção de nitrogênio e matéria orgânica do que no sistema sem meios suporte.

Em um estudo comparando o desempenho de dois sistemas UCT seguidos de MBR, um com e outro sem meios suporte (UCT-IFAS-MBR e UCT-MBR respectivamente), Mannina *et al.* (2017c) observaram que ao reduzir a taxa de C/N de 10 para 5 houve interrupção na remoção de fósforo apenas no sistema sem meios suporte, o que os autores atribuíram ao baixo teor de carbono orgânico durante a desnitrificação, que teria ocasionado o carreamento de grande quantidade de nitrato do Tanque Anóxico para o Anaeróbio, afetando o mecanismo de remoção biológica de fósforo. Em contrapartida, no sistema com meios suporte, o biofilme no Tanque Anóxico – que de acordo com os autores não competiria por carbono com a biomassa suspensa - consumiu o nitrato a ponto de evitar seu carreamento para o Tanque Anaeróbio e assim viabilizar a remoção de fósforo. A influência da taxa C/N sobre a remoção de fósforo é discutida também por Mannina *et al.* (2017b), que no mesmo sistema UCT-IFAS-MBR observou remoção de 26%, 69% e 87% para C/N = 2, 5 e 10

respectivamente. Tal tendência ocorreu também para remoção de NT, sendo de 44%, 53% e 69% para C/N = 2, 5 e 10 respectivamente.

Ao avaliar a composição e atividade microbiana em um sistema MBBR de remoção de fósforo (anaeróbio-aeróbio) tratando efluente municipal, Rudi *et al.* (2019) observaram que quatro meses após a estabilização da remoção de fósforo em 95%, nos 12 meses subsequentes ainda houve crescimento de 5 vezes na população de organismos acumuladores de fósforo, garantindo a estabilidade do processo já que a densidade de organismos acumuladores era muito maior do que os valores médios de entrada de fósforo no sistema. Os autores também observaram que, ao contrário do que ocorre em sistemas de LA configurados para remoção de fósforo (nos quais a elevação da temperatura favorece o desenvolvimento de organismos acumuladores de glicogênio-GAO que, por competição afetam o desenvolvimento dos organismos acumuladores de fósforo-PAO a ponto de inviabilizar a remoção de fósforo), no MBBR estudado houve crescimento dos dois grupos de organismos durante o período, e a temperatura causou efeito positivo tanto na remoção de fósforo quanto de carbono orgânico dissolvido. Tal efeito foi atribuído à baixa taxa de crescimento intrínseca de biofilmes, minimizando o elevado potencial de crescimento dos GAOs (FLEMMING *et al.*, 2016).

1.1.2 REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES POR TRATAMENTO BIOLÓGICO

1.1.2.1 Biomassa Fixa x Suspensa

Estudos sobre a ocorrência de micropoluentes no meio aquático apontam as ETEs como rota principal de dispersão destas substâncias em corpos hídricos, resultado da ineficácia das técnicas de tratamento convencionalmente empregadas (KÜMMERER, 2009b; MICHAEL *et al.*, 2013; TEWARI *et al.*, 2013; VERLICCHI *et al.*, 2012). O fenômeno é reflexo do fato de que tais ETEs não foram projetadas com o propósito de remoção de micropoluentes, tema que adquiriu relevância em anos mais recentes. O tratamento convencional de esgotos por LA, amplamente utilizado em ETEs no Brasil (ATLAS ESGOTO, 2017) e no mundo mostrou-se eficaz para remover alguns micropoluentes tais como aciclovir (ACC), atenolol (ATN), ibuprofeno (IBP). Porém, sistemas de LA não alcançam boa remoção para um grande número de

substâncias recalcitrantes, tais como: diclofenaco (DCF), carbamazepina (CBZ), venlafaxina, entre outros (LIANG *et al.*, 2019). Tal ineficácia pode ser observada também em estações de tratamento de água (ETAs), o que pode causar a exposição de humanos a pequenas doses diárias destas substâncias, sendo que várias delas apresentam potencial para desregulação endócrina e carcinogenicidade (STACKELBERG *et al.*, 2007; BENOTTI *et al.*, 2009b; MOMPELAT *et al.*, 2009; HUERTA-FONTELA *et al.*, 2011; PADHYE *et al.*, 2014; CUNHA *et al.*, 2017; PATEL *et al.*, 2019).

Alguns estudos mostram que a degradação biológica de micropoluentes depende da estrutura química de cada composto (GULDE *et al.*, 2016); da composição da comunidade microbiana (VUONO *et al.*, 2016; TORRESI *et al.*, 2016) e das condições operacionais do processo biológico utilizado (SUAREZ *et al.*, 2010; PETRIE *et al.*, 2014).

Diversos estudos comparativos apontam para a superioridade de sistemas com tecnologia MBBR sobre sistemas de LA quanto à capacidade de degradação de alguns micropoluentes (CASAS *et al.*, 2015a; FALÅS *et al.*, 2012; HAPESHI *et al.*, 2013; TORRESI *et al.*, 2016; ZUPANC *et al.*, 2013). A utilização de meios suporte e o consequente crescimento de biofilme que ocorre em sistemas com tecnologia MBBR fornecem condições favoráveis ao desenvolvimento de biomassa em maior quantidade e diversidade que as observadas em sistemas que utilizam apenas biomassa suspensa como os de LA convencionais, decorrentes respectivamente da grande área superficial disponível para desenvolvimento e retenção de biomassa, e do gradiente redox que se forma no biofilme (FALÅS *et al.*, 2012b; ALVARINO *et al.*, 2017), conferindo a sistemas híbridos (IFAS) maior capacidade de degradação de micropoluentes que os sistemas de LA convencionais (ABTAHI *et al.*, 2018; CASAS *et al.*, 2015a; de la TORRE *et al.*, 2015; FALÅS *et al.*, 2012; FALÅS *et al.*, 2013; HAPESHI *et al.*, 2013; ZUPANC *et al.*, 2013).

Falås *et al.* (2012b) aventam as hipóteses de que a maior eficiência na remoção de fármacos por sistemas com biofilme em comparação aos LA convencionais pode estar relacionada a dois aspectos que conferem maior biodiversidade neste tipo de sistema: (i) maior tempo de detenção de sólidos no meios suporte (idade do lodo), que favoreceria o crescimento de alguns microrganismos de desenvolvimento lento, incluindo os especializados em degradar compostos resistentes como alguns fármacos; (ii) à estratificação da comunidade microbiana e do gradiente redox que se

forma no biofilme, que devido à maior diversidade de condições que as observada na biomassa suspensa por exemplo, fornecem condições para o desenvolvimento de maior diversidade de organismos. Quanto à primeira hipótese (i) há diversos estudos que evidenciam associação positiva com maiores Idades do Lodo, como a que ocorre em sistemas com MBBR, e a degradação de diversos micropoluentes (CLARA *et al.*, 2005; MAENG *et al.*, 2013; RADJENOVIC *et al.*, 2009; SUAREZ *et al.*, 2010; SUÁREZ *et al.*, 2012). Já a segunda hipótese (ii), que trata da relação entre a diversidade microbiana e o gradiente redox observado em biofilmes, também é corroborada em trabalhos recentes. Em estudo sobre a influência da espessura do biofilme sobre a degradação de 22 micropoluentes, Torresi *et al.* (2016) observaram as seguintes relações entre as velocidades de degradação e a espessura do biofilme: (i) para 14 substâncias (entre elas, trimetoprim-TRI, eritromicina-ERI, citalopram-CIT) houve correlação positiva com a espessura do biofilme e negativa com a taxa de nitrificação, indicando que a degradação destes compostos é realizada por organismos heterotróficos; (ii) para diclofenaco (DCF), sulfametoxazol (SMX) e outras 2 sulfonamidas, a correlação foi negativa com relação à espessura do biofilme e positiva com a taxa de nitrificação e a abundância da comunidade nitrificante; (iii) para outros 4 compostos (e.g. carbamazepina-CBZ) não houve correlação com a espessura do biofilme. Tais observações possibilitaram relacionar a degradação de alguns compostos às atividades de organismos nitrificantes (biofilmes finos) e de outros, à atividade de heterótrofos (biofilmes espessos). Por fim, os autores alertam para a provável subestimação das constantes de remoção observadas em estudos anteriores que ignoraram a influência de processos sortivos durante o tratamento, uma vez que observou elevada afinidade sortiva de alguns fármacos em especial com biofilme mais espesso, tais como atenolol (ATN), claritromicina (CTM), eritromicina (ERI), propranolol (PPN).

A contribuição de biofilmes e a vantagem de se utilizar sistemas híbridos (com biomassa fixa e suspensa) para degradação de micropoluentes fica melhor ilustrada através dos resultados de estudos que comparam a degradação dos compostos-alvo por biomassa fixa e suspensa.

Falås *et al.* (2012b) realizaram ensaios em batelada (reatores de 5 L) para avaliar a degradação de sete fármacos por biomassa fixa (MBBR) e suspensa (LA) coletadas em tanques aerados de sete ETEs nitrificantes em escala real e com tecnologias diversas (com e sem remoção de N e P), localizadas na Suécia. Os

ensaios foram iniciados em até 48h após coleta das biomassas, e a concentração inicial dos compostos alvo foi de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Os resultados mostraram que DCF, ácido mefenâmico (AMF) e ácido clofíbrico (ACF) tiveram remoção nula ou muito baixa por LA, apresentando constantes de remoção (K_{bio}) bem menores do que a biomassa fixa (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 – Constantes de remoção por unidade de biomassa - K_{bio} ($\text{L.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$).
Adaptado de Falås *et al.* (2012b)

Fármaco	BIOMASSA SUSPensa A	BIOMASSA SUSPensa B	BIOMASSA SUSPensa C	BIOMASSA FIXA ^D	BIOMASSA FIXA ^E	BIOMASSA FIXA ^F	BIOMASSA FIXA ^G
IBP	2,4 – 3,0	3,0 – 4,8	2,6 – 4,1	0 – 15,5	4,7	5,3	2,2 – 3,4
NPX	0,3 – 0,5	0,5 – 1,0	0,6 – 1,1	0,9 – 1,5	0,6 – 0,9	0,7 – 1,2	0,1 – 0,2
GFB	0,01 – 0,12	0,2 – 0,27	0,12 – 0,18	1,7 – 2,1	0,8 – 1,2	1 – 1,1	0,6 – 1,1
CET	0,01 – 0,13	0,19 – 0,32	0,08 – 0,17	1,6 – 3,6	0,9 – 1,2	1,2 – 2,3	1,2 – 1,8
ACF	0 – 0,04	0 – 0,02	0 – 0,02	0,12 – 0,17	0,05 – 0,11	0,09 – 0,14	0,06 – 0,13
AMF	0 – 0,05	0 – 0,05	0,01 – 0,06	0,29 – 0,48	0,08 – 0,41	0,14 – 0,44	0,17 – 0,44
DCF	0 – 0,001	0 – 0,01	0 – 0,02	0,26 – 0,38	0,06 – 0,25	0,09 – 0,23	0,13 – 0,37

A = Lodo da ETE de Källby; B = Lodo da ETE de Klagshamn; C = Lodo da ETE Öresundsverket; D = Meios suporte da ETE de Klippan; E = Meios suporte da ETE de Nyköping 1; F = Meios suporte da ETE de Nyköping 2; G = Meios suporte da ETE de Saleboda.

Cetoprofeno (CPF) e gemfibrozil (GFB) foram removidos pelos dois tipos de biomassa, mas a biomassa fixa apresentou maior eficiência. Quanto a ibuprofeno (IBP) e naproxeno (NPX) os autores observaram eficiência similar na capacidade de degradação dos dois tipos de biomassa.

Ao verificar a relação entre organismos nitrificantes e a degradação dos compostos-alvo, observaram que a remoção de apenas 3 dos 7 compostos (cetoprofeno, ácidos. mefenâmico e clofíbrico) apresentaram correlação positiva com a capacidade de nitrificação das biomassas, mais especificamente das biomassas fixas, ainda que estas tenham apresentado menor capacidade de nitrificação que as biomassas suspensas (0,4 a 3,1 $\text{mg NOx.g}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ contra 4,1 a 7,1 $\text{mg NOx.g}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ das biomassas suspensas). Os autores concluem que a contribuição dos organismos nitrificantes para a degradação destes compostos é negligenciável, de modo que sua remoção não está relacionada com organismos que oxidam amônia ou nitrito, e sim a uma comunidade heterotrófica mais complexa presentes nos biofilmes.

Falås *et al.* (2013) compararam as capacidades de degradação de 20 fármacos por biomassa coletada em diferentes compartimentos da ETE de Bad Ragaz (Suíça). Os autores realizaram ensaios em batelada com 03 reatores de 10 L contendo biomassa coletada em 03 compartimentos da ETE que são ligados em série e possuem a seguinte configuração: Anóxico ($OD < 0,05 \text{ mg.L}^{-1}$) com biomassa suspensa; Aeróbio ($OD = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$) com biomassa suspensa; e Aeróbio ($OD = 3,5 - 6 \text{ mg.L}^{-1}$) com biomassa fixa e suspensa (IFAS). A Tabela 1.2 apresenta os valores das constantes de remoção biológica por tipo de biomassa.

Tabela 1.2 – Constantes de remoção por unidade de biomassa - K_{bio} ($\text{L.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$).
Adaptado de Falås *et al.* (2013).

Fármaco	Biomassa Suspensa anóxica	Biomassa Suspensa aeróbia	Biomassa Fixa aeróbia
Levetiracetam	2,8-8,7	4,8-6,5	11,3
Bezafibrato	1,4-1,5	2,3-2,9	5,2-6,0
N4-acetilsulfametoxazol	1,1-1,3	1,1-1,4	0,7-1,6
Atenolol	0,70-0,83	0,67-0,90	0,53-0,67
Claritromicina	0,18-0,46	0,18-0,29	0,2
Valsartan	0,1	1,8-2,2	4,8-9,9
Ácido mefenâmico	0,1	0,9-1,1	3,9-5,3
Cetoprofeno	0,2	0,34-0,57	13,4
Metoprolol	0,1	0,69-0,76	0,25-0,31
4-/5-Metilbenzotriazol	0,1	0,19-0,38	0,05-0,23
Benzotriazol	0,1	0,41-0,44	0,1
Trimetoprim	0,1	0,3	1,0-3,3
Diclofenaco	0,1	0,1	1,3-1,7
Venlafaxina	0,1	0,15-0,20	0,1
Gabapentina	0,1	0,2	0,12-0,18
Hidroclorotiazide	0,1	0,2	0,1
Fenazona	0,1	0,1	0,1
Primidona	0,1	0,1	0,1
Carbamazepina	0,1	0,1	0,1

Obs.: Maiores valores destacados **em negrito**.

A proporção volumétrica dos reatores era de 1:5:3 respectivamente, com recirculação de lodo do sedimentador final para o Tanque Anóxico = 70% da vazão de

entrada. Características do afluente: C/N = 15; DQOt = 600 mg.L⁻¹; NT = 40 mg.L⁻¹; Idade do Lodo = 3-4 dias; TDH = 12h. A concentração inicial dos compostos alvo foi de 200 ng.L⁻¹.

De forma resumida, os resultados foram os seguintes: (i) DCF e TRI foram rapidamente degradados pela biomassa fixa, enquanto que a remoção por biomassa suspensa foi pouco significativa; (ii) Cetoprofeno (CPF), Ácido Mefenâmico (AMN) e Valsartam (VST) foram degradados mais rapidamente pela biomassa fixa, enquanto que Metoprolol (MTP) e 4-5-metilbenzotriazol (MBT) foram degradados mais rapidamente pela biomassa suspensa; e (iii) benzotriazol (BZT) foi removido praticamente apenas pelo lodo óxido, indicando que a degradação de alguns fármacos pode estar associada principalmente à biomassa suspensa.

Casas *et al.* (2015b) utilizaram um sistema híbrido com biomassa fixa suspensa, em escala de bancada, tratando efluente do Hospital da Universidade de Aarhus (Dinamarca): DQO = 90 – 510 mg.L⁻¹; N-NH₃ = 38 – 70 mg.L⁻¹. O sistema era composto por 04 reatores aeróbios com volume igual a 3L e TDH = 3h cada, ordenados na seguinte sequência: 1º) biomassa suspensa; 2º) biomassa fixa + suspensa; 3º) biomassa fixa + suspensa; 4º) biomassa fixa. A Idade do Lodo (biomassa suspensa) foi mantida em 140 dias, com taxa de recirculação de lodo (do 3º para o 1º tanque) de 100% em relação à vazão de entrada do sistema. Foram avaliados 23 compostos com concentrações iniciais entre ~5 µg.L⁻¹ e 100 µg.L⁻¹. Os autores ressaltam que o sistema utilizado no estudo foi projetado para cargas elevadas, de modo que a biomassa suspensa deve ter idade curta e remover principalmente DBO, conferindo baixa capacidade de nitrificação. Esta função fica a cargo da biomassa fixa, que por não sofrer *washout* consegue atingir idades maiores permitindo o desenvolvimento de maior densidade de organismos de crescimento lento como os nitrificantes. A nitrificação alcançou 80-90% já no primeiro reator (biomassa suspensa), e foi completa no segundo reator (fixa + suspensa) demonstrando a alta capacidade de nitrificação do lodo, levando à conclusão de que o sistema recebeu carga muito baixa e provavelmente poderia tratar uma carga maior de nitrogênio amoniacal. A Tabela 1.3 apresenta os resultados das constantes de degradação para as biomassas de cada reator do sistema.

Tabela 1.3 – Constantes de remoção por unidade de biomassa - K_{bio} (L.gSSV⁻¹.d⁻¹).Adaptado de Casas *et al.* (2015b)

Fármaco	Biomassa Suspensa	B. Fixa + Suspensa	B. Fixa + Suspensa	Biomassa Fixa
Acetil-sulfadiazina	4,77 × 10⁻¹	1,41 × 10 ⁻¹	2,01 × 10 ⁻¹	1,09 × 10 ⁻²
Atenolol	3,66 × 10⁻¹	1,23 × 10 ⁻¹	1,88 × 10 ⁻¹	4,99 × 10 ⁻²
Carbamazepina	5,03 × 10 ⁻³	3,28 × 10 ⁻³	4,81 × 10 ⁻³	1,62 × 10⁻²
Claritromicina	2,92 × 10 ⁻²	1,38 × 10 ⁻²	2,10 × 10 ⁻²	3,45 × 10⁻²
Citalopram	5,32 × 10 ⁻³	2,72 × 10 ⁻³	3,87 × 10 ⁻³	2,06 × 10⁻²
Clindamicina	1,62 × 10 ⁻²	8,69 × 10 ⁻³	8,80 × 10 ⁻³	1,80 × 10⁻²
Ácido diatrizóico	1,48 × 10 ⁻³	9,14 × 10 ⁻⁴	1,42 × 10 ⁻³	5,20 × 10⁻³
Diclofenaco	2,14 × 10 ⁻³	1,97 × 10 ⁻³	3,39 × 10⁻³	3,34 × 10⁻³
Eritromicina	1,05 × 10 ⁻²	5,22 × 10 ⁻³	8,47 × 10 ⁻³	2,01 × 10⁻²
Iohexol	7,68 × 10⁻²	3,55 × 10 ⁻²	5,03 × 10 ⁻²	1,24 × 10 ⁻²
Iomeprol	4,73 × 10⁻²	2,42 × 10 ⁻²	3,33 × 10 ⁻²	1,08 × 10 ⁻²
Iopamidol	6,51 × 10⁻²	3,24 × 10 ⁻²	4,39 × 10 ⁻²	2,14 × 10 ⁻²
Ioprometo	3,73 × 10 ⁻³	1,43 × 10 ⁻³	1,92 × 10 ⁻³	6,68 × 10⁻³
Metoprolol	1,29 × 10⁻²	6,64 × 10 ⁻³	9,67 × 10 ⁻³	9,57 × 10 ⁻³
Fenazona	5,62 × 10 ⁻³	3,08 × 10 ⁻³	4,59 × 10 ⁻³	5,86 × 10⁻³
Propranolol	7,89 × 10 ⁻³	4,08 × 10 ⁻³	5,66 × 10 ⁻³	2,07 × 10⁻²
Sotalol	7,34 × 10 ⁻³	3,99 × 10 ⁻³	5,59 × 10 ⁻³	9,72 × 10⁻³
Sulfadiazina	1,18 × 10⁻²	6,16 × 10 ⁻³	7,14 × 10 ⁻³	1,36 × 10 ⁻³
Sulfametizol	9,78 × 10 ⁻³	6,14 × 10 ⁻³	1,00 × 10⁻²	8,61 × 10 ⁻³
Sulfametoxazol	9,99 × 10⁻³	5,75 × 10 ⁻³	7,62 × 10 ⁻³	3,60 × 10 ⁻³
Trimetoprima	7,68 × 10 ⁻³	5,39 × 10 ⁻³	7,70 × 10 ⁻³	1,12 × 10⁻²
Tramadol	5,62 × 10 ⁻³	3,08 × 10 ⁻³	4,59 × 10 ⁻³	5,86 × 10⁻³
Venlafaxina	2,52 × 10 ⁻³	1,25 × 10 ⁻³	1,96 × 10 ⁻³	6,23 × 10⁻³

Obs.: Maiores valores destacados **em negrito**.

A recalitrância da CBZ a tratamentos biológicos é frequentemente reportada. Entretanto, neste e em outro estudo com reatores MBBR em série (Casas *et al.*, 2015a) foi possível observar remoção de CBZ, mais especificamente nos últimos reatores destes sistemas de múltiplas câmaras. A importância da contribuição dos biofilmes para degradação fica evidente ao se observar que para 14 dos 23 compostos estudados, as constantes de degradação (K_{bio}) foram maiores no reator contendo apenas biomassa fixa.

Abtahi *et al.* (2018) avaliaram a remoção de 4 compostos por biomassa fixa e suspensa óxica em diferentes TDH (4, 6, 8 e 10 h) e carga orgânica (0,77 a 1,93 g

DQO.d⁻¹) em escala de bancada (02 reatores idênticos de 3,1 L em paralelo) alimentados de forma contínua utilizando efluente de tratamento secundário (DQO = 100 mg.L⁻¹; NT = 10 mg.L⁻¹, C/N entre 1 e 5), em condições óxicas (OD = 4 a 5 mg.L⁻¹). Os compostos e respectivas concentrações iniciais foram: DCF (0,5 µg.L⁻¹); Naproxeno - NPX (2,5 µg.L⁻¹); 17b-estradiol – E2 (1,0 µg.L⁻¹); e 4n-nonilfenol - NNF (7,0 µg.L⁻¹). A Tabela 4 mostra as constantes de remoção por unidade de biomassa e os percentuais de remoção dos compostos por tipo de biomassa e TDH.

À medida que a carga orgânica foi aumentada observou-se aumento da contribuição do biofilme na remoção total de DCF e naproxeno. Tal fato está em concordância com a tendência de queda de K_{bio} quando se aumenta o TDH. Para o naproxeno por exemplo, o K_{bio} do biofilme cai de 6,79 para 0,76 L.gSSV⁻¹.d⁻¹ quando TDH foi aumentado de 4 para 10h (Tabela 1.4). Para estes compostos os autores explicam que em TDHs mais baixos havia maior quantidade de substrato disponível, favorecendo o cometabolismo dos compostos alvo.

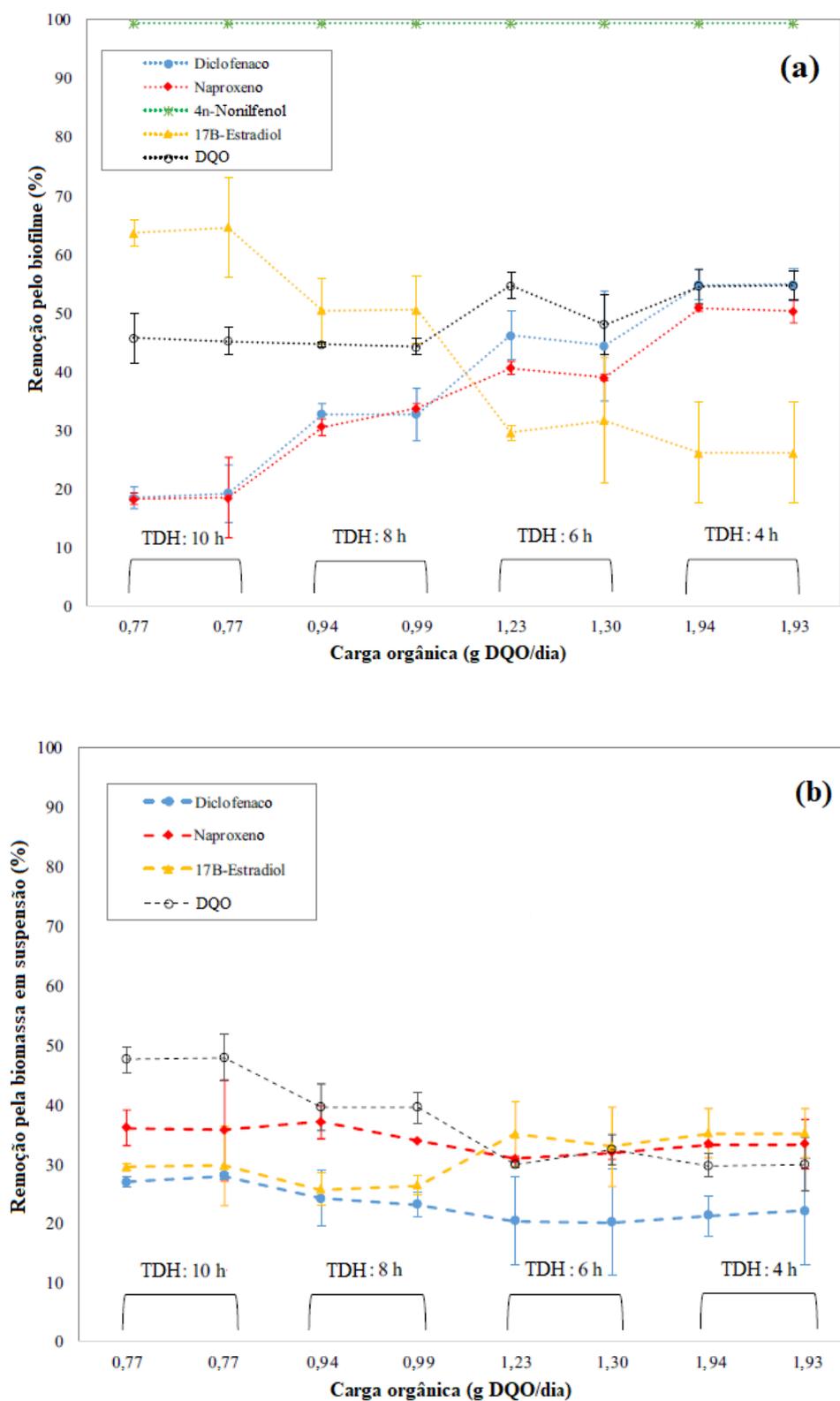
Tabela 1.4 – Constantes de remoção por unidade de biomassa – K_{bio} (L.gSSV⁻¹.d⁻¹) e percentuais de remoção dos compostos por tipo de biomassa e TDH.

Composto	Biomassa Suspensa				Biomassa Fixa			
	4H	6H	8H	10H	4H	6H	8H	10H
NPX	3,23 ± 0,37 34%	1,90 ± 0,04 33-34%	1,69 ± 0,11 33-36%	1,35 ± 0,30 35-36%	6,79 ± 0,33 52%	3,06 ± 0,18 40-42%	1,78 ± 0,13 30-35%	0,76 ± 0,21 18%
DCF	1,79 ± 0,57 22-23%	1,08 ± 0,49 21%	0,94 ± 0,15 23-24%	0,89 ± 0,04 28-29%	8,09 ± 0,84 55%	3,89 ± 0,87 43-45%	1,83 ± 0,25 35%	0,77 ± 0,16 18%
E2	3,44 ± 0,49 36%	2,12 ± 0,57 34-36%	1,02 ± 0,15 27-28%	0,95 ± 0,19 30%	2,36 ± 0,85	2,03 ± 0,60	3,85 ± 0,83	6,10 ± 1,39
NNF	-	-	-	-	1163,20 ± 23,45	809,89 ± 15,17	659,27 ± 66,02	587,21 ± 5,85

Fonte: Adaptado de Abtahi *et al.* (2018).

A Figura 1.7 ilustra a remoção de micropoluentes e DQO sob diferentes cargas orgânicas.

Figura 1.7 - Abatimento de micropoluentes e DQO sob diferentes cargas orgânicas:
 (a) Contribuição da biomassa fixa (biofilme) e (b) biomassa suspensa.



Fonte: Adaptado de Abtahi *et al.* (2018).

Segundo Fischer e Majewsky (2014) e Margot (2015), na remoção de MPs por cometabolismo a maior concentração de substrato pode resultar em maiores taxas de degradação de MPs de modo que os MPs não são usados como substrato para crescimento, mas são biotransformados por reações paralelas catalisadas por enzimas não específicas ou cofatores produzidos durante a conversão microbológica do substrato. Apesar de não ter a eficiência de remoção afetada pela disponibilidade de substrato, Abtahi *et al.* (2018) sugerem que a degradação de 4n-nonilfenol também ocorre por cometabolismo uma vez que os valores de K_{bio} foram maiores quanto maior a quantidade de substrato disponível (Tabela 1.4). Por outro lado, para o 17 β -estradiol o aumento do TDH de 4 para 10h e redução da carga orgânica causaram aumento do K_{bio} do biofilme (de 2,4 para 6,1 L.gSSV⁻¹.d⁻¹) resultando em aumento na remoção (de 24 para 64%). Os autores explicam que para alguns compostos a presença de concentrações muito altas de substrato podem desacelerar as taxas de degradação biológica devido à inibição competitiva, como a competição entre o substrato e o composto-alvo por sítios não específicos em enzimas. Ademais, os autores observaram que o biofilme removeu duas vezes mais DCF que a biomassa suspensa (54% versus 23%), e 20% mais NPX. A contribuição da biomassa suspensa não foi influenciada pela variação na COV, e não se observou diferenças significativas no K_{bio} da biomassa suspensa para todos os MPs nos diferentes TDHs.

Outros estudos indicam maior eficiência de sistemas híbridos na degradação de micropoluentes : De la Torre *et al.* (2015), avaliaram a remoção de 17 fármacos e 22 outros micropoluentes em sistemas MBR, MBBR+MBR, IFAS+MBR e LA convencional. Os autores observaram maior eficiência do sistema que combinou biomassa fixa e suspensa (IFAS+MBR), com remoção média de 72% dos micropoluentes em comparação aos 64% alcançados com o segundo mais eficiente (MBR), o que foi atribuído à maior variedade de condições do sistema híbrido, e também à maior idade do lodo e desenvolvimento de organismos especializados. Já Falås *et al.* (2016) realizaram estudo utilizando MBBR aerado como pós-tratamento a um sistema de LA, e observaram que o MBBR teve pouca contribuição (<25%) para a remoção total da maioria dos compostos estudados, mas foi capaz de complementar de forma significativa a remoção de diversos micropoluentes não removidos pela etapa de LA (DCF, DUR, MTP, e TRI), o que foi atribuído à atividade de organismos heterotróficos uma vez que a concentração de amônia no afluente desta unidade era $\leq 0,2$ mg.L⁻¹.

. Em estudo com reatores MBBR aerados de bancada (sem biomassa suspensa) Torresi *et al.* (2016) alcançaram taxas de transformação de atenolol e propranolol superiores às observadas em outros estudos que utilizaram LA e até MBBR. Entretanto, é importante destacar que alguns micropoluentes ainda podem resistir a tratamentos biológicos mais modernos como MBBR entre outros. Onesios; Yu; Bouwer (2009) observam que DCF é uma substância controversa, difícil de degradar em sistemas biológicos. Dentre os quatro analgésicos analisados no tratamento de esgoto hospitalar usando MBBR, Casas *et al.* (2015a) observaram rápida remoção de IBP enquanto os outros 3 analgésicos, incluindo DCF, tiveram remoção inferior a 20%. Casas *et al.* (2015a,b) observaram remoção de 10% de CBZ, que apesar de baixa pode ser considerada um sucesso, já que outros estudos mostram completa recalcitrância de CBZ em ETEs municipais do tipo LA e no tratamento de efluente hospitalar (FALÁS *et al.*, 2013,2016; KOVALOVA *et al.*; 2012; NIELSEN *et al.*, 2013; ONESIOS *et al.*, 2009).

Em estudo que avaliou a influência de condições redox sobre a remoção de micropoluentes durante a remoção biológica de fósforo em Reatores Sequenciais em Batelada com configuração MBBR (RSB-MBBR) Torresi *et al.* (2019) observaram que em condições aeróbias a remoção de BZT, CBZ, DCF e CTP, foi maior quando a concentração inicial de fósforo era maior ($\text{PO}_4\text{-P}$ de 30 mg.L^{-1} ao invés de 8 mg.L^{-1}) e que só ocorreu enquanto havia fósforo disponível, o que indica ocorrência de cometabolismo destes compostos pela comunidade microbiana acumuladora de fósforo (PAO).

Kanaujiya *et al.* (2019) sugerem o aperfeiçoamento de sistemas de tratamento biológico convencionais para sistemas com novos reatores, tais como MBR e sistemas com condições mais diversificadas (MBBR, IFAS, UCT), pois geralmente apresentam maior eficiência do que sistemas de tratamento convencional para remoção de nutrientes e micropoluentes. Os autores citam a necessidade de melhor entendimento e elucidação dos mecanismos de biodegradação dos micropoluentes nestes sistemas, para melhor aplicação dos processos. Ressalta-se que a engenharia metabólica e genética pode proporcionar melhor entendimento e aumentar a eficiência do tratamento de micropoluentes em águas residuais utilizando estes sistemas (SUÁREZ *et al.*, 2012; BASSIN, DEZOTTI, ROSADO, 2018).

1.1.2.2 Fatores que influenciam a remoção de fármacos em tratamentos biológicos

1.1.2.2.1 Idade do Lodo

Diversos estudos evidenciam associação positiva entre maior idade do lodo (IL) e a degradação de micropoluentes, resultante do desenvolvimento de comunidades microbianas mais diversificadas e especializadas e mais adaptadas a distúrbios de carga e/ou toxicidade (CLARA *et al.*, 2005; MAENG *et al.*, 2013; RADJENOVIC *et al.*, 2009; SUAREZ *et al.*, 2010; SUÁREZ *et al.*, 2012). Outros autores associam a remoção de alguns compostos a organismos nitrificantes, de crescimento lento (MIÈGE, 2009; GOBEL, 2007; CLARA *et al.*, 2005; TORRESI *et al.*, 2016). Alvarino *et al.* (2016), por exemplo, observaram correlação entre a atividade de nitrificação e a remoção de IBP, estrona e estradiol.

Achermann *et al.* (2018), ao comparar a remoção de fármacos entre reatores com diferentes idades do lodo, observaram acréscimo substancial na remoção de micropoluentes quando se eleva a idade do lodo de 3 até 10 dias, e conclui que a manutenção de maiores IL é uma forma barata de se remover diversos MPs. Os autores observam também que a introdução de inibidores de nitrificação não afetou de forma significativa a remoção de diversos compostos sugerindo que o mecanismo principal de degradação para diversos compostos não envolve bactérias nitrificantes. Em estudo com diversos sistemas de tratamento em escala real e piloto, Falàs *et al.* (2016) observaram que etapas óxicas de pós-tratamento em uma ETE de LA contribuíram pouco (<25%) para a remoção total da maioria dos MPs, mas que para alguns compostos como TRI foi fundamental para complementar sua remoção de forma quase completa, e os autores atribuem à atividade de organismos heterotróficos na biomassa fixa destes reatores uma vez que a concentração afluente de N-NH₃ era muito baixa (<0,2 mg.L⁻¹) sendo pouco provável portanto a ação de organismos nitrificantes autótrofos. Já Fernandez-Fontaina *et al.* (2012) observaram baixa remoção de TRI em sistema nitrificante com efluente sintético contendo baixo teor de carbono orgânico e elevado teor de N-NH₃.

Adicionalmente, a avaliação geral dos 15 reatores utilizados no estudo de Falàs *et al.* (2016) (aeróbios, anóxicos e anaeróbios) mostrou que não houve aumento significativo nas taxas de degradação de diversas substâncias ao utilizar idades do lodo muito elevadas (de 25 a 80 dias) e os autores lembram que Clara *et al.* (2005)

apontam o tempo de 10 dias como sendo valor crítico de idade do lodo para remoção de micropoluentes. Maeng *et al.* (2013) por exemplo observaram que lodo de 8 dias foi capaz de promover remoção satisfatória de estrona, 17B e IBP; para EE2 a idade mínima seria de 20 dias, enquanto que CBZ é recalcitrante mesmo com idades de lodo mais avançadas.

1.1.2.2.2 Razão alimento/microrganismo (A/M)

De acordo com alguns autores, a baixa disponibilidade de nutrientes e a elevada idade do lodo (intrínseca em sistemas MBBR) causariam mudanças nos padrões de expressão enzimática que favoreceriam a degradação de micropoluentes resistentes (MAENG *et al.*, 2013; POLESEL *et al.*, 2016; VUONO *et al.*, 2015; ACHERMANN *et al.*, 2018) além de resultar em maior diversidade funcional neste sentido (JOHNSON *et al.*, 2015; TORRESI *et al.*, 2016).

De la Torre *et al.* (2015) observaram que a remoção de CBZ, conhecido fármaco recalcitrante, foi superior a 80% em um sistema híbrido IFAS-MBR operado com elevada idade do lodo (20 dias) e razões baixas de A/M, que induziriam os microrganismos a consumirem os compostos recalcitrantes.

Ao comparar a degradação de fármacos em um sistema compartimentado composto por três etapas (lodo anóxico + lodo óxico + MBBR óxico) Falås *et al.* (2013) observaram grande superioridade na remoção de DCF e TRI no último compartimento, e explicam que o reator MBBR foi alimentado com a maior proporção de substâncias recalcitrantes, uma vez que substâncias facilmente degradáveis foram consumidas nas duas etapas anteriores, e que tais condições (de menor competição) favoreceriam o desenvolvimento de microrganismos capazes de degradar DCF e TRI. Resultados similares foram observados por outros autores, para os quais a remoção de TRI só ocorreu de forma significativa na segunda etapa de sistemas de LA (BATT *et al.*, 2006; GÖBEL *et al.*, 2007) e em MBBR óxico como pós-tratamento de uma ETE de LA (Falås *et al.*, 2016). Em sistema de LA alimentado com efluente sintético e mantendo elevadas idades de lodo (entre 25 e 80 dias), Falås *et al.* (2016) observaram que a degradação de TRI foi quase completamente inibida quando adicionou carga de substrato de apenas $38 \text{ mgDQO.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $3 \text{ mgN-NH}_3.\text{L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ao afluente do reator, enquanto que sem esta carga extra a remoção era de 90% dos 1000 ng.L^{-1} de TRI.

Em estudo com efluente hospitalar, Casas *et al.* (2015a,b) observaram que a eficiência da remoção de diversos fármacos (CBZ, CIT, ERI, MTP, TMD, TRI e VLF) por grama de biomassa era maior nos últimos estágios de sistemas MBBR e híbrido compartimentado, respectivamente. Os autores atribuem este efeito ao desenvolvimento de comunidades adaptadas especificamente para estes micropoluentes nas últimas etapas do tratamento, onde a maior parte da COD já foi removida. Deste modo, observaram maior remoção de macrólidos (antibióticos de amplo espectro) em comparação a outro estudo com o mesmo tipo de efluente, porém utilizando MBR (KOVALOVA *et al.* 2012). No estudo utilizando três reatores MBBR aerados em série, Casas *et al.* (2015a) observaram ainda que a remoção de COD, DQO e a nitrificação ocorreram principalmente no primeiro reator, enquanto menos da metade da nitrificação ocorreu no segundo reator. A maior redução de DQO resultou em maior quantidade de biomassa no reator 1 em relação aos 2 e 3. Por outro lado, enquanto a concentração de biomassa foi decrescente no sistema de 3 compartimentos (6:3:1 g/L), observou-se que a atividade específica (K_{bio}) de degradação de alguns fármacos foi crescente. Como o último reator mostrou reter a biomassa mais eficiente na remoção de substâncias recalcitrantes, os autores sugerem que projetos futuros devam considerar a retenção de maior quantidade de biomassa ou área superficial para maximizar a remoção dos compostos mais recalcitrantes.

1.1.2.2.3 Condições Redox

Em geral, a maior parte dos micropoluentes é removida em condições aeróbias (ALVARINO *et al.*, 2016; 2018), mas diversos trabalhos mostram que etapas anóxicas e anaeróbias podem contribuir de forma substancial para a remoção de alguns compostos resistentes.. Torresi *et al.* (2019) observaram que a degradação da CBZ pode ocorrer em algum grau em etapas de pós-desnitrificação (anóxicas), evidenciando a vantagem de se utilizar também etapas de tratamento com pouco oxigênio, já que se trata de uma substância bastante resistente a tratamentos aeróbios (FALÁS *et al.*, 2013; NIELSEN *et al.*, 2013).

Arias *et al.* (2018) avaliaram a degradação de diversos MPs em um sistema AAO em escala piloto, com reator UASB (120L) como etapa anaeróbia, e etapas

anóxica (36 L) e aeróbia (20 L) configuradas como IFAS. Os autores observaram que a etapa anaeróbia respondeu por 93% da redução da DQO total, onde também ocorreu remoção de maior parte (>80%) de SMX e TRI. Para BPA e IBP a remoção ocorreu apenas etapas anóxica e aeróbia, de modo que a contribuição de cada etapa variou em função do teor de biomassa suspensa: quando houve perda de biomassa suspensa por *washout*, houve maior contribuição da etapa aeróbia que passou a funcionar praticamente como MBBR puro (com teor muito baixo de biomassa suspensa). Para o EE2 a remoção total foi de apenas 70% e ocorreu ao longo de todo sistema, com maiores contribuições das etapas anaeróbia e anóxica..

Wijekoon *et al.* (2015) e Alvarino *et al.* (2018) destacam as diferenças na susceptibilidade à degradação biológica aeróbia e anaeróbia de compostos, em função da presença de diferentes grupos funcionais em suas estruturas. Segundo os autores, em condições aeróbias, são mais resistentes os compostos com grupos clorados, anéis aromáticos heterocíclicos contendo N (CBZ) e estruturas policíclicas aromáticas (CBZ); e são mais biodegradáveis compostos contendo hidrocarbonetos alifáticos saturados, éteres aromáticos, aril-éter (TRI) e grupos doadores e elétrons como aminas (SMX) e hidroxilas (IBP). Müller *et al.* (2013) por exemplo estudaram a degradação aeróbia de SMX e observaram que o metabólito predominante foi o 3-amino-5-metil-isoxazol, que surge a partir da degradação do grupo amina (GDE).

Em estudo com sistema UASB-IFAS-MBR, para tratar efluente sintético com C/N muito alta (DQO = 1200 mg.L⁻¹, NT = 40 mg.L⁻¹) e elevada idade do lodo (60 dias) e concentrações iniciais dos compostos-alvo entre 1 e 40 µg.L⁻¹, Alvarino *et al.* (2016) observaram resultado similar aos reportados Fernandez-Fontaina *et al.* (2012), com CBZ e DZP apresentando baixa remoção geral (< 40%) e boa remoção de IBP, que ocorreu majoritariamente (64%) na etapa aeróbia (IFAS). Por outro lado, observaram baixa remoção (<20%) na etapa anaeróbia (UASB). Para SMX e TRI a remoção ocorreu principalmente na etapa anaeróbia (90% e 79% respectivamente), com pequena contribuição da etapa aeróbia posterior, com remoções alcançando 93% e 85% respectivamente. Por fim, os autores observaram que: (1) maior parte da remoção dos compostos ocorreu em condições aeróbias, mas que a etapa anaeróbia anterior foi de grande importância para a degradação de compostos mais propensos a serem degradados em condições redutoras como SMX e TRI e; (2) que o principal mecanismo de remoção dos MPs foi a biodegradação, tanto na etapa Anaeróbia quanto na Aeróbia.

Já em condições anaeróbias, Wijekoon *et al.* (2015) e Alvarino *et al.* (2018) afirmam que são mais resistentes os compostos contendo grupos removedores de elétrons-(GREs) (e.g., -CN; -CF₃; -COOH; -COOR; -COR; -Cl; -F; -CONH₂; -CHO, estruturas cíclicas e heterocíclicas) a exemplo da progesterona, DCF, DIA e CBZ; e são mais suscetíveis a biodegradação compostos contendo grupos hidroxila, grupos doadores de elétrons-(GDEs) (e.g. -NH₂; -NHR; -NR₂; -OH; -CH₃; -OCH₃; R-CO-R), hidrocarbonetos alifáticos saturados e pirimidinas substituídas. Em trabalho de revisão, Lim *et al.* (2020) destacam que TRI, BPA, EE2, CBZ, IBP podem apresentar boa degradação em condições anaeróbias e que aparentemente não há relação entre a remoção e a capacidade de sorção destes compostos, mas sim com sua estrutura molecular devido à presença de grupos doadores de elétrons (GDEs), mas destacam que não há muito conhecimento sobre suas rotas de degradação pois seus subprodutos de degradação raramente são identificados. Carneiro *et al.* (2019) por exemplo observaram baixa degradação de CBZ (10 a 20%), IBP e DZP (20 a 40%) em reator anaeróbio hidrolítico/acidogênico e relacionaram à presença dos grupos removedores de elétrons -CONH₂ (CBZ), -COOH (IBP), e -Cl (DZP). Por outro lado, a remoção quase completa do SMX foi atribuída à presença de grupos doadores de elétrons (GDEs) como -NH₂; -CH₃; e -NHR. Entretanto, a presença de grupos doadores não garantiu remoção relevante de EE2, cuja recalcitrância também foi reportada por Monsalvo *et al.* (2014) e Alvarino *et al.* (2016) em tratamento anaeróbio (UASB), e Carneiro *et al.* (2019) sugerem que outros fatores relacionados à biodisponibilidade e características físico-químicas podem influenciar a biotransformação dos compostos, tais como hidrofobicidade, coeficiente de particionamento e peso molecular. Os autores destacam que compostos com maior capacidade de adsorção ($\log K_d > 2,5$) e que possuem GDEs apresentaram biotransformação média (50-80%), e sugerem que sua degradação ocorreu após adsorção à biomassa. De fato, compostos com GDEs e com baixa capacidade de adsorção ($\log K_d < 2,5$ como EE2 e BPA) tiveram baixa remoção. Em estudo com reator UASB de bancada (30L) com efluente sintético (DQO = 240 mg.L⁻¹), TDH = 6h, idade do lodo = 30 dias, e concentração inicial dos MPs variando de 1550 a 1800 ng.L⁻¹ Monsalvo *et al.* (2014) observam que as maiores remoções ocorreram pra compostos mais hidrofóbicos (SMX = 95%; TRI = 35%; BPA = 31%; EE2 = 15%; CBZ = 5%; IBP <1%), indicando que adsorção à biomassa tem papel fundamental no tratamento anaeróbio, mas não observaram relação clara entre adsorção ao lodo com

a remoção, o que atribuíram à existência de outros fatores importantes como carga, peso molecular, pKa e concentração inicial de cada composto. De forma geral os autores constataram que a biodegradação foi o mecanismo de remoção predominante.

Conforme descrito acima, compostos contendo grupos halogenados apresentam maior resistência à biodegradação tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias, o que foi demonstrado por Kosjek *et al.* (2012), que observaram baixa degradação de DZP em diferentes condições redox. Os autores destacam que em sistemas de tratamento convencionais a remoção de DZP foi baixa (<10%), enquanto na digestão anaeróbia do lodo foi um pouco mais eficiente (10 a 50%). Ghattas *et al.* (2017) e Smidt *et al.* (2004) sugerem que em etapas anaeróbias as reações de degradação mais observadas são a dehalogenação redutiva e a clivagem de éteres em moléculas simples. Ghattas *et al.* (2017) chamam atenção para a importância da matriz durante a degradação anaeróbia de micropoluentes, de forma que é muito difícil distinguir se a degradação ocorre por reações bióticas (enzimática) ou por catálise abiótica, por exemplo, via mediadores redox, íons metálicos ou superfícies catalíticas, que aparentemente desempenham papel fundamental na degradação em condições anaeróbias.

A relevância da contribuição da biodegradação anaeróbia para remoção de MPs vem sendo demonstrada em diversos trabalhos recentes, a exemplo de Monsalvo *et al.* (2014), Alvarino *et al.* (2014;2016), Gonzalez-Gil *et al.* (2016), e Arias *et al.* (2018), Phan *et al.* (2018) que mostraram ser possível degradar em condições anaeróbias SMX, DCF e TRI, recalcitrantes ao tratamento aeróbio. Ao avaliar um sistema de LA com pós-tratamento anaeróbio, Falås *et al.* (2016) observaram que a maior parte das remoções de diatrizoato, venlafaxine, tramadol, codeína e TRI (60-80%) ocorreram na etapa anaeróbia. Em outro sistema de LA, com pós-tratamento anóxico e anaeróbio, observaram que o LA foi responsável por ~55% da remoção de SMX+Ac-SMX, enquanto as etapas anóxica/anaeróbias contribuíram com mais ~40%. Após avaliar o desempenho de diversos sistemas combinações, contendo ou não etapas anaeróbias/anóxicas, Falås *et al.* (2016) destacam que compostos como DCF e TRI necessitam de etapa anaeróbia para serem degradados, e que é possível alcançar remoção significativa (>60%) de compostos recalcitrantes a processos aeróbios (ATN, CDI, CTM, TMD, TRI, VLF), seja antes ou depois da etapa aerada. Völker *et al.* (2017) mostraram que além de ser possível aumentar a remoção de

compostos recalcitrantes (DCF, TMD, VLF), a combinação de etapa anaeróbia ao tratamento aeróbio resultou na redução significativa da toxicidade não-específica em efluente municipal.

Por fim, Falås *et al.* (2016) ressaltam que não existe consenso quanto aos principais fatores que regem a remoção biológica de micropoluentes em ETEs, o que pode ser atribuído à falta de conhecimento sobre parâmetros críticos ou ao fato de que não seja possível explicar, por meio de parâmetros de forma individual, a degradação de diferentes micropoluentes em meios tão diversos quanto sistemas de tratamento biológicos.

1.1.2.3 Desafios na remoção de fármacos: remoção negativa, adsorção ao lodo e cometabolismo

A “remoção negativa” de fármacos durante o tratamento biológico de efluentes é um fenômeno observado tanto no tratamento de esgoto municipal (ONESIOS; YU; BOUWER, 2009; FALÅS *et al.*, 2012a; FALÅS *et al.*, 2016) quanto hospitalar (CASAS *et al.*, 2015a; KOVALOVA *et al.*, 2012), que pode dificultar a compreensão da dinâmica de remoção de alguns compostos. Casas *et al.* (2015a) observaram aumento na concentração de SMX em sistema constituído de 3 reatores MBBR em série usado para tratar efluente hospitalar. Os autores explicam que ao serem metabolizadas, tais substâncias podem ser conjugadas via sulfatação, acetilação e glucuronidação, que ajudam a aumentar a solubilidade e facilitar a excreção. O conjugado sofre desconjugação, uma vez excretado, ou durante o transporte pelo esgoto, ou durante o tratamento do esgoto, por ação de enzimas bacterianas, liberando novamente a substância inicial (SMX). A desconjugação seria a explicação para os resultados de remoção do fármaco CIT, que diferentemente do SMX, não apresentou variação na concentração ao longo do sistema de tratamento, indicando que para tal substância, as taxas de degradação e de desconjugação podem ter sido aproximadamente iguais em todas as etapas do tratamento. Resultados similares foram obtidos por Casas *et al.* (2015b) ao avaliarem a remoção de fármacos de efluente hospitalar por um sistema híbrido MBBR+LA de 4 reatores. A formação de SMX durante o tratamento a partir da desconjugação do N4-acetil-sulfametoxazol (Ac-SMX) já foi observada em outros

estudos com efluentes hospitalares e em ETEs municipais (KOVALOVA *et al.*, 2012; ONESIOS *et al.*, 2009).

Falás *et al.* (2013) alegam não ser possível calcular a constante de remoção de SMX, cuja concentração sofreu influência tanto da degradação biológica do SMX quanto da geração contínua de SMX a partir do metabólito Ac-SMX, que por sua vez, apresentou constantes de remoção (por unidade de biomassa) quase idênticas nos três reatores de um sistema híbrido MBBR+LA. Ainda sobre o monitoramento dos conjugados, Casas *et al.* (2015b) encontraram dificuldades para realizar o balanço de massa de sulfadiazina (SDZ), mesmo tendo monitorado seu principal conjugado, a acetil-sulfadiazina; os autores sugerem a provável presença de outros conjugados, que também podem se transformar no composto-mãe.

Ao avaliar a remoção de MPs em ETEs em escala real na Índia, Subedi *et al.* (2017) observaram remoção negativa de DZP e CBZ em uma ETE de LA, e positiva na ETE UASB+LA, enquanto que para o NDZP houve remoção negativa nas duas ETEs, com maior 'geração' na ETE com etapa anaeróbia (UASB). Para SMX observaram remoção negativa na ETE de LA e positiva (75%) na ETE UASB+LA.

Blair *et al.* (2015) avaliaram a degradação de diversos compostos utilizando reator aerado em batelada inoculado com lodo de ETE real de LA em Milwaukee, WI, EUA, simulando TDH da etapa aeróbia da ETE (10h). Os autores avaliaram a degradação dos compostos nas concentrações originais detectadas no esgoto, sendo elas: CBZ (220 ng.L⁻¹); SMX (7400 ng.L⁻¹); TRI (570 ng.L⁻¹); e IBP (4500 ng.L⁻¹). Os autores observaram remoção negativa para CBZ (92,4%), SMX (35,8%) e TRI (53,1%), enquanto que para IBP a remoção foi positiva e eficiente (99,7%), e os autores sugerem que a remoção negativa pode estar relacionada à degradação de partículas fecais e conseqüentemente a liberação de alguns compostos que nelas estavam aprisionados, e também à desconjugação de metabólitos.

Roberts *et al.* (2016) monitoraram a degradação de MPs em uma ETE AAO em Canberra, Austrália, em diferentes épocas do ano a fim de avaliar a influência da diluição pelas chuvas na remoção dos compostos. Os autores observaram que em época de maior diluição (chuvosa) a concentração de CBZ no afluente era de 589 ng.L⁻¹ e sofria aumento (para 804 ng.L⁻¹) durante a etapa anaeróbia (sedimentador primário), com decaimento para 622 ng.L⁻¹ e leve aumento nas etapas subsequentes, resultando em remoção final negativa, de 16,3%. Já no período de menor diluição (menos chuvoso), praticamente não há variação na concentração inicial de CBZ (685

ng.L⁻¹) ao longo do tratamento, resultando em leve remoção negativa de 2,3%. Os autores destacam que CBZ é um dos compostos mais frequentemente detectados e conhecidamente resistente devido à sua solubilidade (baixo log K_{ow}) e estabilidade (elevado pK_a) na água.

Outro aspecto que deve ser observado nos processos biológicos de remoção de fármacos é o decaimento da concentração no meio líquido causado pela transferência das substâncias para o meio sólido, o que pode ocorrer de duas formas (SIPMA *et al.*, 2010; VERLICCHI *et al.*, 2013): (i) via absorção, devido às interações hidrofóbicas entre grupos alifáticos ou aromáticos dos compostos com as membranas lipofílicas das células dos microrganismos e as frações lipídicas do lodo e (ii) por adsorção, devido às interações eletrostáticas entre os grupos funcionais carregados positivamente nas substâncias (*e.g.* ERI) e as superfícies carregadas negativamente nos microrganismos. Ashfaq *et al.* (2019) avaliaram a eficiência de um sistema AAO na remoção de MPs, e observaram que o reator anaeróbio apresentou maior contribuição para remoção negativa de diversos compostos, e atribuiu à transferência dos MPs aderidos a partículas para a fase líquida em decorrência da biodegradação anaeróbia das partículas. Para CBZ, a concentração no efluente final e no lodo foi maior do que no afluente, indicando que é um composto muito recalcitrante ou que possuía grande quantidade de conjugados no afluente bruto. A remoção negativa de CBZ também foi observada por Subedi *et al.* (2015) em ETE de LA em escala real em Nova Iorque (EUA), o que os autores atribuíram à desconjugação de um metabólito hidroxilado do CBZ. Possíveis explicações para remoção negativa são 1) flutuações nas concentrações, a depender da estratégia de coleta, e mudanças na composição do afluente (ASHFAQ *et al.*, 2019); 2) MPs aderidos a partículas de biomassa ou encapsulados por surfactantes podem ser liberados pela ação de microrganismos ao serem degradados (BLAIR *et al.*, 2015; GÖBEL *et al.*, 2007); e 3) conjugação/desconjugação dos MPs (SALGADO *et al.*, 2012; VERLICCHI *et al.*, 2012).

Uma estratégia que vem sendo estudada recentemente com objetivo de aumentar a eficiência da remoção biológica de micropoluentes é o efeito de cometabolismo com diferentes nutrientes. Em estudo utilizando MBBR como polimento de tratamento secundário, Tang *et al.* (2017) observaram que a adição de ácido húmico resultou em grande aumento na remoção de metoprolol e iopromida, indicando degradação por co-metabolismo. Liang *et al.* (2019) avaliaram o efeito de cometabolismo pela adição de acetato no efluente a ser tratado em MBBR na remoção

de 26 fármacos. Os resultados evidenciaram que a adição de acetato proporcionou maior degradação de venlafaxina, tramadol e ciprofloxacina com aumento da constante cinética de reação (k) em 133%, 212% e 55%, respectivamente. Por outro lado, a presença de acetato causou efeito negativo na remoção de IBP e DCF. Verificou-se ainda que as outras substâncias avaliadas não sofreram influência da dosagem de acetato utilizada, o que sugeriu que o acetato induziu pequeno efeito na remoção da maior parte dos fármacos avaliados. Torresi *et al.* (2019) investigaram o efeito de cometabolismo pela adição de fósforo em efluente sintético, utilizando um sistema MBBR com três estágios: anóxico, aeróbio e anaeróbio, na remoção de dois antioxidantes benzotriazol (BZT) e 5-metil-1H-benzotriazol (5-metil-1H-BZT) e sete fármacos a saber: DCF, CBZ, IBP, CPF, genfibrozil (GFB), bezafibrato (BZF) e ácido clofibríco (ACF). Os autores observaram que em condições aeróbias ocorreu maior remoção da maioria dos micropoluentes em presença da maior concentração de fósforo (30 mg.L^{-1}), sobretudo o CBZ (66% de remoção), substância de difícil remoção por tratamento biológico. Desta forma, os autores sugerem atividade cometabólica da comunidade microbiana enriquecida com organismos acumuladores de fósforo.

A aplicação de nanomateriais para melhorar a eficiência do tratamento de sistemas de tratamento biológico é uma área de pesquisa que vem sendo explorada, alcançando resultados expressivos (WANG; ZHOU; ZHAO, 2018; SU *et al.*, 2019). Entretanto, tal abordagem encontra-se em nível inicial de desenvolvimento (KANAUJIYA *et al.*, 2019).

A presente revisão fortalece a hipótese de que para degradar micropoluentes persistentes, sistemas biológicos de tratamento devem apresentar as mais variadas condições redox (anaeróbia, anóxica e aeróbia) em tanques separados, com o objetivo de promover uma maior diversidade microbiana e conseqüentemente, um espectro enzimático mais amplo, além de servir à remoção superior de N e P. As comunidades microbianas fixas e suspensas devido à diversidade, podem exercer funções complementares; pouca informação existe atualmente sobre tais diferenças. A diversidade superior com conseqüente aumento na eficiência dos sistemas é reforçada ao utilizar-se sistemas híbridos (biomassa fixa + suspensa) com idade do lodo suficientemente longa (ex: 10 dias), além da presença de tanques com baixa razão A/M, com objetivo de estimular o desenvolvimento de organismos de crescimento lento, especializados na degradação de substâncias mais recalcitrantes. Outra vantagem dos sistemas híbridos é a resistência a variações de carga, dada a

relação de compensação que existe entre as biomassas fixa e suspensas quanto à remoção de nutrientes. Apesar desta compensação, a retenção de maiores quantidades de matéria orgânica nos meios suporte não resulta necessariamente em aumento da eficiência do tratamento, já que o excesso pode causar prejuízo à transferência de massa. Outra conclusão que a revisão ressalta: é importante escolher o meio suporte mais adequado para cada projeto ou tanque, no caso de sistemas compartimentados.

Recomenda-se o aperfeiçoamento de sistemas de tratamento biológico convencionais para sistemas com novos reatores, tais como MBR e sistemas com condições mais diversificadas (MBBR, IFAS, UCT), tendo em vista as observações de que essas tecnologias geralmente apresentam maior eficiência do que sistemas de tratamento convencional para remoção de nutrientes e micropoluentes de esgotos. Um melhor entendimento acerca dos mecanismos de biodegradação dos micropoluentes em tais sistemas, além do desenvolvimento de engenharia metabólica e genética permitirá aumentar a eficiência do tratamento de águas residuais.

1.2 POLIMENTO POR OZÔNIO DE ESGOTO TRATADO BIOLÓGICAMENTE

Diversos estudos recentes sobre a ocorrência de fármacos no meio aquático têm apontado as ETEs como rota principal de dispersão destes contaminantes em corpos hídricos, o que reflete a incapacidade de sistemas biológicos, mesmo os mais avançados, de remover completamente diversos compostos e seus subprodutos de degradação possivelmente ativos (KÜMMERER, 2009b; MICHAEL *et al.*, 2013; TEWARI *et al.*, 2013; VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2012; HEY *et al.*, 2014; HANSEN *et al.*, 2016; PETRIE *et al.*, 2020). Tal ineficácia pode ser observada também em ETAs, permitindo a exposição de populações a pequenas doses diárias destas substâncias, várias delas com potencial efeito de desregulação endócrina e carcinogenicidade (BENOTTI *et al.*, 2009; HUERTA-FONTELA; GALCERAN; VENTURA, 2011; MOMPELAT; LE BOT; THOMAS, 2009; PADHYE *et al.*, 2014; STACKELBERG *et al.*, 2007). Para garantir a neutralização destes micropoluentes torna-se necessário utilizar uma etapa terciária de polimento, e dentre as tecnologias utilizadas destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que ao contrário de outras tecnologias convencionalmente empregadas como etapa terciária (*e.g.*

processos sortivos ou de filtração por membranas) são capazes de destruir os poluentes ao invés de transferí-los de fase, uma vez que fundamentam-se na geração de poderosos agentes oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$), que é capaz de degradar uma grande variedade de poluentes orgânicos de forma rápida e não-seletiva (COMNINELLIS *et al.*, 2008; FENG *et al.*, 2013; KLAVARIOTI, MANTZAVINOS & KASSINOS, 2009; ZOU & ZHU, 2008; GOTTSCHALK, LIBRA & SAUPE, 2010) promovendo assim a degradação e inativação de compostos resistentes a tratamentos biológicos, podendo gerar subprodutos mais biodegradáveis, ou até alcançar mineralização completa (COELHO *et al.*, 2009; DANTAS *et al.*, 2008; DURÁN-MORENO *et al.*, 2011; ILLÉS *et al.*, 2014; POLLICE *et al.*, 2012; RATPUKDI; SIRIPATTANAKUL; KHAN, 2010; RODRÍGUEZ *et al.*, 2013; SAROJ *et al.*, 2005).

De acordo com alguns autores, a simples ozonização de água com compostos orgânicos é um POA intrínseco pois resulta na geração de radicais $^{\circ}\text{OH}$. Além desta via de oxidação (indireta), pode ocorrer também o ataque direto por moléculas de O_3 , que também é um poderoso oxidante, contudo mais seletivo (BUFFLE *et al.*, 2006; SIEVERS, 2011). Tal poder de degradação associado a vantagens como facilidade na operação (único insumo é a eletricidade), ajudam na popularização da ozonização no tratamento de águas contaminadas, o que se reflete na grande quantidade de estudos focando na degradação de fármacos por ozônio em águas de abastecimento e efluentes (HUBER *et al.*, 2005; FALÁS *et al.*, 2012a; VERLICCHI *et al.*, 2015; BOURGIN *et al.*, 2018). Por outro lado, os custos relativos ao consumo energético desta técnica podem ser elevados e se tornar um obstáculo à sua disseminação, o que leva pesquisadores a trabalhar com combinações entre ozonização e técnicas mais baratas, a exemplo dos tratamentos biológicos (CASSANO *et al.*, 2011; COMNINELLIS *et al.*, 2008; POLLICE *et al.*, 2012; OOI *et al.*, 2018). Lee *et al.*, (2013) destacam que a grande variedade de composto presentes em efluentes dificultam a ação dos oxidantes sobre os compostos-alvo podendo elevar desnecessariamente o consumo de O_3 e conseqüentemente os custos do processo. Assim, a viabilidade técnica e econômica do processo de ozonização e de outros POAs está diretamente relacionada com o grau de tratamento alcançado pela etapa que o precede, na qual devem ser removidos compostos de fácil degradabilidade minimizando o consumo de O_3 e radicais hidroxila e aumentando a chance de contato entre os oxidantes e os compostos-alvo.

Trabalhos sobre a degradação de micropoluentes em efluentes secundários sugerem que a aplicação de O_3 deve ser calculada em função da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), de modo que doses na faixa de 0,5 a 1,5 $gO_3/gCOD$ seriam suficientes para reduzir a concentração da maioria dos fármacos em 80 a 100% (HUBER *et al.*, 2005; NAKADA *et al.*, 2007; HOLLENDER *et al.*, 2009; FLYBORG *et al.*, 2010; GERRITY *et al.*, 2011; ZIMMERMANN *et al.*, 2011; GERRITY *et al.*, 2012; von SONNTAG & von GUNTEN, 2012; REUNGOAT *et al.*, 2012; VENDITTI *et al.*, 2012; ANTONIOU *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2013; MARGOT *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2014; HANSEN *et al.*, 2016; BOURGIN *et al.*, 2018), mas em geral tais trabalhos não abordam a formação de subprodutos de degradação, muitos dos quais podem apresentar toxicidade até superior aos compostos que os originaram (LARCHER *et al.*, 2012; KUANG *et al.*, 2013; NAJJAR *et al.*, 2013,2014; WU *et al.*, 2019), bem como não levam em consideração a neutralização de alguns grupos de bactérias e genes resistentes a antibióticos que podem resistir ao processo de ozonização (LÜDEKKE *et al.*, 2015; ALEXANDER *et al.*, 2016)

Outro aspecto operacional bastante discutido além da Dose Específica aplicada é o pH do efluente submetido à ozonização, que pode influenciar na formação de subprodutos farmacologicamente ativos e no grau de degradação dos compostos-alvo. Von Sonntag e von Gunten (2012) explicam que algumas moléculas têm múltiplos sítios reativos a O_3 , como aminas e anéis aromático presentes por exemplo em substâncias como os betabloqueadores metoprolol e atenolol. A protonação do grupo amina bloqueia este local, fazendo com que o ozônio reaja com os anéis aromáticos. A protonação da amina depende do seu pKa (metoprolol pKa = 9,7, atenolol pKa = 9,6) e, portanto, as constantes da taxa de reação nos diferentes locais ativos são diferentes em função do pH, assim como a reatividade da molécula como um todo. Para TRI por exemplo, Dodd; Buffle e Von Gunten, (2006) observaram que as velocidades de reação entre TRI e O_3 em efluente secundário como sendo: TRI molecular ($5,2 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$) > TRI monoprotonado ($7,4 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$) > TRI desprotonado, ($3,3 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$).

Em ensaios de ozonização de TRI (pKa 3,2 e 7,1) em água ultrapura, Kuang *et al.* (2013) sugerem que em pH 3 os dois átomos de nitrogênio do TRI estejam protonados, e observaram que em seis dos sete subprodutos identificados o anel pirimidina ficou intacto, protegido pela protonação dos átomos de N (DODD; BUFFLE; VON GUNTEN, 2006), de modo que a rota principal de degradação foi por hidroxilação

do anel benzeno, acelerada pela presença de grupos metoxil substituintes. Em pH 7 com e sem *scavenger* de $^{\circ}\text{OH}$ (t-BuOH) predominaram subprodutos gerados a partir da degradação do anel pirimidina pelo O_3 , mesmo na presença de radicais $^{\circ}\text{OH}$. Já em pH 10 predominaram subprodutos resultantes da clivagem da ponte de metileno que segundo os autores ocorre por ação de radicais $^{\circ}\text{OH}$ pois na ozonização em tal pH elevado há predomínio de radicais $^{\circ}\text{OH}$ pela decomposição do O_3 , e também porque pontes de metileno são ligações simples e portanto não são sítios preferenciais de ataque do O_3 , o que é comprovado pelo fato de que estes subprodutos praticamente não foram detectados em ensaios com pH 7 usando t-BuOH. Por fim, os autores observam que hidroxilação por O_3 é o principal mecanismo de degradação do TRI, mas que subprodutos secundários resultantes da abertura das estruturas cíclicas por ataque do O_3 apresentaram toxicidade superior ao TRI, e que assim como outros subprodutos da ozonização só podem ser mineralizados por ação dos radicais $^{\circ}\text{OH}$.

Dantas *et al.* (2008) realizaram ensaios de ozonização de SMX com e sem *scavenger* de $^{\circ}\text{OH}$ (t-BuOH) e observaram que mesmo na ausência de $^{\circ}\text{OH}$ o aumento do pH de 5 para 7 resultou em aumento das velocidades de reação de $1,8 \times 10^5$ para $4,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, indicando maior reatividade entre O_3 e SMX desprotonado. Este efeito também foi reportado por Liu *et al.* (2012), que ao realizar ensaios de ozonização em pH 5 e 9 observaram que para valores iguais de pH (com e sem *scavenger*) não houve diferença significativa entre as velocidades de reação e concluem que independentemente de ocorrer maior geração de radicais $^{\circ}\text{OH}$ em pH mais elevado, a degradação de SMX por O_3 ocorre predominantemente por ataque direto, devido à elevada reatividade apresentada pelo SMX desprotonado. Além do pH, os autores observaram que a reatividade foi crescente quanto maior: a força iônica (de 2 a 100 mM) e concentração de O_3 (de 1,0 a 3,3 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); e foi decrescente quanto maior a concentração de ácido húmico (de 1,0 a 5,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Segundo os autores, maior força iônica favorece a transferência de massa do O_3 aumentando assim a disponibilidade de O_3 e conseqüentemente a velocidade de degradação; por outro lado, o ácido húmico consome oxidantes e, portanto, seu aumento resulta em menor disponibilidade de O_3 . Quanto aos carbonatos, os autores observaram a existência de faixas de concentração para que atuem como promotores na geração de radicais $^{\circ}\text{OH}$ (2,5 a 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ou como *scavengers* (15 a 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), efeito similar ao observado por Garoma; Umamaheshwar e Mumper (2010). Em estudo sobre ozonização de efluente hospitalar tratado com MBR, Lee *et al.* (2014) reportam que a elevação do pH de 7

para 8,5 (Fig. 3) resultou em aumento efeito scavenger de $^{\circ}\text{OH}$ não só devido à presença de carbonatos, mas também devido ao tipo de COD, cujas aminas e fenóis que a constituem sofrem desprotonação, tornando-se mais reativos. Os autores também observaram que não houve forte correlação entre a distribuição de peso molecular e a reatividade do COD, que foi similar para amostras pré- e pós ultrafiltração.

Rodayan; Roy; Yargeau (2010) compararam a geração de subprodutos da ozonização de SMX em água pura e em efluente secundário real (DQO = 23 mg.L⁻¹; Sólidos Suspensos = 6 mg.L⁻¹.) com pH fixo (7,1) e observaram que apesar da degradação ter ocorrido mais rapidamente no efluente real, as doses necessárias para alcançar 100% de remoção foram similares para as duas águas, assim como os subprodutos formados, indicando que a ozonização do SMX sofre pouca influência da composição da matriz. Apesar de não definir a causa exata, ao comparar resultados os autores observaram que a transferência de massa no efluente real (34,4 L.min⁻¹) foi mais rápida do que em água pura (26,4 mg.L⁻¹ min⁻¹), o que poderia explicar o decaimento inicial de SMX mais rápido em efluente real, devido à maior disponibilidade de O₃. De acordo com Beltrán (2004) a transferência de massa de O₃ em efluente real é de 2,5 a 5 vezes maior que em água pura, a depender da composição. Por outro lado, ao avaliar os efeitos da variação de pH (de 5 a 9) sobre a degradação de alguns micropoluentes na ozonização de efluente hospitalar tratado por MBBR, Hansen *et al.* (2016) observaram que as doses específicas necessárias para remover 90% da concentração de oito fármacos foi maior quanto maior o pH, demonstrando que a ozonização em pH mais elevado de efluente contendo COD (18 mg.L⁻¹ neste caso) não é a estratégia mais eficiente para remover micropoluentes, e associam este efeito ao rápido decaimento das concentrações de O₃ por decomposição via OH⁻ em pH elevado, resultando na geração de radicais $^{\circ}\text{OH}$ que rapidamente são consumidos pelo COD, diminuindo assim as chances de contato entre compostos-alvo e oxidantes. Os autores ressaltam que nesta faixa de pH a especiação dos compostos não tem influência significativa uma vez que o pKa dos compostos-alvo era menor que 5. Adicionalmente os autores destacam a grande diferença nas Doses Específicas necessárias para alcançar remoção de 90% em pH 7, como por exemplo SMX, TRI e CBZ, de fácil degradação (DE = 0,52, 0,55 e 0,58 mg O₃.L⁻¹ respectivamente) e os mais resistentes: IBU, iopamidol e ácido diatrizóico (DE = 1,3, 2,6 e 4,7 mg O₃.L⁻¹ respectivamente). A fácil degradabilidade de CBZ e

SMX também foi reportada por Bourgin *et al.* (2018) em estudo sobre a remoção de micropoluentes em ETE de Lodos Ativados ($19.000\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$) seguida de ozonização em escala real (530m^3), na qual foi possível alcançar remoção $>80\%$ aplicando Dose Específica de apenas $0,35\text{ mgO}_3.\text{L}^{-1}$. Os autores alertam sobre a presença de nitrito no efluente a ser ozonizado, uma vez que por apresentar elevada reatividade com O_3 e razão molar de 1:1, de forma que para um efluente com $\text{COD} = 7,3\text{ mg}.\text{L}^{-1}$ e $1,4\text{ mgNO}_2.\text{L}^{-1}$ por exemplo, a aplicação de uma Dose Específica de $0,83\text{ mgO}_3.\text{L}^{-1}$ corresponderia na verdade a uma dose efetiva de $0,63\text{ mgO}_3.\text{L}^{-1}$.

1.2.1 Ozonização e benzodiazepínicos

Os fármacos psicoativos, incluindo medicamentos ansiolíticos e antidepressivos, são substâncias com consumo expressivo em nível mundial e de difícil degradação no meio aquoso, de forma que diversos trabalhos relataram a ocorrência de diferentes medicamentos psicoativos, tais como: alprazolam, bromazepam, citalopram, clonazepam, diazepam, lorazepam e oxazepam, em diferentes ambientes aquáticos (água superficial, subterrânea, afluente e efluente de estação de tratamento de esgoto e efluente industrial, água potável e ambiente marinho) em diversos países (ALMEIDA *et al.*, 2013; BOUISSOU-SCHURTZ *et al.*, 2014; CALISTO & ESTEVES, 2009; CUNHA, ARAUJO & MARQUES, 2017; FERREIRA, 2014; KOSJEK *et al.*, 2012; NUNES *et al.*, 2015; RACAMONDE *et al.*, 2014). A resistência destes compostos à degradação é resultante da presença de elementos da família dos halogênios, anéis aromáticos e grupamento cíclico em sua estrutura química (ALMEIDA *et al.*, 2013; CALISTO & ESTEVES, 2009; KOSJEK *et al.*, 2012), e diversos estudos evidenciam a persistência destas substâncias em água e a baixa eficiência de remoção das mesmas em estações de tratamento de água e esgoto convencionais (ALMEIDA *et al.*, 2013; CALISTO & ESTEVES, 2009; GROS *et al.*, 2010; JELIC *et al.*, 2011; KOSJEK *et al.*, 2012; RACAMONDE *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2015), em *wetlands* construídos (LI *et al.*, 2014) e alguns, mesmo após aplicação de processos oxidativos com ClO_2 (HEY *et al.*, 2012; HUBER *et al.*, 2005).

Na literatura são escassas informações sobre a degradação de medicamentos benzodiazepínicos por ozonização, porém os resultados de alguns trabalhos indicam que a ozonização pode ser uma solução viável para a remoção destes compostos

recalcitrantes ao tratamento biológico. Bourgin *et al.* (2018) avaliaram a degradação de diversos micropoluentes em efluente de ETE de Lodos Ativados em escala real, e observaram que ao aplicar Dose Específica igual a $0,97 \text{ mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$ foi possível alcançar remoção de 88% de oxazepam. Wert *et al.* (2009) avaliaram a remoção de 31 micropoluentes por ozonização de efluente oriundo de três ETEs em escala real nos Estados. Nos efluentes de cada uma foram detectadas concentrações iniciais de diazepam (DZP) de 2,6; 7,4 e 5,7 ng.L^{-1} , e teores de Carbono Orgânico Total iguais a 6,6; 10,3 e 10,3 mg.L^{-1} respectivamente. Os autores observaram que ao aplicar Dose Específica igual a $1,0 \text{ mg O}_3.\text{COT}^{-1}$ foi possível alcançar remoção de aproximadamente 90% nas duas primeiras ETEs e >95% na terceira. Além disso, os autores observaram que o DZP foi um dos compostos que apresentou menor diferença no grau de remoção entre os efluentes das diferentes ETEs apesar das diferenças nos teores de COT e demais parâmetros físico-químicos especialmente nitrito que apresentava diferença considerável entre os efluentes, sendo de $<0,05$; 0,77 e 0,40 mg.L^{-1} .

É importante destacar que não foi encontrado estudo que utilizou o processo de ozonização em meio aquoso para avaliação da remoção dos medicamentos ansiolíticos bromazepam e clonazepam, e apenas uma investigação foi encontrada relacionada a degradação de diazepam (WERT *et al.*, 2009). Vale salientar também, que esta classe de medicamentos é consumida em quantidades cada vez maior pela sociedade, incluindo o Brasil (CUNHA, ARAUJO & MARQUES, 2017), tais substâncias são de difícil degradação, concentrações consideráveis (0,14 até 840.000 ng L^{-1}) destas substâncias foram quantificadas em diferentes matrizes aquosas, e ainda apresentam efeitos tóxicos em diferentes organismos, incluindo desregulação endócrina, mesmo em pequenas concentrações (CUNHA, ARAUJO & MARQUES, 2017; CUNHA, MENDES & MARQUES, 2019). Logo, novos estudos utilizando o processo oxidativo avançado por ozonização são requeridos para avaliação da degradação destes medicamentos em meio aquoso.

Capítulo 2: QUANTIFICAÇÃO DA BIOMASSA FIXA ADERIDA AO MEIO SUPORTE DE UM MBBR: AGITAÇÃO MECÂNICA E ULTRASSOM

2.1 INTRODUÇÃO

A tecnologia dos reator de leito móvel com biofilme (MBBR em inglês significando *Moving Bed Biofilm Reactor*) foi desenvolvida na década de 80 na Noruega, com objetivo de aumentar a eficiência do tratamento de efluentes em plantas convencionais sem que fosse necessário ampliá-las, aumentando-se a densidade populacional microbiana em reatores convencionais através da utilização de meios suporte sobre os quais, se desenvolve o biofilme (RUSTEN *et al.*, 2006; ANDREOTTOLA *et al.*, 2000; ØDEGAARD *et al.*, 2006). Desta forma, os MBBRs podem ser classificados como sistemas do tipo híbrido uma vez que a biomassa formada por microrganismos está presente tanto na forma suspensa quanto na forma fixa - biofilme (JORDÃO; PESSÔA, 2014), podendo ser utilizados tanto para processos aeróbios como para processos anóxicos ou anaeróbios (BARWAL & CHAUDHARY, 2014).

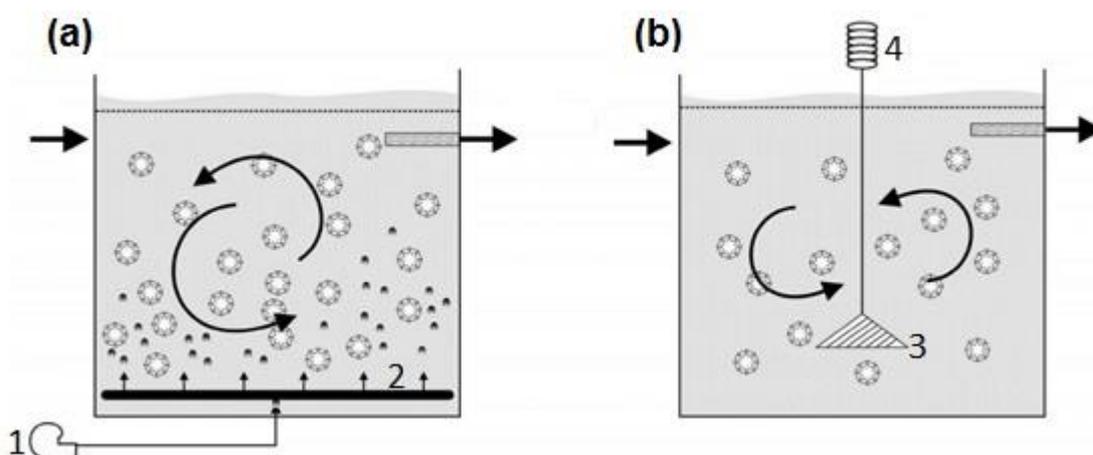
Além de fornecer maior área superficial para desenvolvimento de microrganismos, é necessário também que os meios suporte estejam em constante movimento, que favorece o contato entre os compostos presentes no meio líquido e o biofilme (ØDEGAARD *et al.*, 2006). Nos Tanques Aerados o movimento é promovido pelas bolhas de ar (Figura 2.1a) enquanto nos Tanques Anóxicos e Anaeróbios é promovido por agitadores mecânicos (Figura 2.1b).

Uma das principais variáveis para se avaliar o desempenho deste tipo de sistema é o teor de biomassa aderida aos meios suporte, e, portanto, sua quantificação é fundamental para o controle do processo. Tal quantificação é realizada através da extração do biofilme dos meios suporte que em seguida é submetido às análises da série de sólidos por métodos gravimétricos conforme APHA (2017). Diferentes autores utilizam métodos distintos para extração de biofilme dos meios suporte, tais como agitação (FERRAI *et al.*, 2010), ultrassom (NOGUEIRA *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2005; OLIVEIRA, 2008), raspagem manual (MAHENDRAN *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2013a; ZHANG *et al.*, 2013b), lavagem com água (OLIVEIRA, 2008) e lavagem química (OLIVEIRA, 2008; LEVSTEK & PLAZL, 2009; SHORE *et al.*, 2012;

FALÃS *et al.*, 2013; CAO, 2014; BASSIN *et al.*, 2016). Entretanto, há grande variação até mesmo em métodos que usam uma mesma técnica, e.g. tempos de ultrassom que vão de 2 min (NOGUEIRA *et al.*, 2002) a 60 min (OLIVEIRA, 2008), o que pode resultar em grande variação nos resultados de extração e conseqüentemente de quantificação da biomassa aderida, inviabilizando qualquer comparação. Não foram encontradas publicações que comparassem as eficiências de diferentes métodos.

O objetivo deste trabalho foi comparar duas técnicas diferentes e ambientalmente sustentáveis de extração que permitam a quantificação de orgânicos voláteis (agitação mecânica e ultrassom), identificando combinações de variáveis dentro da técnica selecionada que resulte em extração satisfatória de biomassa de forma rápida e reprodutível.

Figura 2.1 - Funcionamento dos reatores de leito móvel com biofilme. (a) reator aeróbico; (b) reator anaeróbico.



Legenda: 1 – Bomba; 2 – Difusor de ar; 3 – Agitador mecânico; 4 - Motor

Fonte: Adaptado de BARWAL & CHAUDHARY (2014).

2.2 MATERIAIS & MÉTODOS

Os meios suporte foram coletados de um sistema experimental em escala piloto do tipo BARDENPHO modificado de 5 estágios, que é composto pelas seguintes etapas: Anaeróbia (40 L), Anóxica 1 (40 L), Aeróbia (240 L), Anóxica 2 (40 L) e Reaeração (40 L). Apenas o Tanque Aeróbio era preenchido (50%) com meios suporte que ocupavam volume de aproximadamente 18 L, sendo, portanto, o volume útil do

reator igual a 222 L. Por incorporar o conceito do sistema BARDENPHO modificado com tecnologia MBBR o sistema foi denominado BARDENPHO_{mod}-IFAS, e estava instalado em uma elevatória de esgoto municipal onde era alimentado com esgoto bruto, em regime contínuo (60 L.h⁻¹).

2.2.1 Características dos Meios Suporte

Os meios suporte adotados neste estudo foram peças plásticas com formato cilíndrico (Figura 2.2) da marca Enviromex, fabricados em PEAD (polietileno de alta densidade), de cor branca, com diâmetro externo de 26 mm, densidade de 0,96 g.cm⁻³ e área específica de 500 m².m⁻³.

Figura 2.2 – Meios suporte utilizados neste estudo



Fonte: O autor.

2.2.2 Amostragem das unidades de meios suporte

Para cada rodada de extração foram utilizadas seis unidades de meio suporte utilizando frascos de PEAD que continham diferentes volumes de água destilada, e imediatamente acondicionadas (0 a 4°C) por no máximo 5 h até o momento dos ensaios de extração, que foi realizada por agitação mecânica (mesa agitadora com movimento orbital, 200 rpm) ou Ultrassom (40 kHz, com agitações manuais durante o processo de sonicação). Todos os meios-suporte de uma mesma etapa foram

coletados num mesmo instante, e para cada etapa foram realizadas coletas em momentos diferentes, e foi realizada reposição das peças removidas em cada coleta, para tentar minimizar possíveis alterações no funcionamento do sistema. Durante a coleta dos meios suporte tomou-se o cuidado de selecionar aqueles que aparentassem ter diâmetro e forma mais parecido possível, já que existe diferença visível nestes aspectos em decorrência de variações nos processos de fabricação e armazenamento.

2.2.3 Planejamento experimental

O estudo foi dividido em 04 etapas, de modo que nas 03 primeiras Etapas (Tabelas 1,2 e 3) se utilizou planejamento experimental (DoE) fatorial para otimização de processos (RODRIGUES & IEMMA, 2009) com objetivo de identificar as combinações de variáveis e respectivos níveis que resultassem nas melhores taxas de remoção de biomassa dos meios suporte. As variáveis e respectivos intervalos avaliados foram selecionados a partir de dados obtidos na literatura, bem como cada etapa foi planejada em função dos resultados da etapa anterior. Os softwares comerciais Statistica® e Minitab18® foram utilizados para a confecção dos gráficos e das análises estatísticas respectivamente.

2.2.4 Etapa I - Agitação mecânica e Ultrassom

As variáveis independentes testadas foram as mesmas para as duas técnicas, i.e., tempo e volume de água nos frascos (Tabela 2.1). Para ensaios com Ultrassom os frascos foram submetidos a 40 kHz (Figura 2.3a) e agitados manualmente a cada 5 minutos ao longo do processo de sonicação; e para agitação mecânica os frascos foram submetidos agitação contínua com movimento orbital a 200 RPM (Figura 2.3b)

Figura 2.3 - (a) Ultrassom Unique Modelo UltraCleaner 1400A, 40kHz; (b) Mesa agitadora - Ethik Technology Mod. 109-1, 200 rpm movimento orbital.

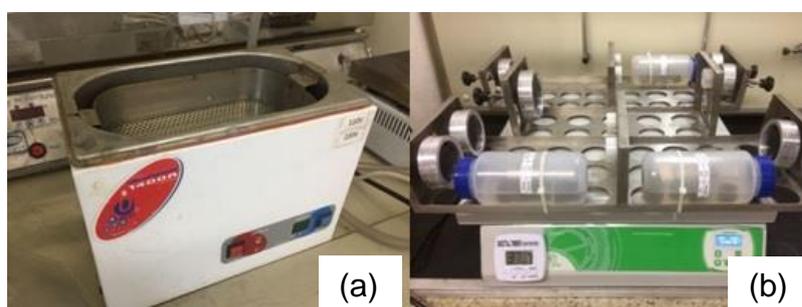


Tabela 2.1 - Etapa I – Planejamentos Fatoriais completos para dois fatores com triplicatas nos pontos centrais. Ultrassom e Agitação Mecânica.

Ensaios			Variáveis Independentes	
Ultrassom	Agitação Mecânica	Combinações de Níveis	Tempo (min)	Volume de H ₂ O (mL)
A	H	(-1, -1)	15	100
B	I	(+1, -1)	60	100
C	J	(-1, +1)	15	400
D	K	(+1, +1)	60	400
E	L	(0, 0)	37,5	250
F	M	(0, 0)	37,5	250
G	N	(0, 0)	37,5	250

2.2.5 Etapa II - Ultrassom, expansão do tempo, membranas distintas (0,7 e 1,5 μm)

Esta etapa foi planejada em função dos resultados obtidos na Etapa I. Foi utilizado apenas Ultrassom para extração do biofilme, e utilizou-se planejamento fatorial para comparar a quantificação de sólidos suspensos usando membranas de fibra de vidro com diferentes tamanhos de poro (Tabela 2.2). As variáveis independentes utilizadas foram as mesmas da Etapa I, com intervalo amplificado para variável 'Tempo', e foram adicionadas 02 rodadas aos pontos centrais. Durante cada rodada foram realizadas 03 agitações manuais de 03 segundos cada, distribuídas em intervalos iguais.

Tabela 2.2 - Etapa II - Planejamentos fatoriais completos para dois fatores com quintuplicatas nos pontos centrais – Extração de biofilme por Ultrassom e quantificação por membranas com poros de tamanhos diferentes.

Rodada			Variáveis Independentes	
Membrana 0,7 μm	Membrana 1,5 μm	Combinações de Níveis	Tempo (min)	Volume de H ₂ O (mL)
A	J	(-1, -1)	5	100
B	K	(+1, -1)	90	100
C	L	(-1, +1)	5	400
D	M	(+1, +1)	90	400
E	N	(0, 0)	47,5	250
F	O	(0, 0)	47,5	250
G	O	(0, 0)	47,5	250
H	Q	(0, 0)	47,5	250
I	R	(0, 0)	47,5	250

2.2.6 Etapa III - Influência da forma de agitação manual durante Ultrassom

Assim como na Etapa II, as variáveis da Etapa III foram selecionadas em função dos resultados obtidos na etapa anterior. Nesta etapa foi utilizado membrana com porosidade de 0,7 μm e o volume de água foi fixado em 250 mL (Tabela 2.3). As variáveis testadas foram Tempo de exposição ao Ultrassom e o número de agitações manuais (3 segundos cada) ao longo do processo de sonicação, distribuídas em intervalos iguais.

Tabela 2.3 - Etapa III: Planejamento fatorial completo para dois fatores com triplicata no ponto central - extração por Ultrassom e diferentes números de agitações manuais (3 segundos cada)

Rodadas		Variáveis Independentes	
Membrana 0,7 μm	Combinações de Níveis	Tempo (min)	Número de Agitações Manuais
A	(-1, -1)	5	2
B	(+1, -1)	90	2
C	(-1, +1)	5	10
D	(+1, +1)	90	10
E	(0, 0)	47,5	6
F	(0, 0)	47,5	6
G	(0, 0)	47,5	6

2.2.7 Etapa IV – Identificar tempo de Ultrassom que fornece baixa dispersão de resultados

Nesta etapa a única variável testada foi o Tempo de exposição a Ultrassom, de modo que as demais variáveis foram fixadas: membrana com poros de 0,7 μm , volume de água igual a 250 mL e 06 agitações manuais. Para cada tempo de exposição foram realizadas quintuplicatas (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 - Etapa IV - Extração de biofilme por diferentes tempos de Ultrassom em quintuplicata.

Tempo de Ultrassom		
10 min	30 min	50 min
A	F	K
B	G	L
C	H	M
D	I	N
E	J	O

2.2.8 Quantificação da biomassa extraída

Para a realização dos ensaios foram utilizados frascos de 500 mL preenchidos com os volumes de água destilada descritos acima, e após extração (via agitação mecânica ou ultrassom) os meios suporte foram retirados dos frascos e colocados em frascos separados para análise posterior. A fração líquida de cada amostra foi analisada com relação aos sólidos suspensos totais (SST), segundo método 2540D (APHA, 2017) e os meios suporte, após os processos de extração física foram submetidos à remoção do biofilme remanescente utilizando procedimento de extração química com solução de hidróxido de sódio (1 M, 100 mL, 100°C, 30 min), conforme rotina própria desenvolvida para o presente estudo.

Após aplicação de ultrassom ou agitação cada amostra foi colocada num Becker e homogeneizada, com auxílio de um misturador, por 60 seg. Em seguida, uma alíquota (10 mL) de cada frasco foi filtrada. Os filtros utilizados neste trabalho foram da marca Sartorius, modelo MG 550-HA, de 0,30 mm de espessura, 47 mm de diâmetro, porosidade 1,5 μm , e da Merck modelo AP4004705 com 0,475 mm de

espessura, 47 mm de diâmetro, porosidade 0,7 μm , ambos fabricados em fibra de vidro.

Após as filtrações as membranas foram colocadas em estufa por 1 h (103-105°C) e então colocadas no dessecador por 1 h para seu resfriamento. Em seguida, foram pesadas individualmente e colocados novamente na estufa por 1 h repetindo o processo. Após aferição do peso constante em estufa o filtro com o resíduo seco foi levado à mufla por 15 min para calcinação a $550 \pm 50^\circ\text{C}$, sendo em seguida retirados da mufla e colocados no dessecador por 1 h para seu resfriamento e pesagem. Este processo foi repetido até aferição de peso constante.

Os sólidos remanescentes representam os sólidos em suspensão fixos (SSF) enquanto a massa perdida na calcinação representa os sólidos em suspensão voláteis (SSV). Para este trabalho foram considerados como sólidos totais aderidos aos meios suporte (STAm) o resultado da análise de SST convertido para o volume de frasco de onde foi extraída alíquota mais o somatório da massa que ficou aderida aos meios suporte após o processo de extração por ultrassom ou agitação (Equação 2.1).

$$\text{STAm} = \text{Mam} + \text{SST} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Onde,

STAm = sólidos totais aderidos aos meios suporte;

MAm = massa de sólidos aderida aos meios suporte;

SST = massa de sólidos.

O cálculo da eficiência de extração foi realizado através da divisão da massa de sólidos extraído (por ultrassom ou agitação mecânica) pela massa dos sólidos totais aderidos aos meios suporte (Equação 2.2).

$$E_{ext} = 100 \frac{\text{SST}}{\text{SST} + \text{STAm}} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Onde,

Eext = eficiência de extração.

SST = massa de sólidos

STAm = sólidos totais aderidos aos meios suporte

Os meios suporte separados após os processos de extração (ultrassom ou agitação mecânica) foram colocados em pratos de alumínio, e levados à estufa por 24h (103-105°C). Em seguida foram colocados no dessecador para resfriamento por 60 min antes da pesagem. Este peso foi considerado como massa dos meios suporte após extração (MM_{ext}), que corresponde ao somatório da massa de biofilme remanescente após processo de extração com a massa dos próprios meios suporte.

Após pesagem, cada grupo de peças foi colocado em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL da solução hidróxido de sódio (1 M). Tais frascos foram posicionados em placa aquecedora (Quimis modelo Q313A) por 30 min, sendo os primeiros 15 min a 300°C, e os últimos 15 min a 150°C. Durante o aquecimento, os frascos Erlenmeyer foram agitados em três ocasiões: aos 10, 20 e 30 min.

Os meios suporte foram lavados em duas etapas: Na primeira etapa, água de torneira foi adicionada aos frascos Erlenmeyer até o cobrimento das peças; em seguida, os frascos foram agitados manualmente por aproximadamente 5 segundos. Essa etapa foi repetida 10 vezes para cada grupo de peças. Na segunda etapa água destilada foi adicionada até o cobrimento das peças; em seguida, os frascos foram agitados manualmente por aproximadamente 5 segundos. Esta etapa foi repetida 3 vezes para cada Erlenmeyer. Após lavagem, as peças foram posicionadas em pratos de alumínio e levadas a estufa por mais 24 h.

Após 24 h em secagem, cada grupo de meios suporte foi pesado para aferição do peso dos meios suporte sem o biofilme remanescente. Tal peso foi denominado “massa dos meios suporte após lavagem” (MM_{lav}). A “massa de sólidos aderida aos meios suporte” (MA_m) foi calculada pela diferença do peso inicial por esse peso após lavagem (Equação 2.3).

$$MA_m = Mm_{ext} - MM_{lav} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Onde,

MA_m = massa de sólidos aderida aos meios suporte;

MM_{ext} = massa dos meios suporte após extração;

MM_{lav} = massa dos meios suporte após lavagem.

2.2.9 Análises estatísticas

Os gráficos referentes aos resultados do planejamento experimental (diagrama de Pareto, superfície de respostas etc.) foram gerados pela versão *trial* do software Statistica (versão *trial*). Os resultados da extração por cada técnica (Ultrassom e Agitação Mecânica) em termos de %SST extraído foram comparados utilizando-se o teste de *Mann-Whitney* com o uso do software de estatista Minitab18®. Este teste não-paramétrico compara as medianas de duas amostras independentes selecionadas de populações que apresentem uma mesma distribuição.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Etapa I - Extração de biomassa: ultrassom e agitação mecânica

A estimativa da biomassa extraída dos meios suporte em termos de %SST, tanto com aplicação de ultrassom quanto agitação mecânica e o uso de membrana de 1,5 μm resultou em eficiências de extração que variaram de 33 a 43% pela agitação mecânica e de 56 a 70% pelo ultrassom (Tabela 2.5), sendo tais resultados semelhantes aos obtidos por Oliveira (2008) que observou 64% de extração ao aplicar sonicação de 1 h e 250 mL de água.

Na extração por ultrassom (Etapa I) não houve efeito significativo ($\alpha=0,05$) das variáveis volume e tempo nos níveis estudados (Figuras 2.4 e 2.5). Na análise de variância, a falta de ajuste ao modelo não foi significativa ($p = 0,1654$) e o modelo, portanto, foi considerado válido. Para agitação mecânica (Etapa I), apenas a variável volume foi considerada significativa ($\alpha = 0,05$) (Figura 2.6 e 2.7). Para um mesmo tempo, o aumento do volume influenciou positivamente a eficiência de extração de sólidos (%SST) (Figura 2.7). A análise da variância indicou que o modelo apresenta ajuste satisfatório.

Quando as medianas em termos de %SST extraídos por ultrassom e por agitação mecânica foram comparadas pelo teste de *Mann-Whitney* utilizando-se o Minitab18® concluiu-se que o ultrassom teve desempenho significativamente superior à agitação mecânica ($p < 0,05$).

Por este motivo decidiu-se pela realização de um novo experimento somente com ultrassom, estendendo a faixa de tempos de exposição e utilizando-se além da membrana de 1,5 μm , uma membrana com porosidade 0,7 μm para verificar eventual influência da malha sobre o %SST retido.

Tabela 2.5 - Etapa I: Eficiência de extração por Ultrassom e Agitação Mecânica – Planejamentos Fatoriais Completos para duas variáveis e três níveis, com triplicata nos pontos centrais

Rodada		Volume de H ₂ O (mL)	Tempo (min)	%Ext Ultrassom	%Ext Agitação Mecânica
Ultrassom	Agitação Mec.				
A	H	100	15	56	38
B	I	400	15	59	43
C	J	100	60	66	33
D	K	400	60	65	41
E	L	250	37,5	73	41
F	M	250	37,5	64*	41
G	N	250	37,5	70	43

*Outlier.

Figura 2.4 - Diagrama de Pareto. Estimativa do efeito padronizado das variáveis volume (mL), tempo (min) e interação volume x tempo (Etapa I - Ultrassom).

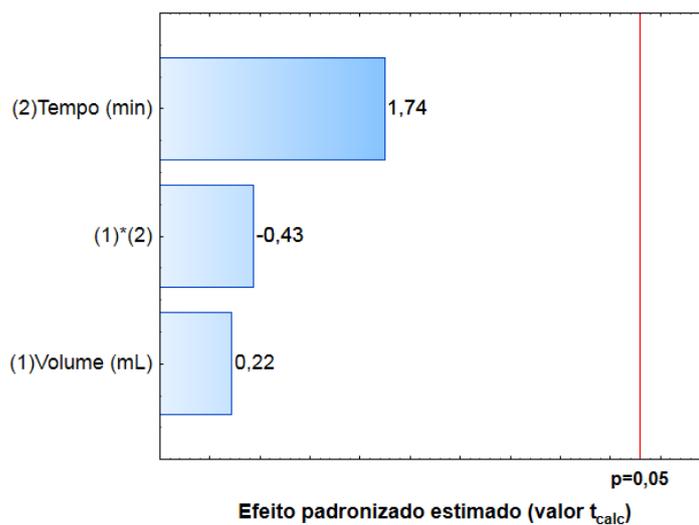


Figura 2.5 - Superfícies de resposta. Variáveis volume (mL), tempo (min) e %SST extraído (Etapa I - Ultrassom).

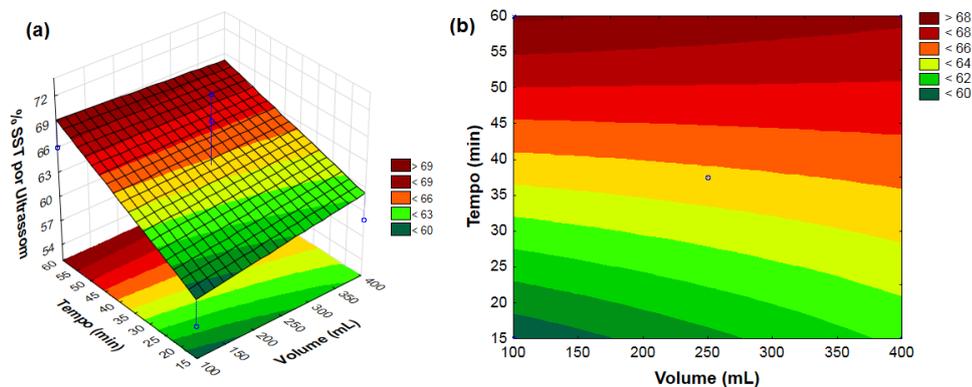


Figura 2.6 - Diagrama de Pareto. Efeito padronizado das variáveis volume (mL), tempo (min), e interação volume x tempo (Etapa I - Agitação mecânica).

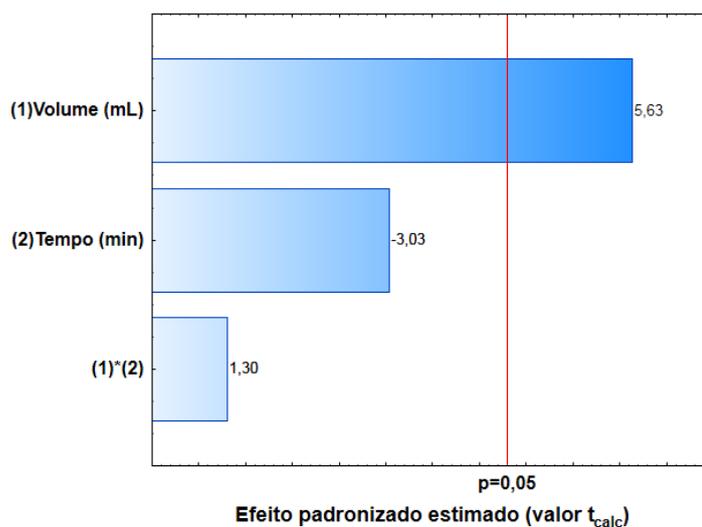
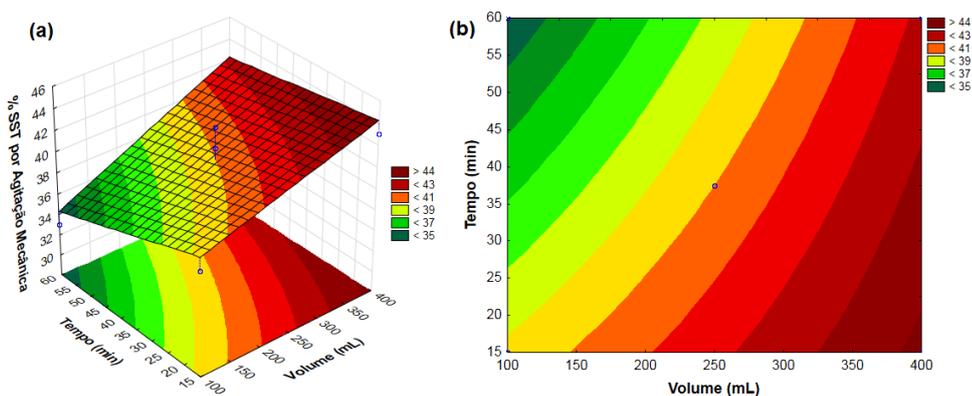


Figura 2.7 - Superfícies de resposta das variáveis volume (mL), tempo (min) e % SST extraído (Etapa I - Agitação Mecânica). Variável resposta: %SST.



2.3.2 Etapa II - Extração por ultrassom em uma faixa mais ampla de tempo e com uso de dois filtros com porosidades distintas (filtros 0,7 e 1,5 μm)

Tendo em vista a dispersão de dados no ponto central observada na Etapa I, na Etapa II ao invés de triplicatas, foram realizadas quintuplicatas no ponto central (Tabela 2.6). Nesta etapa foi realizada uma comparação entre membranas com porosidades diferentes dentre as aceitas pelo Standard Methods, considerando a hipótese de que menor porosidade poderia resultar em maior retenção de SS e conseqüentemente em maior percentual de extração. O percentual de extração variou de 55-75% para filtração com membranas de 0,7 μm (Tabela 2.6, Figura 2.8a) e 55-75% para membrana de 1,5 μm . A comparação das medianas das extrações (%SST) através do teste Mann-Whitney (Minitab18®) mostrou que não houve diferença significativa ($\alpha = 0,05$) entre os resultados, mesmo para tempos mais longos de Ultrassom, quando pode ocorrer maior fragmentação da matéria, e por este motivo serão discutidos resultados apenas para membranas de 0,7 μm , que por questão de disponibilidade será adotada nas etapas seguintes.

A ANOVA mostrou que o modelo gerado apresentou ajuste satisfatório e boa reprodutibilidade ($R^2 = 0,84$) apesar da grande variação nos resultados das réplicas do ponto central, para os quais a extração foi de 66 a 77%. Assim como indicado na etapa anterior, nesta etapa o diagrama de Pareto (Figura 2.8b) ilustra a maior influência do tempo de Ultrassom sobre a extração, com $p = 0,02$ contra $p = 0,09$ para a variável volume de H_2O .

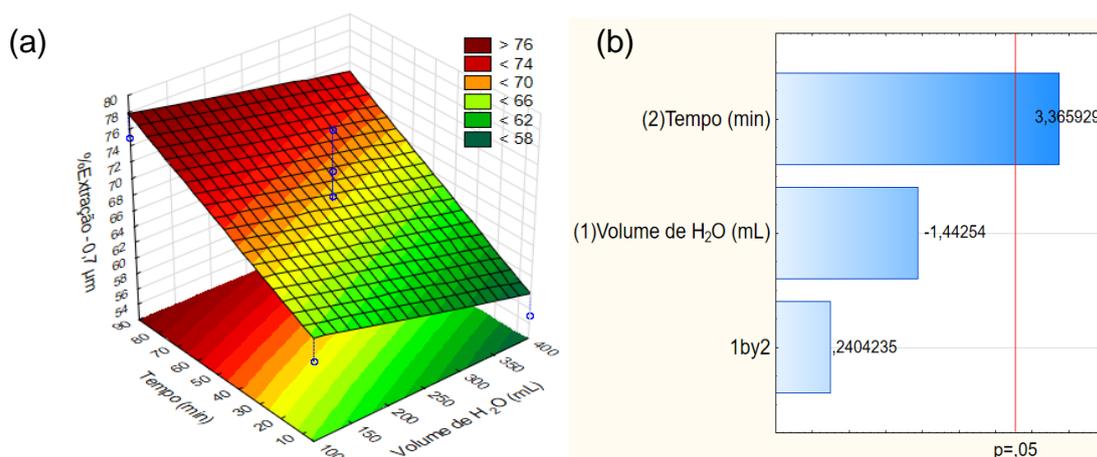
Tabela 2.6 - Etapa II – Extração com Ultrassom - membranas com poros de 0,7 μm e 1,5 μm . Planejamentos Fatoriais completos para duas variáveis e três níveis, com quintuplicatas nos pontos centrais.

Rodada		Volume de H_2O (mL)	Tempo (min)	% Ext (0,7 μm)	% Ext (1,5 μm)
A	J	100	5	62	62
B	K	100	90	75	76
C	L	400	5	55	55
D	M	400	90	70	69
E	N	250	47,5	69	67
F	O	250	47,5	66	67
G	P	250	47,5	72*	72*
H	Q	250	47,5	77*	78*
I	R	250	47,5	69	71

*Valores considerados outliers.

Apesar de esta variável não ter influência significativa, observou-se que a extração foi levemente superior (~7%) quando se usa menores volumes de água (100 mL) tanto para maiores quanto para menores tempos de US, para as duas membranas testadas (Tabela 2.6). Uma explicação seria o maior movimento e energia nas colisões das peças plásticas dentro de frascos com menor volume de água, já que todos os frascos tinham volume total de 500 mL e quando preenchidos com 400 mL de H₂O restava menos espaço para agitação em comparação aos frascos preenchidos com 100 mL, favorecendo a absorção de impacto das peças pela água, dificultando a soltura do biofilme das peças plásticas.

Figura 2.8 - (a) Superfícies de resposta - %SST extraído e (b) Diagrama de Pareto – Estimativa dos efeitos padronizados das variáveis volume (mL), tempo (min), e da interação volume x tempo.



2.3.3 Etapa III – Influência da Agitação Manual durante Ultrassom

Nesta etapa foram usadas apenas membrana 0,7 µm, o volume de H₂O foi fixado em 250 mL e foi adicionada como variável independente o número de agitações dos frascos durante o processo de sonicação. As extrações variaram de 30,8 a 91,3% (Tabela 2.7, Figura 2.9a).

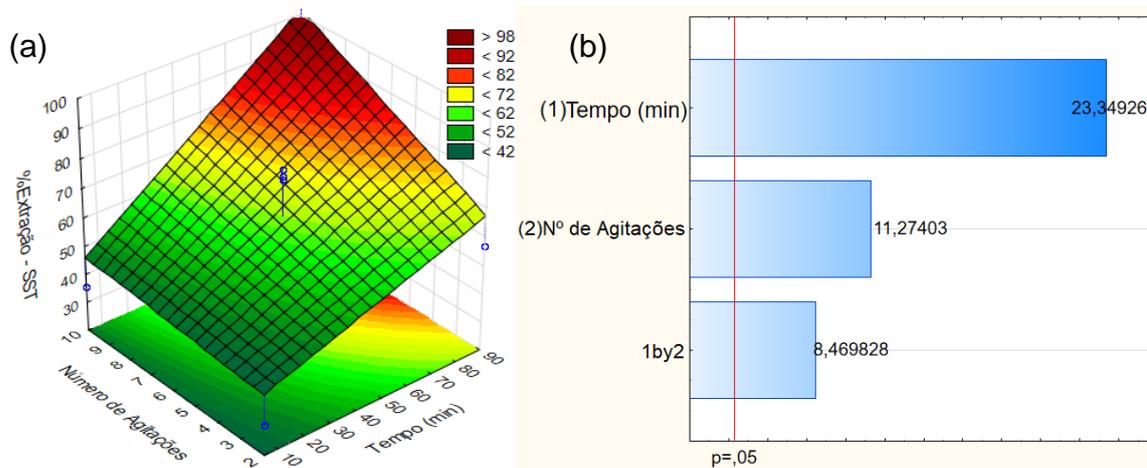
A ANOVA mostrou que a falta de ajuste do modelo gerado foi bastante significativa ($p = 0,003$) e apresentou R^2 relativamente baixo (0,69), mas apesar de o modelo não representar bem os dados observados, o diagrama de Pareto (Figura

2.9b) sugere que o tempo de ultrassom tem influência muito maior sobre o resultado do que o número de agitações.

Tabela 2.7 - Etapa III – Extração com diferentes tempos de exposição a Ultrassom e diferentes números de agitações manuais. Planejamento Fatorial completo para duas variáveis e três níveis, com triplicata no ponto central.

Rodada Ultrassom	Tempo (min)	Nº de agitações	% Extraído
A	5	2	30,8
B	90	2	56,8
C	5	10	35,7
D	90	10	91,3
E	47,5	6	77,3
F	47,5	6	79,7
G	47,5	6	76,3

Figura 2.9 - (a) Superfícies de resposta - %SST extraído e (b) Diagrama de Pareto – Estimativa dos efeitos padronizados das variáveis volume (mL), tempo (min), e da interação volume x tempo.



2.3.4 Etapa IV – Tempo mínimo de Ultrassom e reprodutibilidade

Foi observada grande dispersão de dados observada na maioria dos resultados dos planejamentos fatoriais, que fica evidente ao comparar os resultados das réplicas dos pontos centrais em cada etapa. Tal dispersão pode ser atribuída a algum fator que não é possível controlar e que faz com que a remoção de biomassa ocorra de formas diferentes mesmo para meios suporte submetidos às mesmas condições de

ultrassom, agitação e quantidade de água usada. A Figura 2.10 exemplifica tal diferença, sendo possível observar a olho nu a diferença no teor de biofilme remanescente entre peças de um grupo pertencente um mesmo frasco após sonicação.

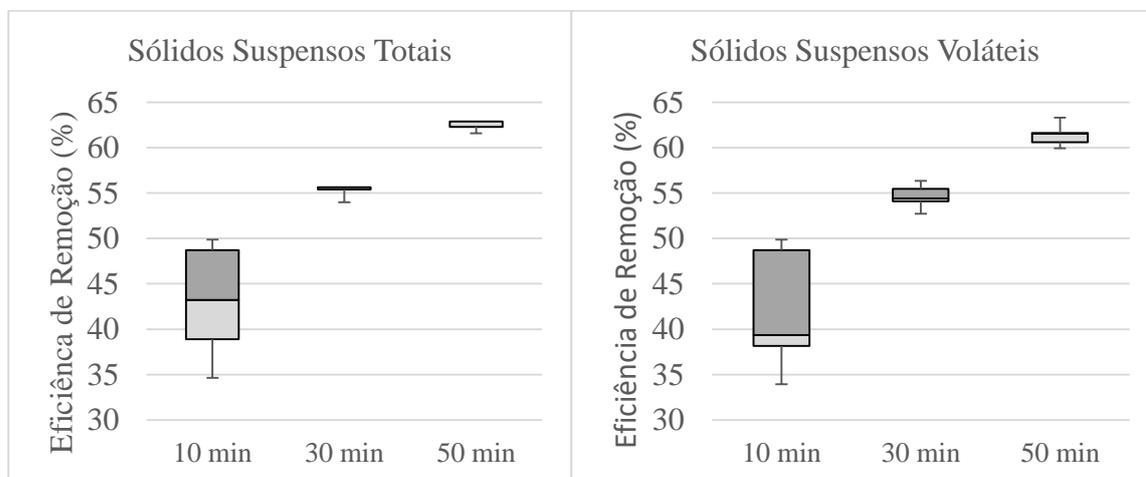
Figura 2.10 - Meios suporte de um mesmo grupo apresentando diferença na quantidade de biofilme remanescente após extração por Ultrassom



Por este motivo, nesta etapa optou-se por isolar a variável tempo de Ultrassom com objetivo de verificar se há relação desta variável com a dispersão observada nas respostas anteriores. Foram fixados o volume de H₂O (250 mL), o número de agitações durante o ultrassom (6 vezes), e cada um dos 3 níveis (10, 30 e 50 min) foi testado em quintuplicata. Observou-se maior variação nos resultados de extração, tanto de SST quanto de SSV quando usado tempo de ultrassom menor que 30 min, com diferença de até 15% para ambos parâmetros (Figura 2.11).

Maiores tempos de ultrassom resultaram em maior extração de biomassa. Há indícios de que a extração ocorra como função linear do tempo de Ultrassom. Por outro lado, os resultados indicam que a partir de 30 min a dispersão nos resultados é baixa e, portanto, apesar de 50 min de ultrassom resultar em maior remoção, a baixa dispersão nos resultados com 30 min, i.e. boa reprodutibilidade, justifica o uso deste tempo para o método de quantificação, tanto do ponto de vista técnico quanto econômico.

Figura 2.11 - Boxplot da eficiência de extração: SST e SSV. Quintuplicatas em cada nível, Valores fixados: volume de H₂O (250 mL) e N^o de agitações (6). Membrana = 0,7 µm



CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com os desenhos experimentais e intervalos selecionados das variáveis independentes analisadas apontam Ultrassom como técnica superior à Agitação Mecânica na extração de biofilme dos meios suporte. Quanto à quantificação de SS não houve diferença estatisticamente significativa entre o uso de membranas de fibra de vidro com porosidade de 0,7 ou 1,5 µm. O tempo de exposição ao Ultrassom foi a variável mais importante quando comparado com o volume de água usado para extração ou com o número de agitações ao longo do processo de sonicação. A avaliação individual desta variável mostrou que tempos abaixo de 30 min podem resultar em valores dispersos do percentual de biomassa extraída e portanto, com pouca reprodutibilidade, sendo assim inadequados para planejamentos fatoriais como os utilizados neste estudo por resultarem em modelos pouco representativos dos resultados reais.

Capítulo 3. DESEMPENHO DO SISTEMA BARDENPHO_{mod}-IFAS

3.1 OBJETIVO

O presente estudo teve por objetivo avaliar o desempenho do sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS, quanto à capacidade de remoção de matéria orgânica e nutrientes de esgoto com composição variável ao longo do tempo, resultante da contribuição de esgotos domésticos, industriais, lodo de caminhão limpa fossa e lixiviado de aterro sanitário.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Descrição do sistema

O dimensionamento e a construção do sistema seguiram a configuração do tipo BARDENPHO modificado de 5 estágios, cujos detalhes constam na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição do sistema e condições operacionais.

UNIDADE	VOLUME	CONDIÇÕES OPERACIONAIS
ANAERÓBIO	40 L	TDH = 0,68 a 1,71 h
ANÓXICO 1	40 L	TDH = 0,49 a 1,13 h
AERADO	240 L + 40 L (sed ^{**})	TDH = 2,45 a 7,40 h; I L = 20 dias
ANÓXICO 2	40 L	TDH = 0,68 a 1,71 h
REAERAÇÃO	40 L	TDH = 0,51 a 1,28 h
SEDIMENTADOR	12 a 70 L	TDH = 0,38 a 1,6 h
RECIRC. AER-AER	-	4:1*
RECIRC. AER-ANÓX1	-	1:1*
RECIRC. SED-ANA	-	1:1*

Legenda: TDH = Tempo de detenção hidráulico; IL = Idade do Lodo.

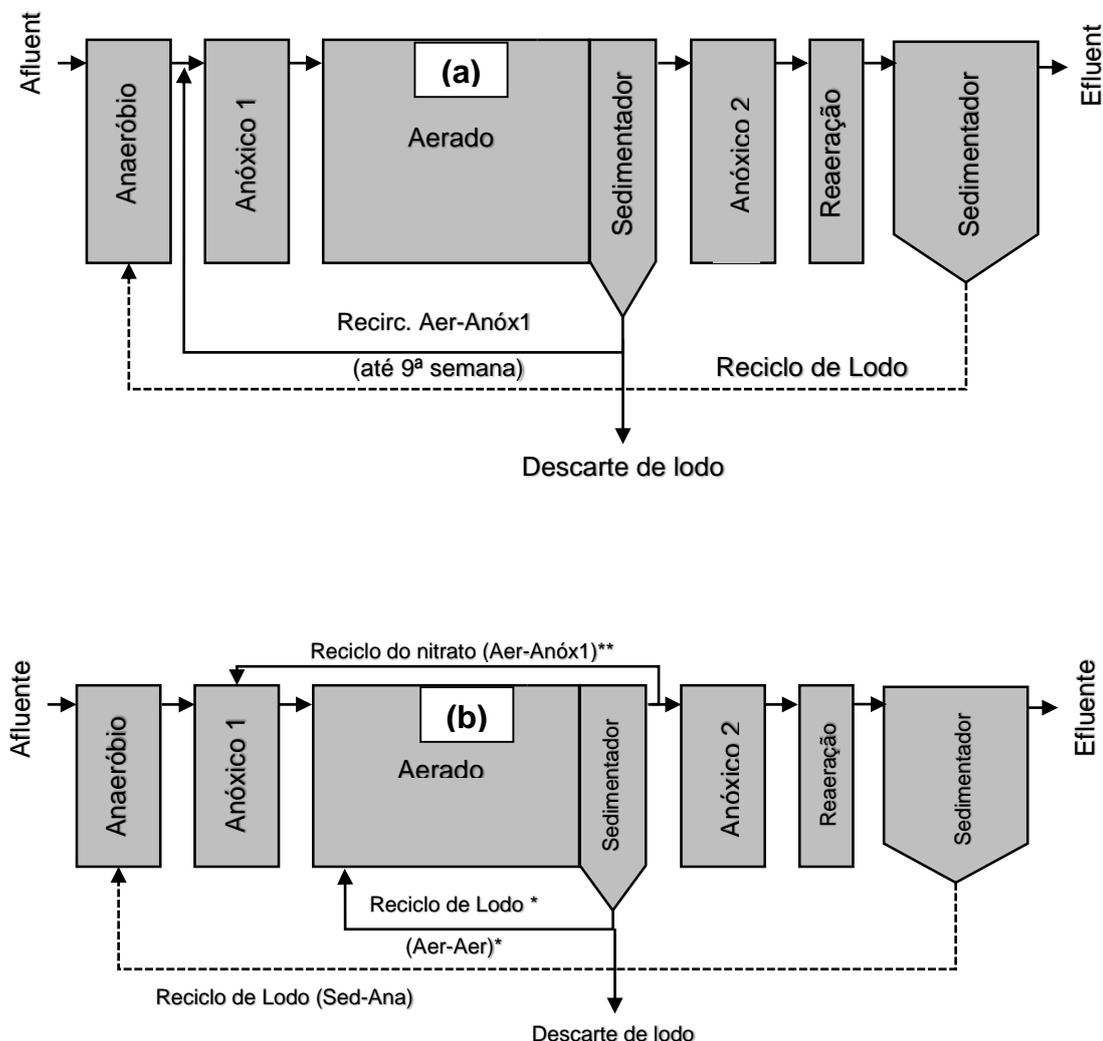
*: Em relação à vazão de entrada no sistema.

** : Sedimentador do Tanque Aerado (TDH = 0,37 a 1,13h).

A vazão de entrada foi aumentada gradualmente até que se alcançasse TDH do sistema dentro da faixa de 8 a 21h reportada na literatura recente (HUANG et al., 2017; PASEREH et al., 2017; ASHRAFI et al., 2019).

Um sedimentador foi adicionado ao Tanque Aerado com os objetivos de: (1) permitir maior controle sobre o teor de biomassa suspensa no Tanque Aerado; (2) reduzir o teor de oxigênio dissolvido encaminhado para os Tanques Anóxicos. Portanto, o presente sistema contou com uma recirculação adicional em relação ao BARDENPHO de 5 estágios (Figura 3.1), responsável por recircular a biomassa suspensa dentro do Tanque Aerado, e diferente do processo BARDENPHO original, a retirada do lodo foi feita a partir deste ponto, na tentativa de melhor controlar o teor de sólidos suspensos e também de prevenir a liberação secundária de fósforo do lodo nos tanques subsequentes.

Figura 3.1 - Sistema BARDENPHO_{mod}-IFAS de 5 estágios inicial (a) e modificado (b) após a 9ª semana de monitoramento.



Legenda: (*) Foi ligada apenas após a 9ª semana de funcionamento do sistema; (**) Até a 9ª semana esta linha era ligada no fundo do sedimentador adjacente ao Tanque Aerado, bombeava NO_3^- e lodo do Tanque Aerado para o Anóxico 1.

Apenas o Tanque Aerado foi configurado como IFAS (biomassa fixa + suspensa) e tinha 50% do seu volume preenchido com meios suporte da marca Enviromex, fabricado em PEAD (polietileno de alta densidade), de cor branca, com formato cilíndrico (diâmetro externo de 26 mm), densidade de $0,96 \text{ g.cm}^{-3}$ e área específica de $500 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$. Para cálculo do tempo de detenção hidráulico do Tanque Aerado foi considerado o somatório do seu volume (240L) com o volume do sedimentador adjacente (40L) e subtraindo o volume ocupado pelos meios suporte

(18L), resultando em volume útil de 262L. Além disso, para todos os tanques o cálculo do TDH foi realizado considerando também as vazões das recirculações.

3.2.2 Instalação, operação e monitoramento do sistema

O sistema foi instalado e operado em uma Estação de Tratamento de Efluentes Municipais na cidade do Rio de Janeiro, e foi alimentado de forma contínua com esgoto bruto captado logo após sua entrada na estação, após as calhas Parshall e antes do sedimentador primário da ETE.

A alimentação do sistema era formada por uma mistura de esgoto urbano, esgotos industriais e hospitalares, e além disso, chegam na ETE diariamente, caminhões transportando lixiviado de aterro de resíduos sólidos e caminhões limpa fossa, sendo estimado o despejo de aproximadamente 640 m³ por dia de lixiviado e lodo de fossas.

O bombeamento que alimentava o sistema e responsável pelas recirculações foi realizado por meio de bombas peristálticas com cabeçotes Watson-Marlow modelos 313 e 520R2. A aeração foi realizada utilizando compressor modelo ACQ-012 (150 L.min⁻¹) e difusores tipo cortina de ar de bolhas finas, ambos da marca Boyu. A agitação nos Tanques Anóxicos e Anaeróbico foi realizada utilizando motores de passo modelo WD-2404 da marca Wotiom, conectados a agitadores helicoidais de máquinas lavadoras de roupas, modelo 326006721 (Consul), e ajustados para 80rpm.

O sistema foi operado por 24 semanas com diferentes vazões de entrada. É importante destacar que até a 9ª semana de funcionamento o sistema foi operado com 2 recirculações, de modo que a recirculação 'Aer-Aer' ainda não existia, e a recirculação 'Aer-Anóx1' realizava dupla função, a recirculação do nitrato e a recirculação do lodo do Tanque Aerado, que até então era encaminhado para o Tanque Anóxico 1. O Oxigênio dissolvido no Tanque Aerado foi mantido a média de 3,21 mg.L⁻¹, com episódios de picos para mais e para menos ao longo da operação. Para dar partida no sistema foram adicionados ao Tanque aerado, durante as 04 primeiras semanas, 10 L de lodo ativado oriundo da própria ETE municipal, e a vazão de entrada foi ajustada inicialmente para 0,25 L.min⁻¹, sendo aumentada gradativamente até 0,45 L.min⁻¹.

As coletas foram realizadas com intervalos de no mínimo uma semana, na entrada, na saída e dentro de cada tanque do sistema, e os parâmetros analisados e respectivos métodos são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Parâmetros físico-químicos analisados e respectivos métodos.

Parâmetro físico-químico	Método de análise
Temperatura	Sonda Hach para OD e Temperatura
pH	Sonda Multiparâmetro – Eletrodo de vidro
Condutividade elétrica	Sonda Multiparâmetro – Eletrodo 4 AC
Potencial de Oxirredução - ORP	Sonda Multiparâmetro – Eletrodo de platina
OD	Sonda Hach para OD – Luminescência
DQO	<i>Standard Methods</i> – Protocolo nº5220 – APHA (2017)
Amônia	<i>Standard Methods</i> – Protocolo nº 4500-NH3 F – APHA (2017)
Nitrito	<i>Standard Methods</i> – Protocolo nº 4500-NO2 – APHA (2017)
Nitrato	Kit Hach TNT835
Nitrogênio Total	Kit Hach TNT827
Fósforo Total	Kit Hach TNT844
Sólidos Sedimentáveis	<i>Standard Methods</i> Protocolo nº2540F Cone Imhoff APHA (2017)
Sólido Total	<i>Standard Methods</i> – Protocolo nº 2540 – APHA (2017)
Sólido Total Fixo	<i>Standard Methods</i> – Protocolo nº 2540 – APHA (2017)
Sólido Total Volátil	<i>Standard Methods</i> – Protocolo nº 2540 – APHA (2017)
Sólidos Suspensos	<i>Standard Methods</i> – Protocolo nº2540D – APHA (2017)
Sólido Suspenso Fixo	<i>Standard Methods</i> – Protocolo nº 2540 – APHA (2017)
Sólido Suspenso Volátil	<i>Standard Methods</i> – Protocolo nº 2540 – APHA (2017)
Biomassa aderida	Metodologia própria – Extração por ultrassom e agitação manual, seguidos por análise de sólidos, lavagem química das peças e diferença de peso seco

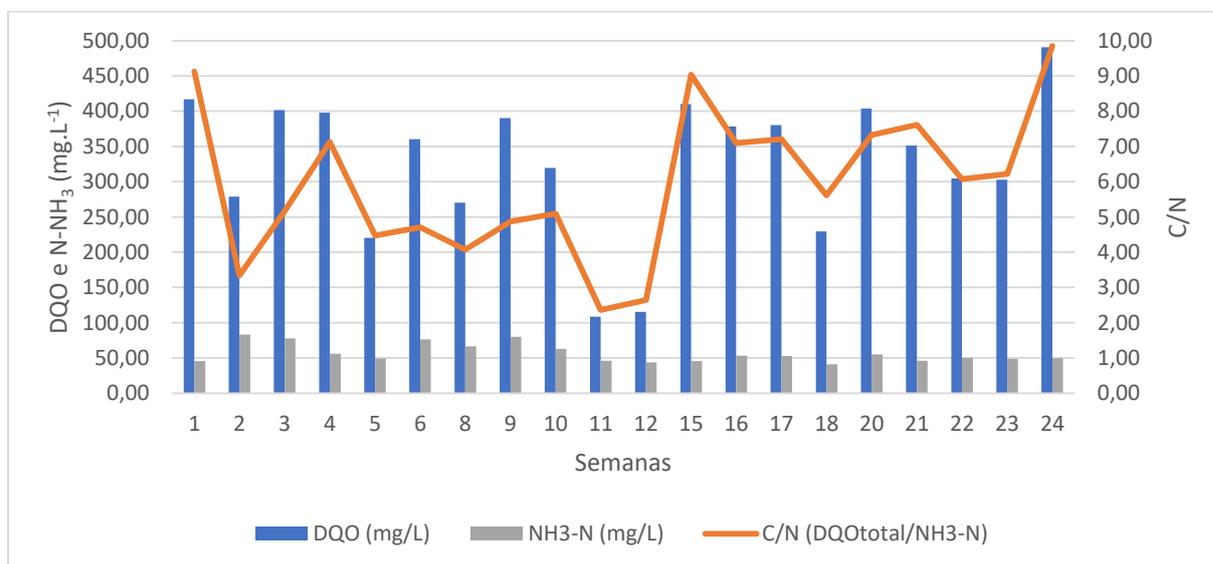
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Características do esgoto bruto

A ETE de grande porte que fornecia o esgoto bruto de entrada no sistema BARDENPHO_{mod}-IFAS possui uma vazão de entrada de 2,5 m³ por segundo. Os valores aferidos para os diferentes parâmetros físico-químicos usualmente aplicados no monitoramento de sistemas de tratamento de esgotos encontram-se disponíveis no APÊNDICE A.

É importante destacar a grande variação na composição do afluyente ao longo do tempo, que era captado diretamente na entrada da ETE sem passar por nenhum tanque de equalização. Nas 4 primeiras campanhas o esgoto bruto apresentou a maior oscilação na taxa C/N observada durante o período de estudo, sendo tais taxas C/N de 9,13; 3,34; 5,17 e 7,12 respectivamente (Figura 3.2) com variação de DQO = 108 a 490 mg.L⁻¹ e N-NH₃ = 45 a 83 mg.L⁻¹.

Figura 3.2 – Concentrações de DQO e N-NH₃ no esgoto bruto (N= 3).



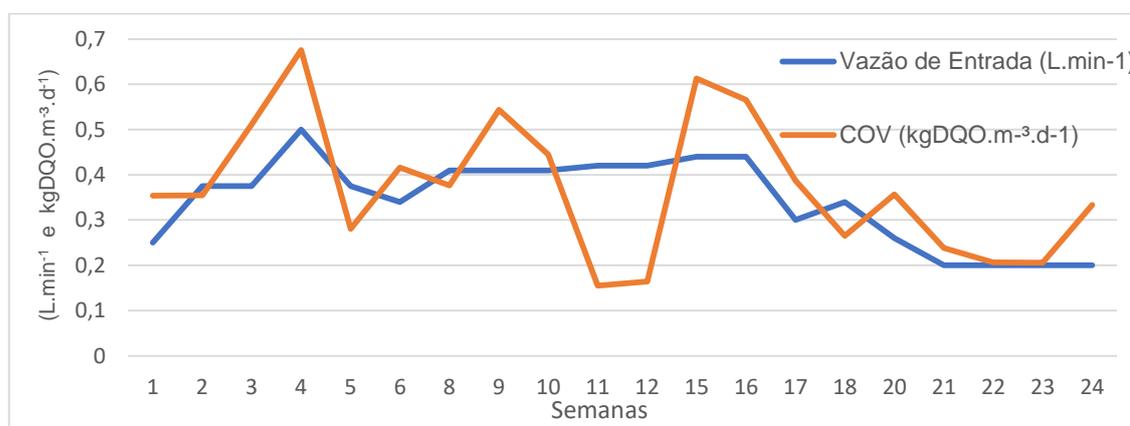
Após 4 semanas, a C/N apresentou estabilidade por cinco semanas, que logo foram seguidas de variações bruscas, com períodos de estabilidade de no máximo duas semanas consecutivas.

Mannina *et al.* (2018) avaliaram a influência de diferentes condições operacionais sobre o desempenho de um sistema UCT-IFAS-MBR alimentado com efluente municipal misturado a efluente sintético, com objetivo de controlar a C/N, e observaram que a taxa C/N foi a variável que mais afetou o funcionamento do reator.

Em um estudo avaliando o desempenho de um sistema BARDENPHO de 5 estágios, Huang *et al.* (2017) observaram que a queda de C/N de 8-10 para 5-6 e do COV de 0,8 a 0,4 kgDQO.m⁻³ causou prejuízos à redução de DQO (de uma redução >95% houve queda para aproximadamente 80%) e da nitrificação (de >99 para 90%), sendo que após a queda na eficiência, o sistema levou aproximadamente 20 dias (aprox. 3 semanas) para recuperar o desempenho. Tal observação ajuda a compreender o desempenho irregular do sistema estudado na presente tese, tendo em vista que os períodos de estabilidade não duravam mais do que duas semanas. Além disso, nos períodos entre uma campanha amostral e outra (aproximadamente 7 dias) é possível que tenha ocorrido variação substancial na composição nos seis dias de intervalo de monitoramento.

Os sucessivos choques de carga aos quais o sistema foi submetido são ilustrados na Figura 3.3, na qual se observa que mesmo com a vazão de entrada fixada em 0,375 L.min⁻¹ houve a grande variação na COV de 0,35 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹ na 2ª semana para 0,51 kgDQO.m⁻³ na 3ª semana, e 0,28 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹ na 5ª semana.

Figura 3.3 - Vazões de entrada (L.min⁻¹) e Carga Orgânica Volumétrica (kgDQO.m⁻³.d⁻¹).



3.3.2 Desempenho do sistema

Nas 04 primeiras semanas o sistema apresentou grande oscilação no desempenho de nitrificação e redução de DQO (Figura 3.4), provavelmente em função da grande variação observada na composição do afluente e conseqüentemente, na carga aplicada, bem como da impossibilidade de realizar ajustes à mesma velocidade que ocorriam tais variações, a exemplo da manutenção do teor de OD dentro do Tanque Aerado que no período do estudo variou de 0,9 a 6,18 mg.L⁻¹, resultando conseqüentemente em variação no teor de OD nos demais reatores do sistema (Figura 3.5).

Figura 3.4 - Oscilação na C/N, COV e desempenho do sistema.

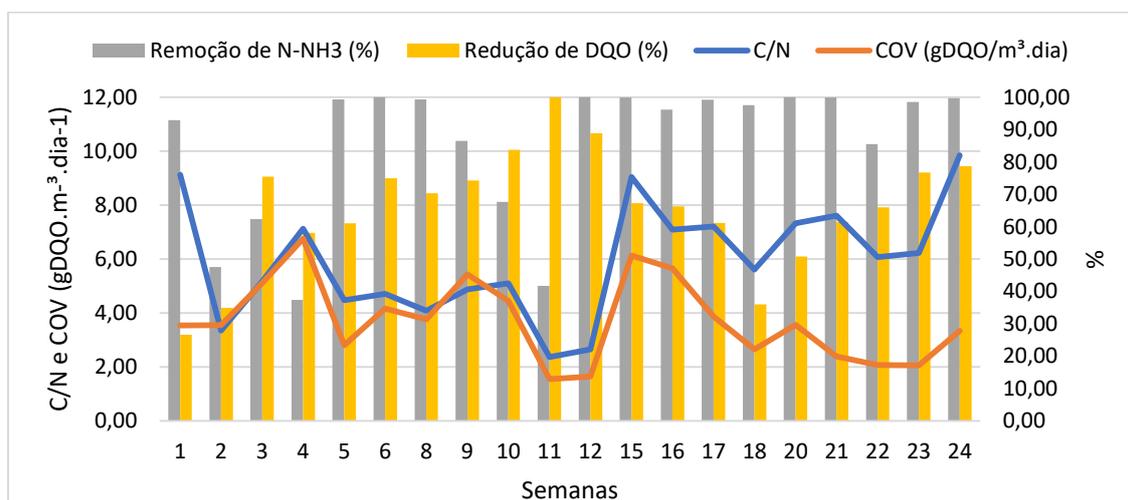
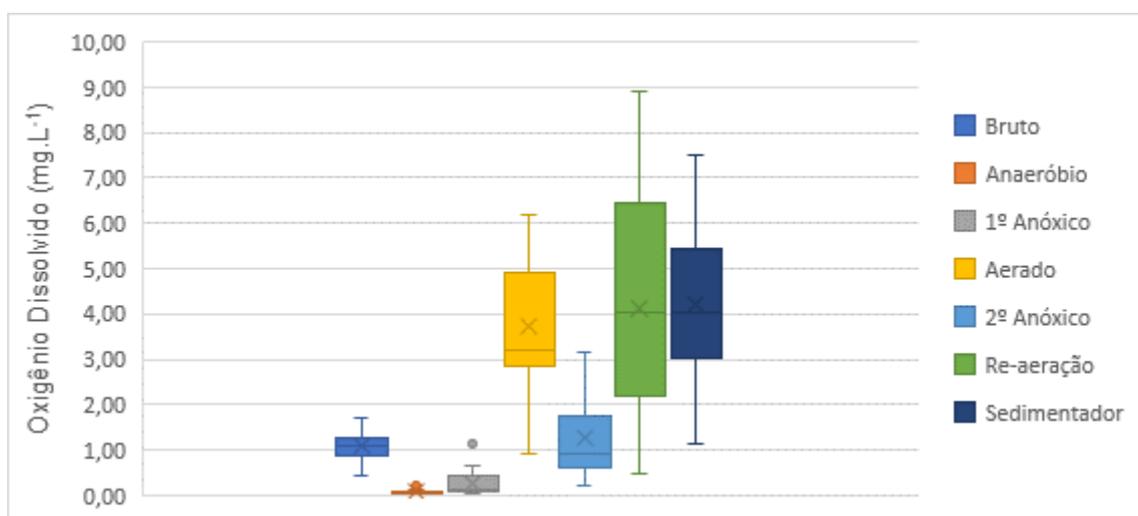


Figura 3.5 - Variação no teor de OD em cada tanque e no esgoto bruto.



Entre a 2ª e a 4ª semanas observou-se aumento de aproximadamente 100% da COV (de 0,35 para 0,68) e C/N (de 3,34 para 7,12), que foi seguido por queda nas eficiências de redução de DQO (de 75,4 para 58,1%) e de nitrificação (de 62,3 para 37,4%) em relação à semana anterior, apresentando também elevada liberação de SST pelos Tanques Anaeróbio e Anóxico1 e maior consumo de O₂ no Tanque Aerado, com OD caindo para menos que 3 mg.L⁻¹.

Na 5ª semana a aeração foi aumentada e o OD no Tanque aerado aumentou para 5,46 mg.L⁻¹, ao passo que a COV e a C/N sofreram forte queda, de 0,68 para 0,28 e de 7,12 para 4,47 respectivamente. A maior oferta de O₂ e menor disponibilidade de carbono orgânico aparentemente favoreceram a competitividade de organismos autótrofos, de modo que o sistema apresentou melhora na nitrificação, de 37,39 para > 99% mas sem alteração na redução de DQO, que se manteve por volta de 60%.

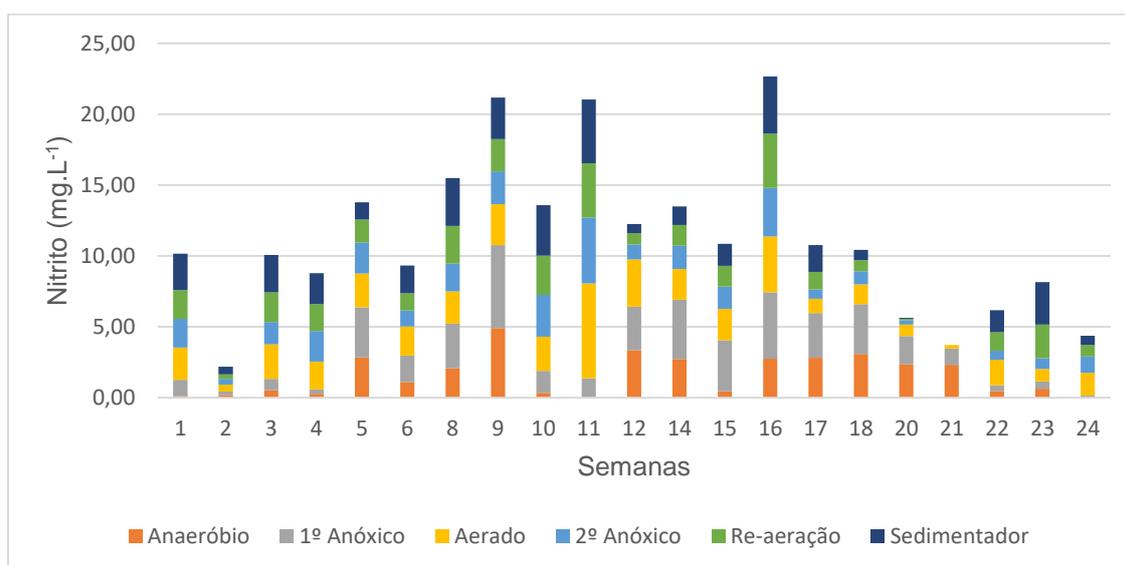
Na 6ª semana a C/N se manteve por volta de 4,5 mas o afluente bruto apresentou aumento nas concentrações e conseqüentemente nas cargas de DQO (de 0,28 para 0,42 kg.m⁻³.dia⁻¹) e N-NH₃ (0,06 para 0,09 kg.m⁻³.dia⁻¹). Apesar do choque de carga, o sistema manteve a boa capacidade de nitrificação (>99%) e apresentou melhora na redução da DQO (de 61,02 para 74,93%). Na 7ª semana, por questões operacionais, não foi possível realizar monitoramento.

Na 8ª semana a C/N e a COV mantiveram valores similares à 6ª semana, e o sistema apresentou desempenho similar, com nitrificação >99% e redução de DQO de 70%.

Entre as semanas 8 e 9 houve aumento nas cargas de DQO (de 0,38 para 0,54 kg.m⁻³.dia⁻¹) e N- NH₃ (0,09 para 0,11 kg.m⁻³.dia⁻¹) aplicadas no sistema, resultando em aumento na C/N de 4,08 para 4,87 em relação à semana anterior. Esta mudança foi acompanhada de queda na capacidade de nitrificação de >99 para 86%, com destaque para a piora no desempenho do Reator Aerado, que nas três semanas anteriores nitrificava ~97% da carga de N-NH₃ que recebia, e nesta semana registrou apenas 40%. É possível que isto tenha sido reflexo da redução no OD no Tanque Aerado (de 4,5 para 3,2 mg.L⁻¹) em conseqüência do grande aumento no teor de biomassa (de 1071 para 2061 mg.L⁻¹), resultando em maior competição por substrato na qual organismos heterótrofos levam vantagem (LEE *et al.*, 2004; BASSIN *et al.*, 2016). Além disso, nesta semana houve pico na concentração de N-NH₃ no afluente bruto (80 mg.L⁻¹), resultado similar ao observado por Mannina *et al.* (2017a) em estudo

com sistema UCT, que ao utilizar $C/N = 5$ observaram queda na eficiência de nitrificação (de 95,6 para 79%) que foi atribuída ao excesso amônia livre resultante de altas concentrações de nitrogênio amoniacal (93 mg.L^{-1}) no afluente bruto, afetando negativamente o crescimento de organismos nitrificantes, especialmente oxidadores de nitrito (NOB) que são mais sensíveis a amônia livre do que organismos oxidadores de amônia (AOB). Esta hipótese é reforçada pelo fato de o sistema ter registrado maiores concentrações de nitrito que na semana anterior, conforme apresentado na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Concentração (mg.L^{-1}) de nitrito ao longo do período de monitoramento ($n=3$).



Após a coleta da 9ª semana foi ligada a terceira recirculação (Aer-Aer), de modo que o lodo do Tanque Aerado começou a ser recirculado a partir do seu sedimentador adjacente para a entrada do próprio tanque. Assim a recirculação Aero-Anóx1 passou a recircular apenas o sobrenadante (do sedimentador adjacente ao Tanque Aerado) rico em nitrato, o que resultou na interrupção do acúmulo excessivo de biomassa no Tanque Anóxico 1 e no maior acúmulo de biomassa no Tanque Aerado (Figura 3.7). Assim, na 10ª semana se observou queda drástica de 1928,33 para 66,67 mg.L^{-1} no teor de biomassa suspensa do reator Anóxico1 e menos acentuada no reator aerado (de 2061 para 1391 mg.L^{-1}) (Figura 3.7). Neste período também houve queda no teor

de biomassa fixa, de 6,6 gramas por litro de peça (8ª semana) para 4,62 gramas por litro de peça (10ª semana) conforme mostra a Figura 3.8.

Figura 3.7 – Teor de biomassa suspensa – SST (mg.L⁻¹) (n=2)

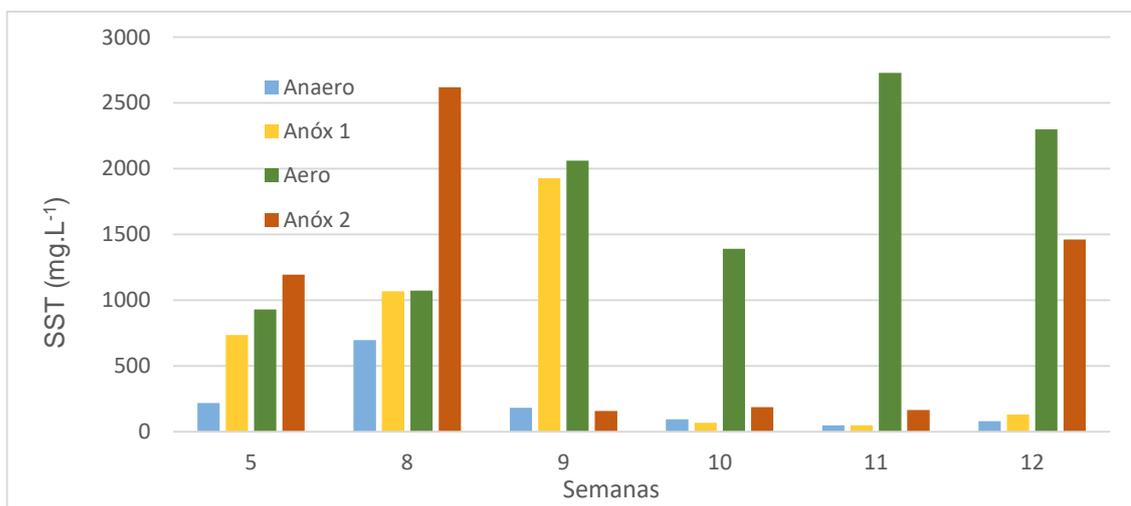
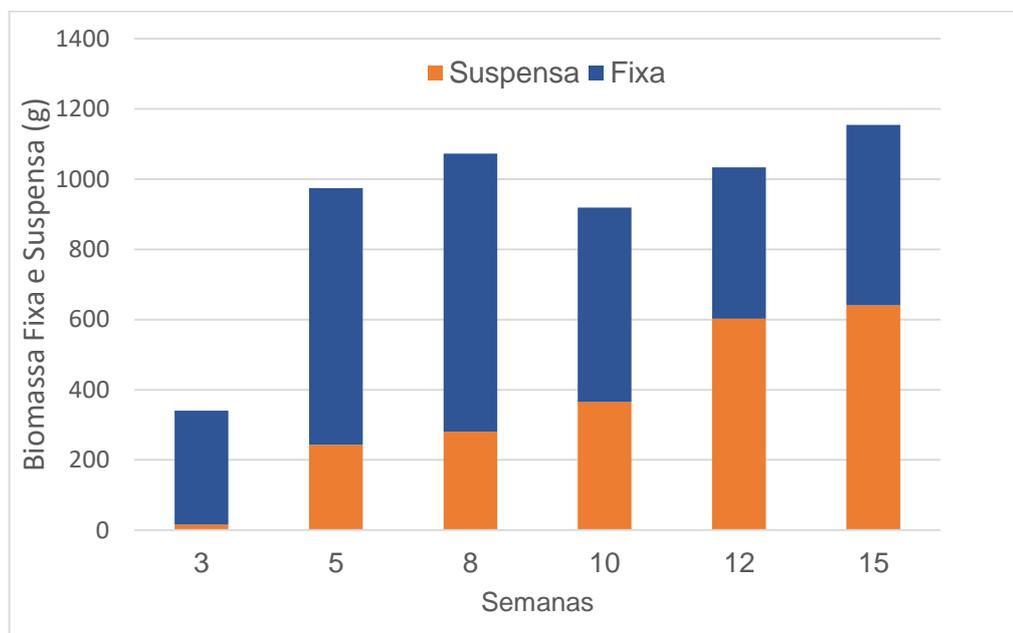
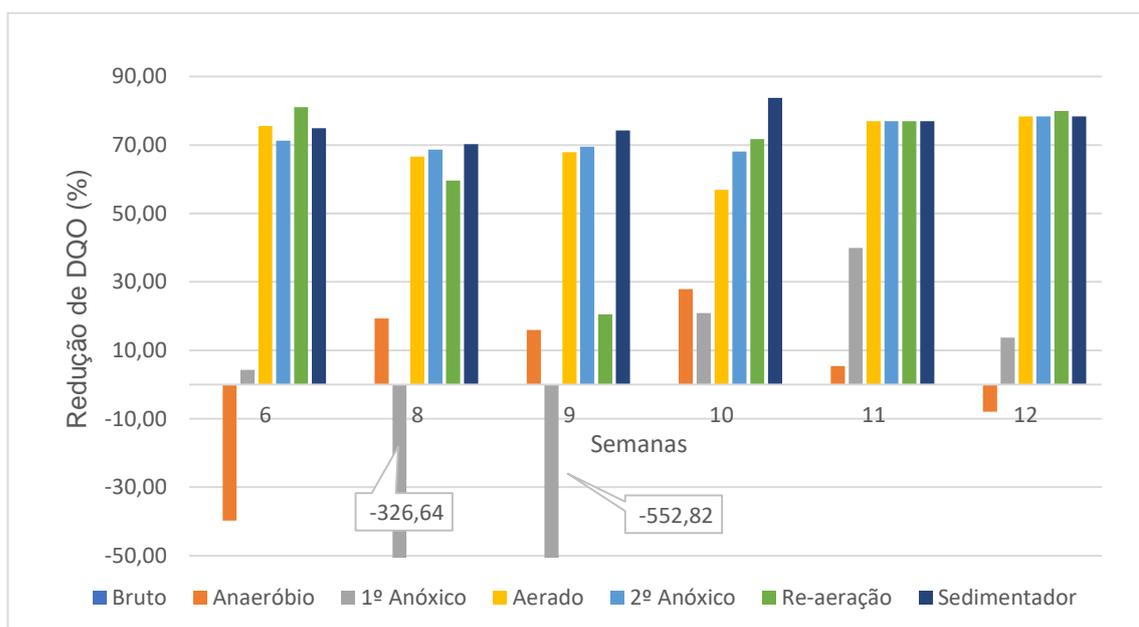


Figura 3.8 – Total de biomassa fixa e suspensa no Tanque Aerado (g) (semanas 3 a 16) (n=2).



Na 10ª semana a C/N apresentou leve aumento de 4,87 para 5,10 e a COV leve queda de 0,54 para 0,44 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹ em relação à semana anterior, e apesar da diminuição no teor de biomassa resultante da alteração nas recirculações e da queda na eficiência do reator aerado, a eficiência geral do sistema na redução de DQO foi garantida pelos reatores subsequentes e pelo sedimentador final, registrando aumento de 74,3 para 83,72% em relação à semana anterior(Figura 3.9).

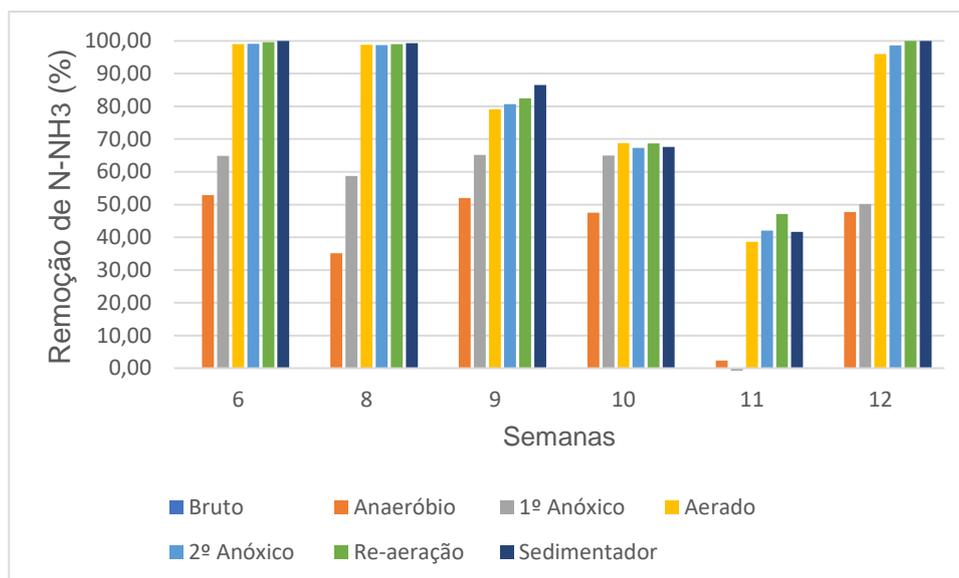
Figura 3.9 – Redução de DQO (acumulado)(n=3)



Assim como ocorreu para a DQO, os reatores Anaeróbico e Anóxico1 contribuíram substancialmente para remoção de N-NH₃ com destaque para o reator Anóx1 que apresentou aumento de 7 para 19% de remoção da carga recebida, e grande aumento do consumo de N-NH₃ por unidade de biomassa, de 0,05 para 3,03 gN-NH₃.gSST⁻¹.dia⁻¹, alcançando remoção de 65% em relação ao afluente bruto, o que pode estar relacionado à maior concentração de OD observada neste período (0,57 mg.L⁻¹) em relação à média praticada após o período de partida do sistema (0,13 mg.L⁻¹). Esta contribuição resultou em diminuição (em relação à semana anterior) na carga de N-NH₃ aplicada no reator Aerado de 0,21 para 0,13 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹, mas assim como observado para DQO, também houve queda na eficiência de remoção de N-NH₃ no Tanque Aerado, de 40 para 11% da carga recebida. Pela segunda semana consecutiva se observou queda de forma geral na remoção de N-NH₃, de 86,52 para

67,63% (Figura 3.10), resultando em concentração de 20,3 mg.L⁻¹ no efluente final. Apesar do desempenho ruim na nitrificação, o sistema apresentou bom desempenho na remoção de Nitrogênio Total, removendo 68,25% dos 84,40 mg.L⁻¹ no afluente bruto.

Figura 3.10 – Remoção de N-NH₃ – acumulado (semanas 6 a 12) (n=3)

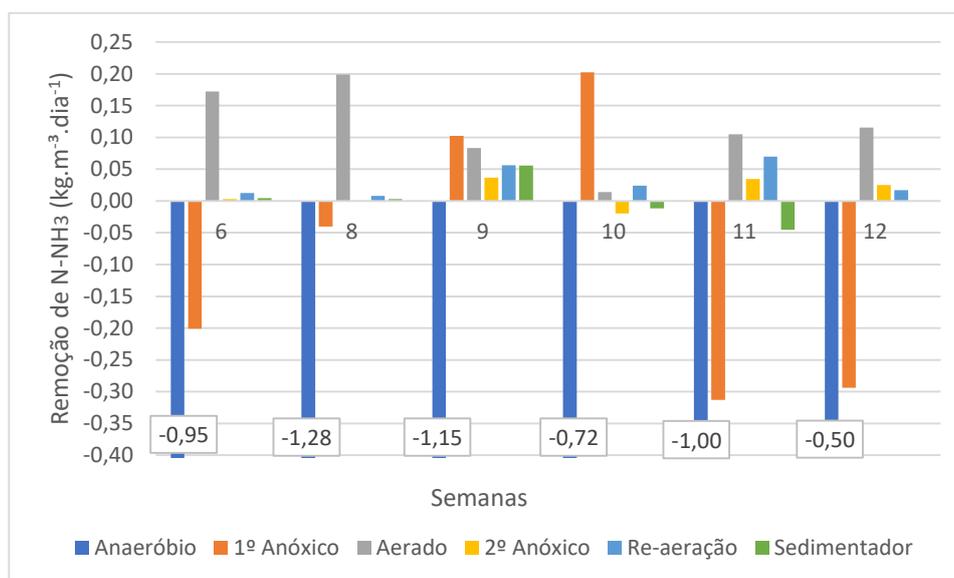


Na 11ª semana ocorreu variação drástica na composição do afluente bruto com quedas acentuada na concentração de N-NH₃ e principalmente de DQO, resultando em forte queda na proporção C/N (de 5,10 para 2,36) em função da queda mais acentuada na concentração de DQO (de 319 para 108 mg.L⁻¹) e consequentemente na sua carga (de 0,44 para 0,16 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹). Ao contrário do esperado, o teor de biomassa suspensa no Tanque Aerado duplicou (de 1391 para 2730 mg.L⁻¹ – Figura 3.7), resultando em elevado consumo e queda brusca no teor de OD no Tanque Aerado (de 3,10 para 0,90 mg.L⁻¹). De forma similar ao que ocorreu nas duas semanas anteriores, o sistema apresentou melhora na redução geral de DQO (de 83,7 para >95% - Figura 3.9) e simultaneamente, queda na remoção de N-NH₃ (de 67,63 para 41,66% - Figura 3.10), indicando predominância da comunidade heterótrofa, que por apresentarem desenvolvimento mais rápido que organismos autótrofos acabam levando vantagem em condições de baixa disponibilidade de O₂ tais como as observadas.

Ao avaliar o desempenho dos reatores individualmente se observa que a queda no desempenho de nitrificação do sistema é reflexo de uma forte alteração na

atividade do reator Anóx1, que passou a produzir em vez de consumir N-NH₃ (Figura 3.11) provavelmente em decorrência da menor oferta de O₂ no Tanque Aerado e consequentemente no Anóx1 devido à recirculação, de modo que a nitrificação ocorreu apenas nos reatores Aerado, Anóxico 2 e no Tanque de Reaeração.

Figura 3.11 – Consumo de N-NH₃ (diferença entre entrada e saída) por tanque.
(n=3)



Obs.: Valores negativos = geração.

Em relação à semana anterior, no reator Anaeróbio a geração de N-NH₃ aumentou de 0,72 para 1,0 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹, e o reator Anóxico1 que consumia 0,20 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹ passou a gerar 0,31 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹. Em contrapartida, o reator Aerado apresentou melhora no desempenho aumentando de 11 para 40% de remoção da carga recebida, ressaltando-se que devido à produção de N-NH₃ nos reatores à montante, nesta semana a carga recebida foi duas vezes maior que na semana anterior (de 0,13 para 0,26 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹), indicando aumento na atividade autotrófica que por um lado possivelmente foi favorecida pelo baixo teor de carbono orgânico - que desfavorece o desenvolvimento de organismos heterótrofos amenizando a competição por substrato e por outro lado foi desfavorecida pelo baixo teor de OD.

Após a coleta da 11ª semana a aeração foi ajustada no Tanque Aerado, resultando em aumento de OD de 0,90 para 5,86 na 12ª semana. Assim como na semana anterior, o afluente bruto ainda apresentava baixa proporção C/N (2,64) e nestas condições, com maior oferta de O₂, baixa carga orgânica e elevada proporção de nitrogênio amoniacal, o sistema começou a apresentar queda na redução geral de DQO (de >99 para 88,8%) e maior atividade autotrófica, com aumento na remoção de N-NH₃ (de 41,66 para 100%). Quanto ao teor de biomassa suspensa, o Tanque Aerado apresentou leve queda (de 2730 para 2298 mg.L⁻¹- Figura 3.7) enquanto se observou acúmulo acentuado no reator Anóx2 (de 165 para 1460 mg.L⁻¹) indicando possível perda de biomassa do Tanque Aerado por *washout*. Além disso, diferente do que ocorria nas semanas anteriores, nesta semana (12ª) se observou queda no pH (Figura 3.12) do efluente após o Tanque Aerado, bem como acúmulo de nitrato até quatro vezes maior que em semanas anteriores (Figura 3.13), indicando maior atividade de nitrificação.

Figura 3.12 - Variação do pH ao longo do período de monitoramento.

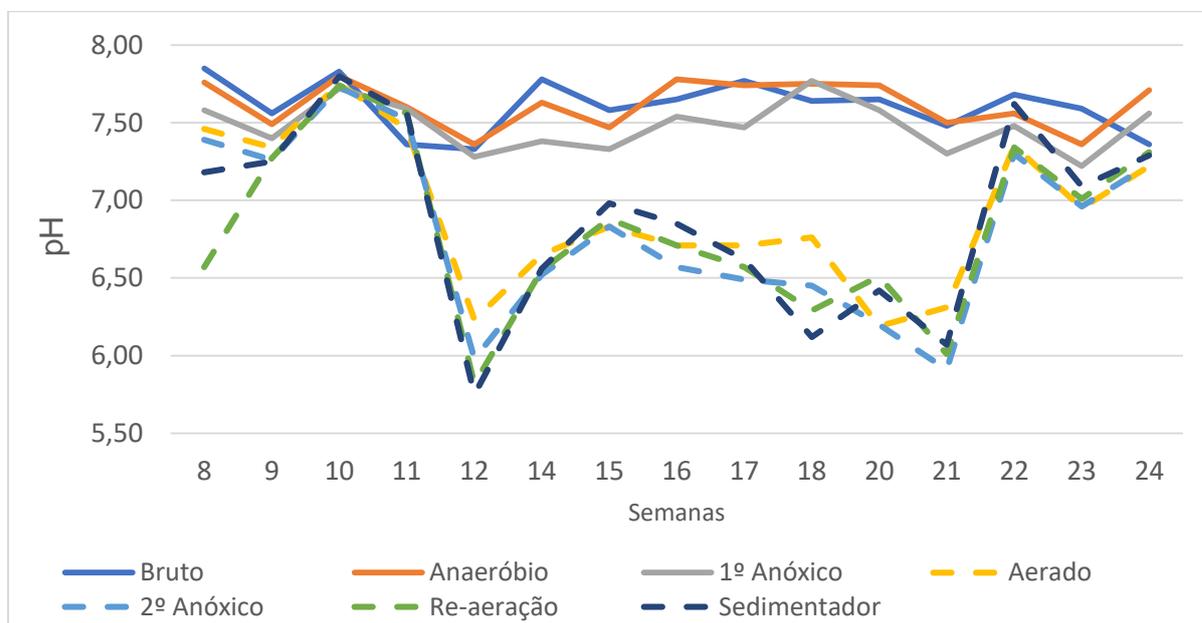
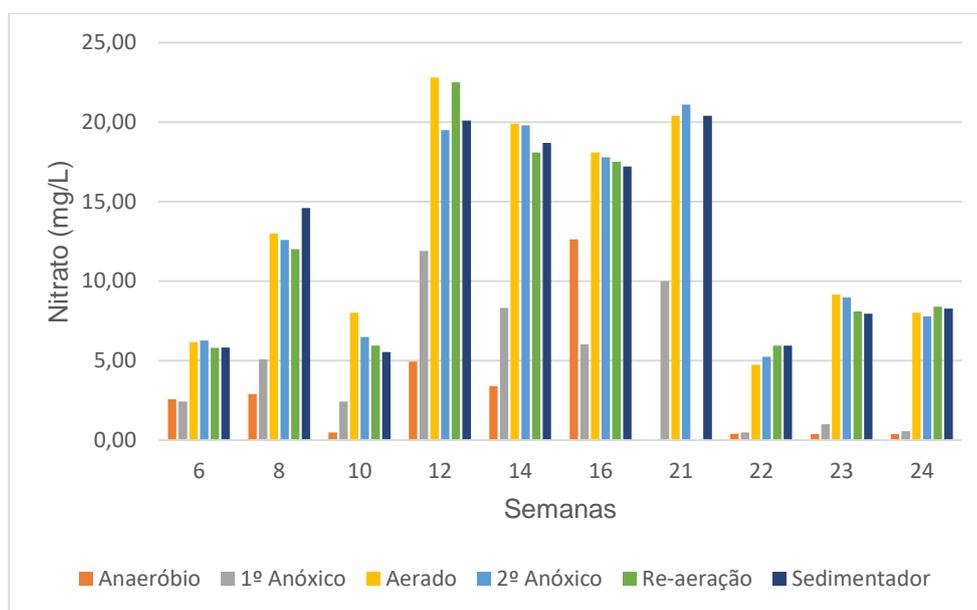


Figura 3.13 – Concentração de nitrato na saída dos reatores



Em relação à 12ª semana, na 14ª semana novamente observou-se perda na biomassa do Tanque Aerado (de 2298,33 para 1675,00 mg.L⁻¹) e aparente estabilização do *washout*, uma vez que no reator subsequente (Anóx2) não houve mais acúmulo de SST apresentando concentração similar à observada na semana 11, antes ao início do *washout* (de 1460,00 para 78,33 mg.L⁻¹) (Figura 3.14). Não foi realizado monitoramento da DQO, e foi registrado o menor valor na concentração de N-NH₃ no afluente bruto de todo período estudado (31,18 mg.L⁻¹). A baixa concentração na entrada do sistema resultou em queda na carga de N-NH₃ aplicada no sistema como um todo, com queda de 0,13 para 0,07 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹ no Tanque Aerado, cuja eficiência de remoção alcançou 97% da carga recebida. Após o Tanque Aerado a nitrificação alcançou 98,96% em relação ao afluente bruto (Figura 3.15), e concentração de nitrato de 19,9 mg.L⁻¹ (Figura 3.13). Entretanto, se observou baixa capacidade de remoção de nitrato neste período, especialmente no Anóx2 no qual praticamente não houve consumo de nitrato, e provavelmente está relacionada aos elevados níveis de OD no reator (2,65 mg.L⁻¹). Já o reator Anóx 1 apresentava teor de OD acima do normal (0,30 mg.L⁻¹), recebeu carga de nitrato menor que na 12ª semana (de 0,47 para 0,35 kgNO₃⁻.m⁻³.dia⁻¹) registrou aumento na capacidade de remoção de nitrato (de 20,03 para 46,97 gNO₃⁻.m⁻³.dia⁻¹ - Figura 3.16), correspondendo a aumento de 4 para 13% de remoção da carga recebida. Conseqüentemente, a remoção de

Nitrogênio Total pelo sistema alcançou apenas 51,32% dos 49,3 mg.L⁻¹ presentes no afluente bruto.

Figura 3.14 – Teor de biomassa suspensa (n=2)

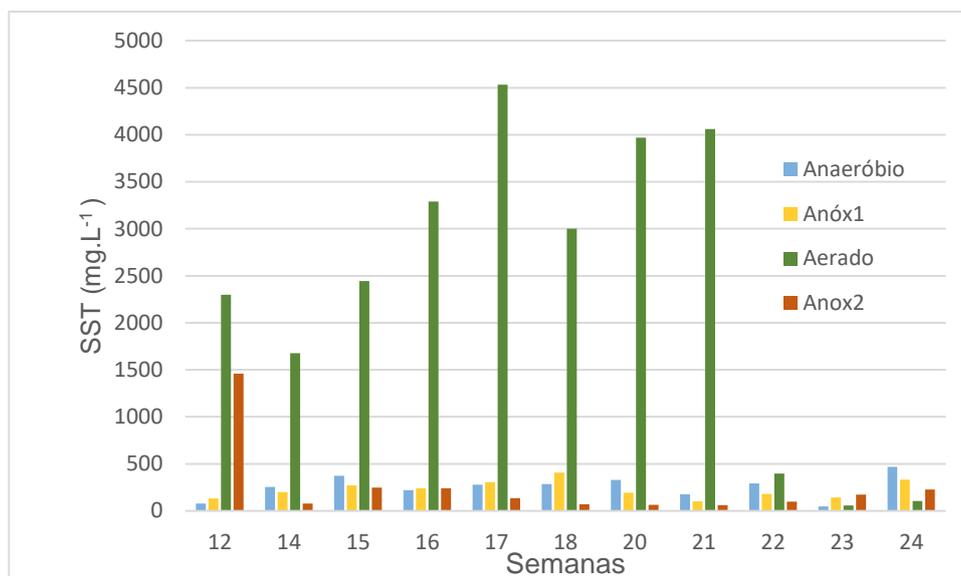


Figura 3.15 – Remoção de N-NH₃ – acumulado (semanas 12 a 24)(n=3)

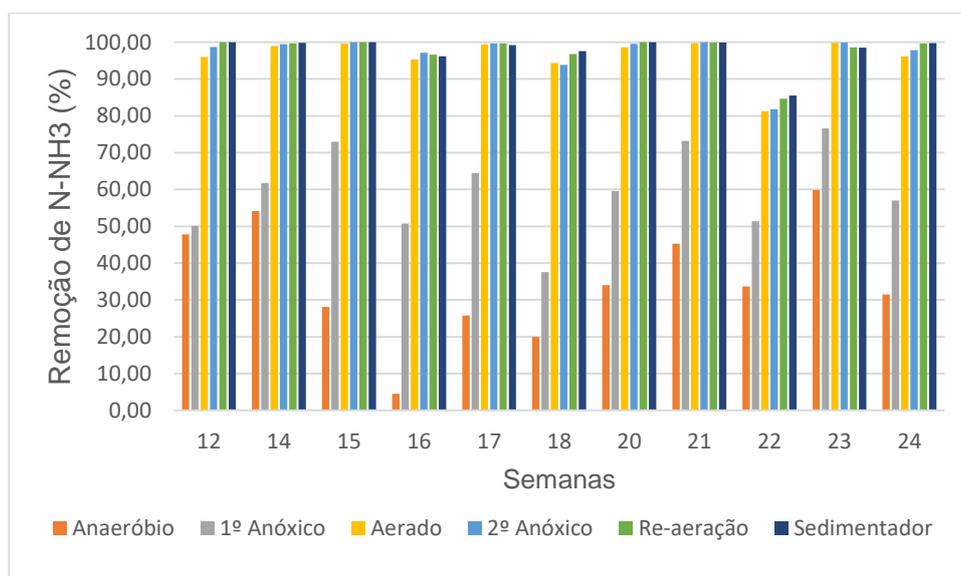
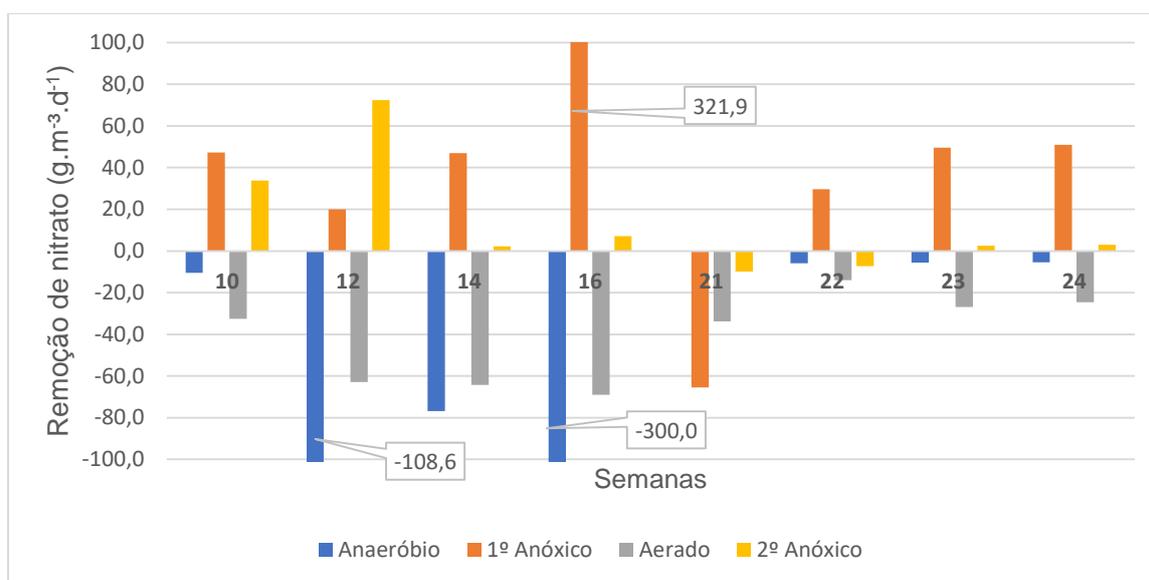


Figura 3.16 – Remoção de nitrato (semanas 12 a 24)



Na 15ª semana o afluente bruto apresentou grande aumento na concentração DQO, provavelmente relacionado a um pico de SST (4 vezes acima da média) no, e leve aumento na concentração de nitrogênio amoniacal, resultando em elevação na proporção C/N para 9,04, bem maior que nas semanas 11 (2,36) e 12 (2,64). Desta forma, a COV aplicada no sistema na 15ª semana foi quase 4 vezes superior à observada na última semana na qual houve monitoramento de DQO (12ª). Em comparação à 14ª semana, nesta semana houve crescimento na biomassa do sistema como um todo, sendo proporcionalmente maior no Tanque Anóx2 (217%). No Tanque Aerado foi de 3,89 para 4,28 g.L⁻¹ de peça para biomassa fixa (Figura 3.8), e de 1675 para 2445 mg.L⁻¹ para suspensa (Figura 3.14). Apesar de as condições de OD estarem adequadas nesta semana, não houve contribuição dos Tanques Anaeróbio e Anóx1 para redução de DQO total, que apresentaram maior liberação de SST que na semana anterior. Por outro lado, houve redução de DQO total nos Tanques Aerado e Anóx2, cuja capacidade de redução das cargas recebidas foi respectivamente de apenas 50% dos 1,98 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹ e de 4% dos 4,20 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹, resultando em baixa redução de DQO pelo sistema, apenas 67,26% em relação ao esgoto bruto (Figura 3.17). Quanto à remoção de nitrogênio, na 15ª semana a nitrificação ocorreu principalmente nos Tanques Anóx1 e Aerado, de modo que o Tanque Anóx1 removeu 42% dos 0,81 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹ recebidos, reduzindo a concentração de N-NH₃ de 32,62 para 12,27 mg.L⁻¹, correspondendo à mesma carga volumétrica aplicada no

Tanque Aerado na semana anterior ($0,07 \text{ kgN-NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$) dos quais 99% foram consumidos, com efluente final apresentando concentração abaixo do limite de detecção. É importante frisar que a boa remoção de nitrogênio amoniacal observada no Tanque Anóx1 ocorreu sob condições de baixa disponibilidade de OD ($0,07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) conforme apresentado na figura 3.18.

Figura 3.17 – Redução de DQO – acumulado (semanas 15 a 24) (n=3)

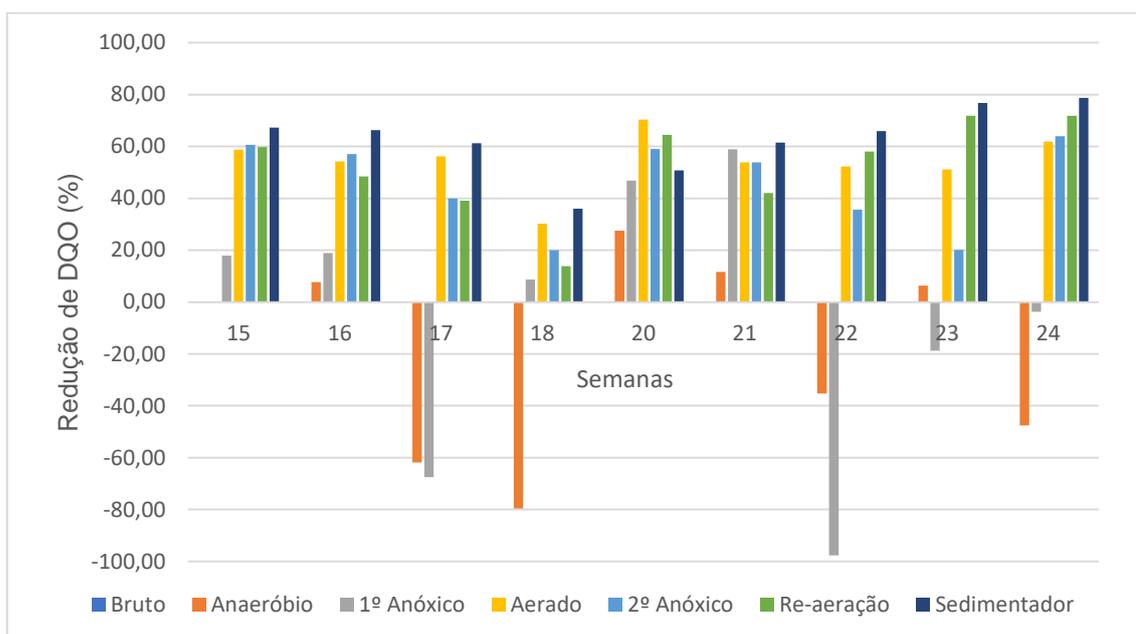
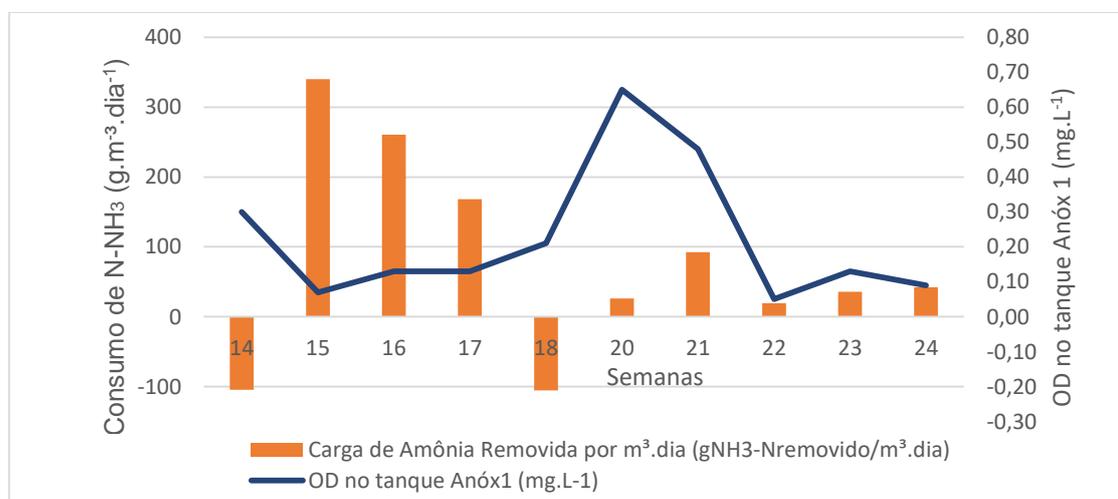
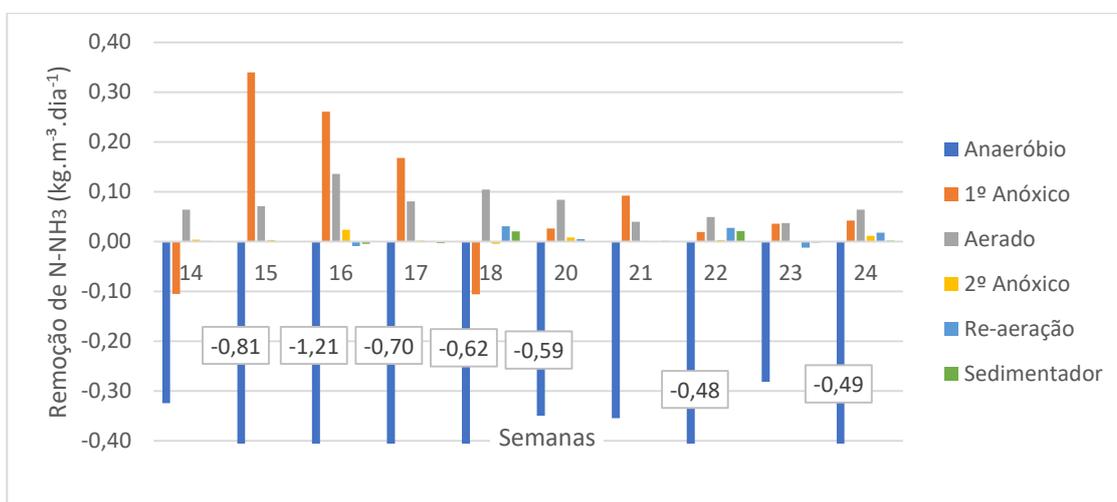


Figura 3.18 – Consumo/geração de N-NH₃ no Tanque Anóx1 (n=3)



Na 16ª semana o afluente bruto apresentava concentrações de DQO e N-NH₃ similares às da semana anterior, com leve aumento no N-NH₃ e queda na DQO que resultou em queda na C/N de 9,04 para 7,09 sem grande variação na COV (de 0,61 para 0,57 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹). Quanto à variação no teor de SST, destaca-se o Reator Aerado com aumento nas biomassas suspensa (de 2445 para 3290 mg.L⁻¹ - Figura 3.14) e fixa (de 4,28 para 5,40 g.L⁻¹ de peça – Figura 3.20). O desempenho na redução de DQO alcançou apenas 66,3% (Figura 3.17), bem próximos aos da semana anterior (67,3%). Quanto à remoção de nitrogênio, houve novo aumento na geração de N-NH₃ no reator Anaeróbio (0,81 para 1,21 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹ – Figura 3.19).

Figura 3.19 – Consumo de N-NH₃ (semanas 14 a 24)

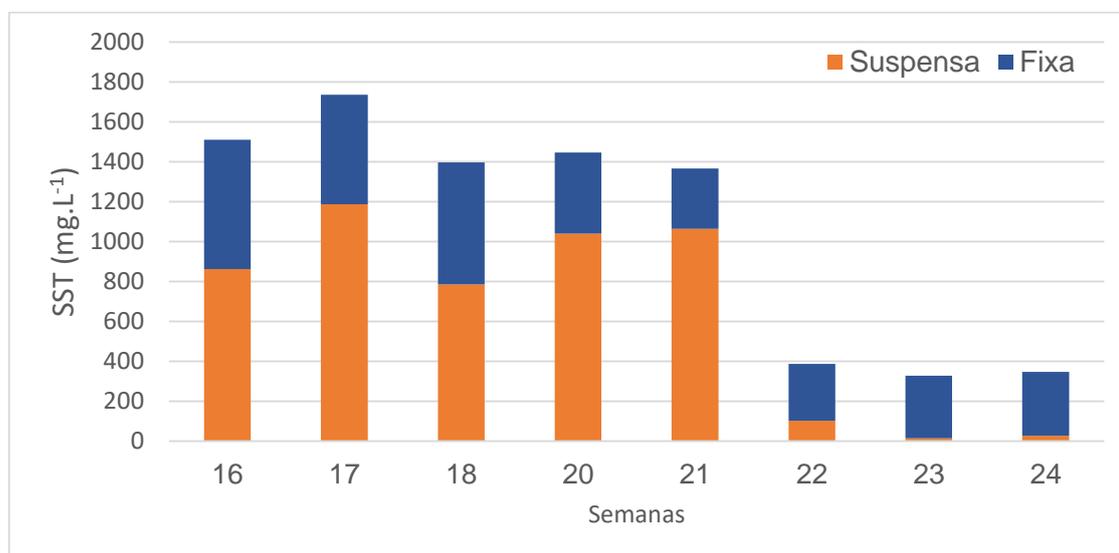


Obs.: Diferença entre carga afluente (entrada + recirculação) e efluente em cada reator. Valores negativos = produção.

No reator Anóx1 novamente se observou consumo de N-NH₃, mas com queda de eficiência de 42 para 21%, resultando em aumento da carga aplicada no reator Aerado, cuja eficiência de remoção caiu de 99 para 90%, resultando em queda na eficiência de nitrificação do sistema de 99,97 para 96,18% (Figura 3.15). Apesar de ter ocorrido em menor proporção, novamente se observou remoção de nitrogênio amoniacal no reator Anóx1 sob condições de baixo OD (Figura 3.18). Além disto, nesta semana o reator recebeu a maior carga de NO₃⁻-N dentre as registradas (0,55 kgNO₃⁻.m⁻³.dia⁻¹) dos quais o reator era capaz de remover 59%, com a biomassa demonstrando a maior capacidade de remoção de nitrato (1,34 gNO₃⁻.gSST.dia) observada neste estudo (Figura 3.16), quase duas vezes superior ao segundo melhor

resultado de todo estudo (semana 10) e quase seis vezes superior à semana 14 (última semana em que foi analisado nitrato). Ainda assim, a remoção de nitrogênio total alcançou apenas 56,68%. Na 17ª semana as concentrações de DQO e N-NH₃ no afluente bruto mantiveram-se praticamente igual à semana anterior (C/N = 7,21), mas houve diminuição das cargas aplicadas no sistema em função do início da diminuição gradual na vazão da entrada (de 27 L.h⁻¹ na semana 16 para para 12 L.h⁻¹ na semana 21 e em diante) que teve por objetivo tentar favorecer o abatimento da DQO e principalmente diminuir o arraste de O₂ para os Tanques Anaeróbio e Anóxicos. Nos Tanques Anaeróbio e Anóx1 foi observado pico de liberação de SST (aumento de 345 e 332% respectivamente) e conseqüentemente contribuição negativa para redução de DQO. No Tanque Aerado houve forte aumento no teor de biomassa suspensa (de 3290 para 4531 mg.L⁻¹ – Figura 3.14) e leve diminuição no teor de biomassa fixa (de 5,40 para 4,57 g.L⁻¹ de peça), com variação na proporção de biomassa suspensa: fixa variando de 50:50 para aproximadamente 62:38 (Figura 3.20).

Figura 3.20 - Total de biomassa fixa e suspensa no Tanque Aerado (SST) (semanas 16 a 24)



Além do saldo positivo no aumento de biomassa, alcançando maior valor registrado neste estudo (de 1,510 para 1,735 kgSST em relação à semana anterior), também se observou aumento na capacidade volumétrica de redução de DQO, de

0,76 para 2,07 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹, compensando parcialmente a piora no desempenho dos reatores à montante. De forma geral o sistema alcançou níveis de remoção similares aos da semana anterior, com leve queda de 66,28 para 61,17% (Figura 3.17). Quanto à remoção de nitrogênio, a situação foi similar à semana anterior, com geração de N-NH₃ no Tanque Anaeróbio e consumo nos demais reatores (Figura 3.19), alcançando 99,39% de remoção após o Tanque Aerado (Figura 3.15). Assim como nas duas semanas anteriores, se observou consumo de nitrogênio amoniacal no reator Anóx1 sob condições de baixo OD (0,13 mg.L⁻¹) conforme mostra a Figura 3.17.

Na 18ª semana foi registrado queda nas concentrações de N-NH₃ e principalmente de DQO (de 380 para 229 mg.L⁻¹) no afluente bruto, resultando em queda de 7,21 para 5,61 na proporção C/N. O Reator Aerado apresentou grande perda na biomassa suspensa (de 4531 para 3001 mg.L⁻¹ – Figura 3.14) e leve aumento na biomassa fixa (de 4,57 para 5,09 g.L⁻¹ de peça) e proporção suspensa: fixa de 57:43 (Figura 3.20). A carga de DQO aplicada foi menor em todos os reatores. No Reator Anaeróbio, a contribuição negativa foi similar à da semana anterior, com intensificação na liberação de SST. Já o reator Anóx1 que na semana anterior também apresentava alta liberação de SST e contribuía negativamente com 5,47 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹, apresentou maior retenção de SST resultando em consumo de 3,35 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹. É importante destacar que nesta semana se registrou aumento concentração de OD neste reator (de 0,13 para 0,21 mg.L⁻¹). O melhor desempenho do reator Anóx1 resultou em redução de três vezes na carga aplicada no reator Aerado em relação à semana anterior (de 2,80 para 0,94 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹), que por sua vez foi capaz de remover apenas 23% desta carga (0,22 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹), bem menos que os 2,07 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹ da semana anterior, possivelmente um indício de perda de biomassa suspensa por *washout*. Com a piora no desempenho de quase todo o sistema, nesta semana foi registrado o pior desempenho no período estudado com remoção de apenas 35,99% da DQO em relação ao afluente bruto (Figura 3.17). Com relação à remoção de nitrogênio, o reator Anaeróbio manteve desempenho similar à semana anterior, gerando 0,62 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹, e o reator Anóx1, que na semana anterior contribuiu positivamente para remoção de N-NH₃, nesta semana apresentou geração de 0,11 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹ (Figura 3.19) Com isso o reator Aerado recebeu carga um pouco maior que na semana anterior (de 0,08 para 0,11 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹) mas manteve elevada capacidade de remoção (91%), alcançando 94,38% de remoção do

N-NH₃ do afluente bruto, e com pequena contribuição positiva dos Tanques de Reaeração e do Sedimentador nos quais ocorreu remoção de 0,02 e 0,03 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹ respectivamente, alcançando 97,6% na saída do sistema.

Na 19ª semana não houve monitoramento devido à realização de manutenção no sistema.

Na 20ª semana as concentrações de DQO e N-NH₃ subiram a níveis mais próximos à média, com maior aumento da DQO (de 229 para 403 mg.L⁻¹) resultando em aumento na C/N de 5,61 para 7,33. No reator Anóx1 houve perda de metade da biomassa (de 405 para 191mg.L⁻¹), e no reator Aerado praticamente não houve alteração na quantidade total de biomassa, com aumento da biomassa suspensa (de 3001 para 3970 mg.L⁻¹) compensando a perda de biomassa fixa (de 5,09 para 3,39), alterando a proporção de 57:43 para 72:28 respectivamente (Figura 3.20). Apesar de receber concentração maior de SST do afluente bruto em relação à semana anterior, o reator Anaeróbio apresentou maior retenção de biomassa, e a menor liberação de SST resultou em atenuação na contribuição negativa para redução de DQO, de 7,85 para 4,74 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹. O reator Anóx1, que recebeu carga menor que na semana anterior (de 9,53 para 5,86 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹) apresentou queda na capacidade de remoção de 35 para apenas 6%. Ainda assim, o reator Aerado recebeu carga menor do que na semana anterior (de 0,94 para 0,84 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹) e apresentou aumento de 23 para 44% na eficiência de remoção, alcançando 70,4% de redução em relação à DQO no afluente bruto. Entretanto, o reator Anóx2 e o Sedimentador final contribuíram negativamente, e a eficiência geral do sistema caiu para 50,78% (Figura 3.17). Quanto à remoção de N-NH₃, o reator Anaeróbio apresentou desempenho similar à semana anterior, com geração de 0,59 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹. O reator Anóx1, que na semana anterior estava gerando 0,11 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹, nesta semana apresentou leve consumo de 0,03 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹, correspondente a 4% da carga recebida (Figura 3.19). Ressalta-se que houve aumento de 0,21 para 0,65 mg.L⁻¹ de OD neste reator, que pode ter contribuído para nitrificação (Figura 3.18). O reator Aerado recebeu carga levemente menor (de 0,11 para 0,09 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹) e apresentou leve melhora na remoção, de 90 para 97%, alcançando remoção de 98,6% em relação ao afluente bruto. Nos demais reatores e no sedimentador também se registrou remoção do N-NH₃ residual, e a eficiência geral do sistema foi >99%.

Na 21ª semana a proporção C/N foi similar à semana anterior (de 7,33 para 7,61), com redução das cargas aplicadas no sistema em decorrência da redução na

vazão de entrada. O reator Anaeróbio apresentou perda de quase metade da sua biomassa (de 330 para 176 mg.L⁻¹), assim como o reator Anóx1 (de 191 para 101 mg.L⁻¹). Já o reator Aerado manteve o teor de biomassa suspensa (de 3970 para 4060 mg.L⁻¹) e apresentou nova perda de biomassa fixa (de 3,39 para 2,52 g.L⁻¹ de peça), resultando em leve queda no total de biomassa no reator, e pouca variação na proporção suspensa: fixa de 72:28 para 78:22 (Figura 3.20). Quanto à redução de DQO, o reator Anaeróbio apresentou contribuição negativa similar à semana anterior. O reator Anóx1 recebeu carga similar à semana anterior, e apresentou aumento na eficiência de 6 para 44%. Desta forma o Reator Aerado recebeu carga quase duas vezes menor que na semana anterior, mas pela primeira vez neste estudo apresentou contribuição negativa apesar de não ter se observado liberação de SST fora do normal no momento da coleta. Este efeito também foi observado no Tanque de Reaeração, mas diferente da semana anterior, o Sedimentador foi responsável por compensar a contribuição negativa dos dois Tanques Aerados (Figura 3.17), indicando que a “geração” de DQO observada pode ter sido relacionada a sólidos sedimentáveis, e a eficiência do sistema aumentou de 50,78 para 61,46%. Quanto à remoção de nitrogênio, nesta semana o reator Anaeróbio apresentou geração de N-NH₃ levemente menor que na semana anterior, resultando em queda na carga aplicada no reator Anóx1 de 0,60 para 0,36 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹, e houve aumento de 4 para 26% na capacidade de remoção de N-NH₃, com aumento de 0,03 para 0,09 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹ (Figura 3.19). Assim o reator Aerado recebeu carga menor que na semana anterior (de 0,09 para 0,04 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹) alcançando remoção >99%. Apesar da boa nitrificação, as altas concentrações de nitrato na saída do sistema e a baixa remoção de nitrogênio total (44,5%) revelam a desnitrificação deficiente, provavelmente decorrente das altas concentrações de OD observadas nos Tanques Anóxicos 1 e 2 (0,48 e 2,80 mg.L⁻¹, respectivamente).

Na 22^a semana houve queda na concentração de DQO e leve aumento na concentração de N-NH₃ no afluente bruto, resultando em queda na C/N de 7,61 para 6,07. Os reatores Anaeróbio e Anóx1 apresentaram leve aumento nos teores de biomassa, e intensificação na liberação de SST. Já o reator Aerado apresentou o episódio mais severo de *washout* com perda de 90% da biomassa suspensa (de 4060 para 395 mg.L⁻¹) apesar de não ter sido registrado choque severo de COV ou de C/N no momento da coleta – mas que pode ter ocorrido em qualquer dos seis dias entre as coletas, ou até ter ocorrido em função da entrada de substâncias tóxicas, tendo em

vista a complexidade do esgoto bruto afluente. Por outro lado, a biomassa fixa apresentou pouca perda (de 2,52 para 2,36 g.L⁻¹ de peça), resultando praticamente na inversão da proporção entre biomassa suspensa:fixa de 78:22 para 27:73 (Figura 3.20). Desta forma a queda no teor total de biomassa do Tanque Aerado foi de 1366,12g para 386,69g. A liberação de SST resultou em contribuição negativa dos Tanques Anaeróbio e Anóx1 para redução de DQO. Por outro lado, o Tanque Aerado apresentou grande melhora, e apesar de ter recebido carga aproximadamente quatro vezes maior que na semana anterior (de 0,47 para 1,99 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹) foi capaz de alcançar redução de 76%. O reator Anóx2 também apresentou maior liberação de SST e contribuição negativa para redução de DQO, possivelmente um reflexo do *washout* observado no Tanque Aerado, e foi compensada pela grande melhora no desempenho do Tanque de Reaeração, que na semana anterior contribuía negativamente, e nesta semana alcançou 35% de redução dos 3,77 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹ recebidos do Tanque Anóx2. Afinal, a redução total de DQO pelo sistema apresentou leve melhora de 61,5 para 66% (Figura 3.17). Quanto à remoção de nitrogênio, nesta semana além da maior carga recebida em função da maior concentração de N-NH₃ no afluente bruto, o reator Anaeróbio apresentou aumento na geração de 0,35 para 0,48 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹. O reator Anóx1 que na semana anterior consumia N-NH₃, nesta semana apresentou balanço praticamente nulo, com queda de 26 para 4% de consumo da carga de N-NH₃ recebida. Desta forma o reator Aerado recebeu carga duas vezes maior que na semana anterior (de 0,04 para 0,08 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹), e queda acentuada na remoção (de 99 para 62% - Figura 3.19). A queda da capacidade de nitrificação por *washout* de biomassa suspensa também foi observada por Bassin *et al.* (2016) e Ashrafi *et al.* (2019), em estudos sobre a influência de variações nas condições operacionais sobre sistemas MBBR e BARDENPHO, respectivamente.

No geral, o sistema apresentou queda na eficiência de remoção de N-NH₃ do afluente bruto de 99,94 para 85,53%, e produziu efluente contendo 7,26 mg.L⁻¹ de N-NH₃. Apesar da queda na eficiência de nitrificação no sistema, houve melhora no desempenho de remoção de nitrato do reator Anóx1, que na semana anterior produzia nitrato, e nesta semana consumiu 74% da carga recebida (Figura 3.18). A melhora na remoção de nitrato se refletiu na remoção de nitrogênio total, que aumentou de 44,5 para 63,77%.

Na 23ª semana as concentrações de N-NH₃ e DQO no afluente se mantiveram iguais às da semana anterior, com C/N = 6,22. O reator Anaeróbio apresentou queda

no teor de biomassa (de 290 para 48 mg.L⁻¹) e assim como na semana anterior aparentou não reter biomassa, visto que a concentração de SST na saída do tanque era igual à concentração na parte interna. O reator Anóx1 apresentou leve queda no teor de biomassa, e como na semana anterior também apresentou elevada liberação de SST. O reator Aerado apresentou nova queda no teor de biomassa suspensa (de 395 para 58,33 mg.L⁻¹) e leve aumento no teor de biomassa fixa (de 2,36 para 2,61 g.L⁻¹ de peça), com proporção entre suspensa:fixa variando de 27:73 para aproximadamente 05:95 (Figura 3.20), funcionando quase exclusivamente como MBBR. Já o reator Anóx2 apresentou aumento de 96 para 173 mg.L⁻¹ no teor de biomassa, mas também com grande liberação de SST, possivelmente um indício de *washout* do Tanque Aerado. Quanto à redução de DQO, assim como na semana anterior se observou contribuição negativa dos reatores Anaeróbio e Anóxico ainda que menor, provavelmente em função da redução nas concentrações de SST liberadas pelos tanques. No reator Aerado, que recebeu carga menor que na semana anterior (de 1,35 para 0,95 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹) houve queda no desempenho de 76 para 59%. A contribuição negativa dos reatores Anaeróbio e Anóxicos, bem como a queda no desempenho do reator Aerado foram compensadas pela melhora no desempenho do Tanque de Reaeração, que foi capaz de reduzir 65% dos 3,01 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹ recebidos do reator Anóx2. De forma geral, houve melhora no desempenho do sistema, de 65,96 para 76,77% (Figura 3.17). Quanto à remoção de nitrogênio, o reator Anaeróbio registrou diminuição na produção de N-NH₃ (de 0,48 para 0,28 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹ - Figura 3.19, resultando em diminuição pela metade na carga aplicada no reator Anóx1 em relação à semana anterior (de 0,55 para 0,28 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹). O reator Anóx1 novamente apresentou consumo de N-NH₃ (Figura 3.18), com leve aumento de 4 para 13%, reduzindo pela metade - em relação à semana anterior - a carga aplicada no reator Aerado (de 0,08 para 0,04 kgN-NH₃.m⁻³.dia⁻¹). O Reator Aerado também apresentou melhora no desempenho, de 62 para 99%, demonstrando a capacidade de adaptação da biomassa fixa do Tanque Aerado. Ressalta-se que em função de uma queda no OD, o Tanque de Reaeração gerou N-NH₃ neste período, de modo que a eficiência geral do sistema foi de 98,5%. Quanto à remoção de nitrato, novamente se registrou bom desempenho do reator Anóx1, que recebeu carga maior que na semana anterior (de 0,04 para 0,07 kgNO₃⁻.m⁻³.dia⁻¹) com remoção de 69%. O Reator Anóx2, que na semana anterior apresentou geração de nitrato, nesta semana apresentou pequena remoção de 2% dos 0,13 kgNO₃⁻.m⁻³.dia⁻¹ recebidos, e destaque

para o Tanque de Reaeração, que devido à falha na aeração foi capaz de remover 10% dos $0,17 \text{ kgNO}_3^- \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$. Assim, com a melhora na nitrificação e o bom desempenho na remoção de nitrato, a remoção de nitrogênio total aumentou de 63,77 para 71,31%.

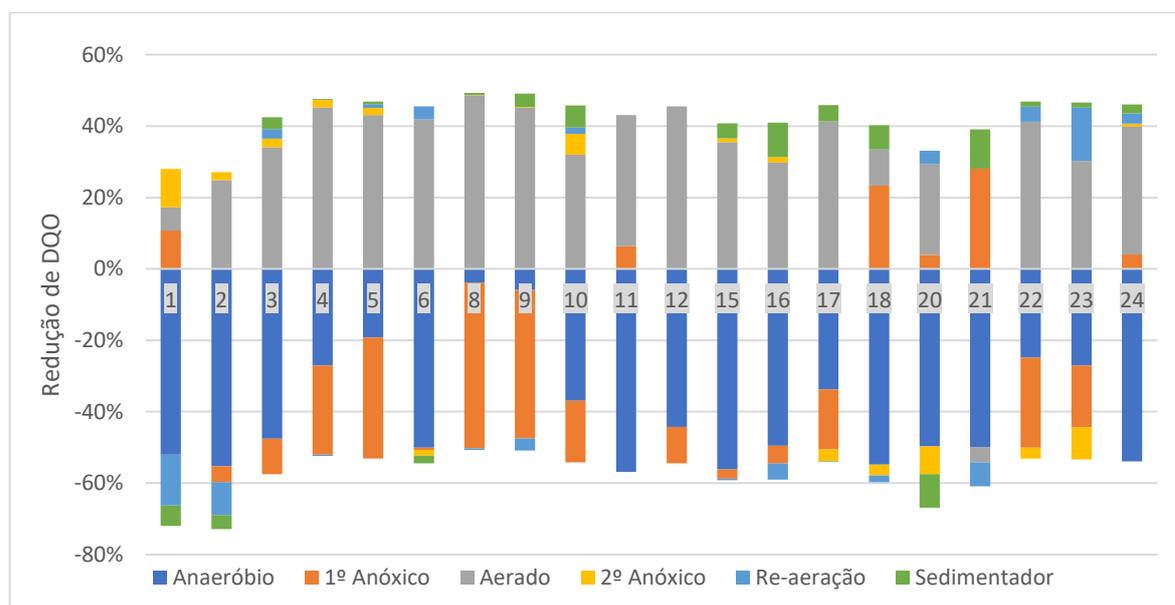
Na 24ª semana houve aumento apenas na concentração de DQO no afluente bruto, e a proporção C/N aumentou de 6,22 para 9,85, maior valor registrado no período estudado. O teor de SST no afluente bruto também aumentou (de 40 para $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), e se observou aumento na biomassa em todos os tanques. O reator Anaeróbio, que registrou aumento de 48 para $468 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e o Anóx1 (de 141 para $333 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) continuaram apresentando baixa retenção de SST. No Tanque Aerado houve aumento de 58 para $103 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de biomassa suspensa, enquanto o teor de biomassa fixa praticamente não se alterou (de 2,61 para $2,67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de peça – Figura 3.20). O reator Anóx2 registrou aumento de 173 para $228 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, porém sem apresentar grande liberação de SST. Com o aumento na concentração e liberação de SST, o reator Anaeróbio continuou apresentando contribuição negativa para redução de DQO, resultando em aumento de 5,15 para $11,77 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ na carga aplicada ao Tanque Anóx1. Apesar disso, o reator Anóx1 que na semana anterior contribuiu negativamente, nesta semana apresentou saldo levemente positivo, com 7% de redução da carga recebida. Desta forma, a carga recebida pelo reator Aerado foi apenas um pouco maior do que a recebida na semana anterior (de 1,19 para $1,68 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$), e foi registrado pequena melhora na sua eficiência (de 59 para 63%). O reator Anóx2, que na semana anterior contribuiu negativamente, nesta semana apresentou remoção de 6% dos $2,70 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ recebidos. Já o Tanque de Reaeração apresentou queda no desempenho de 65 para 22%. Assim, apesar do aumento substancial (62%) na carga recebida, o sistema apresentou leve aumento na eficiência de redução de DQO, de 76,77 para 78,71%. Em relação à remoção de nitrogênio, o reator Anaeróbio registrou aumento na geração de N-NH_3 (de 0,28 para $0,49 \text{ kgN-NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$). Nos demais tanques se registrou consumo (Figura 3.19), com nitrificação alcançando 99,76% em relação ao afluente bruto. Quanto à remoção de nitrato, destaca-se o aumento na eficiência do Tanque Anóx1 (de 69 para 81%). A remoção de nitrogênio total foi igual à semana anterior, 71,3%.

Apesar do baixo teor de biomassa suspensa observado nas últimas semanas (23 e 24) o sistema apresentou nitrificação praticamente completa, e também houve melhora no desempenho na redução de DQO, demonstrando a capacidade de

adaptação da biomassa fixa do Tanque Aerado. De acordo com Christensson *et al.* (2004), em sistemas IFAS, ao aplicar cargas orgânicas menores é possível que maior parte da nitrificação (80%) seja realizada pela biomassa fixa, mesmo resultado observado por Ashrafi *et al.* (2019) que observaram que 80% da nitrificação foi realizada pelo biofilme. A variação na contribuição das biomassas fixa e suspensa para nitrificação foi demonstrada por Bassin *et al.* (2016), que explicam que em condições de menor COV os biofilmes ficam menos espessos, e a menor competição e maior difusividade favorecem o desenvolvimento de organismos nitrificantes nos meios suporte. Esta hipótese é corroborada por Torresi *et al.* (2016) que demonstraram que biofilmes mais finos ($\leq 50 \mu\text{m}$) podem alcançar taxas de nitrificação 3 a 4 vezes maiores do que biofilmes mais espessos. A Figura 3.20 mostra a variação nos teores de biomassa fixa e suspensa no reator Aerado, e apesar de estar presente em menor quantidade – que poderia ser aumentada através da adição de meios suporte ao reator – é possível observar maior estabilidade da biomassa fixa, comprovando a vantagem de utilizar este tipo de tecnologia especialmente em sistemas submetidos a choques de carga.

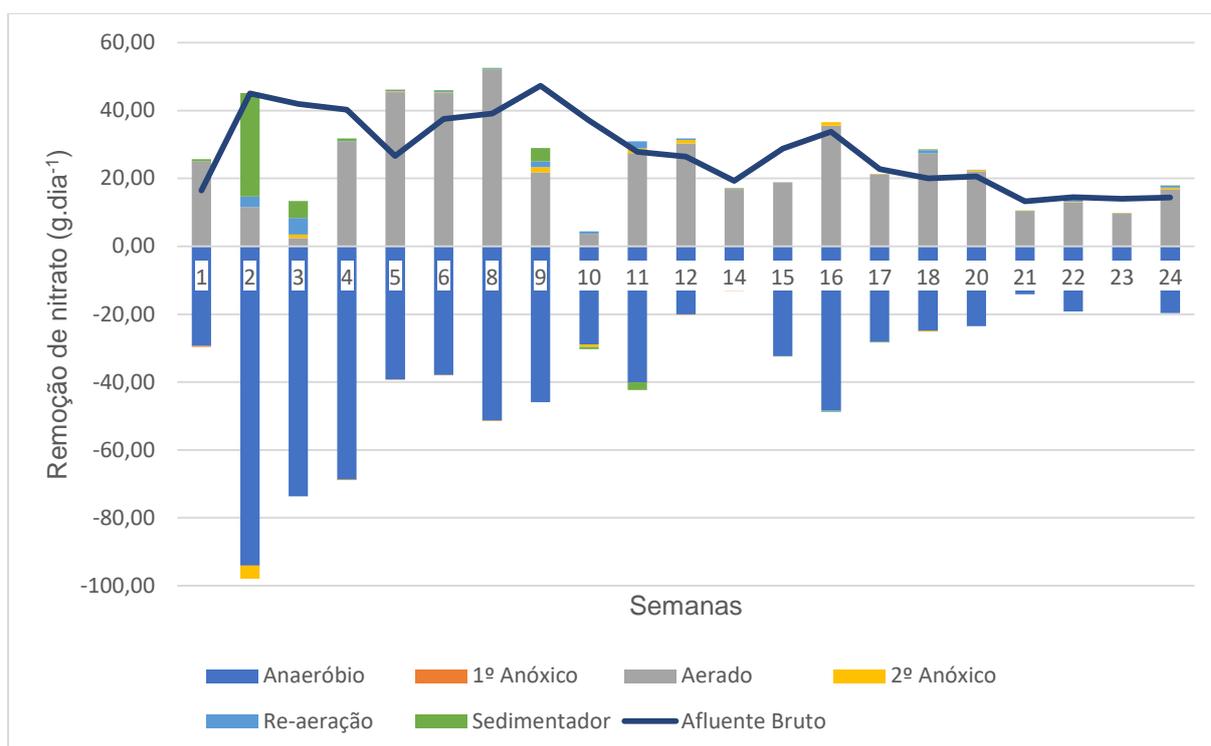
Além do Tanque Aerado, os Tanques Anaeróbio e Anóx1 também apresentaram forte perda de biomassa suspensa em diversos momentos, o que dificultou avaliar a capacidade real de redução de DQO em cada reator uma vez que as amostras não eram filtradas previamente às análises e portanto contabilizavam a biomassa suspensa em trânsito entre os reatores que se intensificava em diferentes momentos, possivelmente em decorrência de choques de carga e frequente alteração na composição da biomassa. As sucessivas variações na atividade da biomassa são ilustradas pelas Figuras 3.21 e 3.22, que mostram a contribuição de cada reator para a redução da DQO e para a nitrificação, respectivamente. Nas duas figuras observa-se que a maior instabilidade ocorreu no reator Anóx1, tanto para redução de DQO quanto para remoção de nitrogênio amoniacal.

Figura 3.21 - Eficiência de redução de DQO (%) de cada reator (diferença entre entrada e saída de cada reator).



Obs.: Diferença entre carga afluyente (entrada + recirculação) e efluente em cada reator. Valores negativos = produção.

O desempenho dos tanques para redução de DQO neste trabalho foram bem diferentes das reportados por Ashrafi *et al.* (2019), que utilizaram sistema BARDENPHO de 5 estágios em escala de bancada com configuração IFAS, e observaram que a maior parte da redução de DQO ocorreu no Tanque Anaeróbio (76%) seguido do Anóx 1 (13%) e do Aerado (6%). Entretanto, é importante observar que os autores trabalharam com efluente sintético e, portanto, sem variações na composição ou choques de carga, e C/N por volta de 10, quase o dobro da média observada neste estudo. Além disso, os autores não mencionam se ao calcular a eficiência de cada tanque foi levado em consideração a diluição decorrente das recirculações.

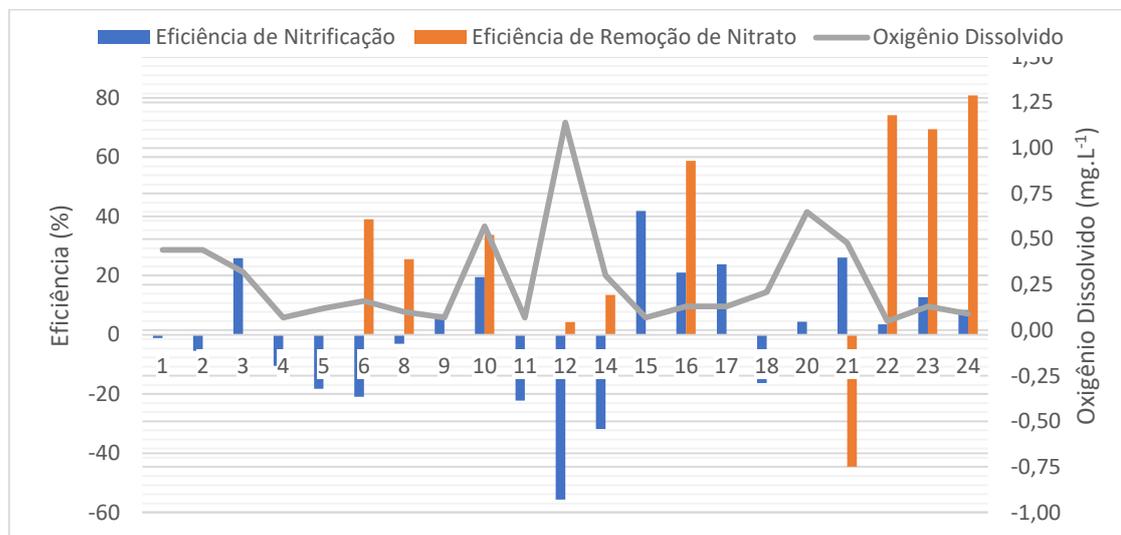
Figura 3.22 - Carga de N-NH₃ consumida por cada reator por dia (n=3).

Obs.: Diferença entre carga afluente (entrada + recirculação) e efluente em cada tanque. Valores negativos = produção.

A alternância na atividade do Tanque Anóx1 é melhor detalhada na Figura 3.23, que mostra as eficiências de nitrificação e remoção de nitrato do tanque, e na qual é possível observar que houve momentos em que o tanque (1) produziu N-NH₃ e desnitrificou; (2) nitrificou; e (3) nitrificou e desnitrificou simultaneamente.

É interessante observar que na semana 12 ocorreu remoção de nitrato, ainda que em pequena proporção, mesmo com OD > 1,0 mg.L⁻¹, bem como ocorreu nitrificação em condições anóxicas (OD = 0,5 mg.L⁻¹), sem que tenha ocorrido remoção de nitrato (semana 21).

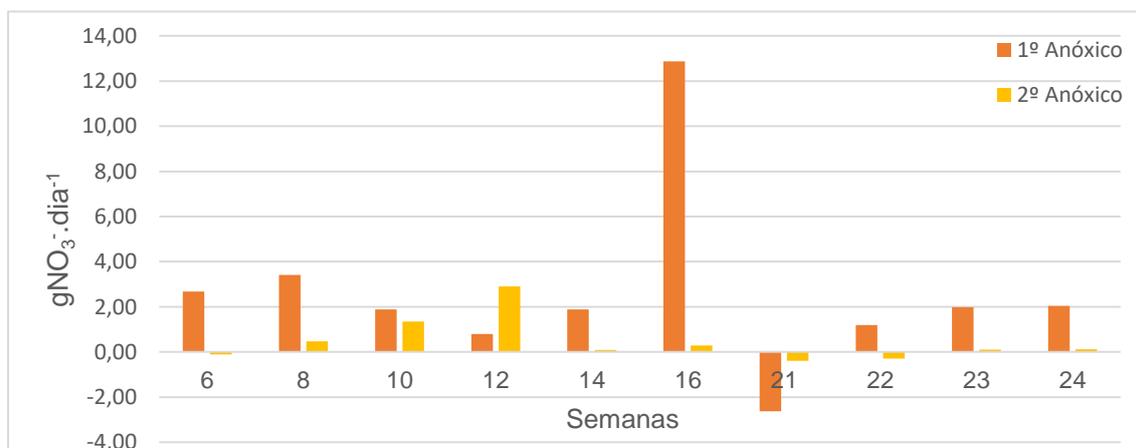
Figura 3.23 - Eficiência de Nitrificação e Remoção de Nitrato no Tanque Anóx1 (n=2).



Obs.: Diferença entre carga afluyente (entrada + recirculação) e efluente no Tanque Anóx1. Valores negativos = produção de nitrogênio amoniacal ou nitrato.

Mesmo com desempenho irregular, a Figura 3.24 mostra a grande superioridade do Tanque Anóx1 sobre o Anóx2 em relação à remoção de nitrato, que pode ser explicada pela maior disponibilidade de carbono orgânico necessário para desnitrificação (CHEN *et al.*, 2015; MANNINA *et al.*, 2017b, 2017c), e principalmente pela maior estabilidade na manutenção de oxigênio dissolvido em níveis adequados.

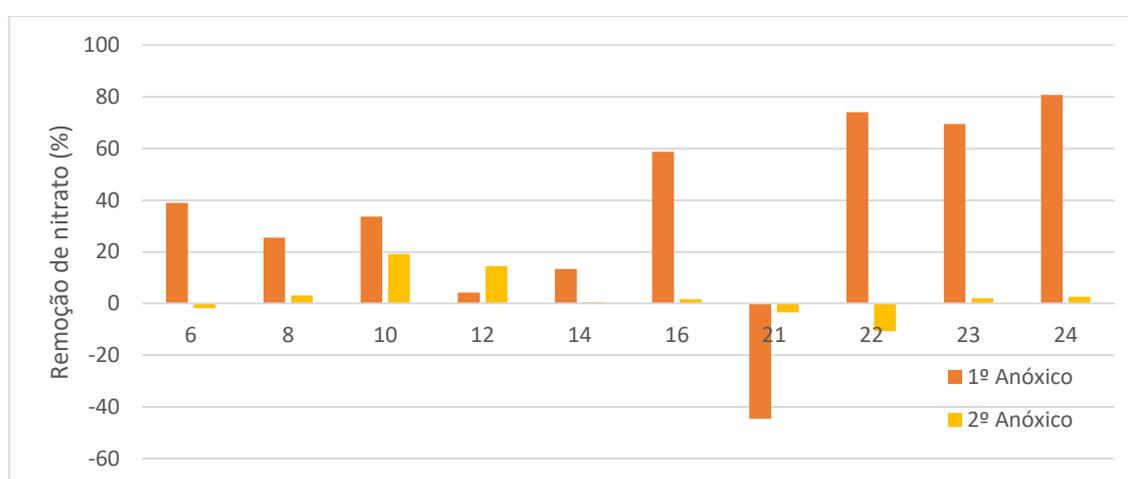
Figura 3.24 - Carga de nitrato removida pelos Tanques Anóxicos.



Obs.: Diferença entre carga afluyente (entrada + recirculação) e efluente nos Tanques Anóx1 e Anóx2. Valores negativos = produção de nitrato.

Oh e Silverstein (1999) verificaram que $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$ de OD foram suficientes para inibir significativamente a desnitrificação, cuja taxa foi de apenas 35% daquela obtida em condições anóxicas ($\text{OD} < 0,05 \text{ mg.L}^{-1}$). Wang *et al.* (2006) e van Haandel & van Der Lubbe (2012) recomendam manter a concentração de OD inferiores a $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, preferencialmente $< 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Entretanto, mesmo com o ajuste do OD no reator, realizado através da redução das vazões do sistema, o reator apresentou desempenho muito inferior ao Anóx1 conforme se observa nas últimas 3 semanas de monitoramento (Figura 3.25), nos quais o OD foi menor que $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 3.25 - Eficiência de remoção de nitrato nos Tanques Anóxicos.



Obs.: Diferença entre carga afluyente (entrada + recirculação) e efluente nos Tanques Anóx1 e Anóx2. Valores negativos = produção de nitrato.

Chen *et al.* (2011; 2015) destacam que em sistemas BARDENPHO de 5 estágios, para efluentes com C/N baixo o fator mais importante para otimização do processo é o reciclo do nitrato (Aer-->Anóx1). Segundo os autores, a utilização de taxas elevadas de recirculação pode resultar no arraste de O_2 e inibir a desnitrificação, efeito que foi observado por Ashrafi *et al.* (2019) em sistema BARDENPHO de 5 estágios. Além disso, ao avaliar os efeitos de diferentes C/N (3; 4 e 5,5) e taxas de recirculação de nitrato (1:1 a 6:1) sobre a remoção de nutrientes em sistema AAO, Chen *et al.* (2015) observaram que a aplicação de taxas elevadas de recirculação quando há C/N baixo pode causar prejuízo à desnitrificação devido à menor disponibilidade de carbono, de modo que há um valor ótimo de recirculação para cada

C/N. Desta forma os autores sugerem como estratégia de controle do sistema variar a recirculação em função do C/N afluente.

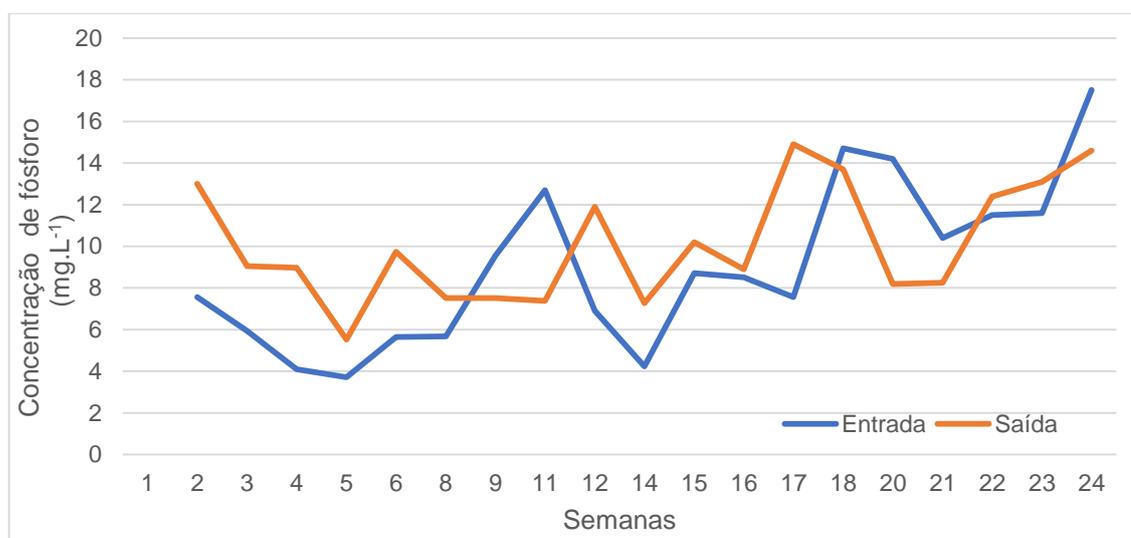
Neste estudo, mesmo utilizando um tanque para depleção de OD (sedimentador adjacente ao reator Aerado) que possuía volume igual ao dos reatores Anóxicos, em alguns momentos houve arraste excessivo de O₂ para o reator Anóx1 ainda que a recirculação estivesse baixa (100%), resultante da grande flutuação nas concentrações de OD que ocorreram devido à flutuação na atividade das biomassas e conseqüentemente de respiração. Além disso, a frequente variação da composição do afluente inviabilizava qualquer tentativa de ajustar a taxa de recirculação de nitrato, tendo em vista que o trabalho de monitoramento era realizado apenas uma vez por semana e de forma manual, sem qualquer automação seja analítica ou de controle operacional.

Apesar da grande instabilidade na eficiência do sistema, observou-se maior estabilidade na nitrificação do que na redução de DQO possivelmente como resultado da elevada idade do lodo (20 dias) bem como pela presença do biofilme, que demonstrou responder rapidamente às variações nas condições operacionais.

A baixa capacidade de desnitrificação possivelmente foi uma das principais causas da ineficácia na remoção de fósforo pelo sistema, que conforme apresentado na Figura 3.26 não apresentou remoção significativa no período estudado.

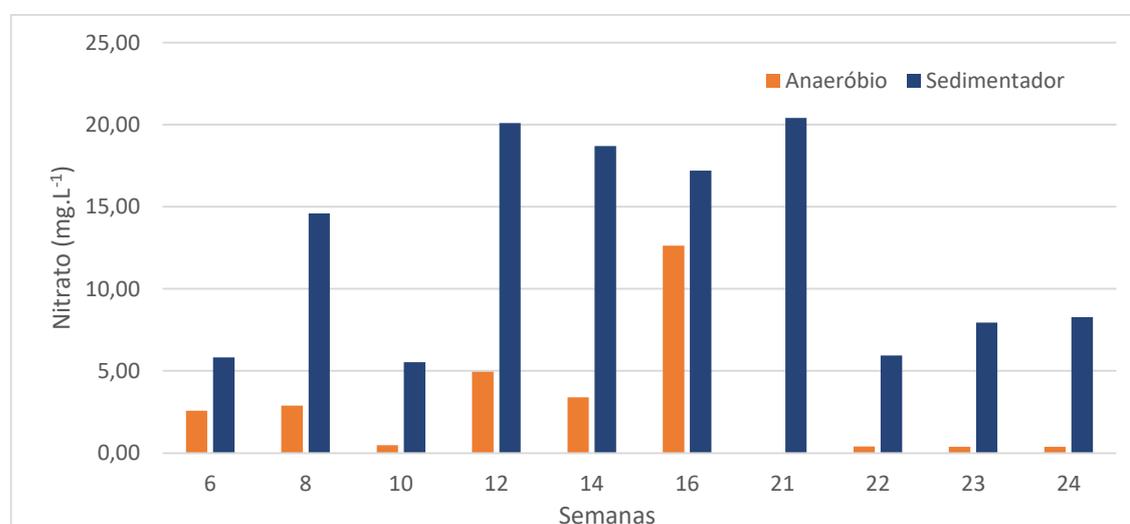
Um dos principais problemas de sistemas AAO destacados por Chen *et al.* (2015) é a inibição da liberação de fósforo na zona anaeróbia por nitrato carregado via recirculação, resultante de desnitrificação deficiente na zona Anóxica, e que causam competição entre organismos acumuladores de fósforo (PAOs) e organismos desnitrificantes, de modo que a liberação de fósforo só ocorre quando a desnitrificação está completa. A baixa remoção de fósforo decorrente de desnitrificação deficiente ao utilizar C/N baixo também foi reportada por Mannina *et al.* (2017b, 2017c).

Figura 3.26 - Concentração de fósforo na entrada e saída do sistema.



Wang *et al.* (2013) observaram que concentrações de nitrato maiores que 5 mg.L⁻¹ são suficientes para inibir a liberação de fósforo no Tanque Anaeróbio, e a Figura 3.27 mostra que devido à desnitrificação deficiente – especialmente no Tanque Anóx2 (Figuras 24 e 25) - na maior parte do período estudado havia elevada concentração de nitrato no Sedimentador, continuamente carregado para o Tanque Anaeróbio por meio da recirculação Sed-Ana.

Figura 3.27 - Concentrações de Nitrato na saída dos Tanques Anaeróbio e Sedimentador.



Obs.: Na semana 21 não houve monitoramento de nitrato no Tanque Anaeróbio.

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o sistema apresentou desempenho irregular, tudo indica, como reflexo da grande variação nas cargas e especialmente na proporção entre carbono e nitrogênio (C/N) na composição do afluente do reator BARDENPHO_{mod}-IFAS, que possivelmente resultaram em grandes alterações na composição e conseqüentemente na atividade da biomassa, com observação da oscilação na eficiência e os diferentes episódios de *washout* da biomassa suspensa. A oscilação afetou também a manutenção de níveis adequados de oxigênio dissolvido, uma vez que o sistema de aeração não é automatizado e, portanto, não foi possível realizar ajustes na mesma velocidade em que variava a demanda por O₂, resultando assim ora em excesso, ora em déficit de OD em todo sistema, afetando principalmente os tanques anóxicos e, conseqüentemente, a desnitrificação, que, por sua vez, afetou a remoção de fósforo, em função do excesso de nitrato carregado para o Tanque Anaeróbio.

Por outro lado, é importante destacar que apesar das oscilações, o sistema apresentou rápida recuperação em comparação a outros trabalhos sobre variação de C/N, de forma que a nitrificação se manteve >90% na maior parte do período estudado. Além disso, conforme observado em diversos trabalhos, a biomassa fixa apresentou resistência muito maior aos choques de carga e C/N do que a biomassa suspensa, com pouca oscilação em seu teor ao longo do período estudado, além de ter sido capaz de desempenhar de forma satisfatória o abatimento de DQO e N-NH₃ após a perda de praticamente toda biomassa suspensa.

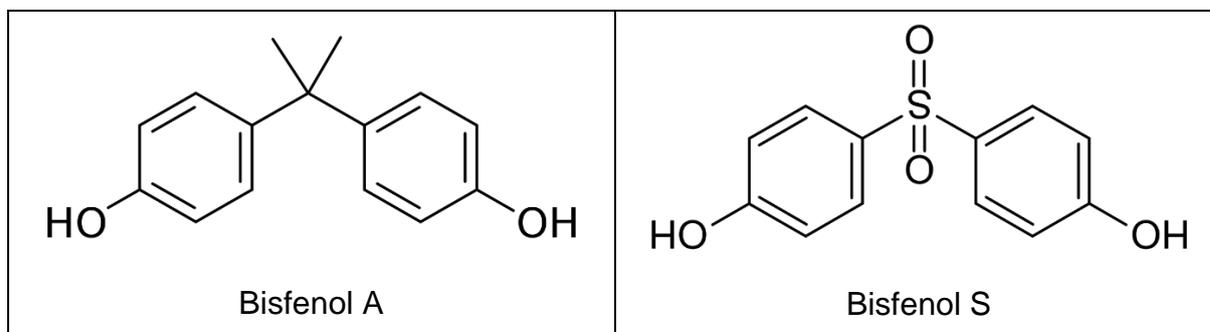
Capítulo 4. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO SISTEMA BARDENPHO_{mod}-IFAS NA REMOÇÃO DE BISFENOL A E BISFENOL S

Bisfenóis são amplamente utilizados na fabricação de produtos plásticos em diversas indústrias (alimentos, construção civil, eletrônicos, medicina, brinquedos, entre outros), sendo considerada uma das classes de substâncias mais utilizadas no mundo (VANDENBERG *et al.*, 2007). Bisfenol A (BPA), por exemplo, pode ser utilizado na produção de policarbonatos e resinas epóxi aplicadas em materiais utilizados na indústria de alimentos, mídias digitais (CDs, DVDs, Blu-Ray), papel térmico, tubulações para água, dispositivos médicos, selantes dentais, e é o principal componente de muitos produtos de consumo, tais como mamadeiras, revestimentos internos de latas de bebidas e alimentos (CHEN *et al.*, 2016), e assim como outros aditivos plásticos têm sido detectados cada vez mais, em diferentes matrizes ambientais e biológicas (CHEN *et al.*, 2016; ROCHA *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2014).

Por outro lado, o BPA é atualmente associado a uma variedade de disfunções fisiológicas e doenças em humanos como diabetes, obesidade, desordens reprodutivas, doenças cardiovasculares, defeitos congênitos e câncer (GIULIVO *et al.*, 2016; ZIV-GAL & FLAWS, 2016), e em vegetais já foi demonstrado que o BPA pode causar toxicidade leve a moderada, incluindo efeitos deletérios à germinação de sementes, crescimento de raiz, caule e folhas, fotossíntese, captação de nutrientes minerais, secreção de hormônios vegetais, funcionamento de sistemas antioxidantes e sistema reprodutivo (XIAO *et al.*, 2019). Devido às evidências dos efeitos prejudiciais do BPA, recentemente vários países têm adotado restrições ao uso e até mesmo o banimento do BPA em produtos industrializados, especialmente aqueles produzidos para consumo de crianças e recém-nascidos (ULLAH *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018). Desta forma, o BPA vem sendo substituído por novos compostos com propriedades análogas (outros bisfenóis), tais como o Bisfenol S (BPS) por exemplo, que é frequentemente encontrado em vários produtos domésticos comercializados sob a legenda "BPA free" (CLARK, 2000; LIAO; LIU; KANNAN, 2012; ROCHESTER & BOLDEN, 2015). Entretanto, foi verificado que estas substâncias análogas ao BPA também causam efeitos de desregulação endócrina, e portanto não são mais considerados opções seguras ao BPA (ELADAK *et al.*, 2015), podendo causar efeitos tóxicos incluindo citotoxicidade, comprometimento reprodutivo, neurotoxicidade e

desregulação endócrina (CHEN *et al.*, 2016). Além disso, BPS pode ter efeito androgênico, antiandrogênico, estrogênico e antiestrogênico (LIAO *et al.*, 2012; MANDRAH *et al.*, 2015).

Figura 4.1: Estrutura química dos Bisfenóis A e S.



4.1 OBJETIVO

O objetivo deste capítulo foi avaliar a eficiência do sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS (Tabela 3.1, Figura 3.1b), quanto à remoção de aditivos plásticos Bisfenol A (BPA) e Bisfenol S (BPS) encontrados no esgoto bruto que chega à ETE municipal de grande porte na cidade do Rio de Janeiro e avaliar o impacto do tratamento biológico pelo reator piloto e pela ETE Municipal na atividade estrogênica apresentada pelo esgoto bruto.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Procedimento de amostragem

Durante o período de monitoramento aqui apresentado, foram analisados parâmetros físico-químicos (Capítulo 3, Tabela 3.2), além dos micropoluentes selecionados. No presente capítulo, são apresentados os resultados para Bisfenol A (BPA) e Bisfenol S (BPS). O período abrange sete campanhas com intervalos semanais, correspondentes às últimas sete semanas das vinte e quatro semanas em que o sistema foi operado e monitorado, cujos resultados foram apresentados no

Capítulo 3. As amostragens foram realizadas para o (1) afluente (esgoto bruto-Afl), comum à ETE municipal e ao sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS e efluente que sai de cada tanque intermediário do sistema em um total de três pontos, incluindo (2) saída do Tanque Anaeróbico (Ana); (3) saída do Tanque Anóxico1 (Ax1); (4) saída do Tanque Aerado (Aer) e; (5) efluente final do sistema que sai do sedimentador (Sed) (Figura 3.1b), perfazendo um total de cinco pontos amostrais. Além disso, o efluente que sai da ETE municipal de grande porte também foi amostrado para fins de comparação.

A amostragem, o acondicionamento, o transporte e o armazenamento das amostras seguiram o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB/ANA, 2011). Os parâmetros físico-químicos e seus respectivos métodos analíticos estão apresentados na Tabela 3.2, no Capítulo 3. A DQO apresentada neste capítulo para fins de ilustração da variação da qualidade do afluente (esgoto bruto) que chega na ETE Municipal (e alimenta também o reator experimental) foi analisada segundo Standard Methods – Protocolo nº5220 (APHA, 2017).

4.2.2 Análise cromatográfica

Durante a preparação de amostras para cromatografia, estudos preliminares indicaram a presença no afluente (esgoto bruto) de concentrações de BPA e BPS em níveis suficientemente elevados (quantificáveis) para descartar a necessidade de extração e concentração, sendo usado, portanto, a injeção direta das amostras. A preparação das amostras para injeção direta foi realizada da seguinte forma: as amostras matriciais foram filtradas (1,5 mL) através do filtro de seringa de PTFE (0,2 µm, IC Millex - Merck®) com o auxílio de uma seringa de vidro. Ao filtrado de cada amostra, foram adicionados 38,5 µL de padrão deuterado BPA d16 (1000 µL/L) para injeção subsequente no cromatógrafo em fase líquida. Os analitos foram identificados e quantificados por cromatografia em fase líquida de ultra eficiência ACQUITY®, acoplado ao espectrômetro de massa em série, Xevo TQD®, triplo quadrupolo (UPLC-MS / MS) da Waters. A coluna utilizada foi Acquity UPLC® BEH C18, 1,7 µm, 2,1 mm x 50 mm (Waters) a 50°C, com vazão de 0,4 ml min⁻¹ e com as fases móveis A = água e B = metanol, ambas com hidróxido de amônio a 0,01%. O volume de injeção foi de 5 µL e o tempo de execução foi de 6 min, no modo gradiente, com condição inicial de

90% da fase A até 4 min, sendo reduzido para 1% dessa fase até 5 min e, finalmente, retornando e permanecendo no estado inicial até o final da corrida.

O detector de massas com fonte de ionização por eletropulverização (ESI) foi operado em modo negativo e positivo pelo sistema de monitoramento de reação múltipla (MRM). A tensão do capilar foi de 3,2 kV. A temperatura da fonte e de dessolvatação foram de 150 °C e 600 °C, respectivamente. Gás nitrogênio (N₂) foi utilizado no cone e como gás de dessolvatação (150 e 1100 L h⁻¹, respectivamente). Argônio foi usado como gás de colisão no detector MS/MS (0,15 mL min⁻¹) (CUNHA *et al.*, 2019).

Para cada analito, duas transições (confirmação e quantificação) foram usadas para identificação, de acordo com a tensão do cone e a energia de colisão, otimizadas para máxima intensidade. Os dados foram processados no software Mass Lynx v 4.1 (Waters) e a Tabela 4.1 apresenta os parâmetros otimizados para o detector MS/MS.

Tabela 4.1: Parâmetros otimizados para o detector de massas MS/MS.

Analito	Modo ionização (ESI ^{**})	Precursor (m/z)	Quantificação			Confirmação		
			Produto (m/z)	EC* (V)	Cone (V)	Produto (m/z)	EC* (V)	Cone (V)
BPA	-	227.0	212.0	18	45	133.0	25	45
BPS	-	249.0	108.0	25	35	159.0	25	35
BPA d ₁₆	-	241.3	223.3	19	45	142.3	25	45

*EC: Energia de colisão; **ESI: Ionização por eletrospray.

O cálculo de eficiência de remoção dos compostos (ER%) foi realizado de acordo com Equação 4.1:

$$(ER\%) = (C_i - C_f) / C_i \times 100 \quad \text{Eq. (4.1)}$$

Onde:

C_i = concentração inicial dos compostos

C_f = concentração final dos compostos

4.2.2.1 Parâmetros de qualidade cromatográfica

A validação do método cromatográfico foi realizada utilizando-se os parâmetros de linearidade, faixa de trabalho da curva de calibração, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), exatidão (recuperação), precisão e efeito matriz (ICH, 2005). Uma curva de calibração para cada padrão de referência foi preparada em uma concentração de 0,05 a 150 µg.L⁻¹ para cada analito, a fim de cobrir a faixa de concentração esperada de cada analito em amostras ambientais. As curvas de calibração foram tratadas por regressão linear da razão entre a área de cada substância com um padrão interno (PI) e a concentração do analito. O LD foi calculado a partir da relação sinal/ruído de 3 vezes (a razão entre intensidade de pico e intensidade de ruído na injeção). O LQ foi obtido a partir do menor valor da curva de calibração para cada analito (ICH, 2005).

O efeito da matriz (EM%) foi analisado para avaliar o grau de eventual supressão ou enriquecimento de íons, sendo calculado de acordo com a Equação 4.2, dividindo as inclinações das curvas de calibração correspondentes à matriz preparada com águas residuais (matriz de inclinação) e as inclinações da calibração curvas preparadas com água ultrapura (slopePd). Um valor de 100% indica que não há efeito matriz, enquanto valores acima de 100% indicam enriquecimento e menor supressão de sinal (PUGAJEVA *et al.*, 2017).

$$EM (\%) = (\text{slope}_{\text{matriz}} / \text{slope}_{\text{Pd}}) \times 100 \quad \text{Eq. (4.2)}$$

4.2.3 **Ensaio de estrogênio de levedura (YES) in vitro**

A determinação da atividade estrogênica no afluente (esgoto bruto) e no efluente final tratado tanto pelo reator piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS quanto pela ETE Municipal das sete campanhas deste estudo foi realizada usando uma cepa de levedura recombinante *Saccharomyces cerevisiae* (BJ1991) (BISTAN *et al.*, 2012) por meio do ensaio Yeast Estrogen Screen (YES) (ROUTLEDGE & SUMPTER 1996). As amostras foram submetidas à extração por fase sólida (SPE) utilizando cartucho polimérico da marca SUPELCO, e posteriormente eluídas em metanol e enviadas para os ensaios YES. Os ensaios foram realizados em capela de fluxo laminar, com

o precipitado da cepa descongelada, em tubo T com 10 mL de meio de cultura em agitador orbital, 100 rpm, 24h, 28°C. Num novo tubo T foram adicionados 10 mL de meio de cultura mais 100 μ L do tubo 1. A incubação foi realizada em condições anteriores. Duas placas de 96 poços cada foram usadas da seguinte forma: Placa 1 (placa de diluição): curva 17 β estradiol (E2) (12 poços em diluições sucessivas), controle e amostras (12 poços em diluições sucessivas); Placa 2 (placa de leitura): 10 μ L de cada poço (Placa 1) foram transferidos e 200 μ L do meio de análise (meio de cultura / CPRG / Tubo 1) foram adicionados. A placa foi agitada por 2 min e incubada por 72 h a 30°C. Após 72 h, os poços foram lidos quanto à absorbância em comprimento de onda 575 e 620 nm em um leitor de microplacas Spectramax. Os resultados em termos de estrogenicidade são apresentados como ng.L⁻¹ de equivalente estradiol (Eq-E2) em função de uma curva analítica dentro da faixa de 1,3301 a 2724 ng.L⁻¹.

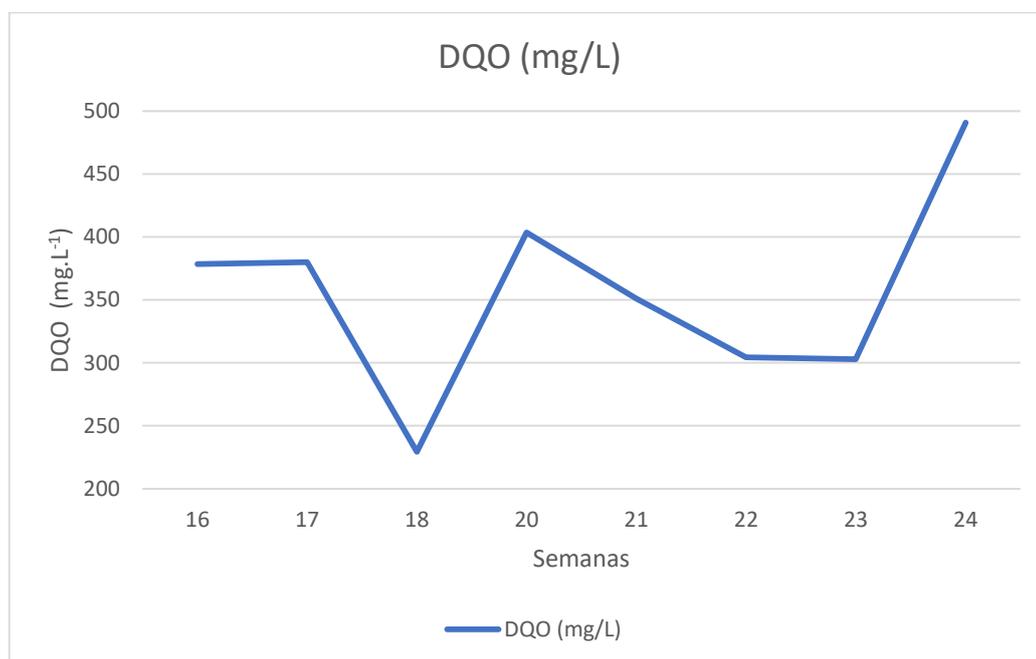
4.2.4 Comparação entre eficiência do sistema piloto e da ETE Municipal

Para comparar a eficiência do sistema piloto com a ETE Municipal, tanto na remoção de BPA e BPS, quanto na remoção de estrogenicidade, o teste de estatística não-paramétrica de comparação entre medianas Mann-Whitney foi aplicado utilizando-se para tanto, o software comercial Minitab v.19.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição altamente variável das águas residuais que formam o afluente (esgoto bruto) que chega na ETE municipal de grande porte, que é o mesmo esgoto bruto que alimentou o reator piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS é ilustrada pela variação do DQO de entrada (Figura 4.2) durante o período de estudo. Tal variação foi observada em períodos mais longos de monitoramento (não mostrados aqui) demonstrando que não se trata, portanto, de um fenômeno extraordinário.

Figura 4.2 - DQO do afluente do reator BARDENPHO_{mod}-IFAS durante o período de estudo.



É importante destacar que devido às elevadas concentrações dos compostos-alvo detectadas nas matrizes estudadas, as injeções de todas as amostras e campanhas de monitoramento no sistema de cromatografia em fase líquida UPLC-MS/MS foram realizadas de forma direta e alguns cromatogramas são apresentados no Apêndice B.

4.3.1 Desempenho do BARDENPHO_{mod}-IFAS na remoção de BPA e BPS

A remoção do BPA em diferentes etapas do sistema é ilustrada pelas Figuras 4.3 e 4.4, e pela Tabela 4.2 mostradas a seguir.

Figura 4.3 – Concentração de BPA na saída de cada etapa do sistema em $\mu\text{g.L}^{-1}$ (a) e escala logarítmica ng.L^{-1} (b)

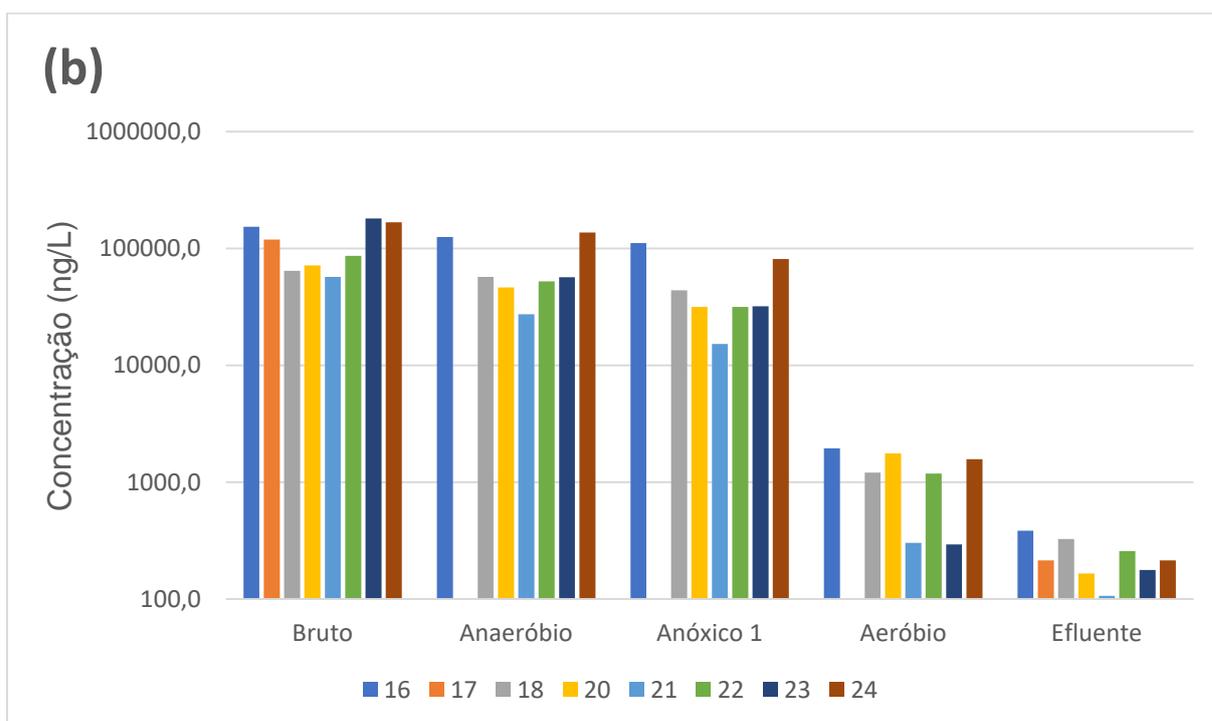
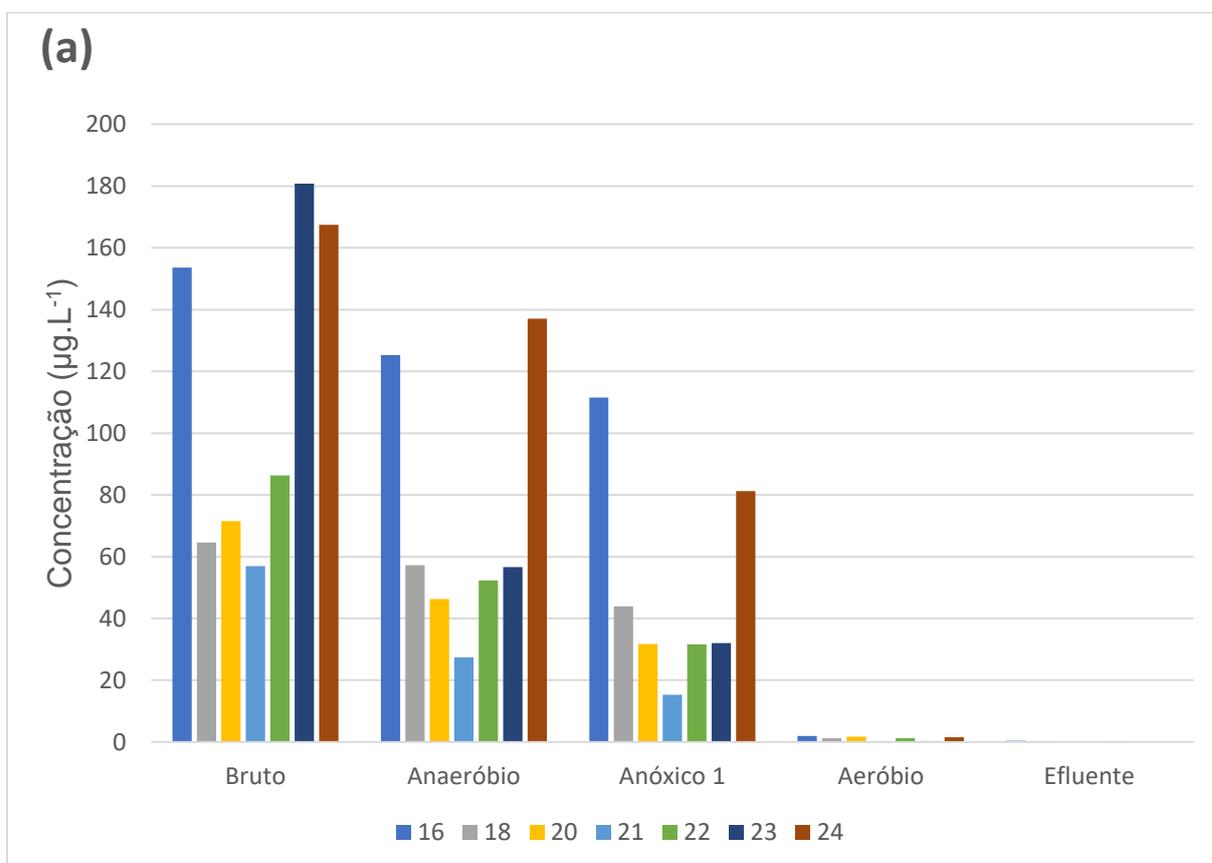
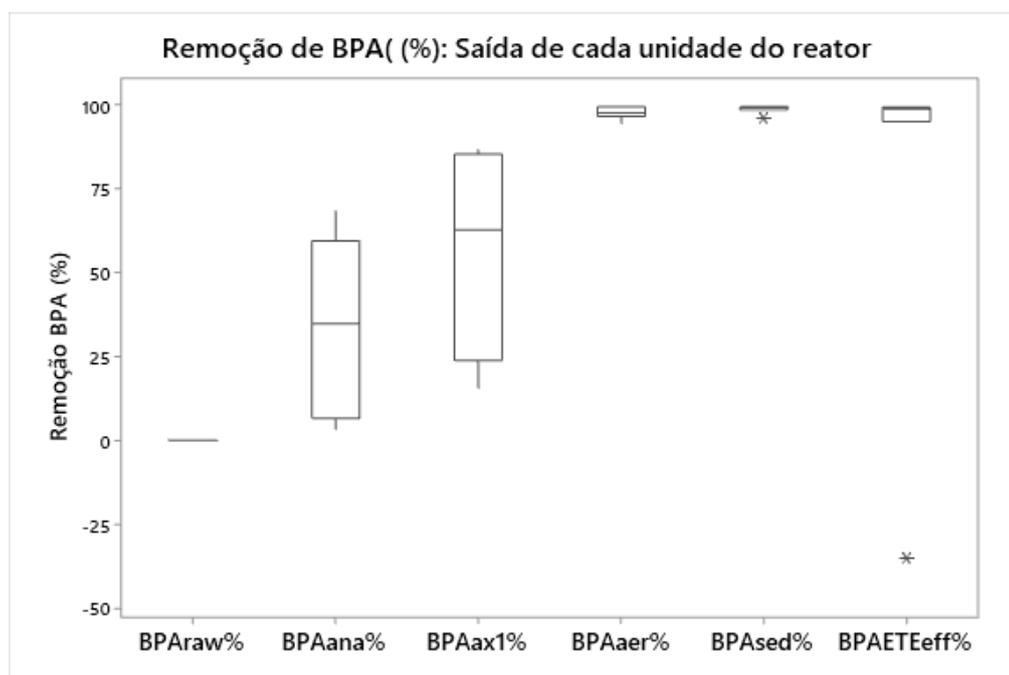


Figura 4.4 - Eficiência de remoção de BPA (%) após cada unidade que compõe o reator BARDENPHO_{mod}-IFAS.



Legenda: raw=Esgoto de Entrada; ana=Tanque Anaeróbio; ax1=Tanque Anóxico 1; aer=Tanque Aerado; sed= Tanque Sedimentador; ETE_{eff}=Efluente final da ETE Municipal

Após a passagem do esgoto pelo Tanque Anaeróbio (Ana) $34,2 \pm 25,8\%$ do BPA foram removidos; após passagem pelo Tanque Anóxico 1 (Ax1), $56,6 \pm 29,6\%$ foram removidos (cumulativamente). O Tanque Aeróbio (Aer) contribuiu para elevar a remoção total para $97,7 \pm 1,8\%$. A contribuição do Tanque de Sedimentação foi insignificante, sendo a remoção total final do BPA equivalente a $98,7 \pm 1,2\%$ (Figura 4.4 e Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Eficiência de remoção acumulada (%) de BPA após cada etapa de tratamento no reator BARDENPHO_{mod}-IFAS.

Tanque	N	N*	Média	Erro padrão	Desvio Padrão	Mín	Q1	Mediana	Q3	Máx
Ana	6	1	34.2	10.6	25.8	3.3	6.5	34.8	59.5	68.3
Ax1	6	1	56.5	12.1	29.6	15.7	23.8	62.7	85.4	86.5
Aer	6	1	97.7	0.73	1.80	94.6	96.6	97.7	99.5	99.5
Sed	7	0	98.7	0.46	1.22	96.1	98.5	99.3	99.5	99.6
AleEff	7	0	79.1	19.1	50.5	-35.3	95.1	98.9	99.3	99.8

Legenda: Ana=Tanque Anaeróbio; Ax1=Tanque Anóxico1; Aer=Tanque Aerado; Sed=Tanque Sedimentador.; ETE_{eff}=Efluente da ETE Municipal de grande porte.

A maioria dos estudos sobre remoção de BPA em tratamentos biológicos envolve sistemas aeróbios, sendo comum relacionarem o bom desempenho de remoção à atividade de nitrificação. Roh *et al.* (2009) demonstraram que a *Nitrosomonas europaea* foi capaz de degradar BPA apenas na ausência de inibidor de nitrificação (Alitioureia). Ao avaliar o destino de BPA em 25 ETEs municipais no Canadá, Guerra *et al.* (2015) observaram que em ETEs de LA a remoção de BPA aumentou de 40% para mais que 70% quando a nitrificação foi elevada para >90%, e que o aumento do TDH também favorece o processo, além de reduzir a adsorção ao lodo.

Além dos organismos autótrofos nitrificantes, foram relatadas em estudos recentes a degradação aeróbia de BPA por organismos heterotróficos (OH e CHOI, 2018; KASSOTAKI *et al.*, 2019; JIA *et al.*, 2020) e heterotróficos nitrificantes (ELTOUKHY *et al.*, 2020). Em estudo sobre a remoção de BPA por biomassa fixa aeróbia (MBBR) em efluente sintético, Zielinska *et al.* (2014) observaram correlação negativa entre a concentração inicial de BPA e a nitrificação e capacidade de remoção de DQO, e correlação positiva com a desnitrificação e com a remoção do BPA, sugerindo que o teor de BPA pode determinar qual grupo de organismos será mais ativo na sua degradação. Ao realizar ensaios com inibidor de nitrificação os autores constataram que a remoção de BPA pela biomassa fixa ocorreu em maior proporção por ação de organismos heterotróficos. Corroborando com os resultados observados por Zielinska *et al.* (2014), Ahmed *et al.* (2017) observaram alta eficiência de remoção de alguns desreguladores endócrinos, incluindo BPA pelo processo de desnitrificação.

Assim, considerando as flutuações observadas tanto na composição do afluente quanto no desempenho do sistema, fica evidente a importância da manutenção de biomassa fixa e suspensa simultaneamente em sistemas aeróbios, que aparentemente foi responsável pelo excelente desempenho observado no Tanque Aerado do sistema BARDENPHO_{mod}-IFAS na remoção de BPA, sendo capaz de reduzir sua concentração no afluente (oriundo do Tanque Anóxico 1), que variou de 15 a 111 $\mu\text{g.L}^{-1}$, para 1,95 a 0,29 $\mu\text{g.L}^{-1}$, sendo assim responsável pela maior parte da remoção no sistema.

De forma similar ao presente estudo, a contribuição da biomassa fixa também foi reportada por Arias *et al.* (2018), que avaliaram a degradação de diversos MPs em um sistema AAO em escala piloto, com reator UASB (120 L) como etapa anaeróbia,

e etapas anóxica (36 L) e aeróbia (20 L) configuradas como IFAS. Para BPA inicialmente a remoção ocorreu praticamente apenas etapas anóxica e aeróbia.

Quando houve perda de biomassa suspensa por *washout* e a etapa aeróbia passou a funcionar praticamente como MBBR puro (com teor muito baixo de biomassa suspensa), houve maior contribuição da etapa aeróbia e a remoção de BPA se manteve estável. Por outro lado a nitrificação foi prejudicada substancialmente, e por este motivo os autores sugerem que tenha ocorrido forte contribuição de organismos heterótrofos da biomassa fixa aeróbia. Diferentemente, no presente estudo não foi possível realizar este tipo de observação uma vez que a nitrificação se manteve alta mesmo quando o sistema funcionou como MBBR puro.

Apesar de haver pouca informação na literatura, a remoção de BPA em etapas Anaeróbia e Anóxica como a mencionada acima já foi relatada em sistemas em escala piloto e real com configuração AAO, com resultados controversos. Sun *et al.* (2017) por exemplo, ao avaliar uma ETE municipal do tipo AAO na China, observaram que a etapa anaeróbia foi responsável por remover 56% do BPA enquanto que as etapas Anóxica e Aeróbia foram responsáveis por aproximadamente 10% da remoção. Já Zhou *et al.* (2012) observaram que as constantes de degradação do BPA eram maiores na etapa aeróbia ($k_{bio} = 0,300 \text{ L.gSS}^{-1}.\text{h}^{-1}$), seguido da etapa anaeróbia ($0,230 \text{ L.gSS}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e da anóxica ($0,079 \text{ L.gSS}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

É importante destacar que diferentes autores reportem ter constatado, por meio de ensaios controle, que a remoção de BPA via adsorção e remoção de lodo, tem pouca contribuição para remoção de BPA, seja em sistemas aeróbio, anóxico ou anaeróbio, de forma que a biodegradação foi o mecanismo dominante na remoção de BPA da fase aquosa (ZHOU *et al.*, 2012; MONSALVO *et al.* 2014; ZIELINSKA *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2017).

Ao analisar os resultados de diversas tecnologias na remoção de bisfenóis, Wang *et al.* (2019) observaram que a degradação de BPA é maior em processos biológicos que possuem maior teor de sólidos e maior tempo de detenção hidráulica. Resultados similares foram observados por Guerra *et al.* (2015), que ao avaliar 25 ETEs em escala real relataram não haver correlação entre a idade do lodo e a degradação de BPA para temperaturas acima de 15°C, contrariando em parte trabalhos anteriores que sugerem que a Idade do lodo é um fator essencial para remoção de BPA.

É importante destacar que apesar de as concentrações de BPA detectadas neste estudo serem centenas a milhares de vezes superiores às relatadas em outros estudos com diversas ETEs municipais na China (SUN *et al.*, 2017) e Canadá (GUERRA *et al.*, 2015), a eficiência do sistema usado no presente estudo também foi superior à maioria das 32 ETEs avaliadas nesses estudos e em outros mostrados na Tabela 4.3 abaixo.

Tabela 4.3 - Concentrações de BPA em águas residuais e eficiência do tratamento na remoção (TRE em %).

Processo de tratamento	Tipo de água residual/país	Afluente (ng.L ⁻¹)	Efluente (ng.L ⁻¹)	TRE (%) Média±s.d.	Referência
ETE Escala real (Primário+BAF+UV)	Doméstico China	189-590	16,8-544	~55%	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real (Primário+OD+UV)	Doméstico+Industrial 9:1 China	1040-20400	460-1100	90%	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real (Primário+AAO+UV)	Doméstico+Industrial 9:1 China	254-512	60,4-312	~58%	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real Primário+AAO+desinf. química)	Doméstico+Industrial 1:1 China	1160-6480	46-310	95%	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real (Primário+AAO+UV)	Doméstico+Industrial 1:1 China	494-1458	16,2-314	90%	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real (Primário+OD+UV)	Doméstico+Industrial 1:1 China	870-2420	62,6-566	95%	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real (Primário+OD+UV)	Doméstico+Industrial 2:3 China	590-5560	53,6-298	95%	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real (Lodo Ativado)	Doméstico Índia	20,1	1,1	97,4	Karthikraj & Kannan, 2017
ETE Escala real (Lodo Ativado)	Doméstico Índia	25,3	14,2	43,9	Karthikraj & Kannan, 2017
ETE Escala real (Lodo Ativado)	Doméstico Índia	57,3	8,1	79,2	Karthikraj & Kannan, 2017

ETE Escala real (Lodo Ativado)	Doméstico Índia	15,4	1,8	87,9	Karthikraj & Kannan, 2017
ETE Escala real (Lodo Ativado)	Doméstico Índia	184,5	1,1	99,8	Karthikraj & Kannan, 2017
ETE Escala real (Tratamento Biológico)	Esgoto urbano/ Hong Kong	309±169	131±47.7	44.6±35.1	Man, 2018
ETE Escala real (Lodo Ativado)	Doméstico+Industrial 9:1 Canadá	702±158* 414±76**	272±102* 108±51**	61* 74**	Guerra <i>et al.</i> , 2015
ETE Escala real (Lodo Ativado)	Doméstico+Industrial 9:1 Canadá	434±66* 571±81**	270±16* 522±24**	38* 9**	Guerra <i>et al.</i> , 2015
ETE Escala real (Lodo Ativado)	Doméstico+Industrial 19:1 Canadá	460±60* 299±50**	41±5* 41±6**	91* 96**	Guerra <i>et al.</i> , 2015
ETE Escala real (Lodo Ativado)	Doméstico+Industrial 3:1 Canadá	1138±238* 1935±793**	220±56* 754**	81* 61**	Guerra <i>et al.</i> , 2015
ETE Escala real (Lodo Ativado)	Doméstico+Industrial 1:1 Canadá	470±85* 3831±2835**	79±25* 2533±2915**	83* 34**	Guerra <i>et al.</i> , 2015
ETE Escala real (Lodo Ativado)	Doméstico+Industrial 1:4 Canadá	348±55* 243±89**	43±7* 149±50**	88* 39**	Guerra <i>et al.</i> , 2015
ETE Escala real (Lodo Ativado)	Doméstico+Industrial 9:1 Canadá	435±4* 454±12**	305±51* 206±8**	30* 55**	Guerra <i>et al.</i> , 2015
ETE Escala real (Trickling Filter)	Doméstico+Industrial 1,5:1 Canadá	1393±293* 462±97**	1032±22* 589±22**	26* -28**	Guerra <i>et al.</i> , 2015
ETE Escala real (BAF)	Doméstico+Industrial 7:3 Canadá	288±56* 454±36**	16* 28±24**	94* 94**	Guerra <i>et al.</i> , 2015
ETE Escala real (MBR)	Doméstico+Industrial 9:1 Canadá	233±18* 143±9**	27±19* 10±1**	88* 93**	Guerra <i>et al.</i> , 2015
ETE Escala real (BNR)	Doméstico+Industrial 5,6:1 Canadá	252±24* 407±67**	94±63* 83±31**	63* 80**	Guerra <i>et al.</i> , 2015
ETE Escala real (BNR)	Doméstico+Industrial 4:1 Canadá	358±161* 354±180**	25±11* 142±5**	93* 60**	Guerra <i>et al.</i> , 2015

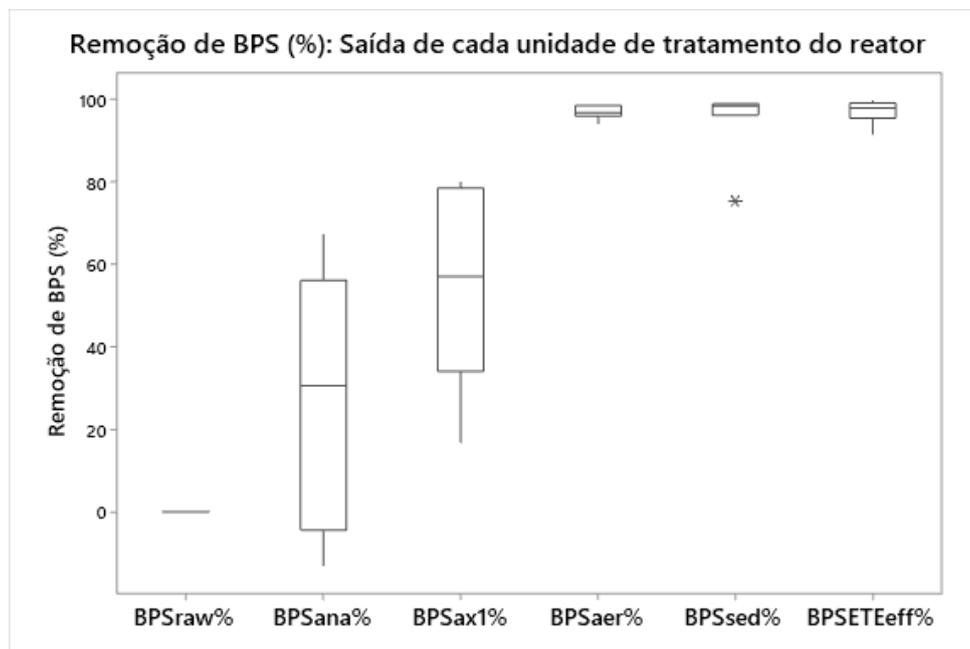
ETE Escala real (Tratamento Biológico)	Esgoto urbano+ Hospitalar+ Industrial Alemanha	542±275	162±350	70	Körner <i>et al.</i> , 2000
ETE Escala real (Tratamento Biológico)	Esgoto urbano	1250±1380	153±169	87.5±0.71	Wang <i>et al.</i> , 2010
Escala de bancada (MBBR preenchimento 10%) HRT=2h	Efluente sintético	4500	649	85.6	Luo <i>et al.</i> , 2014
Escala de bancada (MBBR preenchimento 10%) HRT=6h	Efluente sintético	4500	546	87.9	Luo <i>et al.</i> , 2014
Escala de bancada (MBBR preenchimento 10%) HRT=12h	Efluente sintético	4500	526	88.3	Luo <i>et al.</i> , 2014
Escala de bancada (MBBR preenchimento 10%) HRT=24h	Efluente sintético	4500	564	87.5	Luo <i>et al.</i> , 2014
Escala de bancada (MBBR preenchimento 20%) HRT=2h	Efluente sintético	4394	249	94.3	Luo <i>et al.</i> , 2014
Escala de bancada (MBBR preenchimento 20%) HRT=6h	Efluente sintético	4394	373	91.5	Luo <i>et al.</i> , 2014
Escala de bancada (MBBR preenchimento 20%) HRT=12h	Efluente sintético	4394	306	93.0	Luo <i>et al.</i> , 2014
Escala de bancada (MBBR preenchimento 20%) HRT=24h	Efluente sintético	4394	277	93.7	Luo <i>et al.</i> , 2014
Biorreator sequencial em batelada	Efluente industrial salino de composição controlada	50,000,000	3,500,000	93.0	Golshan <i>et al.</i> , 2019
UASB e MBR combinados (escala de bancada)	Efluente sintético	10,000	1,100	99.9	Moya-Llamas, Trapote & Prats, 2018
SASR com 4 compartimentos (escala de bancada)	Efluente sintético com 18 Bisfenóis inclusive BPA	10,000	1,100	89	Kovačič <i>et al.</i> , 2019
MBBR (escala de bancada)	Efluente sintético com 18 Bisfenóis inclusive BPA	10,000	1,300	87	Kovačič <i>et al.</i> , 2019
MBBR híbrido+ MBR (Escala de bancada)	Efluente sintético	5,000	<50	>99	Luo <i>et al.</i> , 2015

ETE Municipal de grande porte (Lodos Ativados)	Esgoto municipal+ industrial+ lixiviado de aterro Brasil	56989-180836	49,1-201,5	99,79	Este estudo
BARDENPHO _{mod} -IFAS (escala piloto)	Esgoto municipal+ industrial+ lixiviado de aterro Brasil	56989-180836	106,1-384,7	99,88	Este estudo

Legenda: BAF=Biological Aerated Filter; BNR=Biological Nutrients Removal; AA/O=Anaerobic-Anoxic-Aerobic; OD=Oxidation Ditch; UASB=Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor; MBR=Membrane Bioreactor; SASR=suspended activated sludge reactor; MBBR=moving bed biofilm reactor; (*)=Verão; (**)=Inverno.

A remoção do BPS em diferentes etapas do sistema é ilustrada pelas Figuras 4.5 e 4.6, e pela Tabela 4.4 mostradas a seguir.

Figura 4.5 - Eficiência de remoção de BPS (%) após cada unidade que compõe o reator BARDENPHO_{mod}-IFAS.



Legenda: raw=Esgoto de Entrada; ana=Tanque Anaeróbio; ax1=Tanque Anóxico 1; aer=Tanque Aerado; sed= Tanque Sedimentador; ETE_{ef}=Efluente final da ETE Municipal.

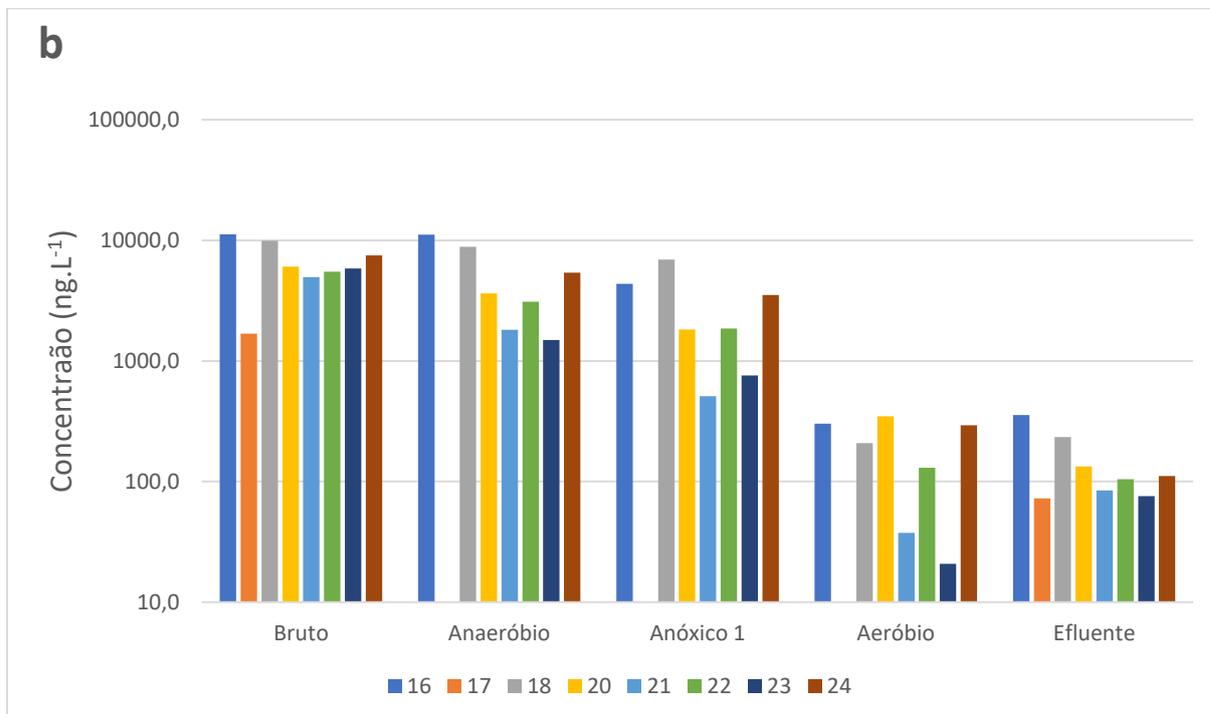
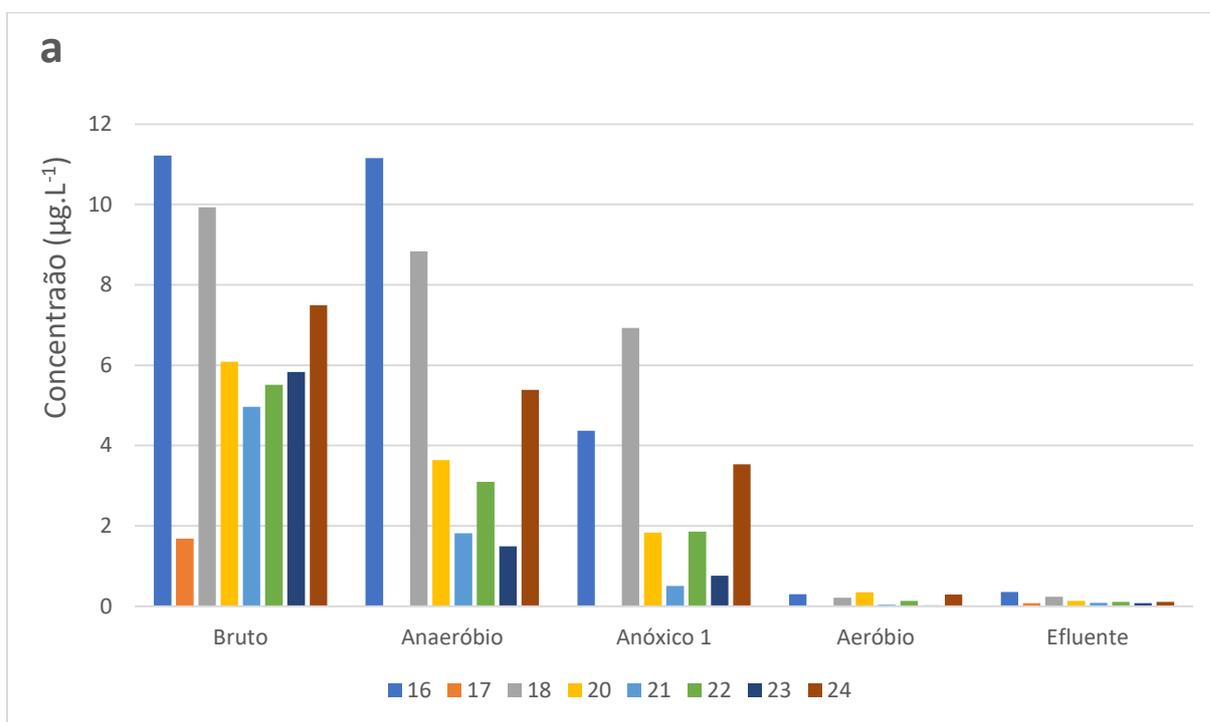
Em relação a BPS (Figura 4.5), cerca de $27,7 \pm 30,7\%$ foram removidos após a passagem do efluente no Tanque Anaeróbio (Ana) e $54,8 \pm 23,9\%$ foram removidas cumulativamente após o Tanque Anóxico 1 (Ax1). O Tanque aeróbio contribuiu para aumentar a remoção cumulativamente até $97 \pm 1,6\%$. Nenhuma contribuição foi dada pelo Tanque de Sedimentação, sendo a remoção total final da BPS equivalente a $95 \pm 8,7\%$. Portanto, para ambos os aditivos plásticos (BPA e BPS), a contribuição dos processos anaeróbios e anóxicos foi relevante, embora a flutuação da taxa de remoção nesses dois tanques, mostrada na Figura 4.6, tenha sido muito maior do que no estágio aeróbio onde a remoção permaneceu estável, independentemente das alterações na composição do esgoto e nos processos dentro do reator.

Tabela 4.4 - Eficiência de remoção acumulada (%) de BPS após cada etapa de tratamento no reator BARDENPHO_{mod}-IFAS.

Tanque	N	N*	Média	e.p.	d.p.	Mín	Q1	Mediana	Q3	Máx
Ana	6	1	27.7	12.5	30.7	-13.0	-4.5	30.6	56.1	67.2
Ax1	6	1	54.8	9.8	24.0	16.9	34.0	57.1	78.5	80.0
Aer	6	1	97.0	0.67	1.6	94.2	96.0	96.8	98.5	98.8
Sed	7	0	95.0	3.3	8.7	75.4	96.3	98.5	99.0	99.1
AleEff	6	1	97.2	1.2	2.9	91.7	95.5	97.9	99.2	99.6

Legenda: Ana=Tanque Anaeróbio; Ax1=Tanque Anóxico1; Aer=Tanque Aerado; Sed=Tanque Sedimentador; ETE_{eff}=Efluente da ETE Municipal de grande porte; e.p.=erro padrão; d.p.=desvio padrão.

Figura 4.6 – Concentração de BPS na saída de cada etapa do sistema (a) em $\mu\text{g.L}^{-1}$ e (b) em escala logarítmica em ng.L^{-1} .



Dentre os cinco bisfenóis avaliados em sete ETEs municipais, Sun *et al.* (2017) observaram maior remoção de BPS (média = 93,8%), seguido de BPF e BPA,

resultado diferente do presente estudo no qual a remoção de BPS foi levemente inferior à do BPA, ainda que sua concentração no afluente bruto fosse cerca de 10x menor que a do BPA. E assim como para o BPA, em uma das ETEs com configuração AAO, os autores também observaram forte contribuição da etapa anaeróbia para remoção do BPS, respondendo remover 33% do BPS enquanto que as etapas Anóxica (<10%) e Aeróbia (23,2%).

Em estudo comparativo avaliando a biodegradação de diferentes bisfenóis por lodos coletados em ETEs reais de LA, Frankowski *et al.* (2020) observaram que mesmo com elevada concentração inicial dos compostos-alvo (10 mg.L⁻¹), para BPA a degradação primária ocorreu de forma rápida e completa (~10 dias), enquanto que para o BPS foi de apenas 40-50% mesmo após 45 dias de ensaio. Apesar de serem moléculas similares, o mecanismo de degradação é diferente: a degradação do BPS ocorre pela oxidação dos anéis, enquanto do BPA e BPF ocorre pelos grupos ring-linking, portanto, bactérias capazes de degradar um bisfenol podem não conseguir degradar outros bisfenóis.

Assim como para o BPA, o sistema BARDENPHO_{mod}-IFAS apresentou desempenho excelente ao comparar com outras ETEs em escala piloto ou real (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 - Concentrações de BPS em águas residuais e eficiência do tratamento na remoção (TRE em %).

Processo de tratamento	Tipo de água residual/país	Afluente (ng.L ⁻¹)	Efluente (ng.L ⁻¹)	TRE (%) Média±s.d	Referência
ETE Escala real (Primário+BAF+UV)	Doméstico China	<LD-24,6	<LD-0,6	>99	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real (Primário+OD+UV)	Doméstico+Industrial 9:1 China	14,5-202	<LD-3,7	96,4	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real (Primário+AAO+UV)	Doméstico+Industrial 9:1 China	17,5-254	<LD-2,04	>99	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real Primário+AA/O+desinf química)	Doméstico+Industrial 1:1 China	183-746	<LD-0,9	>99	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real (Primário+AAO+UV)	Doméstico+Industrial 1:1	26,2-115,4	<LD-1,32	99,8	Sun <i>et al.</i> , 2017

China					
ETE Escala real (Primário+OD+UV)	Doméstico+Industrial				
	1:1 China	51,6-111	<LD-2,42	>99	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real (Primário+OD+UV)	Doméstico+Industrial				
	2:3 China	2,18-74,2	<LD-0,85	>99	Sun <i>et al.</i> , 2017
ETE Escala real (Lodos Ativados)	Doméstico Índia	10,1	3,8	77,7	Karthikraj & Kannan, 2017
ETE Escala real (Lodos Ativados)	Doméstico Índia	10	2,5	74,8	Karthikraj & Kannan, 2017
ETE Escala real (Lodos Ativados)	Doméstico Índia	14,2	4,3	69,6	Karthikraj & Kannan, 2017
ETE Escala real (Lodos Ativados)	Doméstico Índia	6,7	<LQ	96,6	Karthikraj & Kannan, 2017
ETE Escala real (Lodos Ativados)	Doméstico Índia	32,3	1,0	96,8	Karthikraj & Kannan, 2017
ETE Municipal de grande porte (Lodos Ativados)	Esgoto municipal+ industrial+ lixiviado de aterro Brasil	1684- 11216	72,3-356,6	99,7	Este estudo
BARDENPHO _{mod} - IFAS (escala piloto)	Esgoto municipal+ industrial+ lixiviado de aterro Brasil	1684- 11216	4,3-100,6	97,9	Este estudo

Legenda: *Full-scale plant; BAF=Biological Aerated Filter; AA/O=Anaerobic-Anoxic-Aerobic; OD=Oxidation Ditch; UASB=Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor; MBR=Membrane Bioreactor; SASR=suspended activated sludge reactor; MBBR=moving bed biofilm reactor; LD=Limite de Detecção; LQ=Limite de Quantificação.

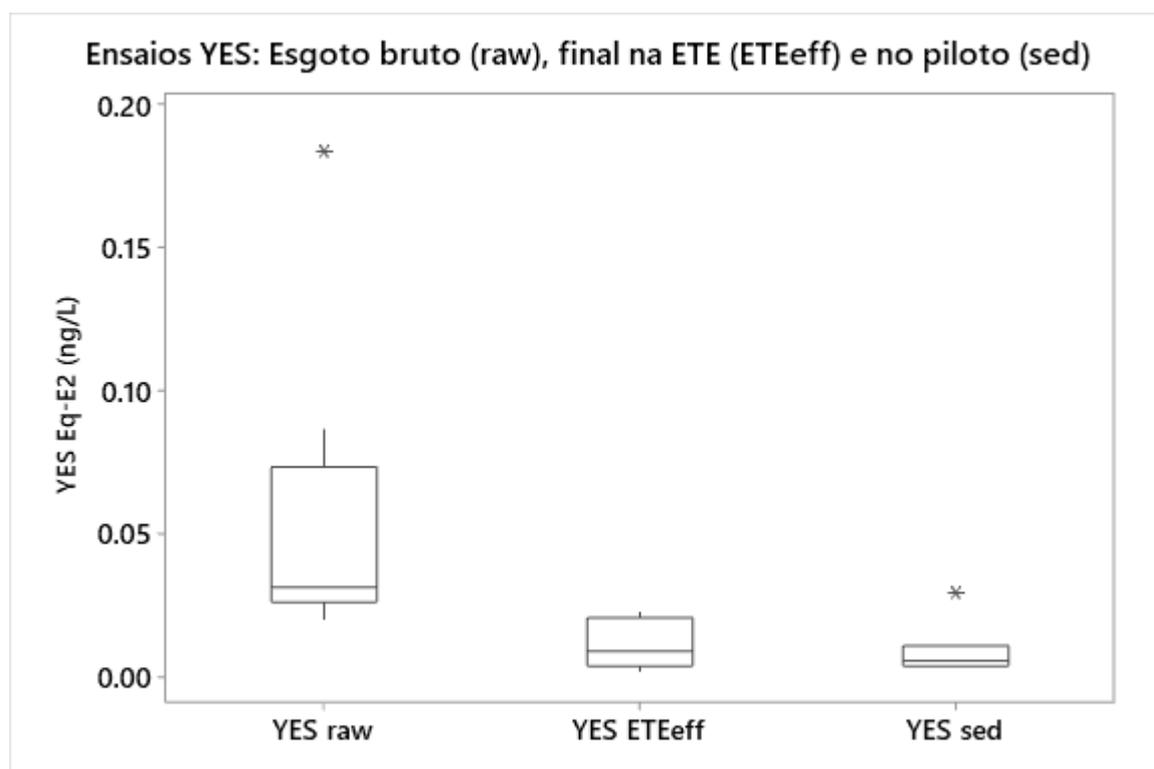
4.3.2 Atividade Estrogênica

Os resultados dos ensaios YES em ng.L^{-1} de equivalente estradiol (EQ-E2) no esgoto bruto (YES_{raw}) e no efluente final do Tanque de Sedimentação (YES_{sed}) do sistema piloto e da ETE Municipal (YES_{ETEeffl}) são mostrados na Tabela 4.6 e na Figura 4.7.

Tabela 4.6 - Resultados do ensaio YES em ng.L^{-1} de equivalente de estradiol (EQ-E2) encontrado nas águas residuais brutas (YES_{raw}) e no efluente final que sai do Tanque de Sedimentação (YES_{sed}).

Variável	N	Média	SE Média	StDev	Mín	Q1	Mediana	Q3	Máx
YES_{raw}	8	0.0546	0.0198	0.0559	0.0200	0.0259	0.0310	0.0730	0.1830
$\text{YES}_{\text{ETEeff}}$	8	0.0029	0.0082	0.0020	0.0035	0.0087	0.0205	0.0222	
YES_{sed}	8	0.00899	0.0031	0.0086	0.0030	0.0035	0.0055	0.0107	0.0291

Figura 4.7 - Estrogenicidade do esgoto bruto (YES_{raw}) e tratado pela ETE Municipal (ETE_{eff}) e pelo reator piloto (YES_{sed}): Ensaio YES (expresso em EQ-E2 ng.L^{-1}).



Quando o teste não paramétrico de Mann-Whitney de comparação entre medianas foi aplicado ($\alpha = 0,05$) para comparar os valores de equivalente 17- β -estradiol (E2-EQ) entre a água residual bruta e tratada pelo reator piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS, a diferença foi estatisticamente significativa, com o E2-EQ do afluente significativamente superior ao efluente final do reator piloto ($p=0,003$).

Quando o mesmo teste (Mann-Whitney) foi aplicado ($\alpha = 0,05$) para comparar os valores de equivalente 17- β -estradiol (E2-EQ) entre a mesma água residual bruta e o efluente da ETE Municipal, também se verificou que a diferença foi estatisticamente significativa com o E2-EQ do afluente significativamente superior ao do efluente final da ETE de grande porte ($p=0,002$).

Embora a estrogenicidade medida mesmo no afluente tenha sido considerada relativamente baixa (uma vez que riscos para as espécies aquáticas são consideráveis apenas para $E2-EQ \geq 1,0 \text{ ng.L}^{-1}$), os resultados confirmam que o tratamento aplicado reduziu significativamente os compostos que causam essa estrogenicidade - não necessariamente apenas o BPA e BPS - mas outros micropoluentes desreguladores endócrinos não analisados no presente trabalho e eventualmente presentes no afluente (esgoto bruto).

4.4 CONCLUSÕES

O sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS demonstrou ser capaz de remover BPA e BPS com taxas de eficiência próximas a 100% e acima da maioria dos tratamentos biológicos relatados na literatura. Para os dois compostos observou-se que, diferente de outros estudos, foi possível realizar remoção já nas etapas Anaeróbia e Anóxica, que foram responsáveis por cerca de metade da remoção total, enquanto que a outra metade ocorreu no Tanque Aerado. Por outro lado, não houve diferença significativa entre as taxas de remoção de BPA e BPS entre o reator experimental e a ETE Municipal.

A estrogenicidade detectada no afluente do reator piloto por meio do ensaio YES foi significativamente reduzida após o tratamento no reator experimental.

Conclui-se que sistemas híbridos com diferentes processos biológicos como o presente, são uma estratégia promissora para a remoção de micropoluentes nas águas residuais, tanto na etapa anaeróbia-anóxica quanto na aeróbia, mesmo quando a composição do afluente e a carga orgânica do afluente variam no tempo e o sistema de tratamento em si apresenta variações consideráveis de eficiência na remoção de carga orgânica e nutrientes.

Capítulo 5: AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO SISTEMA BARDENPHO_{mod}-IFAS NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS SELECIONADOS

5.1 OBJETIVO

Monitorar e avaliar a eficiência de remoção de 9 fármacos selecionados em esgoto real tratado por uma ETE municipal com tecnologia de Lodos Ativados e por um sistema piloto do tipo BARDENPHO modificado com biomassa suspensa e fixa (BARDENPHO_{mod}-IFAS) composto por cinco estágios (reatores ou tanques) que incorpora a tecnologia MBBR no Tanque Aerado, instalado em uma estação de tratamento de esgoto convencional por lodo ativado municipal de grande porte localizada na cidade do Rio de Janeiro.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Procedimento de amostragem

O presente estudo descreve o mesmo período de monitoramento do capítulo anterior, correspondendo às últimas sete semanas das vinte e quatro semanas em que o sistema foi operado e monitorado, com frequência semanal, quando foram analisados parâmetros físico-químicos convencionais (Capítulo 3, Tabela 3.2), 9 fármacos selecionados dentre aqueles frequentemente encontrados em esgotos urbanos (AL AUKIDY *et al.*, 2012; FALÅS *et al.*, 2012b).

No sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS a amostragem foi realizada no: (1) afluente bruto, que é o esgoto de entrada para as duas ETEs: a municipal de grande porte (ETE1) e o sistema experimental BARDENPHO_{mod}-IFAS (ETE2) e nos tanques intermediários a saber: (2) Tanque Anaeróbio, (3) Tanque Anóxico1 e (4) Tanque Aerado, assim como (5) o efluente de saída da ETE2 (Figura 3.1b), perfazendo um total de cinco pontos de amostragem. Ademais, o efluente tratado da ETE1 também foi amostrado para fins de comparação.

A Tabela 5.1 apresenta as siglas e identificação das amostras coletadas em todos os dois sistemas.

Tabela 5.1 - Siglas e identificação das amostras.

Siglas	Descrição
Bruto	Afluentes, comum a todos os dois sistemas
ANA	Tanque Anaeróbio
ANOX1	Tanque Anóxico 1
AERO	Tanque Aeróbio
SED	Efluente do sistema BARDENPHO _{mod} -IFAS
EFLU	Efluente da ETE municipal de grande porte

Amostragem, acondicionamento, transporte e armazenamento das amostras seguiram o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB/ANA, 2011). Os parâmetros físico-químicos e seus respectivos métodos analíticos estão apresentados na Tabela 3.2, no Capítulo 3.

5.2.2 Detecção e quantificação dos analitos

Padrões analíticos de Diazepam (DZP), Clonazepam (CZP), Bromazepam (BZP) foram adquiridos pela Farmacopeia Brasileira, Trimetropim (TRI), Ibuprofeno (IBP), 17 β estradiol (E2) 17- α Etinilestradiol (EE2), Estrona (E1) e Carbamazepina (CBZ) foram adquiridos pela Sigma-Aldrich, assim como os solventes e demais reagentes utilizados no procedimento de extração. Água deionizada ultrapura (resistividade de 18,2 M Ω cm) utilizada ao longo dos experimentos foi obtida com um sistema de purificação de água Milli-Q® (Milli-Q Direct 8, Millipore).

A limpeza das vidrarias foi realizada com água corrente seguida da rinsagem de uma sequência de solventes: (1) hexano, (2) água deionizada, (3) metanol, (4) água ultrapura. Depois dessa etapa as vidrarias foram levadas à estufa para a secagem por 1h (60°C).

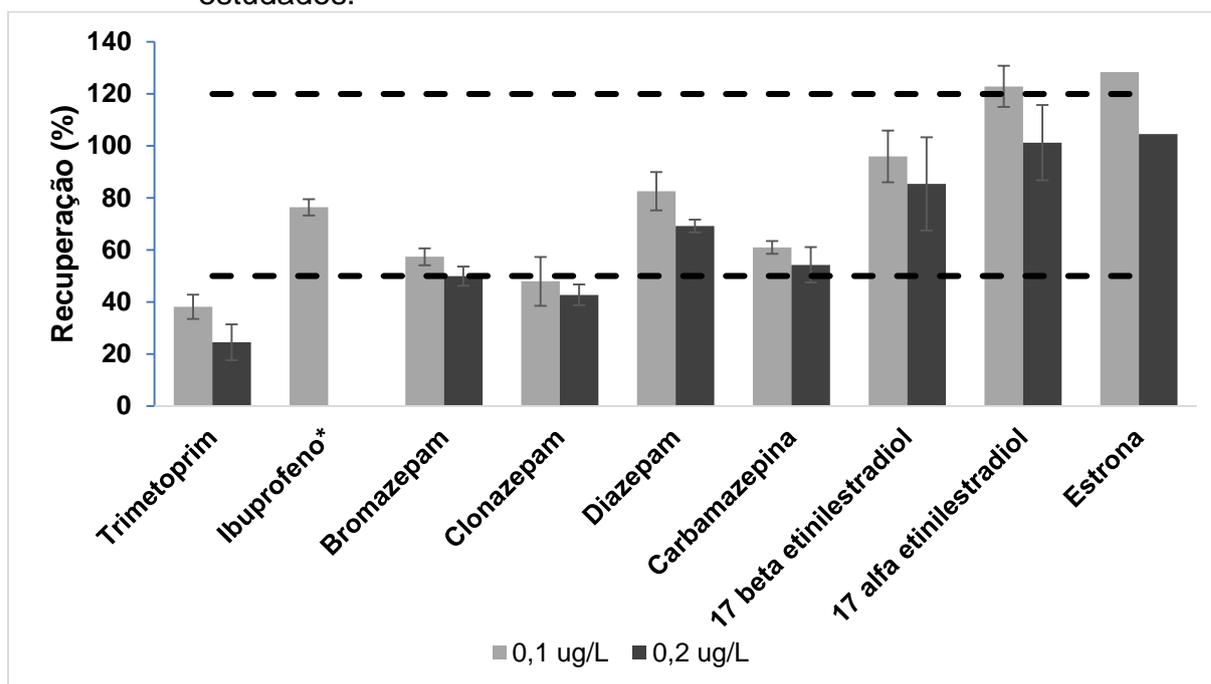
As soluções estoques dos padrões analíticos (1000 mg.L⁻¹) foram preparadas individualmente com dissolução em metanol (MeOH) e armazenadas a 4 °C.

5.2.2.1 Preparo de amostra por extração em fase sólida

Como não foi possível quantificar os analitos por injeção direta no UPLC-MS/MS, a metodologia de extração em fase sólida (SPE) foi utilizada para extração dos analitos da matriz, conforme metodologia descrita por Pugajeva, Rusko e Perkons (2017), com modificações. As amostras foram previamente filtradas em membrana de fibra de vidro (0,7 μm). Em seguida, 250 mL de cada amostra filtrada foi acidificada em pH 3 (HCl 3 M) e adicionado 25 μL de uma solução de EDTA 0,5 M para posterior extração em SPE pelo cartucho Supel Select HLB[®] (200mg/6mL) com auxílio de um Manifold (Phenomenex). O condicionamento do cartucho foi realizado a vácuo com fluxo de aproximadamente 2 mL.min⁻¹ (gotejamento) e com os seguintes solventes: 5 mL de metanol e 5mL de água ultrapura. As amostras foram percoladas pelo cartucho com fluxo de 3 mL.min⁻¹. Ao final, o cartucho foi seco a vácuo por 30 minutos e os analitos foram eluídos com 6 mL de uma solução metanol: diclorometano (70:30), secos em fluxo de nitrogênio gasoso e reconstituídos com 1,25 mL de uma solução metanol: água (1:1), a fim de atingir o fator de concentração de 200 vezes.

A recuperação (REC%) da extração por SPE, conforme procedimento analítico em água ultrapura proposto neste estudo para cada analito foi verificada em dois níveis de concentração de cada analito, baixo (0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) e alto (0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$), com exceção ao ibuprofeno. Os resultados de recuperação para cada analito são apresentados na Figura 5.1. Dentre os 9 analitos avaliados, 7 substâncias alcançaram recuperações na faixa de 50 a 120%, sendo estes valores aceitáveis devido à complexidade da matriz aquosa estudada (RIBANI *et al.*, 2004). Entretanto, os analitos trimetoprim e clonazepam indicaram resultados de recuperação inferiores a 50%.

Figura 5.1 - Resultados de recuperação da extração por SPE de todos os analitos estudados.



* Teste realizado em duplicata na concentração de 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. As linhas pontilhadas representam a faixa aceitável de recuperação de 50% a 120%.

5.2.2.2 Detecção e quantificação dos analitos

Os procedimentos para identificação e quantificação dos analitos, bem como para validação do método cromatográfico estão descritos no Item 4.2.2 no Capítulo 4.

A Tabela 5.2 apresenta todos os medicamentos monitorados nas amostras, assim como os parâmetros otimizados do detector de massas de todos os analitos do método do UPLC-MS/MS.

Tabela 5.2 - Parâmetros otimizados do detector MS/MS para os analitos estudados.

Analitos	Modo de ionização (ESI ^{**})	Precursor (m/z)	Quantificação			Confirmação		
			Produto (m/z)	EC* (V)	Cone (V)	Produto (m/z)	EC* (V)	Cone (V)
DZP	+	285,0	193,0	32	55	154,0	26	55
BZP	+	316,0	209,0	26	50	261,0	25	50
						288,0	21	50
CZP	+	316,0	270,0	25	55	241,0	32	55
						214,0	35	55
TRI	+	291,3	231,3	25	50	261,3	25	50
IBP	-	205,1	261,1	6	20	X	X	X
EE2	-	295,0	145,0	43	60	159,0	33	60
E2	-	271,3	183,1	38	65	X	X	X
E1	-	269,2	145,0	65	36	143,0	65	48
CBZ	+	237,0	194,0	11	35	192,0	11	35

*EC: Energia de colisão; **ESI: Ionização por *electrospray*.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

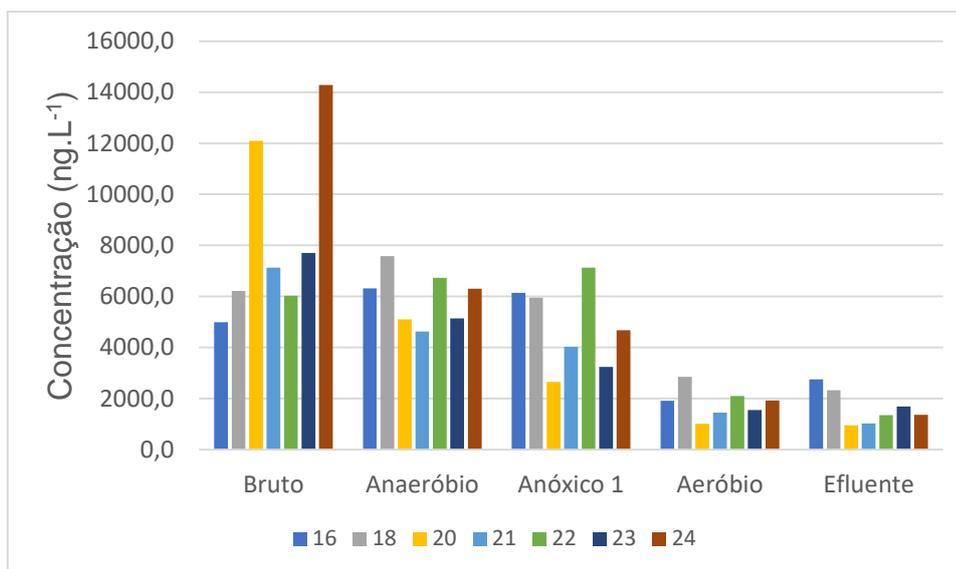
Como mencionado anteriormente foram monitorados 9 contaminantes emergentes da classe de substâncias farmacêuticas. Dentre elas, as substâncias bromazepam, clonazepam, diazepam e 17 β estradiol foram apenas detectadas em alguma campanha ou não foram detectadas em nenhuma. Desta forma, os resultados subsequentes serão apresentados e discutidos apenas para 17 α -etinilestradiol, estrona, trimetoprim, ibuprofeno e carbamazepina.

5.3.1 17 α -etinilestradiol (EE2)

A grande variação da concentração no esgoto bruto (Figura 5.2) juntamente como fato de a periodicidade da coleta ser semanal podem ter influenciado na avaliação dos resultados, sugerindo que tenha ocorrido contribuição negativa ou baixo desempenho na remoção de EE2 em alguns tanques ou até no sistema como um todo, especialmente nas campanhas 16 e 18, nas quais houve maior “remoção

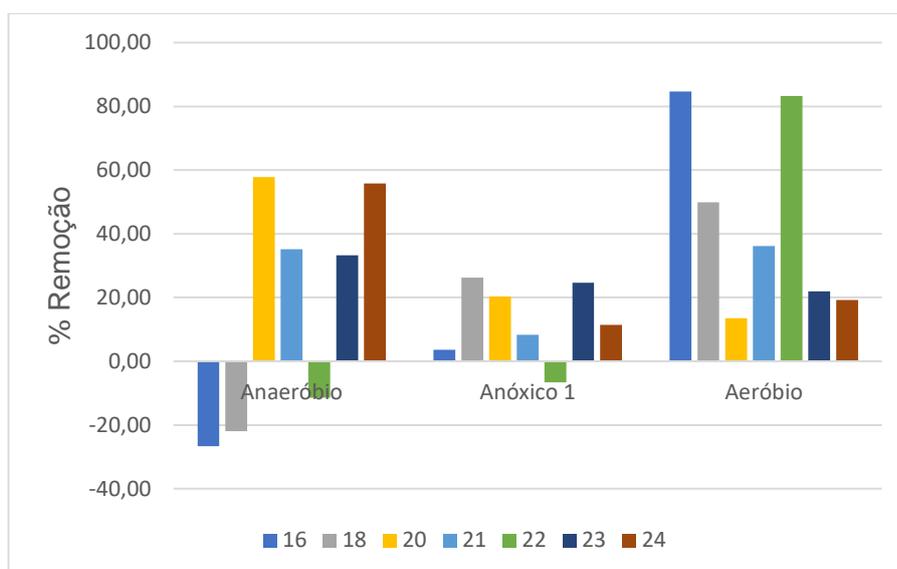
negativa” no Tanque Anaeróbio (Figura 5.3) e o pior desempenho dos dois sistemas, BARDENPHO_{mod}-IFAS e da ETE municipal (Figura 5.4).

Figura 5.2 – Concentração de EE2 ao longo do sistema



Outro fator que pode causar o efeito de “remoção negativa” em etapas anaeróbias como as observadas neste estudo (Figura 5.3) é o aumento da concentração de EE2 causado pela desconjugação de conjugados glucuronados presentes no esgoto bruto (resultantes da metabolização humana do EE2 e consequente excreção via urina) fenômeno já reportado em estudos sobre remoção de EE2 (ZHOU *et al.*, 2012).

Figura 5.3 – Percentual (não cumulativo) de remoção de EE2 por tanque



Em estudo com sistema AAO (UASB-IFAS-MBR), Alvarino *et al.* (2016) observaram completa recalcitrância à etapa anaeróbia, e baixa remoção (13%) na etapa aeróbia, o que foi atribuído à menor atividade heterotrófica decorrente da falta de carbono no tanque aerado e à nitrificação deficiente (65%), uma vez que o cometabolismo pela amônia-monooxigenase seria um fator chave para a degradação deste composto. Song *et al.* (2017) por exemplo, em estudo sobre a degradação de estrona e EE2 por organismos autótrofos nitrificantes, heterótrofos, e desnitrificantes em MBR, observaram que correlação positiva com a degradação de EE2 foi muito maior com a nitrificação do que com a atividade de organismos heterótrofos. Estes resultados corroboram com os observados por Shi *et al.* (2004) que constataram que lodo ativado nitrificante e *Nitrosomonas europaea* podem promover remoção substancial de estrona, estradiol e EE2.

Quanto à etapa anaeróbia, a recalcitrância do EE2 constatada por Alvarino *et al.* (2016) já foi reportada em outros estudos (MONSALVO *et al.* 2014; CARNEIRO *et al.*, 2019), enquanto Lim *et al.* (2020), em trabalho de revisão sobre remoção de MPs em MBRs anaeróbios, afirmam ser possível remover EE2 de forma satisfatória sob condições anaeróbias. No presente estudo constatou-se que a etapa anaeróbia foi capaz de promover remoção substancial em determinados momentos (Figura 5.3), e não foi possível estabelecer relação entre a remoção de EE2 e a de DQO ou a nitrificação uma vez que houve episódios de baixa eficiência quando a remoção de DQO era elevada (semanas 23 e 24) e alta eficiência de remoção de EE2 (semana

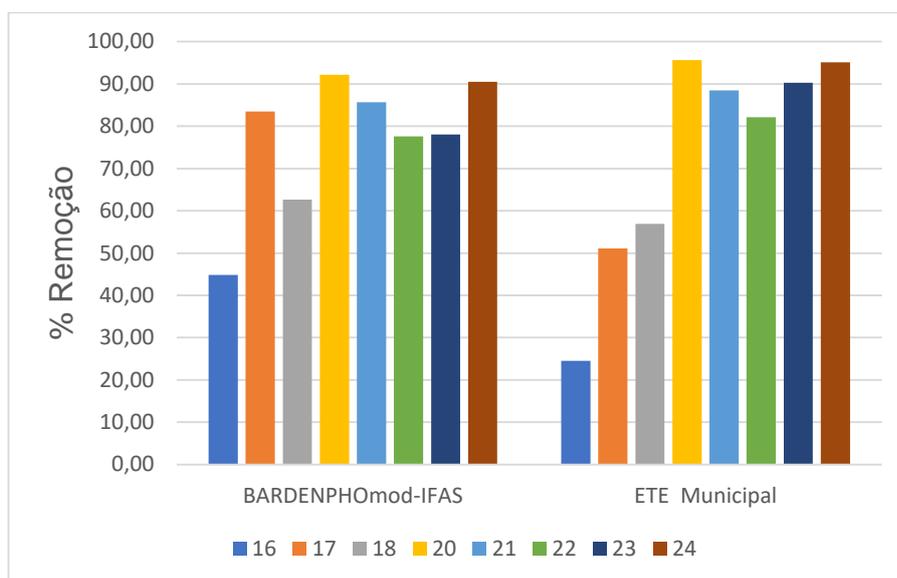
18) quando a redução de DQO era baixa, além de que a nitrificação foi superior a 90% em todas as situações.

Na semana 22, apesar de ter sido registrado “remoção negativa” nos Tanques Anaeróbio e Anóxico, observou-se que a remoção no Tanque Aerado foi elevada a ponto de garantir o bom desempenho do sistema. Entretanto, esta remoção ocorreu juntamente com o episódio mais severo de *washout* no qual o sistema perdeu cerca de 90% da biomassa suspensa, o que pode ser uma evidência de que neste período a remoção de EE2 ocorreu via adsorção à biomassa que era ejetada do sistema, dada sua hidrofobicidade.

Quanto à contribuição de cada etapa, Arias *et al.* (2018) avaliaram a degradação de diversos MPs em um sistema AAO em escala piloto, com reator UASB como etapa anaeróbia, e etapas anóxica e aeróbia configuradas como IFAS. Os autores observaram que para o EE2 houve maior contribuição das etapas anaeróbia e anóxica, que responderam por 50% do total removido, alcançando um total de 70% após o tanque aerado. Diferente dos hormônios naturais, sua remoção decresceu levemente após a perda da biomassa suspensa quando o IFAS funcionou como MBBR e a desnitrificação era menor, e os autores observaram relação linear entre sua remoção e a taxa de desnitrificação. No presente estudo não foi possível observar relação com a desnitrificação uma vez que no Tanque Anóxico 1 a remoção de EE2 foi ruim ou moderada em semanas nas quais houve boa remoção de nitrato, como nas semanas 16, 22, 23 e 24 (Figura 3.16). Diferentemente de Arias *et al.* (2018), neste estudo houve maior contribuição do Tanque Aerado, seguido pelo Tanque Anaeróbio e pelo Anóxico 1. O melhor desempenho da biomassa aeróbia também foi reportado por Zhou *et al.* (2012) em estudo comparando a degradação (em batelada) de micropoluentes por lodo coletado em diferentes etapas de uma ETE municipal com configuração AAO na China.

Além disso, o desempenho do sistema BARDENPHO_{mod}-IFAS deste estudo foi superior ao de Arias *et al.* (2018), com remoção média de 80%, mas levemente inferior ao desempenho médio da ETE municipal (85%).

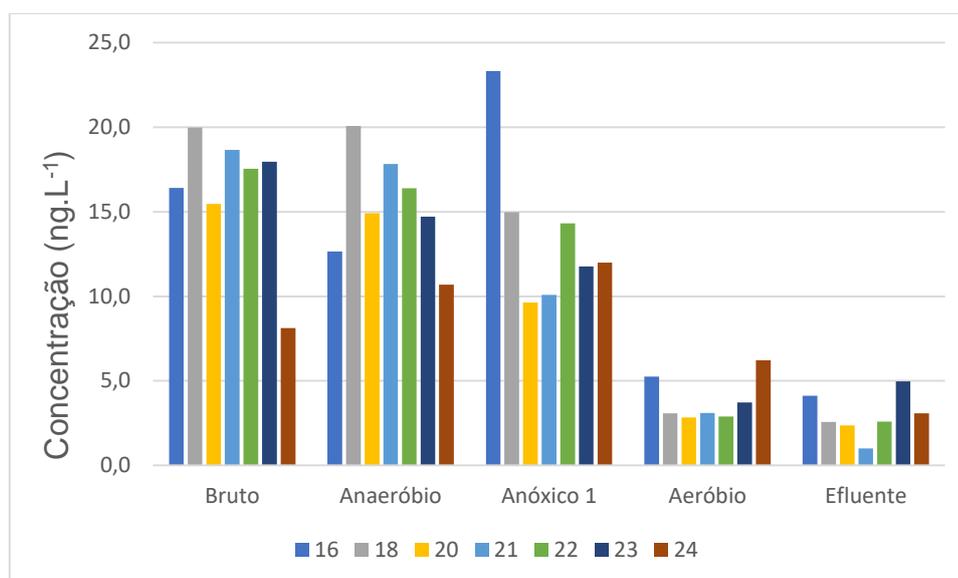
Figura 5.4 – Eficiência (%) da remoção de EE2 pelos sistemas BARDENPHO_{mod}-IFAS e pela ETE municipal



5.3.2 Estrona (E1)

Ashfaq *et al.* (2018) reportam que E1 apresentou a maior concentração inicial média (179 ng.L^{-1}) dentre os hormônios monitorados (E1, E2, E3 e EE2) em uma ETE municipal com configuração AAO na China, enquanto Ekpeghere *et al.* (2018), em estudo sobre ocorrência de diferentes MPs e seus metabólitos em 13 ETEs municipais e hospitalares na Coréia do Sul, reportaram que estrona foi o hormônio predominante dentre os monitorados (E1, E2, E3 e EE2) nos efluentes, apesar de não ter sido predominante nos afluentes, o que demonstra sua maior resistência a degradação. No presente estudo foram monitorados apenas E1 e EE2, e ao comparar a Figura 5.5 com a Figura 5.2 observa-se que as concentrações de estrona no esgoto bruto foram centenas de vezes menores que as de EE2 durante todo estudo, o que pode ser reflexo da popularidade do uso de EE2 como método contraceptivo no Brasil em comparação aos países citados acima.

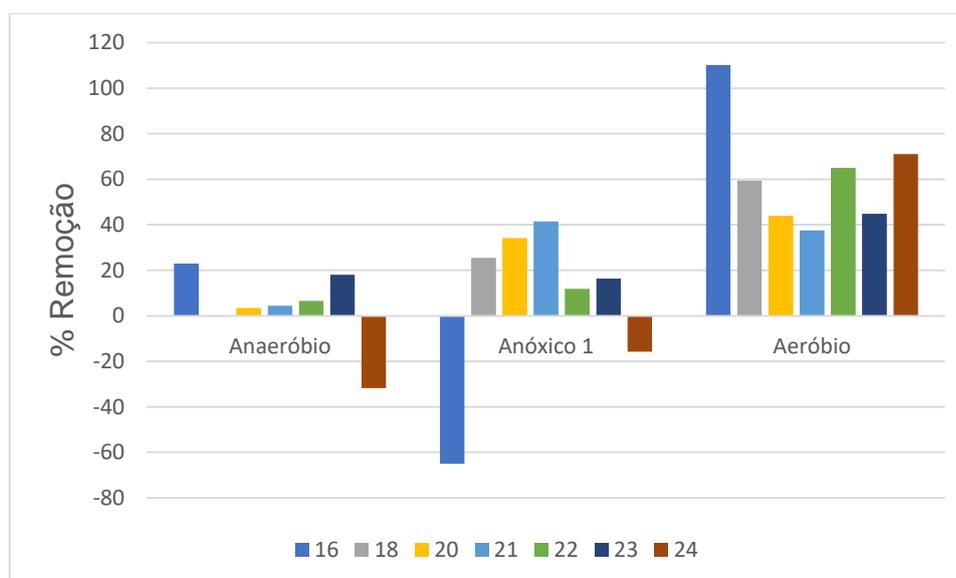
Figura 5.5 - Concentração de estrona ao longo do sistema



Quanto à remoção em ETEs, na literatura há relatos de resultados divergentes especialmente em relação às tecnologias AAO. Ashfaq *et al.* (2018) por exemplo reportam que a remoção de E1 ocorreu em todas as etapas da ETE municipal com configuração AAO, alcançando remoção total média de 78%, com maior contribuição da etapa anaeróbia (71%) seguida da anóxica (3,5%) e aeróbia (1,5%).

Entretanto, a maioria dos estudos relaciona a remoção de E1 com condições nitrificantes. Em estudo com sistema AAO (UASB-IFAS-MBR), por exemplo, Alvarino *et al.* (2016), observaram correlação positiva entre a atividade de nitrificação e a remoção de E1. Arias *et al.* (2018) avaliaram a degradação de diversos MPs em um sistema AAO (UASB-IFAS) em escala piloto e observaram que assim como BPA, a remoção de E1 ocorreu apenas nas etapas anóxica e aeróbia e foi superior a 90% durante todo estudo, e atribuiu o bom desempenho de grupos -OH doadores de elétrons. Este resultado é similar aos do presente estudo, conforme mostra a Figura 5.6. Tal comportamento é compatível com o observado por Joss *et al.* (2004), que compararam a remoção de estrona em condições anaeróbias e aeróbias e observaram maior transformação de E1 em condições redox positivas

Figura 5.6 - Percentual (não cumulativo) de remoção de estrona por tanque



No Tanque Aerado, o melhor desempenho na remoção de E1 (semana 16, Figura 5.6) coincidiu com o período de nitrificação mais intensa (Figura 3.19). A relação entre remoção de E1 e nitrificação também foi reportada por Song *et al.* (2017) em estudo com MBR, no qual observaram que a degradação de hormônios esteróides foi substancialmente reduzida quando inibiu a nitrificação.

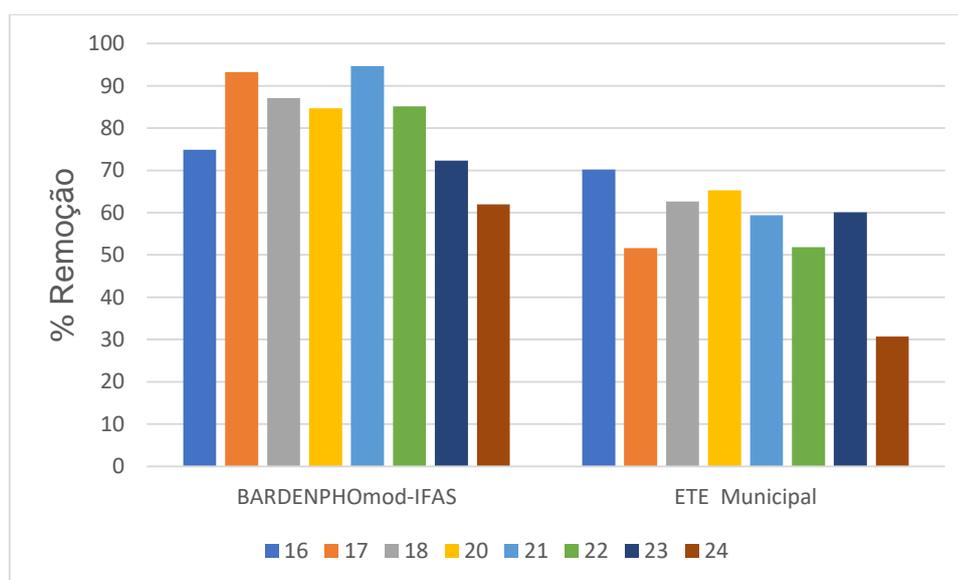
Quanto à contribuição das etapas anaeróbia e anóxica, os resultados observados no presente estudo estão de acordo com os reportados por Joss *et al.* (2004) que observaram que a cinética de biodegradação da estrona em condições anóxicas foi muito maior do que em condições anaeróbias, e que por sua vez eram muito menores do que o k_{bio} em condições aeróbias. Em estudo sobre degradação anaeróbia de esteróides, Chiang e Ismail (2020) citam diferentes bactérias heterotróficas nitrificantes ou desnitrificantes capazes de degradar estrona em condições anóxicas, e destacam a falta de conhecimento sobre mecanismos de degradação anaeróbia para esteróides em geral.

Quanto ao aumento de concentração de E1 durante o tratamento, observado nas semanas 16, 18 e 24 (Figura 5.5) que resultaram em “remoção negativa” nos Tanques Anaeróbio e Anóxico (Figura 5.6), é possível que sejam reflexo da desconjugação de metabólitos de E1 e também da degradação de outros hormônios, cuja transformação resulta em E1. Nie *et al.* (2012) por exemplo investigaram a remoção de E1, E2, EE2, BPA e NF em uma ETE chinesa com configuração AAO

durante 1 ano e observaram que E1 apresentou a menor remoção entre os hormônios (74,2%) destacando-se que apenas 1,2% foi detectada no lodo. Apenas E1 não foi completamente removido, e os autores sugerem que durante o tratamento tenha ocorrido geração de E1 a partir de duas fontes distintas: desconjugação de conjugados sulfatos de E1 e pela transformação de E2.

Liu *et al.* (2015) observaram que a degradação de hormônios estrogênicos naturais foi maior em processos biológicos que possuem maior teor de sólidos e maior tempo de detenção hidráulico. Desta forma, é possível que a perda de eficiência no sistema BARDENPHO_{mod}-IFAS observada nas últimas semanas (Figura 5.7) tenha relação com a perda drástica de biomassa suspensa, mas destaca-se que ainda assim o sistema apresentou eficiência superior à ETE municipal de LA.

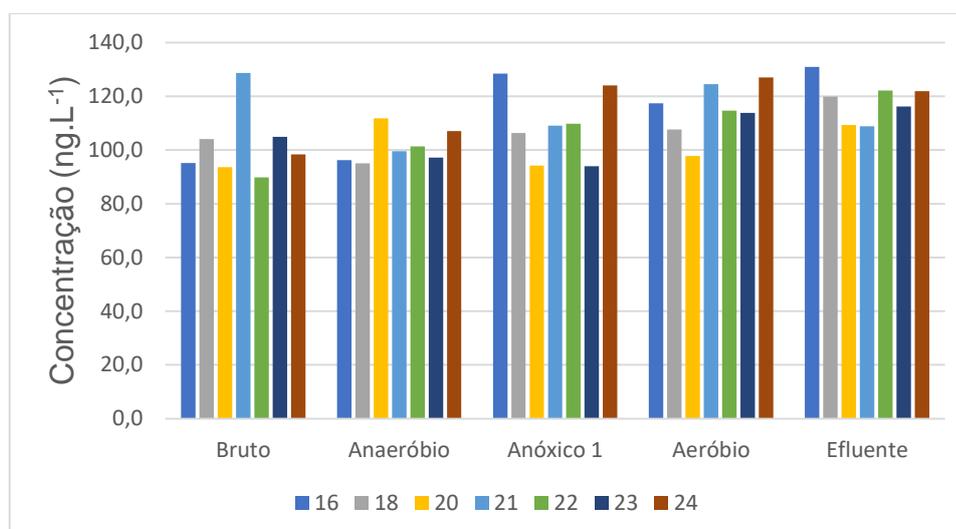
Figura 5.7 - Eficiência (%) da remoção de estrona pelos sistemas BARDENPHO_{mod}-IFAS e pela ETE municipal



5.3.3 Carbamazepina (CBZ)

Dentre os compostos monitorados neste estudo é possível afirmar que o CBZ é o que apresenta maior quantidade de resultados controversos, seja na literatura ou neste estudo, apresentados a seguir. Por outro lado, foi o composto que apresentou menor variação na concentração no esgoto bruto conforme mostra Figura 5.8.

Figura 5.8 - Concentração de CBZ ao longo do sistema

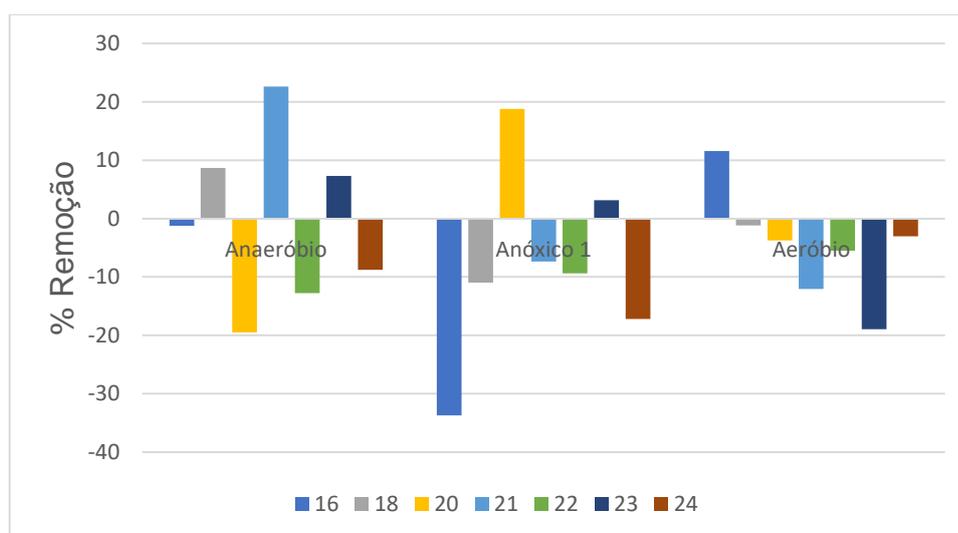


O CBZ é um dos fármacos mais recalcitrantes ao tratamento biológico reportados na literatura, independente da tecnologia aplicada. Mesmo com uso de tecnologias mais avançadas e testes para otimizar remoção de compostos resistentes, diversos estudos relatam baixa eficiência em sua remoção. Jiang et al. (2018) por exemplo testaram o efeito da utilização de diferentes TDH em um sistema MBBR-MBR e observaram que para maioria dos compostos-alvo o aumento do TDH de 6h até 18h resultou em ganhos na remoção de até 40%, mas que para o CBZ este ganho foi de apenas 15%, com remoção máxima alcançando apenas 35%, enquanto que para 17 dos 22 compostos estudados a remoção total foi superior a 80%. Apesar de baixa, os autores consideram que a remoção de CBZ foi elevada em comparação a outros estudos, o que atribuíram à Idade do Lodo infinita no MBR. Em estudo sobre a remoção de MPs em sistema UASB-IFAS-MBR tratando efluente sintético com elevada idade do lodo (60 dias), Alvarino *et al.* (2016) observaram resultado similar aos reportados Fernandez-Fontaina *et al.* (2012), com CBZ apresentando baixa remoção geral (< 40%).

Além da baixa remoção, diversos estudos reportam observarem “remoção negativa” de CBZ, assim como as observadas no presente estudo, conforme mostra a Figura 5.9. Roberts *et al.* (2016) por exemplo, monitoraram a degradação de MPs em uma ETE AAO em Canberra, Austrália, em diferentes épocas do ano a fim de avaliar a influência da diluição pelas chuvas na remoção dos compostos. Os autores observaram que em época de maior diluição (chuvosa) a concentração de CBZ no

afluente era de 589 ng.L⁻¹ e sofria aumento (para 804 ng.L⁻¹) durante a etapa anaeróbia (sedimentador primário), com decaimento para 622 ng.L⁻¹ e leve aumento nas etapas subsequentes, resultando em remoção final negativa, de 16,3%. Já no período de menor diluição (menos chuvoso), praticamente não há variação na concentração inicial de CBZ (685 ng.L⁻¹) ao longo do tratamento, resultando em leve remoção negativa de 2,3%. Os autores destacam que CBZ é um dos compostos mais frequentemente detectados e conhecidamente resistente devido à sua solubilidade (baixo log Kow) e estabilidade (elevado pKa) na água. Já Subedi *et al.* (2017), ao avaliar a remoção de MPs em ETEs em escala real na Índia, observaram remoção negativa de CBZ em uma ETE de LA, e positiva em uma ETE com configuração UASB+LA.

Figura 5.9 - Percentual (não cumulativo) de remoção de CBZ por tanque



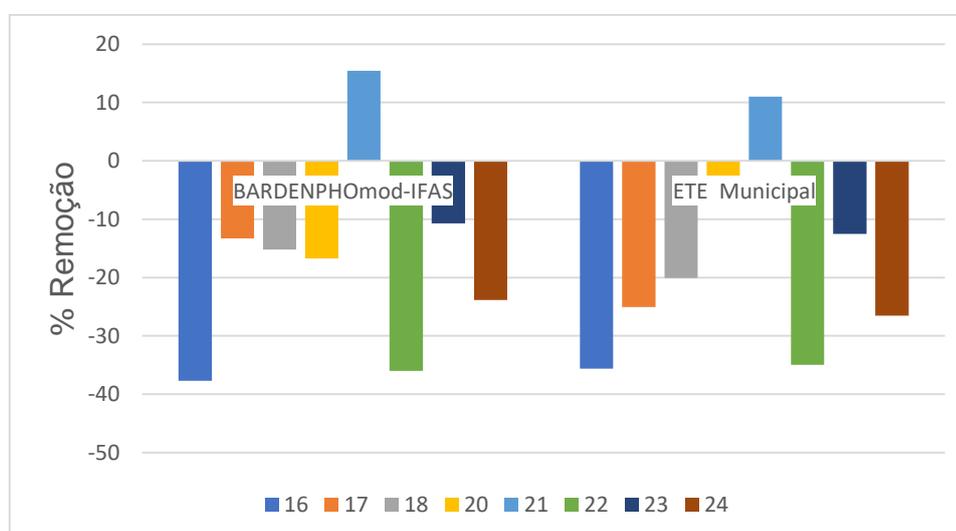
A “remoção negativa” do CBZ também foi reportada por Ashfaq *et al.* (2019), em estudo com um sistema AAO no qual observaram que o reator anaeróbio apresentou maior contribuição para “remoção negativa” de diversos compostos; e por Subedi *et al.* (2015) em ETE de LA em escala real em Nova Iorque (EUA). Possíveis explicações para remoção negativa são 1) flutuações nas concentrações, a depender da estratégia de coleta, e mudanças na composição do afluente (ASHFAQ *et al.*, 2019); 2) MPs aderidos a partículas de biomassa ou encapsulados por surfactantes podem ser liberados pela ação de microrganismos ao serem degradados (BLAIR *et*

al., 2015; GÖBEL *et al.*, 2007); e 3) conjugação/ desconjugação dos MPs (SALGADO *et al.*, 2012; VERLICCHI *et al.*, 2012).

Quanto à hipótese da conjugação/desconjugação do CBZ, alguns autores afirmam que a maioria dos metabólitos do CBZ são mais persistentes e mais tóxicos que o próprio CBZ, e alguns já foram detectados em concentrações superiores ao próprio CBZ (LÓPEZ-SERNA *et al.*, 2013; BAHLMANN *et al.*, 2014; FENET *et al.*, 2014). Em estudo sobre ocorrência de diferentes MPs e seus metabólitos em 13 ETEs municipais e hospitalares na Coréia do Sul, Ekpeghere *et al.* (2018) reportaram que assim como em estudos anteriores o CBZ-diOH foi o metabólito predominante, detectado em concentrações que correspondiam a 40 a 85% do total de espécies de CBZ monitoradas incluindo o próprio CBZ, e que as maiores concentrações foram detectadas no esgoto bruto municipal.

Apesar de negativo é possível afirmar que o sistema apresentou desempenho dentro do esperado considerando-se seu funcionamento irregular, com resultados similares aos da ETE municipal conforme mostra Figura 5.10. Observa-se que na semana 21 houve resultado positivo em ambas ETEs, o que provavelmente é reflexo do pico de concentração de CBZ no afluente bruto neste dia, associado ao fato de que a coleta na saída das ETEs era feita no mesmo momento da coleta na entrada, não respeitando o TDH de cada ETE e portanto induzindo a um possível resultado falso positivo.

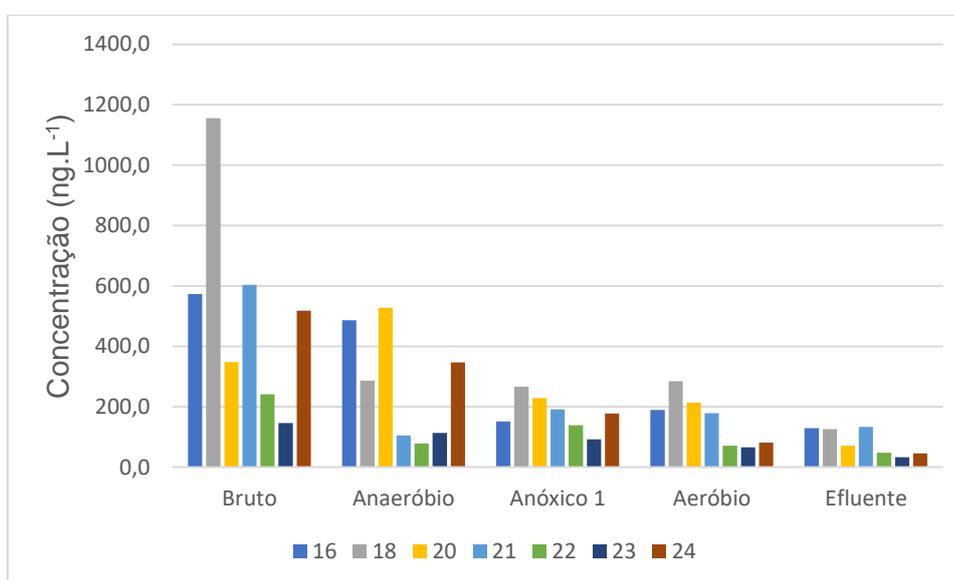
Figura 5.10 - Eficiência (%) da remoção de CBZ pelos sistemas BARDENPHO_{mod}-IFAS e pela ETE municipal



5.3.4 Trimetoprim (TRI)

A recalcitrância do TRI a sistemas convencionais de tratamento é frequentemente reportada na literatura (REF), e por se tratar de um antibiótico é motivo de maior preocupação frente a outros fármacos por promover a proliferação de superbactérias (REF). Adicionalmente, o combate a este poluente é dificultado pelo fato de ser um fármaco de uso bastante comum em todo o mundo, podendo resultar em concentrações elevadas no esgoto municipal como mostra a Figura 5.11, na qual a concentração de TRI chega a ultrapassar 1000 ng.L⁻¹.

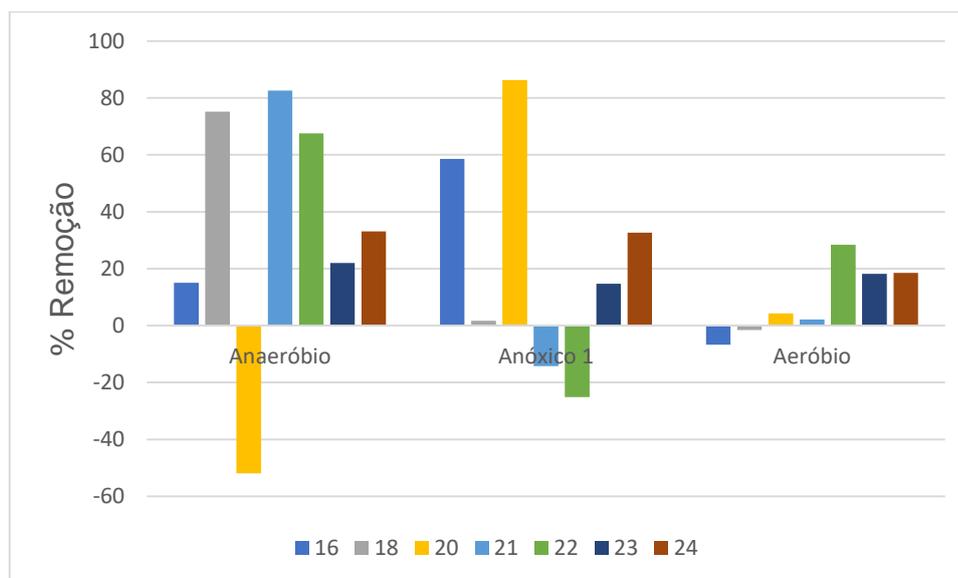
Figura 5.11 - Concentração de TRI ao longo do sistema.



Dentre as tecnologias não convencionais capazes de remover TRI é possível destacar os sistemas com configuração AAO tais como o sistema BARDENPHO_{mod} usado no presente estudo. Arias *et al.* (2018) por exemplo, observaram remoção de TMP superior a 80% já na etapa anaeróbia em um sistema AAO (UASB-IFAS), onde também ocorreu remoção de 93% da DQO do esgoto bruto, e atribuíram a alta remoção de TRI à presença de um anel pirimidina na estrutura do TRI, que seria facilmente degradado em condições anaeróbias. A degradação anaeróbia de TRI já foi reportada por diversos outros autores, como Monsalvo *et al.* (2014), Alvarino *et al.* (2014;2016), Falås *et al.* (2016), Gonzalez-Gil *et al.* (2016), Phan *et al.* (2018). Além disso, em estudo sobre a degradação de antibióticos em MBRs, Harb *et al.* (2016)

constatarem que a degradação anaeróbia de TRI também produziu efluente com menor quantidade de genes resistentes a antibióticos (ARG). No presente estudo, conforme mostra a Figura 5.12, observou-se que de fato a etapa anaeróbia foi responsável por maior parte da remoção de TRI, seguida pela etapa anóxica.

Figura 5.12 - Percentual (não cumulativo) de remoção de TRI por tanque.



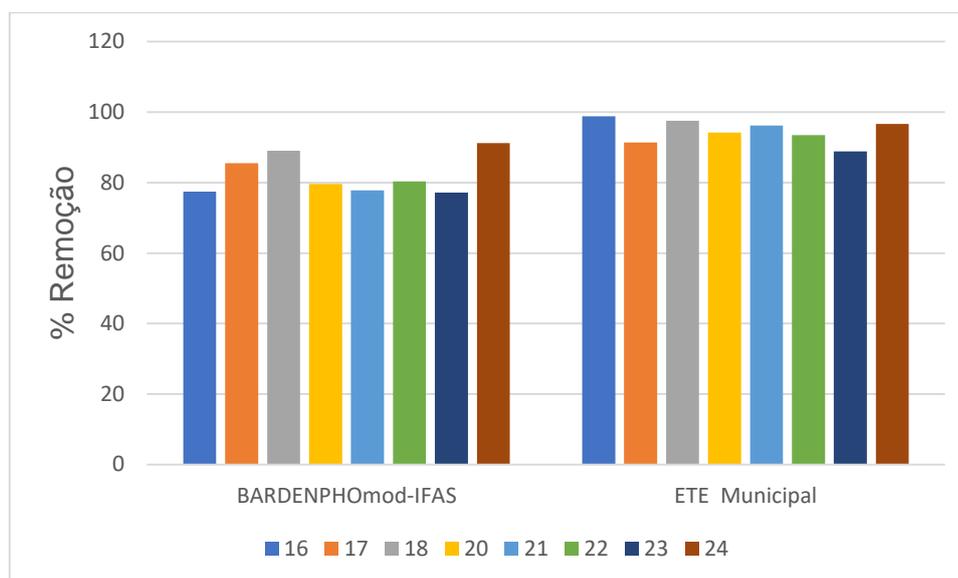
Apesar de apresentar desempenho inferior às etapas anaeróbia e anóxica, é importante destacar o desempenho do Tanque Aerado nas últimas três semanas de monitoramento, muito superior às semanas anteriores. Esta melhora coincide com o período no qual houve perda de mais de 90% da biomassa suspensa e o tanque passou a funcionar como MBBR puro, além de ser o período de maior eficiência de redução de DQO e TDH mais elevado, resultando em menor teor de carbono orgânico presente no reator. Tais condições, segundo alguns autores, podem ser favoráveis à degradação de TRI. Falås *et al.* (2013) por exemplo, compararam a degradação de fármacos em um sistema compartimentado composto por três etapas sequenciais (lodo anóxico + lodo óxico + MBBR óxico) e observaram grande superioridade na remoção de TRI no último compartimento, e explicam que o reator MBBR (última etapa) foi alimentado com a maior proporção de substâncias recalcitrantes, uma vez que substâncias facilmente degradáveis foram consumidas nas duas etapas anteriores, e que tais condições (de menor competição) favoreceriam o

desenvolvimento de microrganismos capazes de degradar compostos mais resistentes como TRI. Resultados similares foram observados por outros autores, para os quais a remoção de TRI só ocorreu de forma significativa na segunda etapa de sistemas de LA (BATT *et al.*, 2006; GÖBEL *et al.*, 2007) e em MBBR óxido como pós-tratamento de uma ETE de LA (Falås *et al.*, 2016).

Em estudo com efluente hospitalar, Casas *et al.* (2015a,b) observaram que a eficiência da remoção de diversos fármacos (CBZ, CIT, ERI, MTP, TMD, TRI e VLF) por grama de biomassa era maior nos últimos estágios de sistemas MBBR e híbrido compartimentado, respectivamente. Os autores atribuem este efeito ao desenvolvimento de comunidades adaptadas especificamente para estes micropoluentes nas últimas etapas do tratamento, onde a maior parte da matéria orgânica já foi removida, e atribuem a remoção à atividade de organismos heterótrofos, uma vez que a nitrificação já havia sido completada nos tanques anteriores a este. A relação entre remoção de TRI e organismos heterótrofos também foi sugerida por Falås *et al.* (2016) em estudo utilizando MBBR aerado como pós-tratamento a um sistema de LA, no qual observaram que o MBBR foi capaz de complementar de forma significativa a remoção de diversos micropoluentes não removidos pela etapa de LA (DCF, DUR, MTP, e TRI), o que foi atribuído à atividade de organismos heterótrofos uma vez que a concentração de amônia no afluente desta unidade era $\leq 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Já Fernandez-Fontaina *et al.* (2012) observaram baixa remoção de TRI em sistema nitrificante com efluente sintético contendo baixo teor de carbono orgânico e elevado teor de N-NH_3 . Adicionalmente, em estudo sobre a degradação de MPs por biofilme de diferentes espessuras em MBBR, Torresi *et al.* (2016) observaram que a degradação de TRI teve correlação positiva com a espessura do biofilme e negativa com a taxa de nitrificação, indicando que a degradação é realizada por organismos heterótrofos.

Apesar de se tratar de um sistema compartimentado e que fornece condições mais diversas que sistemas de LA, o que favoreceria a degradação de compostos mais resistentes, o sistema experimental BARDENPHO_{mod}-IFAS apresentou desempenho similar ou levemente inferior à ETE municipal de LA (Figura 5.13), cuja eficiência superior a 90% em todo período estudado contraria os resultados observados na literatura, mas que pode ser reflexo da contribuição dos sedimentadores primários existentes na ETE em questão, que funcionam como etapa anaeróbia.

Figura 5.13 - Eficiência (%) da remoção de TRI pelos sistemas BARDENPHO_{mod}-IFAS e pela ETE municipal

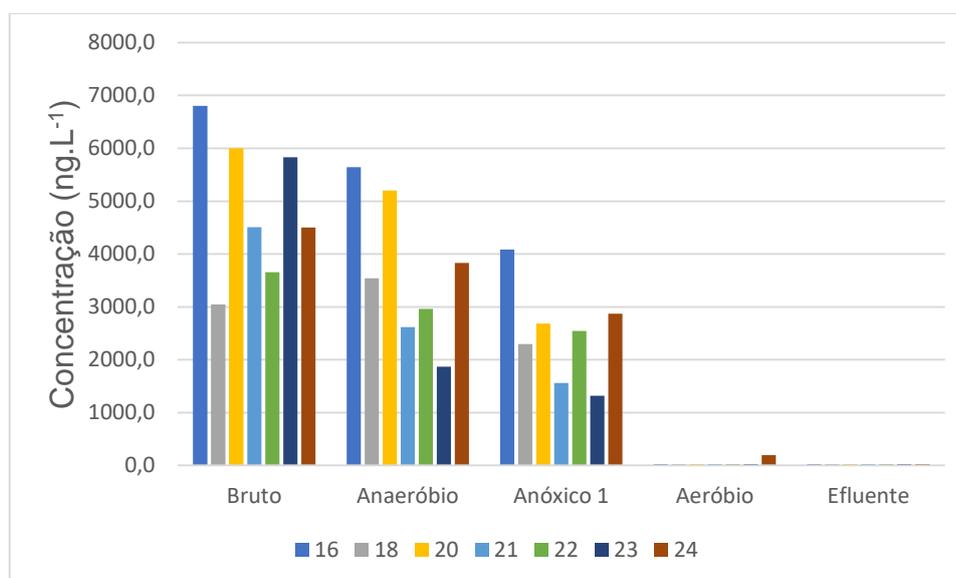


5.3.5 Ibuprofeno (IBP)

O IBP é um composto cuja remoção é frequentemente reportada como sendo fácil em comparação à maioria dos fármacos, entretanto seu monitoramento é fundamental devido ao seu elevado consumo, que resulta em elevadas concentrações em esgotos municipais. Casas *et al.* (2015a) por exemplo, em estudo sobre a remoção de MPs em esgoto hospitalar utilizando MBBR, observaram que dentre os quatro analgésicos analisados houve rápida remoção de IBP enquanto os outros 3 analgésicos, incluindo DCF, tiveram remoção inferior a 20%. Já Jiang *et al.* (2018) avaliaram o desempenho de um sistema MBBR-MBR aeróbio sob diferentes TDH do MBBR e observaram que a remoção de IBP foi maior que 92% em todos TDH estudados na faixa de 6 a 24h.

No presente estudo por exemplo foram detectadas concentrações do fármaco Ibuprofeno de 3000 até mais de 6500 ng.L⁻¹ no afluente (Figura 5.14), valores muito superiores aos demais compostos-alvo monitorados neste estudo.

Figura 5.14 - Concentração de IBP ao longo do sistema



A remoção de IBP é frequentemente relacionada ao processo de nitrificação, e portanto etapas anaeróbias em sistemas com configuração AAO normalmente apresentam pouca contribuição para o processo. Ao avaliar a remoção de diversos MPs em sistema AAO (UASB-IFAS) Arias *et al.* (2018) observaram que assim como BPA e estrona, a remoção de IBP ocorreu apenas nas etapas anóxica e aeróbia com eficiência de 70%, e destacam que após perda da maior parte da biomassa suspensa por *washout*, quando o sistema passou a funcionar como MBBR puro, esta remoção aumentou para quase 90%, quando também se observou maior atividade de organismos nitrificantes. Alvarino *et al.* (2016) também constataram maior remoção de IBP quando houve aumento na nitrificação, causado pela adição de meios suporte ao tanque IFAS em um sistema UASB-IFAS-MBR.

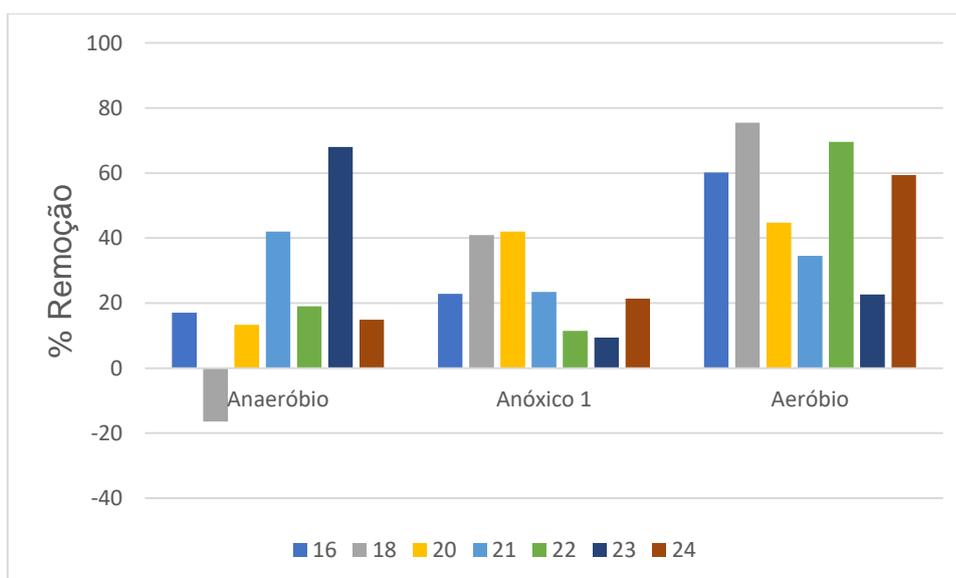
De acordo com Fernandez-Fontaina *et al.* (2016) a susceptibilidade do IBP à etapa aeróbia é resultado da presença de carbonos secundário e terciários em cadeias lineares alquil, que são hidroxilados por bactérias oxidadoras de amônia (BOA) e de nitrito (BON). De acordo com Fernandez-Fontaina *et al.* (2016), durante o processo de nitrificação ocorre hidroxilação do IBP pela enzima amônia monooxigenase, resultando em 2-hidroxi-ibuprofeno.

A facilidade de degradação do IBP em sistemas com tecnologia IFAS pode ser explicada também pelo fato de que há contribuição eficiente dos dois tipos de biomassa, fixa e suspensa. Falås *et al.* (2012b) realizaram ensaios em batelada para

avaliar a degradação de sete fármacos por biomassa fixa (MBBR) e suspensa (LA) coletadas em tanques aerados de sete ETEs nitrificantes em escala real e com tecnologias diversas (com e sem remoção de N e P), localizadas na Suécia, e observaram eficiência similar na capacidade de degradação dos dois tipos de biomassa.

A baixa contribuição da etapa anaeróbia para remoção de IBP em sistema AAO reportada por Arias *et al.* (2018) também foi relatada por Alvarino *et al.* (2016) em estudo com sistema AAO (UASB-IFAS-MBR) que observaram boa remoção (64%) na etapa aeróbia (IFAS), enquanto a etapa anaeróbia (UASB) apresentou remoção <20%. A baixa remoção anaeróbia de IBP (20 a 40%) também foi observada por Carneiro *et al.* (2019) em reator anaeróbio hidrolítico/acidogênico, que os autores relacionaram à presença dos grupos removedores de elétrons -COOH. De acordo com Alvarino *et al.* (2014), uma possível explicação é que as substituições que ocorrem na posição -para do anel aromático dificultam sua biotransformação em condições redox anaeróbias. No presente estudo, apesar de ter ocorrido maior contribuição das etapas anóxica e aeróbias (Figura 5.15), fica evidente que houve contribuição substancial da etapa anaeróbia, que na semana 23 contribuiu com quase 70% de remoção.

Figura 5.15 - Percentual (não cumulativo) de remoção de IBP por tanque.



Apesar de haver pouca informação sobre este fenômeno, a contribuição da etapa anaeróbia para remoção de IBP em sistemas AAO já foi reportada por Ashfaq *et al.* (2017), em estudo sobre degradação de MPs em uma ETE municipal com configuração AAO na China. Os autores relatam terem detectado concentração média de 219 ng.L⁻¹ no esgoto bruto, dos quais cerca de 70% foram removidos na etapa anaeróbia, com remoção total superior a 80% pela ETE.

Quanto à comparação entre o sistema experimental BARDENPHO_{mod}-IFAS e a ETE municipal, é possível afirmar que tiveram desempenho similar e de alta eficiência, com remoções superiores a 99%, resultando em concentrações de IBP que ficaram abaixo do limite de detecção do método analítico.

5.4 CONCLUSÃO

A utilização de etapas com diferentes condições redox trouxe benefícios à remoção de alguns fármacos em comparação à ETE municipal de LA. Contrariando alguns estudos anteriores, na etapa anaeróbia houve contribuição substancial para remoção de EE2 e IBP, cujas remoções são frequentemente associadas à etapa aeróbia, mais especificamente à nitrificação. Quanto ao TRI, os resultados estão de acordo com o observado na literatura, demonstrando a importância de etapas anaeróbias para remoção deste composto. Já a etapa anóxica trouxe ganhos para remoção de E1, contribuindo para o desempenho superior do sistema experimental em comparação à ETE municipal. Quanto ao CBZ não foi possível observar remoção, mas sim “remoção negativa” como a reportada em outros estudos.

Capítulo 6: OZONIZAÇÃO COMO POLIMENTO DE ESGOTOS TRATADOS BIOLÓGICAMENTE: FÁRMACOS BENZODIAZEPÍNICOS

6.1 OBJETIVOS

Utilizar planejamento experimental para otimização do processo de ozonização na remoção de medicamentos ansiolíticos Bromazepam, Clonazepam e Diazepam em efluente real dopado após tratamento biológico, comparando a eficiência desse processo no polimento de efluente em diferentes matrizes provenientes de dois sistemas biológicos de tratamento: um sistema experimental em escala piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS e uma ETE municipal de grande porte com tecnologia convencional de Lodo Ativado (ETE1), ambos localizados na cidade do Rio de Janeiro, Brasil.

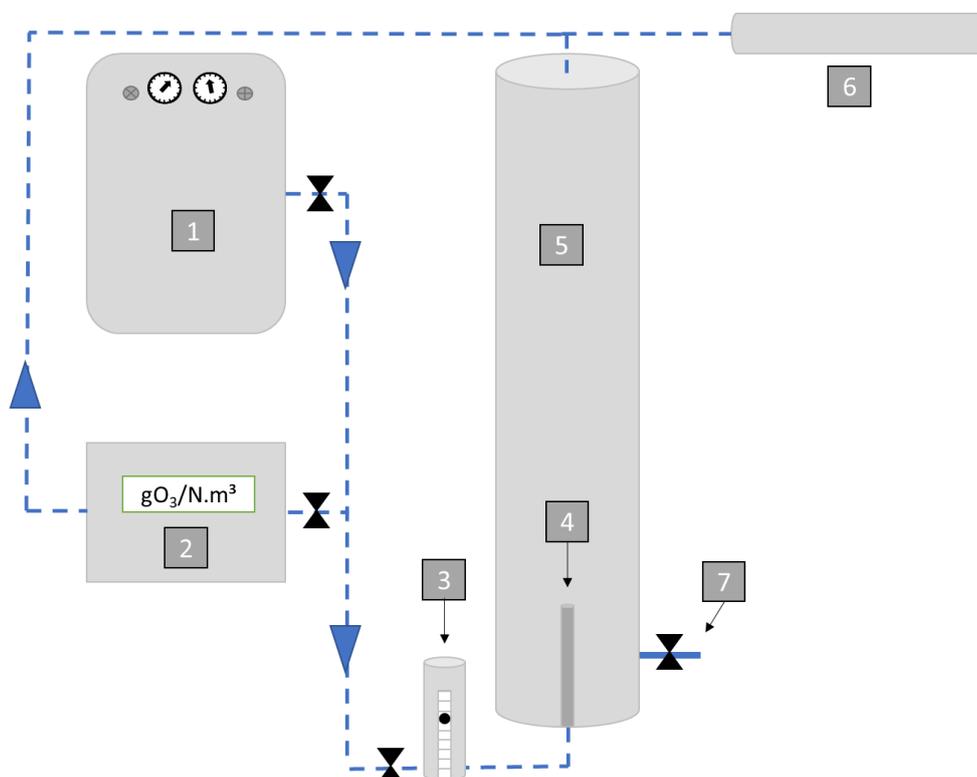
6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Aparato utilizado nos ensaios de Ozonização

Por tratar-se de meio aquoso contendo concentrações muito baixas (ng/L) de compostos-alvo optou-se por trabalhar com materiais que apresentem o mínimo de interação com substâncias químicas, amenizando-se assim eventuais alterações nos resultados. O sistema de ozonização instalado no LABIFI-UERJ (Figura 6.1) é composto por um gerador de Ozônio modelo TS-20 (Ozone Solutions, EUA) conectado a um reator tubular (coluna de bolhas) fabricado em aço inoxidável 316L equipado com um difusor de microbolhas modelo SD-6 (Ozone Solutions, EUA) com porosidade de 20 μ m, conexões e válvulas também em aço inox 316L, e tubulação em PTFE. Para controle da vazão do gás utilizou-se um rotâmetro modelo TRV 140-L-8-P (TecnoFluid, Brasil), e para controle da concentração de O₃ na fase gasosa utilizou-se um analisador de ozônio modelo UV-106H (2B Technologies, EUA). Por tratar-se de um sistema tipo semiatrelada foi instalado na saída do reator um destruidor de O₃ modelo ODS-2 (Ozone Solutions, EUA) a fim de neutralizar a emissão do gás oxidante para atmosfera. O reator tubular, fabricado em aço inox 316L, possui diâmetro = 10,0

cm e altura total = 100,0 cm, respeitando a razão altura/diâmetro = 5 a 10 sugerida por Gottschalk, Libra & Saupe (2010).

Figura 6.1-: Desenho esquemático do sistema de ozonização.



Legenda: 1) Gerador de O₃; 2) Medidor de O₃ na fase gasosa; 3) Medidor de vazão do gás; 4) Difusor de microbolhas; 5) Reator cilíndrico; 6) Destruidor de O₃; 7) Ponto de coleta de amostras

6.2.2 Ensaio preliminar de remoção de ansiolíticos em água ultrapura

Foram realizados ensaios preliminares para se conhecer a influência de diferentes concentrações de ozônio e pHs sobre remoção de três ansiolíticos em água ultrapura (Milliq), sendo eles bromazepam (BZP), clonazepam (CZP) e diazepam (DZP). Inicialmente foi utilizado uma solução contendo os três ansiolíticos à concentração inicial de 100 µg.L⁻¹ de cada substância, com objetivo de avaliar a degradação dos compostos-alvo utilizando duas concentrações de O₃ no gás injetado no reator, sendo elas: i) 100 mgO₃.L⁻¹ em três pHs (4, 7 e 10); e ii) 2 mgO₃.L⁻¹ em pH 7. Alíquotas de 2 mL de amostra ao longo do tempo de cada experimento foram

coletadas e filtradas utilizando-se filtro seringa de 0,20 mm confeccionado de PTFE hidrofílico (Millex®-LG Merck) e analisadas por injeção direta por meio de cromatografia em fase líquida de ultra eficiência com detector de massa/massa em tandem quadrupolo (UPLC-MS/MS Waters). O procedimento analítico cromatográfico utilizado é descrito nos Capítulos 4 (Ítem 4.2) e 5 (Ítem 5.2.2).

6.2.3 Planejamento e otimização de processo (DOE) para remoção de medicamentos ansiolíticos em efluente de ETE

O planejamento experimental baseado em fundamentos estatísticos é uma ferramenta poderosa para se chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolvimento da formulação de produtos dentro das especificações desejadas, ou simplesmente para avaliar os efeitos e/ou impactos que os fatores (ou variáveis independentes) têm nas respostas desejadas (RODRIGUES & IEMMA, 2014). Os autores demonstraram a enorme vantagem do uso da metodologia do planejamento experimental (DOE) em comparação com a investigação de uma variável por vez. Para se atingir esses objetivos, várias estratégias experimentais podem ser utilizadas, tais como: delineamentos fatoriais e delineamentos compostos centrais rotacionais (DCCRs).

Neste contexto, um DCCR foi utilizado no planejamento experimental dos ensaios de ozonização de efluente real de ETE, com o objetivo de avaliar o efeito de três variáveis independentes sobre a remoção de três fármacos ansiolíticos (BZP, CZP e DZP) sendo elas: i) pH; ii) a massa de O₃ aplicada em relação ao teor de Carbono Orgânico Dissolvido, também conhecida como dose específica de O₃ (DE - mgO₃.mgCOD⁻¹); e iii) a taxa de aplicação da dose específica de O₃ (TAD - mgO₃.min⁻¹).

As faixas das variáveis independentes pH e Taxa de Aplicação do O₃ (mgO₃.min⁻¹) foram escolhidas a partir dos resultados dos ensaios preliminares com água ultrapura, e a faixa da variável Dose Específica (mgO₃.mgCOD⁻¹) foi determinada a partir de valores relatados na literatura como sendo suficientes para promover remoção satisfatória (>90%) da maioria dos micropoluentes (HUBER *et al.*, 2005; NAKADA *et al.*, 2007; HOLLENDER *et al.*, 2009; FLYBORG *et al.*, 2010; GERRITY *et al.*, 2011; ZIMMERMANN *et al.*, 2011; GERRITY *et al.*, 2012; von SONNTAG & von

GUNTEN, 2012; REUNGOAT *et al.*, 2012; VENDITTI *et al.*, 2012; ANTONIOU *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2013; MARGOT *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2014; HANSEN *et al.*, 2016; BOURGIN *et al.*, 2018).

A faixa de pH escolhida para os experimentos foi de 4 a 10; a faixa da Dose Específica (DE) foi de 0,5 a 5,0 mgO₃.mgCOD⁻¹, extrapolando a faixa de 0,5 a 1,5 mgO₃.mgCOD⁻¹ relatados na literatura. A faixa de Taxa da Aplicação da Dose (TAD) foi de 2,0 a 50,0 mgO₃.min⁻¹. A Tabela 6.1 apresenta os valores de cada variável utilizada no planejamento DCCR.

Tabela 6.1 - Valores das variáveis utilizadas no planejamento DCCR.

Variáveis	Código	Valores ou níveis das variáveis				
		-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	X ₁	4,0	5,21	7,0	8,79	10,0
DE (mgO ₃ .mgCOD ⁻¹)	X ₂	0,5	1,41	2,75	4,09	5,0
TAD (mgO ₃ .min ⁻¹)	X ₃	2,0	11,71	26,0	40,29	50,0

Para o planejamento DCCR com três variáveis independentes e cinco níveis foram executados 17 ensaios, sendo 08 referentes ao planejamento fatorial 2^k (todas as combinações possíveis de valores codificados entre +1 e -1) para k=3 variáveis, 06 ensaios relacionados aos pontos axiais (+1,68 e -1,68) e mais 03 ensaios para réplica do ponto central. A Tabela 6.2 apresenta a matriz do planejamento DCCR, com as variáveis codificadas (entre parênteses) e seus respectivos valores reais. As respostas ou variáveis dependentes foram a remoção (%) de BZP, CZP e DZP, medida pela cromatografia em fase líquida de ultra performance acoplado a detector de massa/ massa (UPLC-MS/ MS). A eficiência de remoção de cada fármaco *i* avaliado foi calculada usando a equação 6.1:

$$R_i(\%) = (1 - C/C_0) \times 100 \quad (\text{Eq. 6.1})$$

sendo: *C* a concentração final e *C₀* a concentração inicial do composto *i* avaliado.

Tabela 6.2 - Matriz do planejamento DCCR com os valores das variáveis reais e codificados (entre parênteses).

Experimento	Variáveis independentes		
	pH	mgO ₃ .mgCOD ⁻¹	mgO ₃ .min ⁻¹
1	5,21 (-1)	1,41 (-1)	11,71 (-1)
2	8,79 (+1)	1,41 (-1)	11,71 (-1)
3	5,21 (-1)	4,09 (+1)	11,71 (-1)
4	8,79 (+1)	4,09 (+1)	11,71 (-1)
5	5,21 (-1)	1,41 (-1)	40,29 (+1)
6	8,79 (+1)	1,41 (-1)	40,29 (+1)
7	5,21 (-1)	4,09 (+1)	40,29 (+1)
8	8,79 (+1)	4,09 (+1)	40,29 (+1)
9	4 (-1,68)	2,75 (0)	26 (0)
10	10 (+1,68)	2,75 (0)	26 (0)
11	7 (0)	0,5 (-1,68)	26 (0)
12	7 (0)	5 (+1,68)	26 (0)
13	7 (0)	2,75 (0)	2 (-1,68)
14	7 (0)	2,75 (0)	50 (+1,68)
15	7 (0)	2,75 (0)	26 (0)
16	7 (0)	2,75 (0)	26 (0)
17	7 (0)	2,75 (0)	26 (0)

Para realização dos ensaios foram coletados 104 L de efluente da Estação de Tratamento de Esgoto municipal de grande porte (vazão = 2,5 m³/seg) com tecnologia convencional de Lodo Ativado (ETE1) localizada na cidade do Rio de Janeiro, sendo 100L em recipiente fabricado em PEAD, para os ensaios de ozonização, e mais 4 L em frasco de vidro para análises físico-químicas e cromatográficas. No mesmo dia da coleta, a amostra de 100L foi fortificada com uma solução em metanol (~40 mL) contendo os três ansiolíticos, a fim de atingir concentração inicial de 100 µg.L⁻¹ de cada ansiolítico estudado (BZP, CZP e DZP), e em seguida homogeneizada e acondicionada em refrigerador a 4 °C. Os ensaios físico-químicos realizados para caracterização da amostra coletada foram: pH, NT, PT, dureza total, DQO e COD, e os métodos utilizados para cada parâmetro estão descritos na Tabela 3.2, Capítulo 3 e o COD foi determinado pelo método experimental de COD utilizando o analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu, modelo TOC-V CPN.

Para a realização de cada ensaio de ozonização foi coletada uma alíquota de 5L do efluente fortificado com 100 µg.L⁻¹ de cada ansiolítico, e em seguida foi realizado ajuste de pH, quando necessário, utilizando ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH). Antes e após cada experimento alíquotas de 2 mL de amostra foram

coletadas e filtradas utilizando-se filtro seringa de 0,20 μm confeccionado de PTFE hidrofílico (Millex[®]-LG Merck) e analisadas por injeção direta por meio de cromatografia em fase líquida de ultra eficiência com detector de massa/massa em tandem quadrupolo (UPLC-MS/MS Waters). O procedimento analítico cromatográfico utilizado é descrito nos Capítulos 4 (Item 4.2) e 5 (Item 5.2.2). As análises estatísticas dos resultados do planejamento DCCR foram realizadas utilizando o software Statistica[®] 10.

Após análise dos resultados do planejamento DCCR, foram escolhidos os níveis (valores) das variáveis independentes para realização de ensaios de validação em função dos níveis escolhidos. Os experimentos de validação foram executados em dois volumes diferentes de efluente, 5 L e 8 L, em triplicata, com objetivo de verificar possíveis diferenças nos resultados em função das diferentes alturas de coluna d'água por se tratar de um reator do tipo coluna de bolhas. Os ensaios de validação da remoção dos ansiolíticos foram realizados utilizando dois tipos de efluentes, devidamente fortificados (concentração inicial = 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de cada ansiolítico) oriundos da ETE municipal de Lodos Ativados (ETE1) e do sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS (Tabela 3.1, Figura 3.1b) (ETE2), e a remoção dos ansiolíticos foi avaliada com o uso do UPLC-MS/MS por injeção direta. O cálculo da cinética de degradação (pseudo-primeira ordem) foi realizado conforme metodologia descrita em Cunha *et al.* (2019), seguindo a Equação 6.2 a seguir:

$$(K, \text{min}^{-1}) = \text{Ln} (C/C_0) \times t(\text{min}) \quad (\text{Eq. 6.2})$$

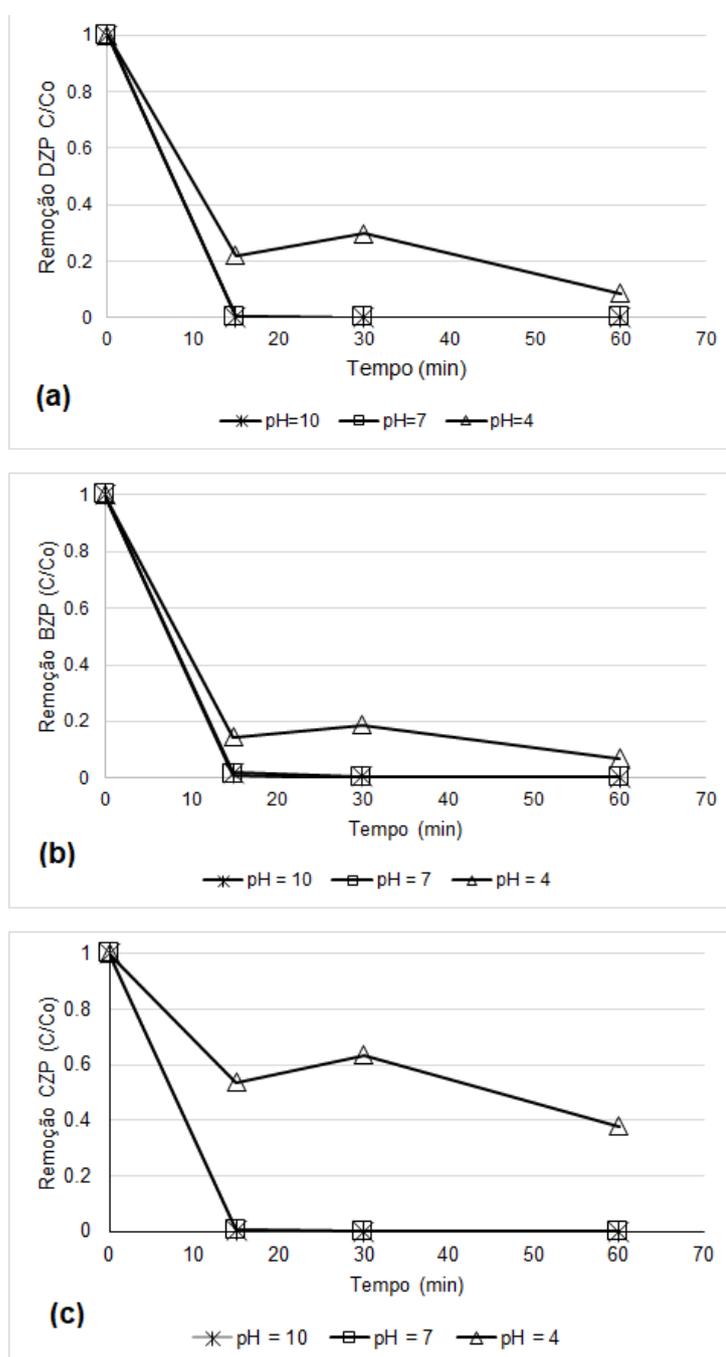
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Ensaios preliminares de remoção de ansiolíticos em água ultrapura

A Figura 6.2 apresenta os resultados da eficiência de remoção (C/C_0) dos três ansiolíticos avaliados (BZP, CZP e DZP) em água ultrapura utilizando a dose de 100 $\text{mg O}_3.\text{L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ em três diferentes pHs, 4, 7 e 10. Em pH 7 e 10 todos os ansiolíticos foram removidos até abaixo do limite de quantificação (LQ) do método cromatográfico em apenas 15 min. Por outro lado, em pH 4 não houve remoção abaixo do LQ do método para todas as substâncias estudadas mesmo após 60 min de ozonização,

com remoções entre 62 e 92%. Estes resultados mostram que a degradação destas substâncias ocorre preferencialmente por ação dos radicais hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$), visto que sua geração a partir do O_3 em água ultrapura ocorre em pH mais elevado (7 e 10) devido à presença de OH^- , mas praticamente não ocorre em pH 4 (GOTTSCHALK, LIBRA & SAUPE, 2010).

Figura 6.2 - Remoção dos ansiolíticos ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$) por ozônio em água ultrapura, utilizando a dose de $100 \text{ mg O}_3.\text{L}^{-1}\text{min}^{-1}$ e diferentes pHs; (a) DZP; (b) BZP e (c) CZP.



Os benzodiazepínicos possuem em sua estrutura um anel benzeno conjugado a um anel diazepina, e de acordo com von Sonntag e von Gunten (2012) o O_3 apresenta baixa reatividade com o anel diazepina devido à presença de: i) uma amida, cuja baixa reatividade decorre da atração do par de elétrons livres do N pela carbonila; e ii) pela presença de uma enamina cuja ligação dupla é conjugada no anel aromático, com efeito similar a uma carbonila. Desta forma, os sítios de ataque preferenciais do O_3 seriam os demais anéis aromáticos presentes em cada composto. No caso do DZP, os autores explicam que o anel benzeno conjugado à diazepina também é inativado devido a presença do Cl, de forma que o ataque do O_3 à molécula deve ocorrer no anel fenil ligado à diazepina. Assim como o DZP, o BZP possui um halógeno (Br) ligado ao anel benzeno conjugado à diazepina, cuja eletronegatividade dificulta o ataque do O_3 . Além disso, diferente do DZP que possui um segundo anel aromático ligado à diazepina, o BZP possui uma piridina, que também apresenta baixa reatividade ao O_3 especialmente em pH baixo (Tabela 6.3). Em estudo sobre a remoção de micropoluentes no tratamento de água por cloro para potabilidade, Huerta-Fontela *et al.* (2011) observaram baixa remoção (5%) de BZP (concentração inicial 7ng.L^{-1}), e atribuíram sua resistência à presença do bromo e da piridina.

Já para o CZP, que apresentou maior resistência à ozonização em pH baixo e, portanto, ao ataque direto do O_3 , o anel benzeno conjugado à diazepina possui um grupo $-NO_2$ que lhe confere resistência ao O_3 , e também um Cl ligado ao outro anel aromático. A Tabela 6.3 mostra a reatividade do O_3 e de radicais $^{\circ}OH$ a grupos funcionais presentes nas moléculas de BZP, CZP e DZP, que auxiliam a compreensão da resistência ao ataque direto do O_3 bem como a susceptibilidade dos compostos à degradação por radicais $^{\circ}OH$.

Corroborando com esta afirmação, Huber *et al.* (2003) apresentaram as constantes cinéticas de remoção de DZP em pH 7, muito maior para radical $^{\circ}OH$ ($7,2 \pm 1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) do que para ataque direto com O_3 ($0,75 \pm 0,2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Estudos anteriores já demonstraram a resistência do DZP ao ataque direto por O_3 (VERLICCHI *et al.*, 2010) e susceptibilidade degradação por radicais $^{\circ}OH$ (TERNES *et al.*, 2004).

Tabela 6.3 – Reatividade do O₃ e °OH com grupos funcionais presentes nos compostos-alvo.

Ansiolítico	Grupo funcional	Reatividade a O ₃ (M ⁻¹ s ⁻¹)	Reatividade a °OH (M ⁻¹ s ⁻¹)
CZP	Nitrobenzeno	0,09 ^a	2,2 x 10 ⁸ ^b
CZP DZP	Clorobenzeno	0,75 ^a	5,5 x 10 ⁹ ^c
BZP	Bromobenzeno	0,16 - 9,8 ^e	5,3 x 10 ⁹ ^e
BZP	Piridina	~3 (pH 7) ^f	4,5 x 10 ⁹ (pH 5,9) ^h
		2 (pH 5) ^g	
		0,01 (pH 3) ^f	

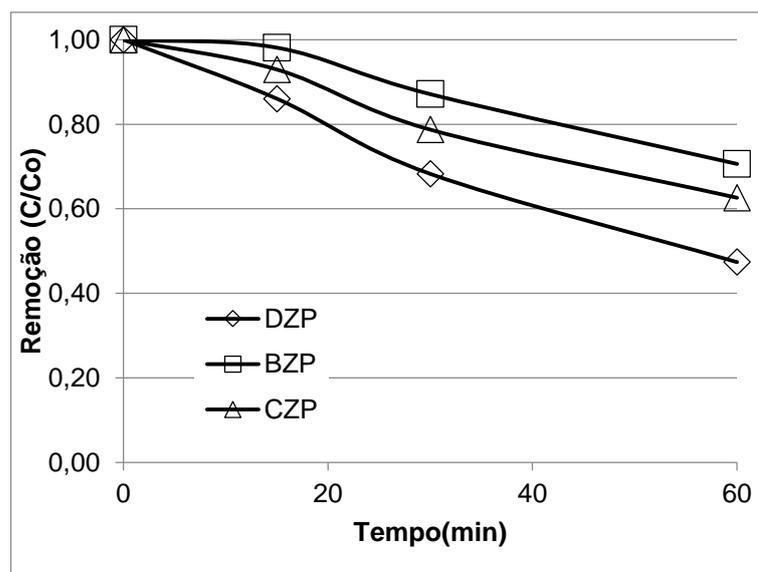
Legenda: (a) HOIGNÉ & BADER (1983a); (b) HOIGNÉ & BADER (1976); (c) MERGA *et al.*(1996); (d) HUBER *et al.* (2003); (e) CHEN *et al.*(2006); (f) HOIGNÉ & BADER (1983b); (g) ANDREOZZI *et al.* (1991); (h) BUXTON *et al.* (1988).

Quanto a ação da degradação por radicais hidroxila, estudos de fotodegradação (fotólise) (MATHON *et al.*, 2016; SLIWKA KASZYNSKA, 2014; WEST & ROWLAND, 2012), degradação com uso de cloro (CARPINTEIRO *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2018) e foto-Fenton-like sugerem que a degradação do diazepam ocorre inicialmente por substituição no anel diazepina. Salienta-se que não foi encontrado nenhum estudo sobre os produtos de degradação dos compostos BZP e CZP utilizando processos oxidativos avançados. Entretanto, na fotodegradação de compostos da mesma família e de estrutura química similar, alprazolam e lorazepam foram identificados produtos de degradação formados inicialmente também pelo anel diazepina (JIMÉNEZ *et al.*, 2017; MATHON *et al.*, 2016; SOUSA *et al.*, 2013a).

É importante destacar que nos ensaios com dose de 100 mg O₃.L⁻¹min⁻¹ em pH 7 e 10, já na primeira amostra (15min) constatou-se a remoção completa dos três ansiolíticos, de modo que não foi possível observar a cinética de degradação. Desta forma, optou-se por realizar um novo experimento utilizando dosagem bem menor de O₃ (2 mg O₃.L⁻¹.min⁻¹) na tentativa de observar melhor a curva de abatimento dos compostos-alvo em pH 7. Conforme se observa na Figura 6.3, que apresenta os resultados da eficiência de remoção dos ansiolíticos, não foi possível alcançar remoção completa dos compostos mesmo em 60min de ozonização, alcançando valores entre 29% a 53%. Por outro lado, é interessante observar que apesar de baixa, para alcançar esta remoção foram aplicados apenas 120 mg de O₃, enquanto que no

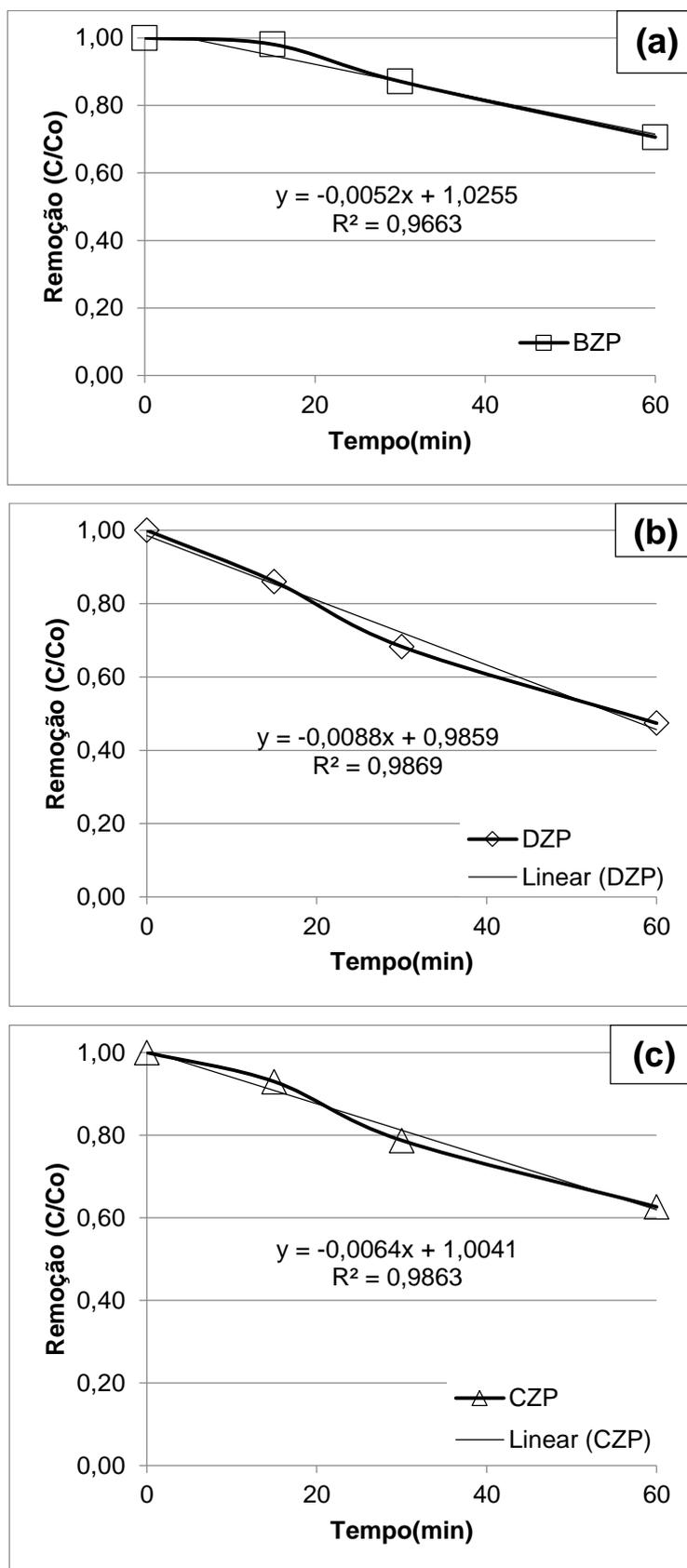
experimento com $100 \text{ mg O}_3 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ foram aplicados 1500 mg de O_3 apenas nos primeiros 15 minutos, indicando que a remoção completa dos ansiolíticos pode ser alcançada com quantidade de O_3 bem menor que 1500 mg .

Figura 6.3 - Remoção dos ansiolíticos ($100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) por ozônio em água ultrapura, utilizando a dose de $2 \text{ mg} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ em pH 7.



A utilização de modelo linear para descrever a degradação dos compostos em função do tempo (Figura 6.4) mostrou coeficiente de determinação próximo a 1 ($R^2 > 0,96$) para BZP (Figura 6.4a), DZP (Figura 6.4b) e CZP (Figura 6.4c), e a partir daí foi possível estimar, por extrapolação, a massa de O_3 necessária para alcançar 90% de remoção de cada composto nestas condições, que seriam de aproximadamente: 356 mgO_3 para BZP; 201 mgO_3 para DZP, e 283 mgO_3 para CZP.

Figura 6.4 – Regressão linear da degradação dos ansiolíticos em função do tempo por ozonização em água ultrapura, $2 \text{ mg.O}_3\text{.L}^{-1}\text{.min}^{-1}$ em pH 7, (a) BZP, (b) DZP e (BZP) CZP.



6.3.2 Planejamento experimental (DCCR) para remoção dos medicamentos ansiolíticos em efluente da ETE municipal (ETE1)

A Tabela 6.4 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos avaliados do efluente da ETE1 coletado para execução do planejamento DCCR. A Tabela 6.5 apresenta os resultados de remoção dos três ansiolíticos em efluente real da ETE1 de acordo com o planejamento fatorial DCCR. Os resultados das análises estatísticas do planejamento são apresentados nos itens subsequentes.

Tabela 6.4 - Características físico-químicas do efluente da ETE1 utilizado no planejamento DCCR para remoção dos medicamentos ansiolíticos.

Ensaio	Resultado
pH	7,38
N total (mg L ⁻¹)	18,5
P total (mg L ⁻¹)	2,1
Dureza (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	122
COD (mg L ⁻¹)	11,0
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	50,2

Tabela 6.5 - Variáveis respostas (remoção dos compostos alvos) em função do planejamento experimental DCCR executado.

Experimento	Variáveis independentes			Remoção (%)		
	pH	dose	mgO ₃ .min ⁻¹	DZP	BZP	CZP
1	5,21 (-1)	1,41 (-1)	11,71 (-1)	60,35	44,55	39,79
2	8,79 (+1)	1,41 (-1)	11,71 (-1)	72,12	58,95	53,94
3	5,21 (-1)	4,09 (+1)	11,71 (-1)	88,96	77,76	73,82
4	8,79 (+1)	4,09 (+1)	11,71 (-1)	97,94	93,08	93,32
5	5,21 (-1)	1,41 (-1)	40,29 (+1)	45,04	28,29	26,45
6	8,79 (+1)	1,41 (-1)	40,29 (+1)	66,58	53,07	50,18
7	5,21 (-1)	4,09 (+1)	40,29 (+1)	82,97	67,61	65,35
8	8,79 (+1)	4,09 (+1)	40,29 (+1)	97,62	92,60	92,91
9	4 (-1,68)	2,75 (0)	26 (0)	22,85	20,07	23,67
10	10 (+1,68)	2,75 (0)	26 (0)	83,19	74,85	77,75
11	7 (0)	0,5 (-1,68)	26 (0)	33,58	25,87	32,27
12	7 (0)	5 (+1,68)	26 (0)	98,04	93,38	93,58
13	7 (0)	2,75 (0)	2 (-1,68)	93,98	82,94	83,85
14	7 (0)	2,75 (0)	50 (+1,68)	88,48	76,46	76,31
15	7 (0)	2,75 (0)	26 (0)	88,05	76,84	75,81
16	7 (0)	2,75 (0)	26 (0)	85,01	80,19	79,34
17	7 (0)	2,75 (0)	26 (0)	90,80	79,84	77,66

Obs.: Valores em parênteses: código relativo à matriz usada no planejamento fatorial DCCR 3 variáveis.

6.3.3 Análise estatística dos resultados do planejamento DCCR para remoção dos medicamentos ansiolíticos em efluente da ETE municipal (ETE1)

6.3.3.1 Bromazepam (BZP)

A partir dos resultados obtidos da remoção de BZP (Tabela 6.5) foram calculados os valores dos efeitos da regressão apresentados na Tabela 6.5. Observa-se que todos os termos lineares e dois termos quadráticos (pH e $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$) mostraram-se estatisticamente significativos ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$). O diagrama de Pareto (Figura 6.6) confirma os resultados das variáveis significativas, indicando que o uso de valores maiores das variáveis pH (X_1) e Dose Específica - $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$ (X_2) promove uma remoção maior de BZP. Por outro lado, a eficiência diminui em faixas mais altas de Taxa de Aplicação da Dose - $\text{mgO}_3.\text{min}^{-1}$ (X_2).

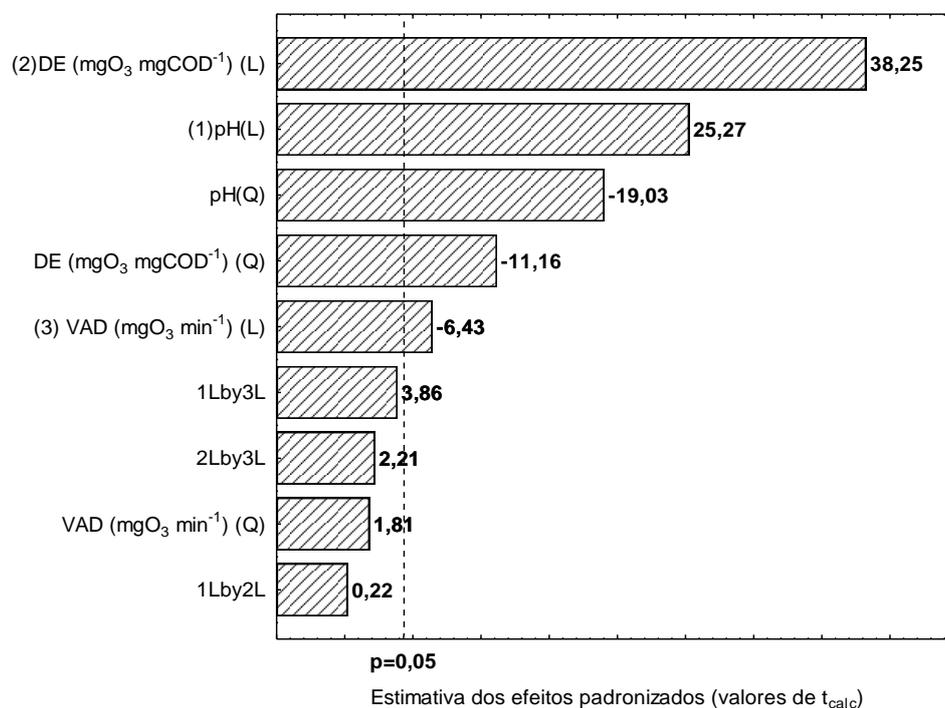
Tabela 6.6 - Estimativa dos efeitos para a resposta remoção de BZP (%).

Fator	Efeito	Erro padrão	t	p
Média	78,74	1,06	74,37	<0,001
(X_1) pH (L)	25,14	0,99	25,27	0,002
pH (Q)	-20,86	1,10	-19,03	0,003
(X_2) $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$(L)	38,05	0,99	38,25	0,001
$\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$ (Q)	-12,24	1,10	-11,16	0,008
(X_3) $\text{mgO}_3.\text{min}^{-1}$(L)	-6,40	0,99	-6,43	0,023
$\text{mgO}_3.\text{min}^{-1}$ (Q)	1,99	1,10	1,81	0,211
X_1 L by X_2 L	0,28	1,30	0,22	0,848
X_1 L by X_3 L	5,02	1,30	3,86	0,061
X_2 L by X_3 L	2,88	1,30	2,21	0,157

Obs.: Fatores considerados significativos ($p < 0,05$) são destacados em negrito.

Como pode ser observado nos resultados da análise da variância (Tabela 6.7), o modelo da regressão representa bem o comportamento dos dados devido à falta de ajuste não ser estatisticamente significativa (p valor $> 0,05$) e o percentual da variação explicada pelo modelo ser de 94,95% (R^2).

Figura 6.5 - Diagrama de Pareto para remoção de bromazepam (BZP).



Fonte: O autor.

Tabela 6.7 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção de BZP.

Fator	Soma quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F	p
(X₁) pH (L)	2156,03	1	2156,03	638,48	0,002
pH (Q)	1222,73	1	1222,73	362,09	0,003
(X₂) mgO₃.mgCOD⁻¹(L)	4939,78	1	4939,78	1462,84	0,001
mgO₃.mgCOD⁻¹ (Q)	420,74	1	420,74	124,60	0,008
(X₃) mgO₃.min⁻¹(L)	139,70	1	139,70	41,37	0,023
mgO ₃ .min ⁻¹ (Q)	11,11	1	11,11	3,29	0,211
X ₁ L by X ₂ L	0,16	1	0,16	0,05	0,848
X ₁ L by X ₃ L	50,32	1	50,32	14,90	0,061
X ₂ L by X ₃ L	16,55	1	16,55	4,90	0,157
Falta de ajuste	194,95	5	38,99	11,55	0,082
Erro puro	6,75	2	3,38		
Soma quadrática total	9135,02	16			

Obs.: Fatores considerados significativos ($p < 0,05$) são destacados em **negrito**.

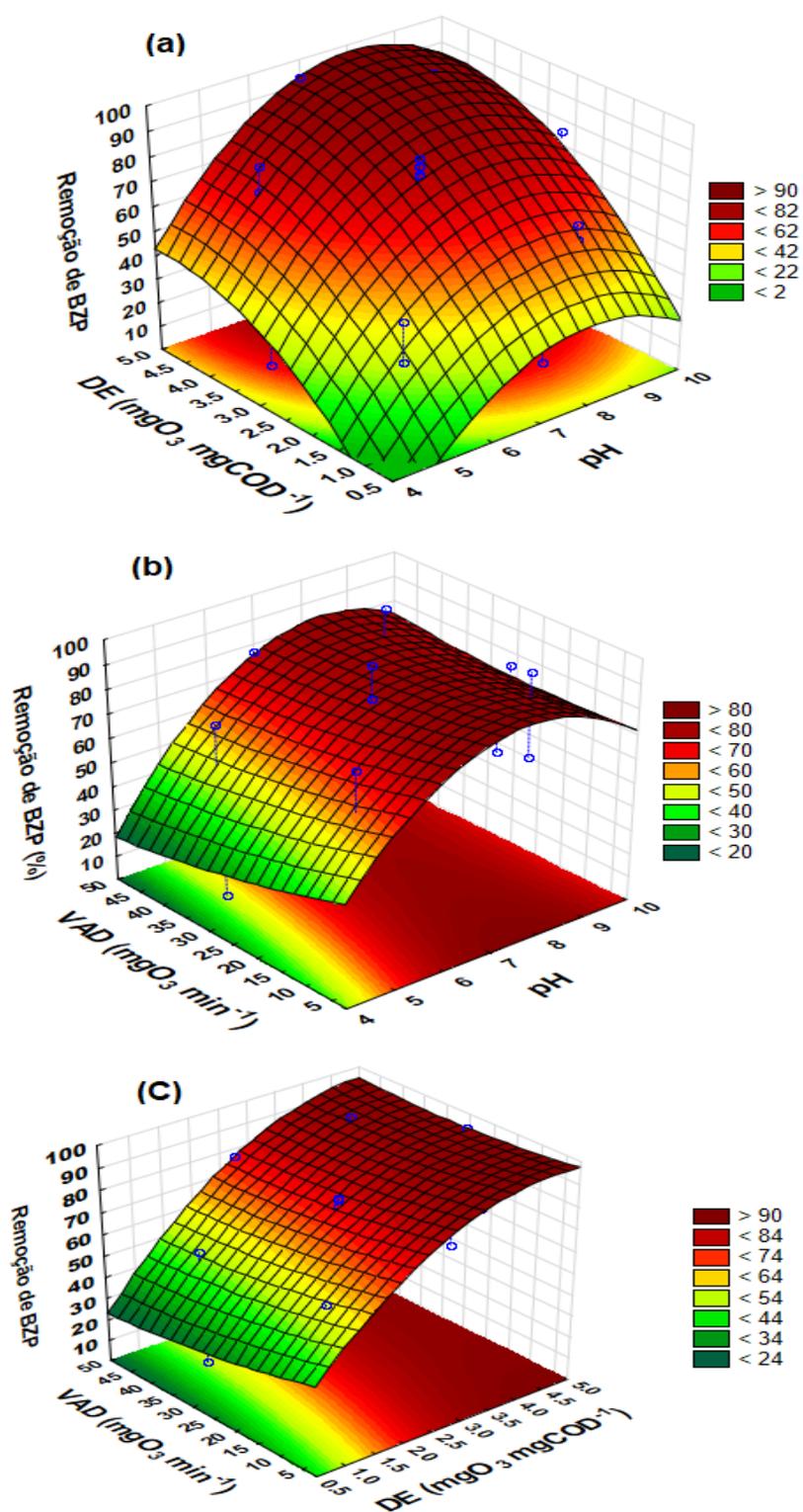
A Equação 6.2 descreve a remoção de BZP prevista pelo modelo em função das variáveis codificadas, reparametrizadas usando-se apenas os termos estatisticamente significativos.

$$Z = 78,74 + 25,14X_1 - 20,86X_1^2 + 38,05X_2 - 12,24X_2^2 - 6,40X_3 \quad (\text{Eq. 6.2})$$

As superfícies de respostas são apresentadas na Figura 6.6 a-c.

A remoção de BZP no efluente foi afetada por todas as variáveis independentes. Considerando o gráfico da superfície de resposta para as variáveis pH (X_1) e Dose Específica - $\text{mgO}_3 \cdot \text{mgCOD}^{-1}$ (X_2) (Figura 6.6a), mantendo-se o $\text{mgO}_3 \cdot \text{min}^{-1}$ (X_3) no ponto central, é indicado uma região de maior remoção de BZP em pH entre 7 e 10 e no valor máximo da Dose Específica $\text{mgO}_3 \cdot \text{mgCOD}^{-1}$ (5,0). Para o gráfico das variáveis Velocidade de Aplicação da Dose - $\text{mgO}_3 \cdot \text{min}^{-1}$ *versus* pH (Figura 6.6b), em pH entre 7 a 10, a Velocidade de Aplicação do O_3 ($\text{mgO}_3 \cdot \text{min}^{-1}$) praticamente não tem influência sobre a remoção de BZP. Comportamento análogo a esse pode ser observado no gráfico de Velocidade de Aplicação da Dose ($\text{mgO}_3 \cdot \text{min}^{-1}$) *versus* Dose Específica ($\text{mgO}_3 \cdot \text{mgCOD}^{-1}$) (Figura 6.6c), no qual doses $\geq 3,5$ $\text{mgO}_3 \cdot \text{mgCOD}^{-1}$, a Velocidade de Aplicação ($\text{mgO}_3 \cdot \text{min}^{-1}$) praticamente não afeta o valor da remoção de BZP.

Figura 6.6 - Superfície de resposta em função das variáveis independentes na remoção de BZP.



Fonte: O autor.

6.3.3.2 Clonazepam (CZP)

A partir dos resultados obtidos da remoção de CZP (Tabela 6.5) foram calculados os valores dos efeitos da regressão apresentados na Tabela 6.7. Assim como para o comportamento do BZP, observa-se que todos os termos lineares e dois termos quadrático (pH e $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$) mostraram-se estatisticamente significativos ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$). O diagrama de Pareto (Figura 6.8) confirma os resultados das variáveis significativas, indicando que o uso de valores maiores das variáveis pH (X_1) e Dose Específica - $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$ (X_2) promove uma remoção maior de CZP. Por outro lado, a eficiência diminui em faixa mais alta de Velocidade de Aplicação da Dose - $\text{mgO}_3.\text{min}^{-1}$ (X_3).

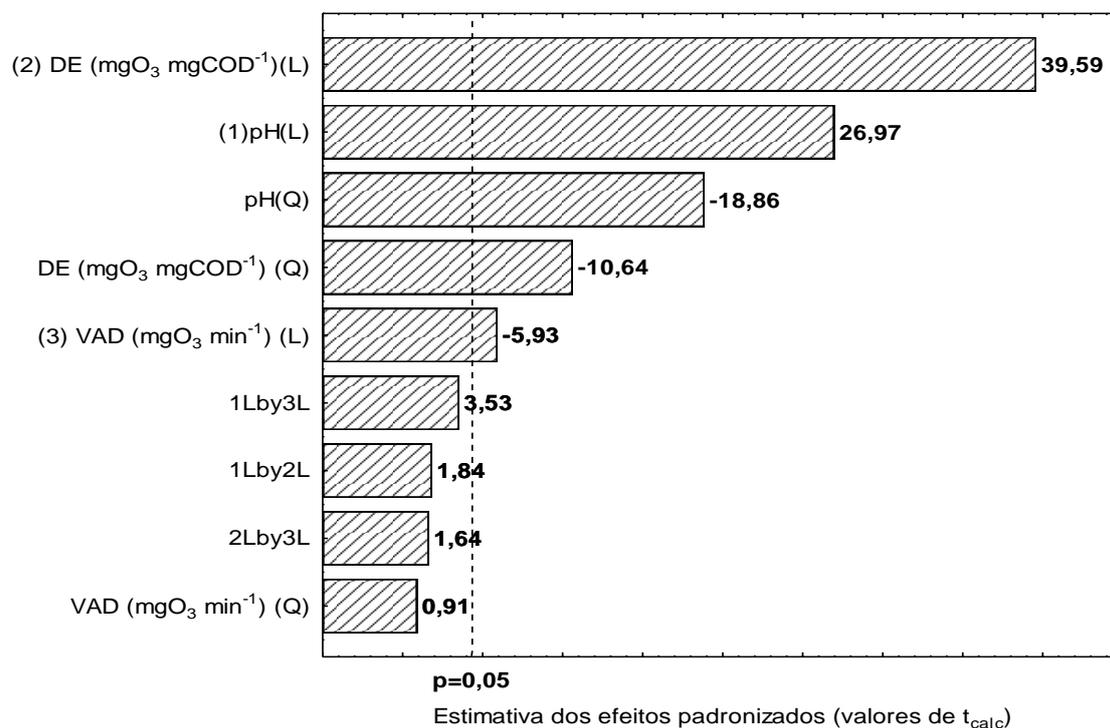
Tabela 6.8 - Estimativa dos efeitos para a resposta remoção de CZP (%).

Fator	Efeito	Erro padrão	t	p
Média	77,72	1,02	76,46	<0,001
(X_1) pH (L)	25,77	0,95	26,98	0,001
pH (Q)	-19,85	1,05	18,86	0,003
(X_2) $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$(L)	37,82	0,95	39,59	0,001
$\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$ (Q)	-11,19	1,05	10,64	0,009
(X_3) $\text{mgO}_3.\text{min}^{-1}$(L)	-5,66	0,95	-5,93	0,027
$\text{mgO}_3.\text{min}^{-1}$ (Q)	0,96	1,05	0,91	0,458
X_1 L by X_2 L	2,29	1,25	1,84	0,207
X_1 L by X_3 L	4,41	1,25	3,53	0,071
X_2 L by X_3 L	2,05	1,25	1,64	0,242

Obs.: Fatores considerados significativos ($p < 0,05$) são destacados em negrito.

Como pode ser observado nos resultados da análise da variância (Tabela 6.9), o modelo da regressão representa bem o comportamento dos dados devido à falta de ajuste não ser estatisticamente significativa (p valor $> 0,05$) e a porcentagem da variação explicada pelo modelo ser de 98,60% (R^2).

Figura 6.7 - Diagrama de Pareto para remoção de CZP.



Fonte: O autor.

A Equação 6.3 descreve a remoção de CZP prevista pelo modelo em função das variáveis codificadas e reparametrizadas considerando apenas os termos estatisticamente significativos.

$$Z = 77,72 + 25,77X_1 - 19,85 X_1^2 + 37,82X_2 - 11,19 X_2^2 - 5,66X_3 \quad (\text{Eq. 6.3})$$

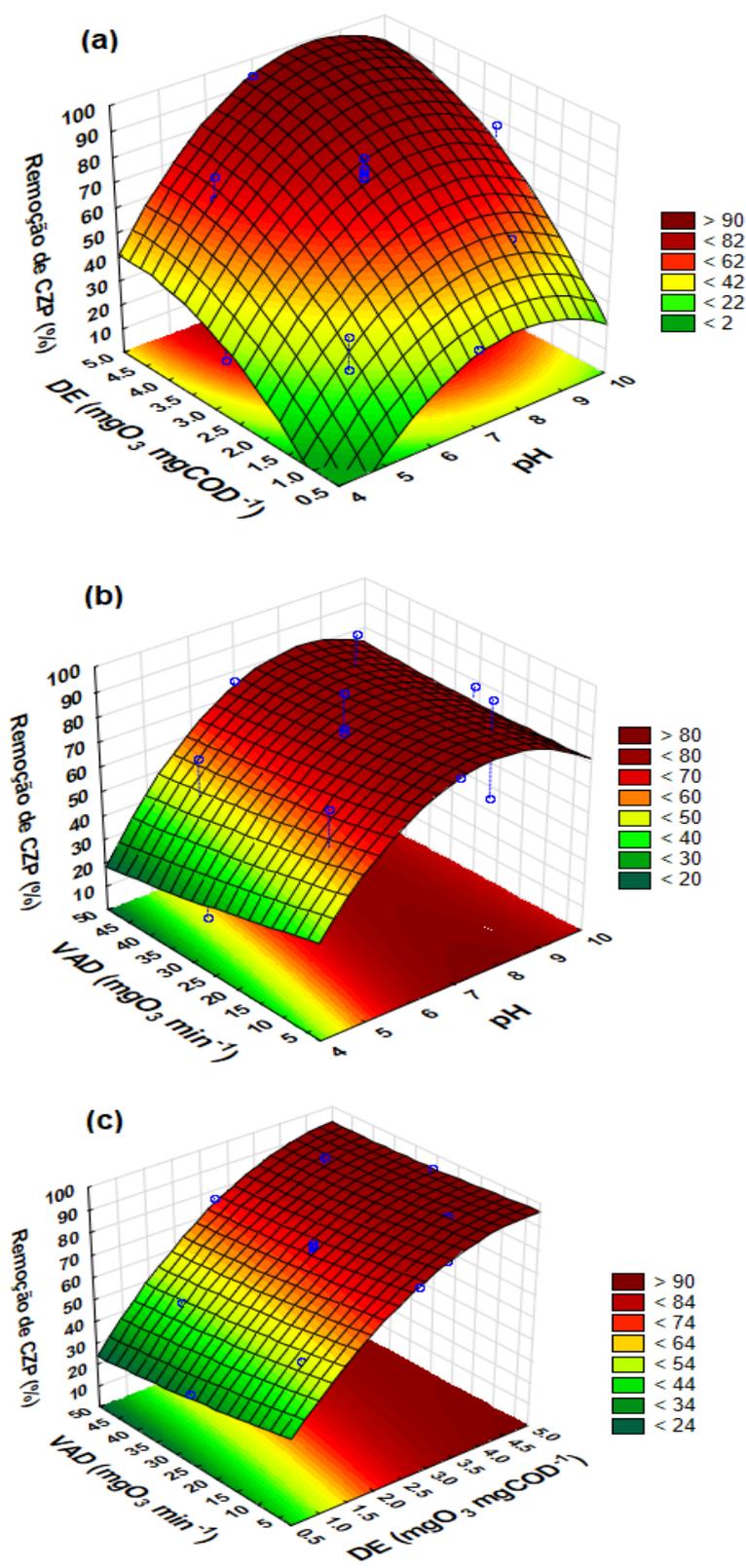
Tabela 6.9 - Análise de variância (ANOVA) para remoção (%) de clonazepam (CZP).

Fator	Soma quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F	p
(X₁) pH (L)	2265,17	1	2265,17	727,70	0,001
pH (Q)	1107,69	1	1107,69	355,85	0,003
(X₂) mgO₃.mgCOD⁻¹(L)	4879,53	1	4879,53	1567,58	0,001
mgO₃.mgCOD⁻¹ (Q)	352,28	1	352,28	113,17	0,009
(X₃) mgO₃.min⁻¹(L)	109,44	1	109,44	35,16	0,0273
mgO ₃ .min ⁻¹ (Q)	2,59	1	2,59	0,83	0,458
X ₁ L by X ₂ L	10,51	1	10,51	3,38	0,207
X ₁ L by X ₃ L	38,88	1	38,88	12,49	0,071
X ₂ L by X ₃ L	8,43	1	8,43	2,71	0,241
Falta de ajuste	117,22	5	23,44	7,53	0,121
Erro puro	6,23	2	3,11		
Soma quadrática total	8840,00	16			

Fatores considerados significativos ($p < 0,05$) são destacados em **negrito**.

A remoção de CZP no efluente foi afetada por todas as variáveis independentes. Considerando o gráfico da superfície de resposta para as variáveis pH (X₁) e Dose Específica - mgO₃.mgCOD⁻¹ (X₂) (Figura 6.8a), mantendo-se a Taxa de Aplicação da Dose - mgO₃.min⁻¹ (X₃) no ponto central, é indicado uma região de maior remoção de CZP em pH entre 7 e 9 e no valor próximo ao máximo da Dose Específica - mgO₃.mgCOD⁻¹ (5,0). Para o gráfico das variáveis Velocidade de Aplicação da Dose (mgO₃.min⁻¹) *versus* pH (Figura 6.8b), em pH entre 7 a 9, a Velocidade de Aplicação praticamente não tem influência sobre a remoção de CZP. Comportamento análogo a este pode ser observado no gráfico de Velocidade de Aplicação *versus* Dose Específica (Figura 6.8c), onde em doses $\geq 3,5$ mgO₃.mgCOD⁻¹, a Velocidade de Aplicação (mgO₃.min⁻¹) praticamente não afeta o valor da remoção de CZP.

Figura 6.8 - Superfície de resposta em função das variáveis independentes na remoção de CZP.



Fonte: O autor.

6.3.3.3 Diazepam (DZP)

Através dos resultados obtidos de remoção de DZP (Tabela 6.5) foram calculados os valores dos efeitos da regressão apresentados na Tabela 6.10. Observa-se que os termos lineares pH (X_1) e Dose Específica - $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$ (X_2) e estes mesmos termos quadráticos se mostraram estatisticamente significativos no nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

Tabela 6.10 - Estimativa dos efeitos para a resposta remoção (%) de diazepam (DZP)

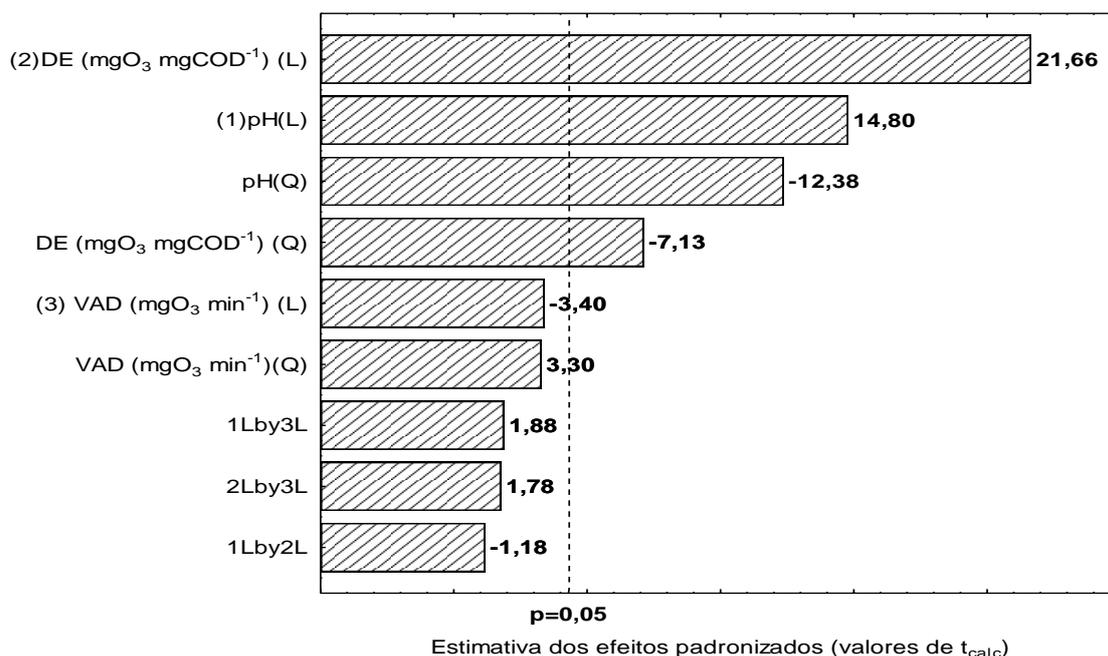
Fator	Efeito	Erro padrão	t	p
Média	87,45	1,67	52,41	0,000
(X_1) pH (L)	23,20	1,57	14,80	0,005
pH (Q)	-21,38	1,73	-12,38	0,006
(X_2) $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$(L)	33,96	1,57	21,66	0,002
$\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$ (Q)	-12,32	1,73	-7,13	0,019
(X_3) $\text{mgO}_3.\text{min}^{-1}$ (L)	-5,34	1,57	-3,40	0,077
$\text{mgO}_3.\text{min}^{-1}$ (Q)	5,69	1,73	3,30	0,081
X_1 L by X_2 L	-2,42	2,05	-1,18	0,359
X_1 L by X_3 L	3,86	2,05	1,88	0,200
X_2 L by X_3 L	3,64	2,05	1,78	0,218

Fatores considerados significativos ($p < 0,05$) são destacados em negrito.

O diagrama de Pareto (Figura 6.9) corrobora com os resultados das variáveis significativas, sendo que o uso de valores maiores das variáveis pH (X_1) e Dose Específica - $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$ (X_2) promove maior remoção de DZP. No entanto, o efeito da Dose Específica (X_2) é um pouco maior que o efeito do pH (X_1).

Como pode ser observado nos resultados da análise da variância (Tabela 6.11), o modelo da regressão representa bem o comportamento dos dados devido à falta de ajuste não ser estatisticamente significativa (p valor $> 0,05$) e o percentual da variação explicada pelo modelo ser de 92,45% (R^2).

Figura 6.9 - Diagrama de Pareto para remoção de diazepam (DZP).



Fonte: O autor.

A Equação 6.4 descreve a remoção de DZP prevista pelo modelo em função das variáveis codificadas e reparametrizadas com apenas os termos estatisticamente significativos.

$$Z = 87,45 + 23,20X_1 - 21,38 X_1^2 + 33,96X_2 - 12,32 X_2^2 \quad (\text{Eq. 6.4})$$

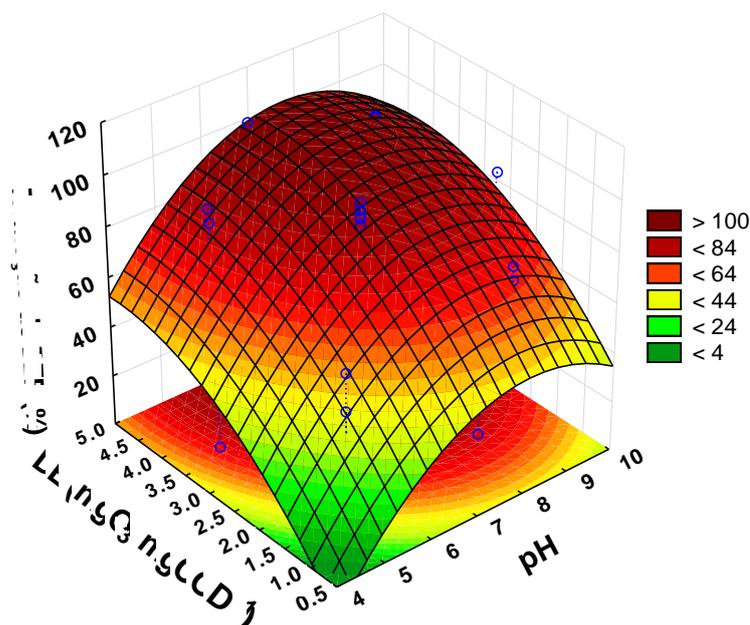
Tabela 6.11 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção (%) de diazepam (DZP).

Fator	Soma quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F	p
(X₁) pH (L)	1836,62	1	1836,62	218,96	0,005
pH (Q)	1284,78	1	1284,78	153,17	0,006
(X₂) mgO₃.mgCOD⁻¹(L)	3934,28	1	3934,28	469,04	0,002
mgO₃.mgCOD⁻¹ (Q)	426,62	1	426,62	50,86	0,019
(X ₃) mgO ₃ .min ⁻¹ (L)	97,14	1	97,14	11,58	0,077
mgO ₃ .min ⁻¹ (Q)	91,14	1	91,14	10,87	0,081
X ₁ L by X ₂ L	11,70	1	11,70	1,40	0,359
X ₁ L by X ₃ L	29,78	1	29,78	3,55	0,200
X ₂ L by X ₃ L	26,47	1	26,47	3,16	0,218
Falta de ajuste	629,51	5	125,90	15,01	0,064
Erro puro	16,78	2	8,388		
Soma quadrática total	8557,91	16			

Fatores considerados significativos ($p < 0,05$) são destacados em negrito.

A superfície de resposta é apresentada na Figura 6.10.

Figura 6.10 - Superfície de resposta em função das variáveis independentes na remoção de DZP.



Fonte: O autor.

Considerando o gráfico da superfície de resposta para as variáveis pH (X_1) e Dose Específica - $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$ (X_2) (Figura 6.9), mantendo-se a variável Velocidade de Aplicação - $\text{mgO}_3.\text{min}^{-1}$ (X_3) no ponto central, é indicado uma região de maior remoção de DZP em pH entre 7 e 9 e no valor máximo da Dose Específica - $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$ (5,0). Novamente, a maior degradação ocorre provavelmente em função da maior geração de radicais $^{\circ}\text{OH}$ nesta faixa de pH, sendo maior quanto maior a Dose Específica aplicada.

6.3.4 Escolha dos valores críticos ou valores otimizados.

Além de proporcionar a execução de menos experimentos, uma das principais vantagens do uso da ferramenta de planejamento e otimização de experimentos (DOE) é permitir conhecer os efeitos das variáveis independentes sobre as variáveis respostas estudadas bem como seus valores ótimos para determinado processo através da execução de uma quantidade de experimentos muito menor que outros métodos de planejamento que também permitem identificar valores ótimos de variáveis independentes, a exemplo dos planejamentos fatoriais completos. Neste

contexto, os valores críticos ou otimizados das variáveis independentes estudadas para cada substância, identificados por meio de planejamento DCCR aplicado à remoção dos ansiolíticos em efluente real da ETE1, são apresentados na Tabela 6.12.

Tabela 6.12 - Valores otimizados e médios de todas as variáveis para cada substância.

Substância	pH	Dose (mgO₃.mgCOD⁻¹)	Concentração mgO₃.min⁻¹
Bromazepam	8,04	4,8	20,61
Clonazepam	8,24	5,1*	19,14
Diazepam	7,81	4,5	24,46**
Média	8,03	4,8	22,07

* Valor extrapolado pela modelagem

** Variável sem significância estatística (p valor >0,05)

Para a variável pH pode-se observar valores otimizados relativamente próximos para remoção dos três ansiolíticos. Além disso, a variável Dose Específica (mgO₃.mgCOD⁻¹) apresentou valores próximo ao limite superior (5,0), sendo extrapolado para a substância CZP (5,1). Em relação a variável Velocidade de Aplicação da Dose (mgO₃.min⁻¹), para DZP esta variável não é estatisticamente significativa, ou seja, qualquer valor desta variável pode ser utilizado, e para BZP e CZP os valores otimizados são próximos, 20,61 e 19,14 mgO₃ min⁻¹, respectivamente.

A partir dos valores otimizados das variáveis estudadas para remoção de cada ansiolítico em efluente, os valores de cada variável utilizados nos experimentos de validação após o planejamento DCCR são apresentados na Tabela 6.13. Como o pH da amostra de efluente se apresenta na faixa de 7,4, optou-se por não o alterar. Em relação as variáveis Dose Específica (mgO₃.mgCOD⁻¹) e Velocidade de Aplicação da Dose (mgO₃.min⁻¹) os valores da média foram utilizados nos experimentos de validação.

Tabela 6.13 - Valores das variáveis escolhidas em função dos valores otimizados para os ensaios de validação.

Variável	Valores utilizados
pH	~7,4(natural da amostra)
Dose Específica (mgO ₃ .mgCOD ⁻¹)	4,8
Vel. de Aplicação da Dose (mgO ₃ .min ⁻¹)	22,07

Após definição dos valores de cada variável a serem utilizados, foram realizados experimentos de validação do planejamento DCCR para degradação dos três ansiolíticos, em triplicatas, utilizando dois tipos de efluente oriundos da ETE municipal de LA (ETE1) e do Sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS (ETE2). Além disso, foram utilizados dois volumes de efluente no reator de ozonização, 5 L e 8 L, a fim de verificar a influência da altura da coluna d'água no reator sobre a remoção dos medicamentos ansiolíticos.

6.3.5 Experimentos de validação com o efluente da ETE1

Foram coletados 50 litros de amostra do efluente da ETE1 em recipiente inerte (PEAD) no qual foi adicionado uma solução dos ansiolíticos em metanol a fim de atingir concentração inicial de 100 µg.L⁻¹ para cada ansiolítico estudado. Em paralelo, foram coletados 4 litros do efluente em frasco de vidro, sem fortificação, para realização dos ensaios de cromatografia em fase líquida (UPLC-MS/MS) e caracterização físico-química. As características físico-químicas do efluente da ETE1 são apresentadas na Tabela 6.14.

Tabela 6.14 - Características físico-químicas do efluente da ETE1.

Ensaio	Resultado
pH	7,46
N total (mg.L ⁻¹)	20,1
P total (mg.L ⁻¹)	1,51
Dureza (mg.CaCO ₃ L ⁻¹)	127
COD (mg.L ⁻¹)	17,5
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	67,6

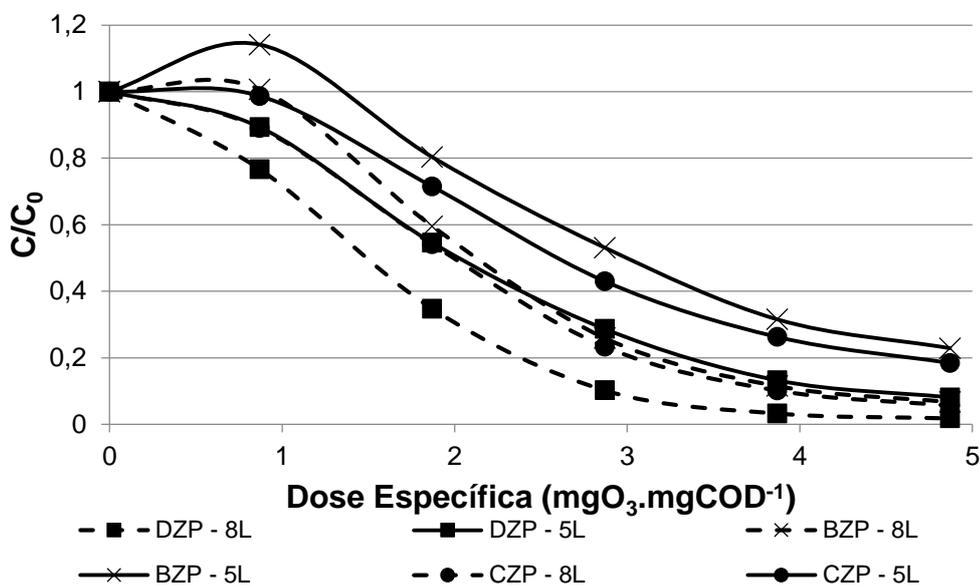
Os resultados da remoção dos três ansiolíticos no efluente da ETE1 utilizando os níveis das variáveis determinadas por meio do DCCR são apresentados na Tabela 6.15. Quando utilizado volume de 5 L de efluente no reator, a remoção média foi de 78,47%, 80,07% e 91,37%, respectivamente para BZP, CZP e DZP. Para o volume de 8 L a remoção média de todos os compostos aumentou, sendo observado remoção superior a 92%. Além disso, o teste t de *student* para comparação entre as remoções médias de cada ansiolítico mostrou que as médias são diferentes estatisticamente a um nível de 95% de confiança (valor $p < 0,05$). O melhor resultado observado para o volume de 8L se deu possivelmente em decorrência da maior altura na coluna d'água, que favorece a transferência de massa do O_3 da fase gasosa para fase líquida (GOTTSCHALK, LIBRA & SAUPE, 2010; QI *et al.*, 2016), promovendo maior contato entre oxidantes e compostos-alvo.

Tabela 6.15 - Resultados de remoção (%) dos ansiolíticos por ozonização em efluente da ETE1 após planejamento experimental.

Volume do reator	Identificação	Remoção (%)		
		BZP	CZP	DZP
5L	1	79,17	79,04	90,85
	2	79,11	79,58	91,35
	3	77,13	81,58	91,92
	Média	78,47	80,07	91,37
	Desvio padrão	1,16	1,34	0,53
8L	1	92,35	93,40	97,96
	2	92,54	93,24	97,93
	3	93,32	94,41	98,20
	Média	92,74	93,68	98,03
	Desvio padrão	0,52	0,63	0,15
Valor p (teste t)		<0,001	<0,001	<0,001

A Figura 6.11 apresenta o decaimento dos três ansiolíticos em função da Dose Específica ($mgO_3.mgCOD^{-1}$) aplicada nas rodadas de nº 3 dos ensaios com 5L e com 8L. Para isso foram coletadas amostras intermediárias em diferentes tempos, correspondentes às seguintes Doses Específicas para cada volume testado: 0, 0,8, 1,8, 2,8, 3,8 e finalmente a dose de $4,8 mgO_3.mgCOD^{-1}$ definida por meio do DCCR.

Figura 6.11 - Eficiência de degradação de cada ansiolítico em função de diferentes doses e volumes (5L, 8L) de efluente da ETE1 no reator de ozonização.



Fonte: O autor.

Apesar de ter sido aplicado a mesma Dose Específica nas duas condições, observa-se que o abatimento dos compostos-alvo nos ensaios com 8L ocorre de forma mais eficiente do ponto de vista do consumo de O₃ por COD desde o início da ozonização, possivelmente em função da maior disponibilidade de oxidantes que além de favorecer diretamente o ataque aos compostos-alvo, também favorece indiretamente ao abater de forma mais eficiente a matéria orgânica dissolvida que consome maior parte dos oxidantes. A Tabela 6.14 apresenta as concentrações de Carbono Orgânico Dissolvido após os ensaios de ozonização com 5L e 8L.

A Tabela 6.16 apresenta os resultados de COD de todas as amostras com volume de 5 L e 8 L antes e após a ozonização.

Tabela 6.16 - Resultados de COD do efluente da ETE 1 após ozonização nas condições do delineamento DOE.

Volume do reator	Amostra	COD (mg.L ⁻¹)
	Inicial	17,5
5 L	(1)	38,65*
	(2)	113,0
	(3)	113,3
8 L	(1)	35,83
	(2)	35,64
	(3)	35,35

*outlier ou possível erro analítico.

Os resultados das análises de COD mostram que houve aumento após ozonização do efluente, sendo maior nos ensaios com 5L de amostra em comparação aos ensaios com 8L. Uma hipótese que explicaria este efeito é o de que a ozonização pode ter promovido a degradação de partículas orgânicas em suspensão e conseqüentemente a transferência de carbono orgânico da fração suspensa para a dissolvida, efeito similar foi observado em estudos anteriores sobre a aplicação de ozônio para tratamento de lodos (ERDEN & FILIBELI, 2010; FALL *et al.*, 2018). O maior abatimento do COD nos ensaios com 8L (Tabela 6.14) reforçam a hipótese de que a degradação dos compostos-alvo nestes ensaios ocorreu mais rapidamente em decorrência do maior abatimento de matéria orgânica que consome os oxidantes reduzindo o ataque aos compostos-alvo.

6.3.6 Experimentos de validação com efluente ETE2

O procedimento adotado nesta etapa foi idêntico ao da etapa anterior, ou seja, foram coletados 50 litros de efluente do sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS (ETE2) utilizando recipiente inerte (PEAD), no qual foi adicionado uma solução dos ansiolíticos em metanol a fim de atingir concentração inicial de 100 µg.L⁻¹ para cada composto estudado. Em paralelo, foram coletados 4 litros do efluente em frasco de vidro, sem fortificação, para realização dos ensaios cromatográficos e caracterização físico-química. As características físico-químicas do efluente da ETE2 são apresentadas na Tabela 6.17, enquanto os resultados da remoção dos compostos-

alvo nos ensaios em triplicata com volumes de 5L e 8L são apresentados na Tabela 6.18.

Tabela 6.17 - Características físico-químicas do efluente da ETE2.

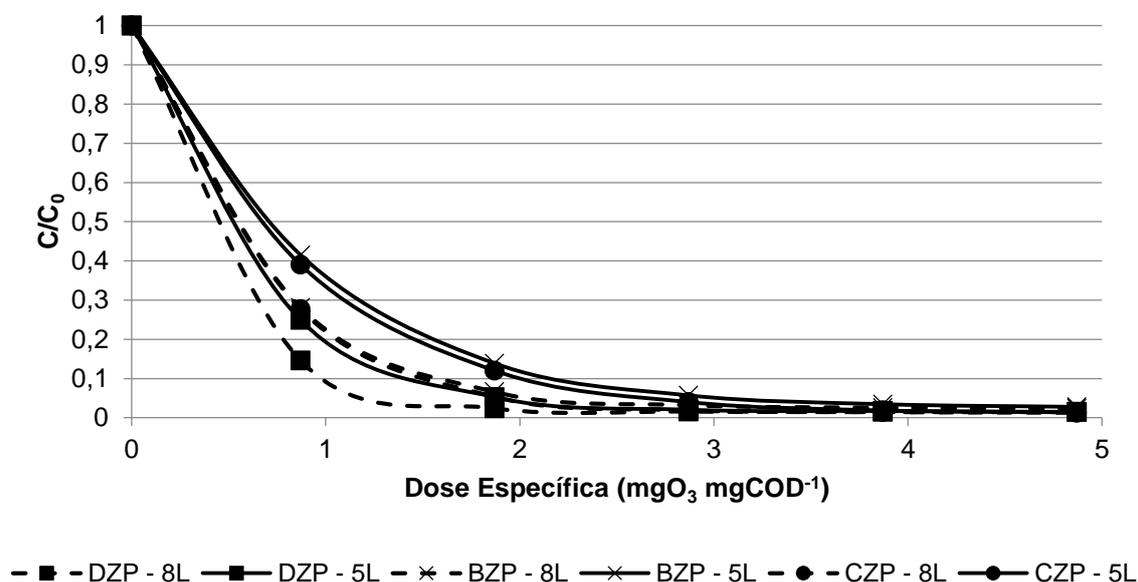
Ensaio	Resultado
pH	7,29
N total (mg.L ⁻¹)	17,8
P total (mg.L ⁻¹)	14,6
Dureza (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	113
COD (mg.L ⁻¹)	39,6
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	104,5

Tabela 6.18 - Resultados de remoção (%) dos medicamentos ansiolíticos por ozonização em efluente da ETE2 após planejamento experimental.

Volume do reator	Identificação	Remoção (%)		
		BZP	CZP	DZP
5L	1	96,4	98,3	98,4
	2	96,7	98,6	98,5
	3	97,2	98,6	98,5
	Média	96,8	98,5	98,5
	Desvio padrão	0,42	0,16	0,06
8L	1	97,2	98,6	98,6
	2	97,1	98,6	98,4
	3	97,1	98,6	98,4
	Média	97,2	98,6	98,5
	Desvio padrão	0,06	0,08	0,04
Valor p (teste t)		0,260	0,361	0,793

Apesar do efluente da ETE2 apresentar maior COD e DQO iniciais do que o efluente da ETE1, os resultados mostram que a remoção dos compostos-alvo foi mais eficiente do ponto de vista da Dose específica aplicada, em comparação à ETE1 para ambos ensaios, com 5L e 8L, conforme apresentado na Figura 6.12.

Figura 6.12 - Eficiência de degradação de cada ansiolítico em função de diferentes doses e volumes (5L, 8L) de efluente da ETE2 no reator de ozonização.



Assim como nos ensaios com efluente da ETE1, observou-se que a remoção dos compostos-alvo foi mais eficiente com coluna d'água maior (8L) utilizando-se o efluente da ETE2, sendo que com uma dose específica fornecida de 1,8 $\text{mgO}_3 \cdot \text{mgCOD}^{-1}$ ocorreu a remoção de mais de 93% de todos os ansiolíticos avaliados com volume de 8 L (Figura 6.12), enquanto que para um volume de 5 L, apenas o DZP foi removido acima de 90%. Por outro lado, para a dose específica de 4,8 $\text{mgO}_3 \cdot \text{mgCOD}^{-1}$ não houve diferença estatística (valor $p > 0,05$) para remoção dos ansiolíticos utilizando os dois volumes (Tabela 6.18). Este último comportamento provavelmente pode ser explicado devido não ser possível verificar diferenças entre as remoções nas doses específicas de 2,8, 3,8 e 4,8 devido as medições cromatográficas estarem próximas ou abaixo do limite de quantificação do método.

É importante destacar que apesar de apresentar maior teor de matéria orgânica, o efluente da ETE2 apresentava maior proporção de COD em relação a DQO ($\text{COD/DQO} = 0,38$) do que o efluente da ETE1 ($\text{COD/DQO} = 0,26$), indicando que a proporção de substâncias inorgânicas que compõem a DQO do efluente da ETE1 era composta por maior proporção de substâncias inorgânicas em comparação à ETE2. Uma hipótese é de que alguns destes compostos inorgânicos poderiam atuar como *scavengers* do O_3 e demais oxidantes gerados na ozonização (HOIGNÉ & BADER, 1983; HOIGNÉ *et al.*, 1985), reduzindo assim a eficiência na degradação da matéria orgânica bem como dos compostos-alvo. Além disso, diferenças nas Doses

Específicas para remover MPs podem ocorrer em função as diferentes composições do COD em cada efluente, que podem levar a maior ou menor geração de radicais $^{\circ}\text{OH}$ (SCHINDLER *et al*, 2015).

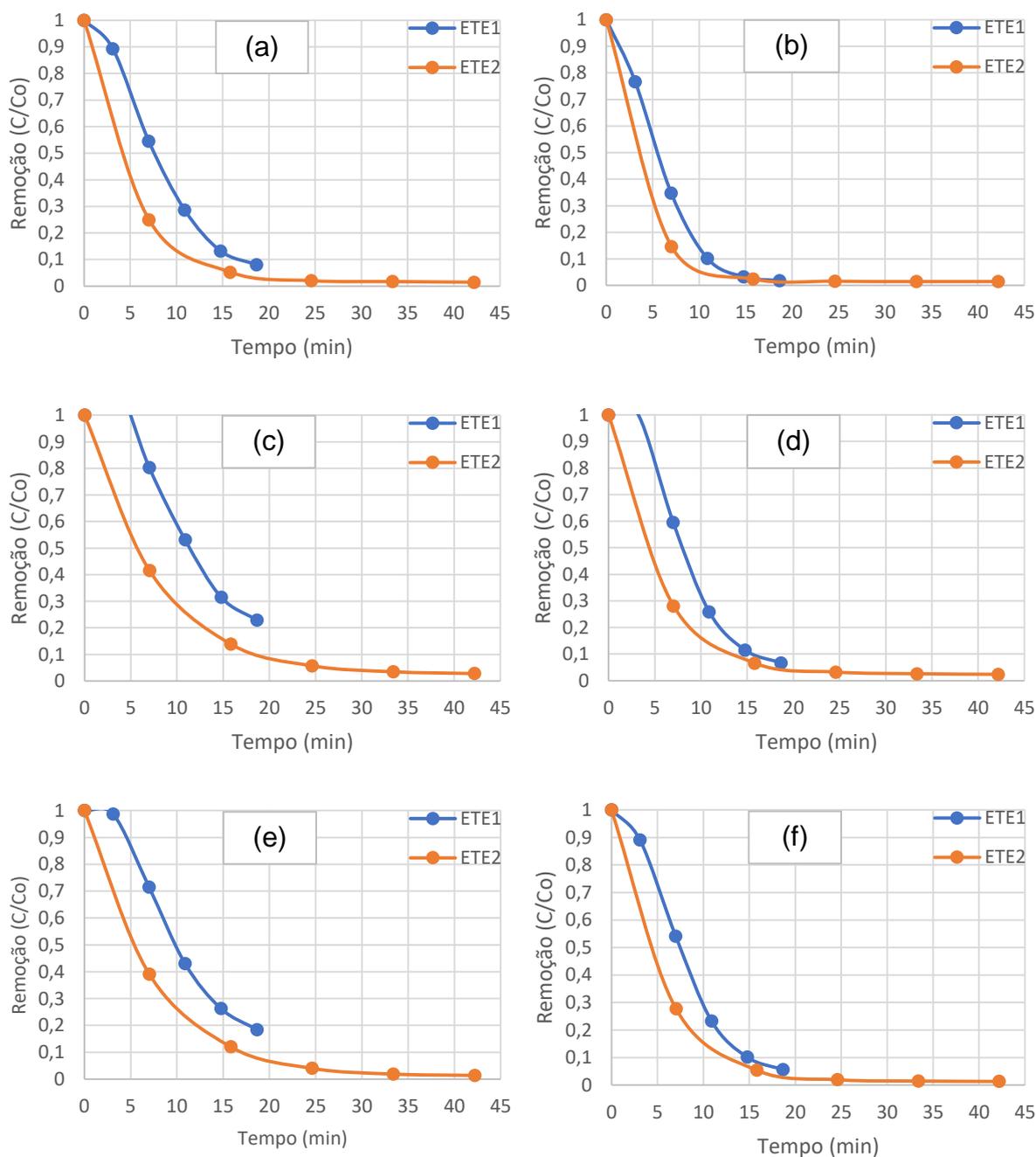
Neste sentido, a Tabela 6.19 mostra que o abatimento do COD no efluente da ETE2 foi mais eficiente do que para o efluente da ETE1 em relação à Dose Específica ($\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$) aplicada.

Tabela 6.19 - Resultados COD efluente ETE 2.

Volume do reator	Amostra	COD (mg.L^{-1})
	Inicial	39,55
5 L	(1)	37,73
	(2)	33,81
	(3)	32,97
8L	(1)	28,68
	(2)	27,61
	(3)	27,43

A maior eficiência da ozonização do efluente da ETE2 para remoção dos ansiolíticos é ilustrada também na Figura 6.13, que compara o decaimento dos compostos-alvo em função do tempo e por altura de coluna d'água utilizada (ensaios com 5L e 8L), entre o efluente da ETE1 e ETE2. É possível observar que para todos os ensaios o decaimento dos compostos ocorre de forma mais rápida no efluente da ETE2. Por outro lado, ao avaliar os resultados da degradação de BZP e CZP nos ensaios com 8L de amostra, observamos que por volta dos 25min de ensaio a remoção dos compostos é praticamente igual para os dois efluentes, sendo >95% para o DZP e ~90% para BZP e CBZ. Entretanto, é importante lembrar que o efluente da ETE2 possuía pouco mais que o dobro de COD do que o efluente da ETE1 (39,55 e 17,50 respectivamente), e portanto nestes 25 minutos a Dose Específica aplicada no efluente da ETE2 foi menor que a metade da aplicada no efluente da ETE1, sendo de 1,74 e 3,94 $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$ respectivamente.

Figura 6.13 – Decaimento dos compostos-alvo em função do tempo.



Legenda: (a) Remoção de DZP – 5L; (b) Remoção de DZP – 8L; (c) Remoção de BZP – 5L; (d) Remoção de BZP – 8L; (e) Remoção de CZP – 5L; (f) Remoção de CZP – 8L)

A Tabela 6.20 apresenta a cinética de pseudo-primeira-ordem (K , m^{-1}) para degradação de cada substância e por volume de amostra utilizado. Ao comparar as constantes cinéticas da degradação dos ansiolíticos nos dois efluentes, observa-se que apresentam valores muito próximos entre os respectivos volumes.

Tabela 6.20 – Constantes de degradação de pseudo-primeira-ordem (K , m^{-1}) por composto, tipo de efluente e volume de amostra utilizado.

ETE1				
Volume		DZP	BZP	CZP
5L	k (min^{-1})	0,1413	0,1047	0,1099
	R^2	0,98	0,99	0,99
8L	k (min^{-1})	0,1432	0,1115	0,1015
	R^2	0,98	0,99	0,97
ETE2				
Volume		DZP	BZP	CZP
5L	k (min^{-1})	0,1562	0,1009	0,1186
	R^2	0,98	0,98	0,99
8L	k (min^{-1})	0,1434	0,0867	0,0998
	R^2	0,99	0,97	0,99

Os resultados mostram que as inclinações das curvas (coeficientes angulares) para cada substância dos dois efluentes são muito próximas, quase paralelas, e que portanto, a degradação dos compostos ocorreu em velocidade muito parecida independente do efluente. Levando-se em consideração que a quantidade de O_3 aplicada em função do tempo (Velocidade de Aplicação = $22,07 \text{ mgO}_3 \cdot \text{min}^{-1}$) era igual para todos os ensaios, e que o efluente da ETE1 continha menor concentração de COD do que o efluente da ETE2 (17,50 e 39,55 respectivamente), pode-se concluir que para a faixa estudada, o teor de COD não interferiu de forma significativa na remoção dos compostos-alvo, o que fica evidente ao avaliar os resultados dos ensaios com 8L (Figura 6.13) que mostram que a remoção $\geq 90\%$ dos três ansiolíticos nos dois efluentes foi alcançada ao aplicar os mesmos 551,75 mg de ozônio, aos 25 min de ozonização, correspondendo portanto a diferentes Doses Específicas: ETE1=3,94 $\text{mgO}_3 \cdot \text{mgCOD}^{-1}$ e ETE2 = 1,74 $\text{mgO}_3 \cdot \text{mgCOD}^{-1}$, esta última bem próxima à faixa de 0,5 a 1,5 $\text{mgO}_3 \cdot \text{mgCOD}^{-1}$ relatada na literatura (HUBER *et al.*, 2005; NAKADA *et al.*, 2007; HOLLENDER *et al.*, 2009; FLYBORG *et al.*, 2010; GERRITY *et al.*, 2011; ZIMMERMANN *et al.*, 2011; GERRITY *et al.*, 2012; von SONNTAG & von GUNTEN, 2012; REUNGOAT *et al.*, 2012; VENDITTI *et al.*, 2012; ANTONIOU *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2013; MARGOT *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2014; HANSEN *et al.*, 2016; BOURGIN *et al.*, 2018).

Desta forma, este estudo contribui claramente com novos satisfatórios resultados sobre a avaliação do processo de ozonização para remoção de medicamentos ansiolíticos em água ultrapura e diferentes efluentes de estações de

tratamento de esgoto. Entretanto, vale a pena destacar que novos estudos são requeridos para detecção e quantificação dos produtos de degradação destas substâncias por ataque direto do ozônio e por radical hidroxila gerados no processo de ozonização. Ademais, estudos de toxicidade de tais produtos de degradação devem ser executados.

6.4 CONCLUSÕES

- Ao submeter os ansiolíticos à ozonização em pH 4 e, portanto, com predominância de ataque direto por O_3 , observou-se que não foi possível alcançar remoção completa dos compostos, que apresentaram resistência em diferentes graus na seguinte ordem: CZP > DZP > BZP.
- O perfil de resistência dos compostos à ozonização em pH 7 foi similar em água pura e nos efluentes das ETE1 e ETE2, seguindo a ordem: BZP > CZP > DZP, o que sugere que não houve efeito da matriz que favorecesse ou desfavorecesse de forma substancial a degradação de qualquer dos três compostos.
- Para uma mesma Dose Específica ($mgO_3.mgCOD^{-1}$) aplicada aos efluentes das ETE 1 e ETE2, a degradação de ansiolíticos por ozonização foi mais eficiente ao utilizar coluna d'água maior (101cm, 8L) do que menor (64cm, 5L), evidenciando que a altura da coluna d'água é um fator de grande relevância para a otimização da dosagem de O_3 na remoção destes ansiolíticos em reatores tipo coluna de bolhas.
- A remoção dos ansiolíticos por ozonização foi mais eficiente, em termos de Dose Específica ($mgO_3.mgCOD^{-1}$), para o efluente do sistema piloto BARDENPHO_{mod-IFAS} do que para o efluente da ETE municipal de LA.
- A comparação dos resultados dos ensaios com 5L de amostra mostrou que as massas absolutas de O_3 necessárias para alcançar remoção $\geq 90\%$ de DZP, BZP e CZP no efluente da ETE2 (265 mg; 386 mg; e 375 mg) foram apenas 32%; 8,5%; e 32% maiores do que as estimadas para a ozonização em água ultrapura (201 mg; 356mg; e 282mg respectivamente), indicando que houve pouco efeito da matriz relativo ao consumo dos oxidantes.
- As constantes cinéticas de degradação possuem valores muito próximos para os dois efluentes estudados, indicando que a degradação dos compostos-alvo teve

maior relação com a quantidade absoluta de ozônio aplicado (mgO_3) do que com a Dose Específica ($\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$), relativa ao teor de COD de cada efluente.

- Considerando-se os melhores resultados, obtidos nos ensaios com efluente do sistema BARDENPHO_{mod}-IFAS e maior altura de coluna d'água no reator (ensaios com 8L de amostra), a Dose Específica necessária promover remoção de $\geq 90\%$ de DZP, BZP e CZP ($1,74 \text{ mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$) foi próxima à faixa de 0,5 a 1,5 $\text{mgO}_3.\text{mgCOD}^{-1}$ relatada na literatura, demonstrando que a resistência destes compostos à degradação por ozonização não é muito maior do que a de outros compostos.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base na revisão de diversos trabalhos sobre a remoção biológica de fármacos e outros micropoluentes e no presente estudo, fica evidente a necessidade de realizar melhorias nos sistemas convencionais de tratamento biológico que apresentam baixa capacidade de remoção de diversos compostos tóxicos, a exemplo dos sistemas de Lodos Ativados. Dentre as melhorias de fácil aplicação e operação, a utilização de sistemas que empregam simultaneamente biomassa suspensa e fixa, seja de forma separada (LA + MBBR) ou integrada (IFAS) é uma opção promissora para a redução da contaminação ambiental por micropoluentes. Em paralelo, tecnologias de remoção biológica de nutrientes (BNR) demonstram maior capacidade de remoção de micropoluentes do que tecnologias convencionais, de forma que sua utilização associada ao uso simultâneo de biomassa fixa e suspensa (BNR-IFAS) são uma alternativa atraente por somar os ganhos relativos à remoção de micropoluentes destas duas tecnologias, além de promover maior remoção de carbono e nutrientes. Mesmo os sistemas biológicos mais avançados não são capazes de remover de forma satisfatória alguns compostos mais resistentes, mas a maior qualidade do efluente gerado por essa etapa biológica avançada contribui para o melhor desempenho de etapas terciárias capazes de destruir os micropoluentes remanescentes como a ozonização e outros Processos Oxidativos Avançados. A revisão bibliográfica também mostrou que há escassez de informações sobre a remoção biológica e química de vários destes micropoluentes recalcitrantes e com potencial tóxico, em especial os medicamentos benzodiazepínicos.

Um procedimento simples, cujo desenvolvimento está descrito neste trabalho, permitiu quantificar a biomassa fixa em sistemas com tecnologia MBBR sem a utilização de reagentes químicos e de forma rápida e barata.

O desempenho do sistema do tipo BARDENPHO modificado construído e testado foi muito prejudicado pela grande variação na composição do esgoto afluente e pela impossibilidade de realizar ajustes na mesma velocidade em que ocorriam tais variações, a ponto de prejudicar a remoção de nitrogênio e inviabilizar a remoção satisfatória de fósforo, tornando necessário, nestes casos, a utilização de etapa de equalização previamente à entrada no sistema. Além disso, é importante que o monitoramento dos teores de carbono e nitrogênio sejam realizados com a maior frequência possível, a fim de que se possa ajustar as taxas de recirculação para obter

maior eficiência dos processos biológicos de remoção de nutrientes. Associado a isto, é importante realizar constantemente o monitoramento e ajuste do teor de oxigênio dissolvido no Tanque Aerado, bem como utilizar um tanque específico para realizar a depleção do OD na recirculação do nitrato para pré-desnitrificação (Aer→Anóx1).

Apesar da oscilação no desempenho do sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS, os resultados mostram que a utilização de tecnologia MBBR/IFAS no Tanque Aerado resultou em menor perda de biomassa em eventos críticos, resultante da maior estabilidade no teor da biomassa fixa, o que permitiu um desempenho satisfatório na redução de DQO e N-NH₃ após perda de praticamente toda a biomassa suspensa.

O sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS demonstrou ser capaz de remover o BPA e o BPS com taxas de eficiência próximas a 100%, sendo metade desta remoção promovida nas etapas Anaeróbia e Anóxica1 e metade no Tanque Aerado. Tal resultado foi superior aos obtidos pela maioria dos tratamentos biológicos relatados na literatura; além disso, observou-se uma redução significativa da estrogenicidade detectada com o ensaio Yeast Estrogen Screen (YES).

Os resultados do sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS mostram que a utilização de etapas com diferentes condições redox trouxe benefícios à remoção de alguns fármacos em comparação à ETE municipal de LA. Contrariando alguns estudos anteriores, na etapa anaeróbia houve contribuição substancial para remoção de EE2 e IBP, cujas remoções são frequentemente associadas à etapa aeróbia, mais especificamente à nitrificação. Quanto ao TRI, os resultados estão de acordo com o observado na literatura, demonstrando a importância de etapas anaeróbias para remoção deste composto. Já a etapa anóxica trouxe ganhos para remoção de E1, contribuindo para o desempenho superior do sistema experimental em comparação à ETE municipal.

Desta forma conclui-se que apesar da oscilação no desempenho do sistema quanto à remoção de nutrientes e carbono orgânico, sistemas híbridos com diferentes processos biológicos como o avaliado no presente estudo representam uma estratégia promissora para a remoção de micropoluentes nas águas residuais, tanto na etapa anaeróbia-anóxica quanto na aeróbia.

A ozonização em diferentes pHs em água ultrapura mostrou que os ansiolíticos CBZ, DZP e BZP são mais resistentes ao ataque direto do ozônio, uma vez que só foram satisfatoriamente removidos em pH mais elevado, quando há maior concentração de radicais ^oOH. Quando o polimento por ozonização foi aplicado a um

efluente real, verificou-se que a altura da coluna d'água no reator do tipo coluna de bolhas afetou substancialmente a eficiência do processo, mesmo dentro da faixa recomendada na literatura. Além disso, a remoção de todos os ansiolíticos por ozonização foi mais eficiente, em termos de Dose Específica, no efluente do sistema piloto BARDENPHO_{mod}-IFAS em comparação ao efluente da ETE municipal com tecnologia de Lodos Ativados, de forma que a dose necessária para remoção satisfatória (~90%) dos ansiolíticos estudados não foi muito maior do que a de outros compostos conforme reportado na literatura. A comparação com a remoção dos compostos em água ultrapura revelou que para remoção de ~90%, a ozonização do efluente do sistema BARDENPHO_{mod}-IFAS consumiu apenas de 8,5% a 32% a mais de O₃ do que na água ultrapura.

REFERÊNCIAS

- ABELLÁN, M. N., GEBHARDT, W., & SCHRÖDER, H. F. *Detection and identification of degradation products of sulfamethoxazole by means of LC/MS and -MSn after ozone treatment*. *Water Science and Technology*, v. 58, n. 9, p. 1803–1812. 2008.
- ABTAHI, S. M.; PETERMANN, M.; FLAMBARD, A. J.; BEAUFORT, S.; TERRISSE, F.; TROTOUIN, T.; CASSAN, C. J.; ALBASI, C. *Micropollutants removal in tertiary moving bed biofilm reactors (MBBRs): Contribution of the biofilm and suspended biomass*. *Science of the Total Environment*, v. 643, p. 1464-1480. 2018.
- AHMED, M.B.; ZHOU, J.L.; NGO, H.H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N.S; XU, J. *Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 274–298. 2017.
- AL AUKIDY, M.; VERLICCHI, P.; JELIC, A.; PETROVIC, M.; BARCELÒ, D. *Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy*. *Science of the Total Environment*, v. 438, p. 15–25. 2012.
- ALEXANDER, J., KNOPP, G., DÖTSCH, A., WIELAND, A., SCHWARTZ, T. *Ozone treatment of conditioned wastewater selects antibiotic resistance genes, opportunistic bacteria, and induce strong population shifts*. *Science of The Total Environment*, v. 559, p. 103–112. 2016.
- ALMEIDA, C. A. A. *et al.* *Determination of anti-anxiety and anti-epileptic drugs in hospital effluent and a preliminary risk assessment*. *Chemosphere*, v. 93, n. 10, p. 2349–2355 2013.
- ALVARINO, T.; SUAREZ, S.; LEMA, J.M.; OMIL, F. *Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 278, p.506-513. 2014.
- ALVARINO, T.; TORREGROSA, N.; OMIL, F.; LEMA, J.M.; SUAREZ, S. *Assessing the feasibility of two hybrid MBR systems using PAC for removing macro and micropollutants*. *Journal of Environmental Management*, v. 203, n. 2, p. 831-837, 2017.
- ALVARINO, T.; LEMA, J.; OMIL, F.; SUÁREZ, S. *Trends in organic micropollutants removal in secondary treatment of sewage*. *Environmental Science Biotechnology*, v. 17, p. 447-469. 2018.
- ALVARINO, T.; SUAREZ, S.; GARRIDO, M.; LEMA, J.M.; OMIL, F. *A UASB reactor coupled to a hybrid aerobic MBR as innovative plant configuration to enhance the removal of organic micropollutants*. *Chemosphere*, v. 144, p. 452-458. 2016.
- ALVARINO, S. T.; SUAREZ, J.; LEMA, J.; OMIL, F. *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.

ANDREOTTOLA, G.; FOLADORI, P.; RAGAZZI, M.; TATÀNO, F. *Experimental comparison between MBBR and activated sludge system for the treatment of municipal wastewater*. *Water Science & Technology*, v. 41, n. 4–5, p. 375–382. 2000.

ANDREOZZI, R.; INSOLA, A.; CAPRIO, V.; D'AMORE, M. G. *Ozonation of pyridine in aqueous solution. Mechanistic and kinetic aspects*. *Water Research*, v. 25, p. 655–659. 1991.

APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 23rd Edition. Washington, DC. 1504p., 2017.

ARIAS, A.; ALVARINO, T.; ALLEGUE, T.; SUÁREZ, S.; GARRIDO, J.; OMIL, F. *An innovative wastewater treatment technology based on UASB and IFAS for cost-efficient macro and micropollutant removal*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 359, p. 113–120. 2018.

ASHRAFI, E.; ZEINABAD, A.M.; BORGHEI, S.M.; TORRESI, E.; SIERRA, J.M. *Optimising nutrient removal of a hybrid five-stage Bardenpho and moving bed biofilm reactor process using response surface methodology*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, 102861. 2019.

ATLAS ESGOTO: *Despoluição de bacias hidrográficas*. Agência Nacional de Águas, Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Brasília: ANA. 88p. 2017.

BAHLMANN, A., BRACK, W., SCHNEIDER, R.J., KRAUSS, M.. *Carbamazepine and its metabolites in wastewater: analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal*. *Water Research*. v. 57, p. 104–114. 2014.

BARRET, M.; PATUREAU, D.; LATRILLE, E.; CARRÈRE, H. *A three-compartment model for micropollutants sorption in sludge: Methodological approach and insights*. *Water Research*, v. 44, p. 616–624. 2010.

BARWAL, A.; CHAUDHARY, R. *To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: A review*. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 13, n. 3, p. 285–299. 2014.

BASHAR, R.; GUNGOR, K.; KARTHIKEYAN, K.G.; BARAK, P. *Cost effectiveness of phosphorus removal processes in municipal wastewater treatment*. *Chemosphere*, v. 197, p. 280–290. 2018.

BASSIN, J.P.; DEZOTTI, M.; ROSADO, A. *Molecular Biology Techniques Applied to the Study of Microbial Diversity of Wastewater Treatment Systems*. In: *Advanced Biological Processes for Wastewater Treatment*, p. 205–299. Springer, Cham. 2018.

BASSIN, J.P.; DIAS, I.N.; CAO, S.M.S.; SENRA, E.; LARANJEIRA, Y.; DEZOTTI, M. *Effect of increasing organic loading rates on the performance of moving-bed biofilm reactors filled with different support media: Assessing the activity of suspended and attached biomass fractions*. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 100, p. 131–141. 2016.

BATT, A. L.; KIM, S.; AGA, D. S. *Enhanced Biodegradation of Iopromide and Trimethoprim in Nitrifying Activated Sludge*. Environmental Science and Technology, v. 40, n. 23, p. 7367–7373. 2006.

BEEK, T.; WEBER, F.-A.; BERGMANN, A.; HICKMANN, S.; EBERT, I.; HEIN, A.; KÜSTER, A. *Pharmaceuticals in the environment - Global occurrences and perspectives*. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 35, n. 4, p. 823-835. 2016.

BELTRAN, F. J. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. 1st Edition CRC Press Boca Raton. 384p. 2003

BENOTTI, M. J.; TRENHOLM, R. A.; VANDERFORD, B. J.; *Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water*. Environmental Science & Technology, v. 43, n. 3, p. 597–603. 2009.

di BIASE, A.; DEVLIN, T.R.; KOWALSKI, M.S.; OLESZKIEWICZ, J.A. *Performance and design considerations for an anaerobic moving bed biofilm reactor treating brewery wastewater: impact of surface area loading rate and temperature*. Journal of Environmental Management, v. 216, p. 392-398. 2018.

BISTAN, M.; PODGORELEC, M.; LOGAR, R. M.; TISLER, T. *Yeast Estrogen Screen Assay as a Tool for Detecting Estrogenic Activity in Water Bodies*. Food Technology and Biotechnology, v. 50, n. 4, p. 427–433. 2012.

BLAIR, B.; NIKOLAUS, A.; HEDMAN, C.; KLAPER, R.; GRUNDL, T. *Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment*. Chemosphere, n. 134, p. 395-401. 2015.

BOUISSOU-SCHURTZ, C. *et al. Ecological risk assessment of the presence of pharmaceutical residues in a French national water survey*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, v. 69, n. 3, p. 296–303. 2014.

BRODIN, T.; FICK, J.; JONSSON, M.; KLAMINDER, J. *Dilute concentrations of a psychiatric drug alter behavior of fish from natural populations*. Science (New York, N.Y.), v. 339, p. 814–5. 2013.

BROWN, P.; ONG, S.K.; LEE, Y.-W. *Influence of anoxic and anaerobic hydraulic retention time on biological nitrogen and phosphorus removal in a membrane bioreactor*. Desalination, v. 270, p. 227–232. 2011.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O⁻-660) in aqueous solution*. J Phys Chem Ref Data, v. 17, p. 513-886. 1988.

CALISTO, V. & ESTEVES, V. I. *Psychiatric pharmaceuticals in the environment*. Chemosphere, v. 77, n. 10, p. 1257–1274. 2009.

CAO, S. M. S. *Remoção biológica de matéria orgânica e nitrogênio de um efluente industrial em sistema de Leito Móvel com Biofilme de dois estágios*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J.M. Calculation methods to perform mass balances of micropollutants in Sewage Treatment Plants. Application to Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs). *Environmental Science and Technology*, v.41, n. 3, p.884–890. 2007.

CARNEIRO, R. B.; GONZALEZ-GIL, L.; LONDOÑO, Y. A.; ZAIAT, M.; CARBALLA, M.; LEMA, J.M. *Acidogenesis is a key step in the anaerobic biotransformation of organic micropollutants*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 389, 121888. 2019.

CASAS, M. E.; CHHETRI, R. K.; OOI, G. *Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR)*. *Water Research*, v. 83, p. 293–302. 2015a.

CASAS, M. E.; CHHETRI, R. K.; OOI, G. *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. 2015b.

CETESB/ANA. 2011. *Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos/Companhia Ambiental do Estado de São Paulo*; Organizadores: Carlos Jesus Brandão, Márcia Janete Coelho Botelho, Maria Inês Zanoli Sato e Marta Condé Lamparelli. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA. 2011.

CHEN, D.; KANNAN, K.; TAN, H.; ZHENG, Z.; FENG, Y.-L.; WU, Y.; WIDELKA, M. *Bisphenol Analogues Other Than BPA: Environmental Occurrence, Human exposure, and Toxicity—A Review*. *Environmental Science & Technology*, v. 50, n. 11, p. 5438–5453. 2016.

CHEN, Y.; LI, B.; YE, L.; PENG, Y. *The combined effects of COD/N ratio and nitrate recycling ratio on nitrogen and phosphorus removal in anaerobic/anoxic/aerobic (A2/O)-biological aerated filter (BAF) systems*. *Biochemical Engineering Journal*, v. 93, p. 235–242. 2015.

CHEN, Y.; PENG, C.; WANG, J.; YE, L.; ZHANG, L.; PENG, Y. *Effect of nitrate recycling ratio on simultaneous biological nutrient removal in a novel anaerobic/anoxic/oxic (A2/O)-biological aerated filter (BAF) system*. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 5722–5727. 2011.

CHEN, W. R.; SHARPLESS, C. M.; LINDEN, K. G.; SUFFET, I. H. *Treatment of Volatile Organic Chemicals on the EPA Contaminant Candidate List Using Ozonation and the O₃/H₂O₂ Advanced Oxidation Process*. *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 8, p. 2734–2739. 2006.

CHEN, Y.; ZHANG, C.; LI, Y. *Ultrasonic-assisted biodegradation of endocrine disrupting compounds by *Pseudomonas putida* the importance of rhamnolipid for intermediate product degradation*. *Chemical Research in Chinese Universities*, v. 33, n. 2, p. 179–86. 2017.

CHIANG, Y.R.; ISMAIL, W. *Anaerobic Biodegradation of Steroids*. In: *Boll M. (eds) Anaerobic Utilization of Hydrocarbons, Oils, and Lipids*. Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology. Springer, Cham. 411p. 2020.

CHRISTENSEN, A. M.; MARKUSSEN, B.; BAUN, A.; HALLING-SØRENSEN, B. *Probabilistic environmental risk characterization of pharmaceuticals in sewage treatment plant discharges*. Chemosphere, v. 77, n. 3, p. 351–358. 2009.

CHRISTENSSON, M.; WELANDER, T.. *Treatment of municipal wastewater in a hybrid process using a new suspended carrier with large surface area*. Water Science and Technology, v. 49, p. 207–214. 2004.

CLARA, M.; KREUZINGER, N.; STRENN, B.; GANS, O.; KROISS, H. *The solids retention time - A suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants*. Water Research, v. 39, n. 1, p. 97–106. 2005.

CLARK, E. *Sulfolane and Sulfones*. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. 2000.

COELHO, A. D.; SANS, C.; AGÜERA, A. *Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment*. The Science of the Total Environment, v. 407, n. 11, p. 3572–3578. 2009.

COLLINS, J.; BOLTON, J.R. *Advanced Oxidation Handbook*, American Water Work Association, 1^a ed, Denver, CO, EUA. 176p. 2016.

CUNHA, D.L.; ARAUJO, F.G.; MARQUES, M. *Psychoactive drugs: occurrence in aquatic environment, analytical methods, and ecotoxicity-a review*. Environmental Science and Pollution Research International, v. 24, n. 31, p. 24076-24091. 2017.

CUNHA, D.L.; MENDES, M.P.; MARQUES, M. *Environmental risk assessment of psychoactive drugs in the aquatic environment*. Environmental Science and Pollution Research International, v. 26, n. 1, p. 78-90. 2019.

DANTAS, R. F., CONTRERAS, S., SANS, C., ESPLUGAS, S. *Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation*. Journal of Hazardous Materials, v. 150, n. 3, p. 790–794. 2008.

DAWAS-MASSALHA, A.; GUR-REZNIK, S.; LERMAN, S.;SABBAH, I.; DOSORETZ,C.G. *Co-metabolic oxidation of pharmaceutical compounds by a nitrifying bacterial enrichment*. Bioresource Technology, v. 167, p. 336–342. 2014.

DODD, M. C., BUFFLE, M.-O., VON GUNTEN, U. *Oxidation of Antibacterial Molecules by Aqueous Ozone: Moiety-Specific Reaction Kinetics and Application to Ozone-Based Wastewater Treatment*. Environmental Science & Technology, v. 40, n. 6, p. 1969–1977. 2006.

DUDZIAK, M.; KUDLEK, E.; ŁASKAWIEC, E.; FELIS, E.; KOWALSKA, K.; GARBACZEWSKI, L. *Elimination of Bisphenol A from Wastewater through Membrane Filtration Processes*. Journal of Ecological Engineering, v.19, n. 1, p. 69–74. 2018.

EKPEGHERE, K.I.; SIM, W.-J.; LEE, H.-J.; OH, J.-E. *Occurrence and distribution of carbamazepine, nicotine, estrogenic compounds, and their transformation products in wastewater from various treatment plants and the aquatic environment*. Science of the Total Environment, v. 640-641, p. 1015-1023. 2018.

- ELADAK, S.; GRISIN, T.; MOISON, D.; GUERGUIN, M.J.; N'TUMBA-BYN, T.; POZZI-GAUDIN, S.; BENACHI, A.; LIVRA, G.; ROUILLER-FABRE, V.; HABERT, R. *A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound*. *Fertility and Sterility*, v. 103, n. 1, p. 11-21. 2015.
- ELTOUKHY, A.; JIA, Y.; NAHURIRA, R.; ABO-KADOUM, M. A.; KHOKHAR, I.; WANG, J.; YAN, Y. *Biodegradation of endocrine disruptor Bisphenol A by Pseudomonas putida strain YC-AE1 isolated from polluted soil, Guangdong, China*. *BMC Microbiology*, n. 20, v. 11. 2020.
- ERDEN, G. & FILIBELI, A. *Ozone Oxidation of Biological Sludge: Effects on Disintegration, Anaerobic Biodegradability, and Filterability*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 30, n. 3, p. 377-383. 2010.
- ESFAHANI, E.B.; ZEIDABADI, F.A.; BAZARGAN, A.; MCKAY, G. *The Modified BARDENPHO Process*. In: Hussain C. (eds) *Handbook of Environmental Materials Management*. Springer, Cham. p. 1551-1592. 2019.
- FALÅS, P.; ANDERSEN, H. R.; LEDIN, A.; LA COUR JANSEN, J. *Occurrence and reduction of pharmaceuticals in the water phase at Swedish wastewater treatment plants*. *Water Science and Technology*, v. 66, n. 4, p. 783–79. 2012a.
- FALÅS, P.; BAILLON-DHUMEZ, A.; ANDERSEN, H. R.; LEDIN, A.; LA COUR JANSEN, J. *Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals*. *Water Research*, v. 46, n. 4, p. 1167–1175. 2012b.
- FALÅS, P.; LONGRÉE, P.; LA COUR JANSEN, J. *Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated sludge process*. *Water Research*, v. 47, n. 13, p. 4498–4506. 2013.
- FALL, C.; SILVA-HERNÁNDEZ, B.C.; HOOIJMANS, C.M.; LOPEZ-VAZQUEZ, C.M.; ESPARZA-SOTO, M.; LUCERO-CHÁVEZ, M.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. *Sludge reduction by ozone: Insights and modeling of the dose response effects*. *Journal of Environmental Management*, v. 206, p. 103-112. 2018.
- FATTA-KASSINOS, D.; KALAVROUZOTIS, I. K.; KOUKOULAKIS, P. H.; VASQUEZ, M. I. *The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment*. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 19, p. 3555–3563. 2011.
- FDA. 2010. *Update on Bisphenol A for use in food contact applications*. U.S. Food and Drug Administration. January 15, 2010.
- FENET, H., ARPIN-PONT, L., VANHOUTTE-BRUNIER, A., MUNARON, D., FIANDRINO, A., BUENO, M.-J.M., BOILLOT, C., CASELLAS, C., MATHIEU, O., GOMEZ, E. *Reducing PEC uncertainty in coastal zones: a case study on carbamazepine, oxcarbazepine and their metabolites*. *Environ. Int.* v. 68, p. 177–184. 2014.
- FERNANDEZ-FONTAINA, E.; GOMES, I.B.; AGA, D.S.; OMIL, F.; LEMA, J.M.; CARBALLA, M.. *Biotransformation of pharmaceuticals under nitrification, nitrification and heterotrophic conditions*. *Science of the Total Environment*, v. 541, p. 1439–1447. 2016.

FERNANDEZ-FONTAINA, E., OMIL, F., LEMA, J.M., CARBALLA, M., 2012. Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. *Water Res.* 46(16), 5434–5444.

FERRAI, M.; GUGLIELMI, G.; ANDREOTTOLA, G. Modelling respirometric tests for the assessment of kinetic and stoichiometric parameters on MBBR biofilm for municipal wastewater treatment. *Environmental Modelling and Software*, v. 25, n. 5, p. 626–632. 2010.

FERREIRA, A. P. *Environmental Investigation of Psychiatric Pharmaceuticals: Guandu River, Rio De Janeiro State, Southeast Brazil*. *Journal of Chemical Health Risks*, v. 4, n. 3, p. 25–32. 2014.

FISCHER, K.; MAJEWSKY, M. *Cometabolic degradation of organic wastewater micropollutants by activated sludge and sludge-inherent microorganisms*. *Applied Microbiol. Biotechnol.*, v. 98, p. 6583–6597. 2014.

FLYBORG, L.; BJÖRLENIUS, B.; PERSSON, K. M. *Can treated municipal wastewater be reused after ozonation and nanofiltration? Results from a pilot study of pharmaceutical removal in Henriksdal WWTP, Sweden*. *Water Science and Technology*, v. 61, n. 5, p. 1113–1120. 2010.

FRANKOWSKI, R.; ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK, A.; SMULEK, W.; GRZEŚKOWIAK, T. *Removal of Bisphenol A and its potential substitutes by biodegradation*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 191, p. 1100–1110. 2020.

GAROMA, T., UMAMAHESHWAR, S. K., & MUMPER, A. *Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation*. *Chemosphere*, v. 79, n. 8, p. 814–820. 2010.

GAO, S., ZHAO, Z., XU, Y., TIAN, J., QI, H., LIN, W., & CUI, F. *Oxidation of sulfamethoxazole (SMX) by chlorine, ozone and permanganate—A comparative study*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 274, p. 258–269. 2014.

GERRITY, D.; GAMAGE, S.; HOLADY, J. C.; MAWHINNEY, D. B.; QUIÑONES, O.; TRENHOLM, R.A.; SNYDER, S.A. *Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection*. *Water Research*, v. 45, n. 5, p. 2155–2165. 2011.

GERRITY, D.; GAMAGE, S.; JONES, D.; KORSHIN, G. V.; LEE, Y.; PISARENKO, A.; TRENHOLM, R. A.; VON GUNTEN, U.; WERT, E. C.; SNYDER, S. A. *Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation*. *Water Research*, v. 46, n. 19, p. 6257–6272. 2012.

GHATTAS, A.-K.; FISCHER, F.; WICK, A.; TERNES, T. A. *Anaerobic biodegradation of (emerging) organic contaminants in the aquatic environment*, *Water Research*, v. 116, p. 268–295. 2017.

GIL, A.; GALEANO, L.A.; VICENTE, M.A. *The Handbook of Environmental Chemistry 67: Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment*. Springer, New York. 1^a ed. 429p. 2019.

GIULIVO, M.; LOPEZ DE ALDA, M.; CAPRI, E.; BARCELÓ, D. *Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review.* Environmental Research, v. 151, p. 251–264. 2016.

GOLSHAN, M.; JORFI, S.; HAGHIGHIFARD, N.J.; TAKDASTAN, A.; GHAFARI, S.; ROSTAMI, S.; AHMADI, M.. *Development of salt-tolerant microbial consortium during the treatment of saline bisphenol A-containing wastewater: Removal mechanisms and microbial characterization.* Journal of Water Process Engineering. v.32, 100949. 2019.

GONZALEZ-GIL, L.; CARBALLA, M.; LEMA, J.M. *Cometabolic enzymatic transformation of organic micropollutants under methanogenic conditions.* Environmental Science and Technology, v. 51, n. 5, p. 2963–2971. 2017.

GONZALEZ-GIL, L.; MAURICIO-IGLESIAS, M.; SERRANO, D.; LEMA, J.M.; CARBALLA, M. *Role of methanogenesis on the biotransformation of organic micropollutants during anaerobic digestion.* Science of the Total Environment, v. 622, p. 459-466. 2018.

GÓMEZ-RAMOS, M. DEL M., MEZCUA, M., AGÜERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., GONZALO, S., RODRÍGUEZ, A., & ROSAL, R. *Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution.* Journal of Hazardous Materials, v. 192, n. 1, p. 18-25. 2011.

GROS, M.; PETROVIĆ, M.; GINEBREDÁ, A.; BARCELÓ, D. *Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes.* Environment International, v. 36, p. 15–26. 2010.

GUERRA, P.; KIM, M.; TESLIC, S.; ALAEE, M.; SMYTH, S.A. *Bisphenol-A removal in various wastewater treatment processes: Operational conditions, mass balance, and optimization.* Journal of Environmental Management, v. 152, p. 192-200. 2015.

GULDE, R.; MEIER, U.; SCHYMANSKI, E.L.; KOHLER, H.P.; HELBLING, D.E.; DERRER, S.; RENTSCH, D.; FENNER, K. *Systematic exploration of biotransformation reactions of amine-containing micropollutants in activated sludge.* Environmental Science and Technology, v. 50, n. 6, p. 2908-2920. 2016.

GÖBEL, A.; MCARDELL, C. S.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; GIGER, W. *Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies.* Science of the Total Environment, v. 372, n. 2–3, p. 361–371. 2007.

HAI, F.I.; LI, X.; PRICE, W.E.; NGHIEM, L.D. *Removal of carbamazepine and sulfamethoxazole by MBR under anoxic and aerobic conditions.* Bioresource Technology, v. 102, n. 22, p. 10386–10390. 2011.

HANSEN, K. M. S.; SPILIOPOULOU, A.; CHHETRI, R. K. *Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater - ozone lifetime and required ozone dose.* Chemical Engineering Journal, v. 290, p. 507–514. 2016.

HAPESHI, E.; LAMBRIANIDES, A.; KOUTSOFTAS, P. *Investigating the fate of iodinated X-ray contrast media iohexol and diatrizoate during microbial degradation in*

an MBBR system treating urban wastewater. Environmental Science and Pollution Research, v. 20, n. 6, p. 3592–3606. 2013.

HARB, M.; LOU, E.; SMITH, A. L.; STADLER, L. B. *Perspectives on the fate of micropollutants in mainstream anaerobic wastewater treatment.* Current opinion in biotechnology, v. 57, p. 94-100. 2019.

HARB, M.; WEI, C.H.; WANG, N.; AMY, G.; HONG, P.Y. *Organic micropollutants in aerobic and anaerobic membrane bioreactors: changes in microbial communities and gene expression.* Bioresource Technology, v. 218, p. 882-891. 2016.

HOIGNÉ, J. & BADER, H. *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I.* Water Research, v. 17, n. 2, p. 173–183. 1983.

HOIGNÉ, J. & BADER, H. *Rate constants of the reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - II. Dissociating organic compounds.* Water Research, v. 17, p. 185-194. 1983b.

HOIGNÉ, J.; BADER, H.; HAAG, W.; STAEHELIN, J. *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals.* Water Research, 19(8), 993–1004. 1985.

HOIGNÉ, J. & BADER, H. *The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions.* Water Research, v. 10, p. 377–386. 1976.

HOLLENDER, J.; ZIMMERMANN, S. G.; KOEPKE, S.; KRAUSS, M.; MCARDELL, C. S.; ORT, C.; SINGER, H.; VON GUNTEN, U.; SIEGRIST, H. *Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration.* Environmental Science & Technology, v. 43, n. 20, p. 7862–7869. 2009.

HUANG, R.; LIU, Z.; YUAN, S.; YIN, H.; DANG, Z.; WU, P. *Worldwide human daily intakes of bisphenol A (BPA) estimated from global urinary concentration data (2000–2016) and its risk analysis* Environmental Pollution, v. 230, p143–152. 2017.

HUBER M. M.; CANONICA S.; PARK G.-Y.; VON GUNTEN U. *Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes.* Environmental Science and Technology, v. 37, p. 1016 - 1024. 2003.

HUBER, M. M.; GÖBEL, A.; JOSS, A.; HERMANN, N.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C. S.; RIED, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T. a; VON GUNTEN, U. *Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study.* Environmental Science & Technology, v. 39, n. 11, p. 4290–9. 2005.

HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. *Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment.* Water research, v. 45, n. 3, p. 1432–42. 2011.

ICH. 2005. ICH Topic Q2 (R1) *Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology.* International Conference on Harmonization, v. 1994, p.17. 2005.

JEWELL, K.S.; FALÅS, P.; WICK, A.; JOSS, A.; TERNES, T.A. *Transformation of diclofenac in hybrid biofilm-activated sludge processes*. Water Research, n. 105, p. 559-567. 2016.

JIA, Y.; ELTOUKHY, A.; WANG, J.; LI, X.; HLAING, T.S.; AUNG, M.M.; NEW, M.T.; LAMRAOUI, I.; YAN, Y. *Biodegradation of Bisphenol A by Sphingobium sp. YC-JY1 and the essential role of cytochrome P450 Monooxygenase*. International Journal of Molecular Sciences, n. 21, v. 10, p. 1-15. 2020.

JIMÉNEZ, J. J. *et al. Persistence of alprazolam in river water according to forced and non-forced degradation assays: adsorption to sediment and long-term degradation products*. Drug Testing and Analysis, v. 9, n. 8, p. 1204–1213. 2017.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. *Tratamento de Esgotos Domésticos*. 7a ed. Rio de Janeiro: ABES. 2014.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B.D.; OELGEMÖLLER, M. *Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review*. Journal of Environmental Management, v. 219, p. 189-207. 2018.

KANAUJIYA, D. K.; PAUL, T.; SINHAROY, A.; PAKSHIRAJAN, K. *Biological Treatment Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Wastewater: a Review*. Current Pollution Reports, p. 1-17. 2019.

KANAUJIYA, D.K.; TANUSHREE, P.; ARINDAM, S.; KANNAN, P. *Biological Treatment Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Wastewater: A Review*. Current Pollution Reports, v. 5, p 112–128. 2019.

KARTHIKRAJ, R.; KANNAN, K. *Mass loading and removal of benzotriazoles, benzothiazoles, benzophenones, and bisphenols in Indian sewage treatment plants*. Chemosphere, n 181, p. 216-223. 2017.

KASSOTAKI, E.; BUTTIGLIERI, G.; FERRANDO-CLIMENT, L.; RODRIGUEZ-RODA, I.; PIJUAN, M. *Enhanced sulfamethoxazole degradation through ammonia oxidizing bacteria cometabolism and fate of transformation products*. Water Research, v. 94, p. 111–119. 2016.

KASSOTAKI, E.; PIJUAN, M.; JOSS, A.; BORREGO, C.M.; RODRIGUEZ-RODA, I.; BUTTIGLIERI, G. *Unraveling the potential of a combined nitrification-anammox biomass towards the biodegradation of pharmaceutically active compounds*. Science of the Total Environment, v. 624, p. 722–731. 2018.

KASSOTAKI, E.; PIJUAN, M.; RODRIGUEZ-RODA, I.; BUTTIGLIERI, G. *Comparative assessment of endocrine disrupting compounds removal in heterotrophic and enriched nitrifying biomass*. Chemosphere, v. 217, Fevereiro de 2019, p. 659-668. 2019.

KERMANI, M.; BINA, B.; MOVAHEDIAN, H.; AMIN, M.M.; NIKAEIN, M. *Application of moving bed biofilm process for biological organics and nutrients removal from municipal wastewater*. American Journal of Environmental Sciences, v. 4, p. 675–682. 2008.

- KERMANI, M.; BINA, B.; MOVAHEDIAN, H.; AMIN, M.M.; NIKAEIN, M. *Biological phosphorus and nitrogen removal from wastewater using moving bed biofilm process*. Iranian Journal of Biotechnology, v. 7, p. 19–27. 2009.
- KOSJEK, T. *et al.* *Environmental occurrence, fate and transformation of benzodiazepines in water treatment*. Water Research, v. 46, n. 2, p. 355–368. 2012.
- KOVAČIČ, A.; ČESEN, M.; LAIMOU-GERANIOU, M.; LAMBROPOULOU, D.A. *Stability, biological treatment and UV photolysis of 18 bisphenols under laboratory conditions*. Environmental Research, v. 179, 108738. 2019.
- KOVAČIČ, A.; GYS, C.; GULIN, M.R.; GORNIK, T.; KOSJEK, T.; HEATH, D.; COVACI, A.; HEATH, E. *Kinetics and biotransformation products of bisphenol F and S during aerobic degradation with activated sludge*. Journal of Hazardous Materials, v. 404, 124079. 2021.
- KOVALOVA, L.; SIEGRIST, H.; SINGER, H.; WITTMER, A.; MCARDELL, C. S. *Hospital Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor: Performance and Efficiency for Organic Micropollutant Elimination*. Environmental Science & Technology, v. 46, n. 3, p. 1536–1545. 2012.
- KUANG, J.; HUANG, J.; WANG, B.; CAO, Q.; DENG, S.; YU, G. *Ozonation of trimethoprim in aqueous solution: Identification of reaction products and their toxicity*. Water Research, v. 47, p. 2863–2872. 2013
- KÜMMERER, K. *Antibiotics in the aquatic environment--a review--part II*. Chemosphere, v. 75, n. 4, p. 435–41. 2009a.
- KÜMMERER, K. *The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use--present knowledge and future challenges*. Journal of Environmental Management, v. 90, n. 8, p. 2354–66. 2009b.
- KÖRNER, W.; BOLZ, U.; SÜßMUTH, W.; HILLER, G.; SCHULLER, W.; HANF, V.; HAGENMAIER, H. *Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany*. Chemosphere, v. 40, p. 1131–1142. 2000.
- LARCHER, S.; DELBÈS, G.; ROBAIRE, B.; YARGEAU, V.; *Degradation of 17 α -ethinylestradiol by ozonation — Identification of the by-products and assessment of their estrogenicity and toxicity*. Environment International, v. 39, p. 66–72. 2012.
- LEE, Y.; GERRITY, D.; LEE, M.; BOGEAT, A. E.; SALHI, E.; GAMAGE, S.; TRENHOLM, R. A.; WERT, E. C.; SNYDER, S. A.; VON GUNTEN, U. *Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information*. Environmental Science and Technology, v. 47, n. 11, p. 5872–5881. 2013.
- LEE, Y.; KOVALOVA, L.; MCARDELL, C. S.; VON GUNTEN, U. *Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent*. Water Research, v. 64, p. 134–148. 2014.

- LEE, L.Y.; ONG, S.L.; NG, W.J. *Biofilm morphology and nitrification activities: recovery of nitrifying biofilm particles covered with heterotrophic outgrowth*. *Bioresource Technology*, v. 95, p. 209–214. 2004.
- LEVSTEK, M.; PLAZL, I. *Influence of carrier type on nitrification in the moving-bed biofilm process*. *Water Science and Technology*, v. 59, n. 5, p. 875–882. 2009.
- LEYVA-DIAZ, J.C.; MARTÍN-PASCUAL, J.; MUNÍO, M.M.; GONZALEZ-LOPEZ, J.; HONTORIA, E.; POYATOS, J.M. *Comparative kinetics of hybrid and pure moving bed reactor-membrane bioreactors*. *Ecological Engineering*, v. 70, p. 227-234. 2014.
- LIANG, C.; ZHANG, L.; NORD, N. B.; CARVALHO, P. N.; BESTER, K. *Dose-dependent effects of acetate on the biodegradation of pharmaceuticals in moving bed biofilm reactors*. *Water Research*, v. 159, p. 302–312. 2019.
- 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*. *Environ. Science and Technology*, v.46, n. 12, p. 6515-6522. 2012.
- LIM, M.; PATUREAU, D.; HERAN, M.; LESAGE, G.; KIM, J. *Removals of Organic Micropollutants in Anaerobic Membrane Bioreactor in Wastewater Treatment: Critical Review*. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2020.
- LIU, X., GAROMA, T., CHEN, Z., WANG, L., & WU, Y. *SMX degradation by ozonation and UV radiation: A kinetic study*. *Chemosphere*, v. 87, n. 10, p. 1134–1140. 2012.
- LIU, Z.-H.; LU, G.-N.; YIN, H.; DANG, Z.; RITTMANN, B. *Removal of Natural Estrogens and Their Conjugates in Municipal Wastewater Treatment Plants: A Critical Review*. *Environmental Science & Technology*, v. 49, n. 9, p. 5288-5300. 2015.
- LÓPEZ-SERNA, R., JURADO, A., VÁZQUEZ-SUÑÉ, E., CARRERA, J., PETROVIC, M., BARCELÓ, D. *Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain*. *Environ. Pollut.* v. 174, p. 305–315. 2013.
- LÜDDEKE, F., HEß, S., GALLERT, C., WINTER, J., GÜDE, H., & LÖFFLER, H. *Removal of total and antibiotic resistant bacteria in advanced wastewater treatment by ozonation in combination with different filtering techniques*. *Water Research*, v. 69, p. 243–251. 2015.
- LUMBAQUE, E.C.; ARAÚJO, D.S.; KLEIN, T.M.; TIBURTIUS, E.R.L.; ARGÜELLO, J.; SIRTORI, C. *Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: Fe(III)-EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals*. *Catalysis Today*, v. 328, p. 259–266. 2019.
- LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H.H.; NGHIEM, L.D.; HAI, F.I.; KANG, J.; XIA, S.; ZHANG, Z.; PRICE, W.E. *Removal and fate of micropollutants in a sponge-based moving bed bioreactor*. *Bioresource Technology*, v. 159, p. 311–319. 2014.
- LUO, Y.; JIANG, Q.; NGO, H.H.; NGHIEM, L.D.; HAI, F.I.; PRICE, W.E.; WANG, J.; GUO, W. *Evaluation of micropollutant removal and fouling reduction in a hybrid moving*

bed biofilm reactor–membrane bioreactor system. *Bioresource Technology*, v. 191, p. 355–359. 2015.

MAENG, S. K.; CHOI, B. G.; LEE, K. T.; SONG, K. G. *Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors*. *Water Research*, v. 47, n. 9, p. 3151–3162. 2013.

MAFFINI, M.V.; RUBIN, B.S.; SONNENSCHNEIN, C.; SOTO, A.M. *Endocrine disruptors and reproductive health: The case of bisphenol-A*. *Molecular and Cellular Endocrinology*. v.254–255, p179-186. 2006.

MAHENDRAN, B.; LISHMAN, L.; LISS, S. N. *Structural, physicochemical and microbial properties of flocs and biofilms in integrated fixed-film activated sludge (IFFAS) systems*. *Water Research*, v. 46, n. 16, p. 5085–5101. 2012.

MAN, Y.B.; CHOW, L.K.; TSANG, Y.F.; LAU, F.T.K. *Fate of bisphenol A, perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonate in two different types of sewage treatment works in Hong Kong*. *Chemosphere*, v. 190, p. 358-367. 2018.

MANDRAH, K.; SATYANARAYANA, G. N. V.; ROY, S. K.; YAN, Z.; LIU, Y.; YAN, K. *Occurrence and estrogenic potency of eight bisphenol analogs in sewage sludge from the U.S. EPA targeted national sewage sludge survey*. *Chemosphere*, v. 119, p. 318–328. 2015.

MANNINA, G.; CAPODICI, M.; COSENZA, A.; DI TRAPANI, D.; VAN LOOSDRECHT, M. *Nitrous oxide emission in a University of Cape Town membrane bioreactor: The effect of carbon to nitrogen ratio*. *Journal of Cleaner Production*, v. 149, 15 April 2017, p. 180-190. 2017a.

MANNINA, G.; EKAMA, G.A.; CAPODICI, M.; COSENZA, A.; DI TRAPANI, D.; ØDEGAARD, H. *Moving bed membrane bioreactors for carbon and nutrient removal: The effect of C/N variation*. *Biochemical Engineering Journal*, v. 125, p. 31-40. 2017b.

MANNINA, G.; CAPODICI, M.; COSENZA, A.; DI TRAPANI, D.; EKAMA, G.A.; ØDEGAARD, H. *UCT-MBR vs IFAS-UCT-MBR for Wastewater Treatment: A Comprehensive Comparison Including N₂O Emission*. In: Mannina G. (eds) *Frontiers in Wastewater Treatment and Modelling*. FICWTM 2017. *Lecture Notes in Civil Engineering*, vol 4. Springer, Cham. 2017c.

MANNINA, G.; CAPODICI, M.; COSENZA, A.; DI TRAPANI, D. *Nitrous oxide from integrated fixed-film activated sludge membrane bioreactor: Assessing the influence of operational variables*. *Bioresource Technology*, v. 247, p. 1221–1227. 2018.

MARGOT, J. *Micropollutant removal from municipal wastewater. From Conventional Treatments to Advanced Biological Processes*. Tese de Doutorado. Ecological Engineering Laboratory (ECOL) – Laboratory for Environmental Biotechnology (LBE)-Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Switzerland. 2015.

MARGOT, J.; KIENLE, C.; MAGNET, A.; WEIL, M.; ROSSI, L.; DE ALENCASTRO, L. F.; ABEGGLEN, C.; THONNEY, D.; CHÈVRE, N.; SCHÄRER, M.; BARRY, D. A.

Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? Science of the Total Environment, v. 461–462, p. 480–498. 2013.

MARGOT, J.; LOCHMATTER, S.; BARRY, D.A.; HOLLIGER, C. *Role of ammonia-oxidizing bacteria in micropollutant removal from wastewater with aerobic granular sludge.* Water Sci. Technology, v. 73, p. 564–575. 2016.

MATHON, B. *et al.* *A review of the photodegradability and transformation products of 13 pharmaceuticals and pesticides relevant to sewage polishing treatment.* Science of the Total Environment, v. 551–552, p. 712–724. 2016.

MARTI, E.; VARIATZA, E.; BALCAZAR, J. L. *The role of aquatic ecosystems as reservoirs of antibiotic resistance.* Trends in Microbiology, v. 22, n. 1, p. 36–41. 2014.

MELO-GUIMARÃES, A.; TORNER-MORALES, F.J.; DURÁN-ÁLVAREZ, J.C.; JIMÉNEZ-CISNEROS, B.E. *Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments.* Water Science and Technology, v. 67, n. 4, p. 877–885. 2013.

MEN, Y.; ACHERMANN, S.; HELBLING, D.E.; JOHNSON, D.R.; FENNER, K. *Relative contribution of ammonia oxidizing bacteria and other members of nitrifying activated sludge communities to micropollutant biotransformation.* Water Research, v.109, p.217-226. 2017.

MERGA, G.; SCHUCHMANN, H.-P.; RAO, B. S. M.; VON SONNTAG, C. *OH radical-induced oxidation of chlorobenzene in aqueous solution in the absence and presence of oxygen.* Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, v. 6, p. 1097–1103. 1996.

METCALF E EDDY. *Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos; tradução Ivanildo Hespanhol, José Carlos Mierzwa.* 5ª ed. Porto Alegre: AMGH. 2016.

MICHAEL, I.; RIZZO, L.; MCARDELL, C. S. *Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review.* Water research, v. 47, n. 3, p. 957–95. 2013.

MIRZAEI, S.A.; JAAFARZADEH, N.; GOMES, H.T.; JORFI, S.; AHMADI, M. *Magnetic titanium/carbon nanotube nanocomposite catalyst for oxidative degradation of Bisphenol A from high saline polycarbonate plant effluent using catalytic wet peroxide oxidation.* Chemical Engineering Journal, v. 370, p. 372–386. 2019.

MOHATT, J.L.; HU, L.; FINNERAN, K.T.; STRATHMANN, T.J. *Microbially mediated abiotic transformation of the antimicrobial agent sulfamethoxazole under iron-reducing soil conditions.* Environmental Science and Technology, v. 45, n. 11, p. 4793-4801. 2011.

MOREIRA, C. G., MOREIRA, M. H., SILVA, V. M. O. C., SANTOS, H. G., BILA, D. M., & FONSECA, F. V. *Treatment of Bisphenol A (BPA) in water using UV/H₂O₂ and reverse osmosis (RO) membranes: assessment of estrogenic activity and membrane adsorption.* Water Science and Technology. 2020.

- MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. *Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water*. Environment International, v. 35, n. 5, p. 803–14. 2009.
- MONSALVO, V.M.; MCDONALD, J.A.; KHAN, S.J.; LE-CLECH, P. *Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors*. Water Research, v. 49, p. 103-112. 2014.
- MOYA-LLAMAS, M.J.; TRAPOTE, A.; PRATS, D. *Removal of micropollutants from urban wastewater using a UASB reactor coupled to a MBR at different organic loading rates*. Urban Water Journal, v. 15, n. 5, p. 437-444. 2018.
- MÜLLER, E.; SCHÜSSLER, W.; HORN, H.; LEMMER, H. *Aerobic biodegradation of the sulfonamide antibiotic sulfamethoxazole by activated sludge applied as co-substrate and sole carbon and nitrogen source*. Chemosphere, v. 92, n. 8, p. 969-978. 2013.
- NAJJAR, N.H.E.; TOUFFET, A.; DEBORDE, M.; JOURNEL, R.; LEITNER, N.K.V. *Levofloxacin oxidation by ozone and hydroxyl radicals: Kinetic study, transformation products and toxicity*. Chemosphere, v. 93, p. 604–611. 2013./
- NAJJAR, N.H.E.; TOUFFET, A.; DEBORDE, M.; JOURNEL, R.; LEITNER, N.K.V. *Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity*. Separation and Purification Technology, v. 136 p. 137–143. 2014.
- NAKADA, N.; SHINOHARA, H.; MURATA, A.; KIRI, K.; MANAGAKI, S.; SATO, N.; TAKADA, H. *Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant*. Water Research, v. 41, n. 19, p. 4373–8432. 2007.
- NEAMȚU, M.; NĂDEJDE, C.; HODOROABĂ, V.-D.; SCHNEIDER, R.J.; ABABEI, G.; PANNE, U. *Photocatalysis of γ -cyclodextrin functionalised Fe_3O_4 nanoparticles for degrading Bisphenol A in polluted waters*. Environmental Chemistry, v.16, n. 2, p. 125-136. 2019.
- NIELSEN, U.; HASTRUP, C.; KLAUSEN, M. M. *Removal of APIs and bacteria from hospital wastewater by MBR plus O_3 , $O_3 + H_2O_2$, PAC or ClO_2* . Water Science and Technology, v. 67, n. 4, p. 854–862. 2013.
- NGUYEN, L.N.; HAI, F.I.; KANG, J.; PRICE, W.E.; NGHIEM, L.D. *Removal of emerging trace organic contaminants by MBR-based hybrid treatment processes*. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 85, p. 474–482. 2013.
- NOGUEIRA, B. L. *Modelagem matemática de reatores de leito móvel com biofilme para tratamento de efluentes*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2013.
- NUNES, C. N. *et al. New approach to the determination of contaminants of emerging concern in natural water: study of alprazolam employing adsorptive cathodic stripping*

voltammetry. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 407, n. 20, p. 6171–6179. 2015.

OH, S.; CHOI, D. *Microbial Community Enhances Biodegradation of Bisphenol A through selection of Sphingomonadaceae*. Microbial Ecology, n. 77, p. 631-639. 2019.

OKUGBE, E.; OHORE, O.E.; ZHANG, S. *Endocrine disrupting effects of bisphenol A exposure and recent advances on its removal by water treatment systems. A review*. Scientific African, v. 5, e00135. 2019.

OLIVEIRA, D.V.M. *Caracterização dos Parâmetros de Controle e Avaliação de Desempenho de um Reator Biológico com Leito Móvel (MBBR)*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008.

OLIVEIRA, D.V.M.; VOLSCHAN JUNIOR, I.; PIVELI, R.P. *Avaliação comparativa entre custos dos processos MBBR/IFAS e lodo ativado para o tratamento de esgoto sanitário*. Revista DAE, v. 193, p. 46-55. 2013.

ONESIOS, K. M.; YU, J. T.; BOUWER, E. J. *Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review*. Biodegradation, v. 20, n. 4, p. 441–66. 2009.

OOI, G.T.H.; TANG, K.; CHHETRI, R.K.; KAARSHOLM, K.M.S.; SUNDMARK, K.; KRAGELUND, C.; LITTY, K.; CHRISTENSEN, A.; LINDHOLST, S.; SUND, C.; CHRISTENSSON, M.; BESTER, K.; ANDERSEN, H.R. *Biological removal of pharmaceuticals from hospital wastewater in a pilot-scale staged moving bed biofilm reactor (MBBR) utilising nitrifying and denitrifying processes*. Bioresource Technology, v. 267, p. 677-687. 2018.

PADHYE, L. P.; YAO, H.; KUNG'U, F. T.; HUANG, C.-H. *Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant*. Water research, v. 51, p. 266–76. 2014.

PAÍGA, P.; SANTOS, L.H.M.L.M; RAMOS, S.; JORGE, S.; SILVA, J.G. *Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation*. Science of The Total Environment, v. 573, p. 164-177. 2016.

PASEREH, F.; BORGHEI, S.M.; HOSSEINI, S.N.; JAVID, A.H. *Removal of nitrogen and phosphorus simultaneously from sanitary wastewater of Yasouj in pilot-scale in 5-stage Bardenpho process*. Bulgarian Chemical Communications, v. 49, Special Issue J, p. 329-334. 2017.

PASQUINI, L.; MUÑOZ, J.-F.; PONS, M.-N.; YVON, J.; DAUCHY, X.; FRANCE, X.; LE, N.D.; FRANCE-LANORD, C.; GÖRNER, T. *Occurrence of eight household micropollutants in urban wastewater and their fate in a wastewater treatment plant. Statistical evaluation*. Science of the Total Environment, v. 481, p. 459–468. 2014.

PATEL, M.; KUMAR, R.; KISHOR, K.; MISNA, T.; PITTMAN, C.U.; MOHAN, D. *Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods*. Chemical Reviews, v. 119, n. 6, p. 3510-3673. 2019.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. *A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring*. Water Research, v. 72, p. 3-27. 2014.

PETRIE, B.; MCADAM, E.J.; LESTER, J.N.; CARTMELL, E. *Assessing potential modifications to the activated sludge process to improve simultaneous removal of a diverse range of micropollutants*. Water Research, v. 62, p. 180-192. 2014.

PHAN, H.V.; WICKHAM, R.; XIE, S.; MCDONALD, J.A.; KHAN, S.J.; NGO, H.H.; GUO, W.; NGHIEM, L.D. *The fate of trace organic contaminants during anaerobic digestion of primary sludge: a pilot scale study*. Bioresource Technology, v. 256, p. 384-390. 2018.

POHL, J.; AHRENS, L.; CARLSSON, G.; GOLOVKO, O.; NORRGREN, L.; WEISS, J.; ÖRN, S. *Embryotoxicity of ozonated diclofenac, carbamazepine, and oxazepam in zebrafish (*Danio rerio*)*. Chemosphere, v. 225, p. 191-199. 2019.

PETRIE, B., BARDEN, R., & KASPRZYK-HORDERN, B. *A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring*. Water Research, v. 72, p. 3–27. 2015.

PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; OLLER, I.; AGÜERA, A.; MALATO, S. *Elimination of organic micro-contaminants in municipal wastewater by a combined immobilized biomass reactor and solar photo-Fenton tertiary treatment*. Journal of Advanced Oxidation Technology, v. 20, n. 1. 2017.

PUGAJEVA, I.; RUSKO, J.; PERKONS, I.; LUNDANES, E.; BARTKEVICS, V. *Determination of pharmaceutical residues in wastewater using high performance liquid chromatography coupled to quadrupole-Orbitrap mass spectrometry*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v.133, p.64–74. 2017.

QI, S.; MAO, Y.; GUO, X.; WANG, X.; YANG, H.; XIE, Y.F. *Evaluating Dissolved Ozone in a Bubble Column Using a Discrete-Bubble Model*. Ozone: Science and Engineering, v. 39, n. 1, p. 44-53. 2016.

RACAMONDE, I. *et al.* *Determination of benzodiazepines, related pharmaceuticals and metabolites in water by solid-phase extraction and liquid-chromatography–tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, v. 1352, n. 2014, p. 69–79. 2014.

RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. *Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment*. Water Research, v. 43, n. 3, p. 831–841, 2009.

REN, Y.X.; NAKANO, K.; NOMURA, M.; CHIBA, N.; NISHIMURA, O. *Effects of bacterial activity on estrogen removal in nitrifying activated sludge*. Water Research, v. 41, n. 14, p. 3089–3096. 2007.

REUNGOAT, J.; ESCHER, B. I.; MACOVA, M.; ARGAUD, F. X.; GERNJAK, W.; KELLER, J. Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, v. 46, n. 3, p. 863–872. 2012.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H., JARDIM, C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771–780. 2004.

RIZZO, L.; FIORENTINO, A.; GRASSI, M.; ATTANASIO, D.; GUIDA, M. Advanced treatment of urban wastewater by sand filtration and graphene adsorption for wastewater reuse: Effect on a mixture of pharmaceuticals and toxicity. *Biochemical Pharmacology*, v. 3, n. 1, p. 122–128. 2015.

ROCHA, B. A.; DA COSTA, B. R. B.; DE ALBUQUERQUE, N. C. P.; DE OLIVEIRA, A. R. M.; SOUZA, J. M. O.; AL-TAMEEMI, M. *A fast method for bisphenol A and six analogues (S, F, Z, P, AF, AP) determination in urine samples based on dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. *Talanta*, 154, 511–519. 2016.

ROCHESTER, J. R.; BOLDEN, A. L. *Bisphenol S and F: A systematic review and comparison of the hormonal activity of bisphenol a substitutes*. *Environmental Health Perspectives*, v. 123, n. 7, p. 643–650. 2015.

RODAYAN, A.; ROY, R.; YARGEAU, V. *Oxidation products of sulfamethoxazole in ozonated secondary effluent*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, n.1-3, p. 237–243. 2010.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de experimentos & otimização de processos*. 2ª ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé & Amor, 358p. 2009.

ROH, H.; SUBRAMANYA, N.; ZHAO, F.; YU, C.P.; SANDT, J.; CHU, K.H.; *Biodegradation potential of wastewater micropollutants by ammonia-oxidizing bacteria*. *Chemosphere*, v. 77, p. 1084–1089. 2009.

RUBIN, B.S. *Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects*. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, v.127, n. 1–2, p. 27-34. 2011.

RÜHMLAND, S.; WICK, A.; TERNES, T. A.; BARJENBRUCH, M. *Fate of pharmaceuticals in a subsurface flow constructed wetland and two ponds*. *Ecological Engineering*, n. 80, p. 125–139. 2015.

RUSTEN, B.; EIKEBROKK, B.; ULGENES, Y.; LYGREN, E. *Design and operation of the Kaldnes moving bed biofilm reactors*. *Aquacultural Engineering*, v. 34, n. 3, p. 322–331. 2006.

SALGADO, R.; MARQUES, R.; NORONHA, J.; CARVALHO, G.; OEHMEN, A.; REIS, M. *Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a fullscale activated sludge plant*. *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 19, n. 5, p. 1818-1827.

SCHINDLER W., Y.; MESTANKOVA, H.; SCHARER, M.; SCHIRMER, K.; SALHI, E.; von Gunten, U. *Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone*. Water Research, v. 75, p. 324-335. 2015.

SHI, J.; FUJISAWA, S.; NAKAI, S.; HOSOMI, M. *Biodegradation of natural and synthetic estrogens by nitrifying activated sludge and ammoniaoxidizing bacterium Nitrosomonas europaea*. Water Research, v. 38, n. 9, p. 2323–2330. 2004.

SHORE, J. L., M'COY, W.S.; GUNSCH, C.K.; DESHUSSES, M.A. *Application of a ammonia treatment in high temperature*. Bioresource Technology, v. 112, p. 51–60. 2012.

SHU, Z.; BOLTON, J. R.; BELOSEVIC, M.; EL DIN, M. G. *Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/ H₂O₂ Advanced Oxidation Process*. Water Research, v. 47, n. 8, p. 2881–2889. 2013.

SILVA, J.P.A.; RAMO, J.G.; CAMPOS, M.S.; LIMA, D.S.; BRITTO, P.V.A.; MENDES, E.P.; TABOGA, S.R.; BIANCARDI, M.F.; GHEDINI, P.C.; SANTOS, F.C.A. *Bisphenol-S promotes endocrine-disrupting effects similar to those promoted by bisphenol-A in the prostate of adult gerbils*. Reproductive Toxicology, v. 85, p. 83-92. 2019.

SIPMA, J.; OSUNA, B.; COLLADO, N.; MONCLÚS, H.; FERRERO, G.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I. *Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems*. Desalination, v. 250, n. 2, p. 653-659. 2010.

SMIDT, H.; DE VOS, W. M. *Anaerobic microbial dehalogenation*. Annual Review of Microbiology, v. 58, p. 43-73. 2004.

von SONNTAG, C.; von GUNTEN, U. *Chemistry of Ozone in water and Wastewater Treatment: from basic principles to applications*. 1^a ed. Londres: IWA Publishing, 302p. 2012.

von SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3a ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA/UFMG. 2012.

SOUSA, M. A. *et al.* *Lorazepam photofate under photolysis and TiO₂-assisted photocatalysis: Identification and evolution profiles of by-products formed during phototreatment of a WWTP effluent*. Water Research, v. 47, n. 15, p. 5584–5593. 2013a.

SPATARO, F.; ADEMOLLO, N.; PESCATORE, T.; RAUSEO, J.; PATROLECCO, L. *Antibiotic residues and endocrine disrupting compounds in municipal wastewater treatment plants in Rome, Italy*. Microchemical Journal, v. 148, p. 634-642. 2019.

SPIELMEYER, A.; STAHL, F.; PETRI, M.S.; ZERR, W.; BRUNN H.; HAMSCHER, G. *Transformation of sulfonamides and tetracyclines during anaerobic fermentation of liquid manure*. Journal of Environmental Quality, v. 46, p. 160-168. 2017.

STACKELBERG, P. E.; GIBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M.T.; ZAUGG, S.D.; LIPPINCOTT, R.L. *Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in*

removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, v. 377, n. 2-3, p. 255–272. 2007.

SU, J. F.; GAO, Y.; LIANG, D.; WEI, L.; BAI, X. C.; ZHU, H. R. Multifunctional sugar-cube-like Fe₃O₄@Cu/PVA biomaterials for enhanced removal of nitrate and Mn(II) from moving bed biofilm reactor (MBBR). *Water Supply*, ws2019038. 2019.

SUBEDI, B.; KANNAN, K. Occurrence and fate of select psychoactive pharmaceuticals and antihypertensives in two wastewater treatment plants in New York State, USA. *Science of the Total Environment*, v. 514, p. 273-280. 2015.

SUAREZ, S.; LEMA, J. M.; OMIL, F. Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 3214–3224. 2010.

SUÁREZ, S.; REIF, R.; LEMA, J. M.; OMIL, F. Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system: Influence of T, SRT and recirculation ratio. *Chemosphere*, v. 89, n. 2, p. 164–171. 2012.

SUN, Q.; WANG, Y.; LI, Y.; ASHFAQ, M.; DAI, L.; XIE, X.; YU, C.P. Fate and mass balance of bisphenol analogues in wastewater treatment plants in Xiamen City, China. *Environmental Pollution*, v. 225, p. 542-549. 2017.

SUN, X.; PENG, J.; WANG, M.; WANG, J.; TANG, C.; YANG, L. *Determination of nine bisphenols in sewage and sludge using dummy molecularly imprinted solid phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*, v. 1552, p. 10–16. 2018.

SONG, H.L.; YANG, X.L.; XIA, M.Q.; CHEN, M. *Co-metabolic degradation of steroid estrogens by heterotrophic bacteria and nitrifying bacteria in MBRs*. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 52, n. 8, p. 778-784. 2017.

TANG, K.; CASAS, M.E.; BESTER, K.; ANDERSEN, H.R. Influence of humic acid addition on the degradation of pharmaceuticals by biofilms in effluent wastewater. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 220, n. 3, p. 604-610. 2017.

TEWARI, S.; JINDAL, R.; KHO, Y. L.; EO, S.; CHOI, K. Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risks. *Chemosphere*, v. 91, p. 697–704. 2013.

de la TORRE, E.; ALONSO, E.; SANTOS, J.L.; RODRÍGUES, C.; GÓMEZ, M.A.; MALFEITO, J.J. Trace organics removal using three membrane bioreactor configurations: MBR, IFAS-MBR and MBMBR. *Water Science and Technology*, v. 71, n. 5, p. 761-768. 2015.

TORRESI, E.; FOWLER, S. J.; POLESEL, F. Biofilm thickness influences biodiversity in nitrifying MBBRs - Implications on micropollutant removal. *Environmental Science and Technology*, v. 50, n. 17, p. 9279–9288. 2016.

TORRESI, E.; TANG, K.; DENG, J.; SUND, C.; SMETS, B. F.; CHRISTENSSON, M.; ANDERSEN, H. R. Removal of micropollutants during biological phosphorus removal :

Impact of redox conditions in MBBR. *Science of the Total Environment*, v. 663, p. 496–506. 2019.

di TRAPANI, D.; MANNINA, G.; TORREGROSSA, M.; VIVIANI, G. Comparison between hybrid moving bed biofilm reactor and activated sludge system: a pilot plant experiment. *Water Science Technology*, v. 61, n. 4, p. 891-902. 2010.

ULLAH, A.; PIRZADA, M.; JAHAN, S.; ULLAH, H.; SHAHEEN, G.; REHMAN, H. *Bisphenol A and its analogs bisphenol B, bisphenol F, and bisphenol S: Comparative in vitro and in vivo studies on the sperms and testicular tissues of rats*. *Chemosphere*, v. 209, p. 508–516. 2018.

UNIÃO EUROPÉIA. Decisão de Execução (UE) 2018/840 da Comissão, de 5 de junho de 2018. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A32018D0840>. Acesso em 06-02-2020.

U.S. EPA. Drinking Water Contaminant Candidate List 4-Final. Document 81 FR 81099. 16p. 2016. <https://www.federalregister.gov/documents/2016/11/17/2016-27667/drinking-water-contaminant-candidate-list-4-final>. Acesso em 06-02-2020.

VANDENBERG, L. N.; HAUSER, R.; MARCUS, M.; OLEA, N.; WELSHONS, W. V. *Human exposure to bisphenol A (BPA)*. *Reproductive Toxicology*, v. 24, n. 2, p. 139–177. 2007.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review. *Science of the Total Environment*, v. 429, p. 123–155. 2012.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? - An overview and a discussion on perspectives. *Science of the Total Environment*, v. 514, p. 467–491. 2015.

VERLICCHI, P.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. *Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options*. *Journal of Hydrology*, v. 389, p. 416-428. 2010.

VUONO, D.C.; BENECKE, J.; HENKEL, J.; NAVIDI, W.C.; CATH, T.Y.; MUNAKATA-MARR, J.; SPEAR, J.R.; DREWES, J.E. *Disturbance and temporal partitioning of the activated sludge metacommunity*. *ISME Journal*, v. 9, n. 2, p. 425-435. 2015.

VUONO, D.C.; REGNERY, J.; LI, D.; JONES, Z.L.; HOLLOWAY, R.W.; DREWES, J.E. *rRNA gene expression of abundant and rare activated-sludge microorganisms and growth rate induced micropollutant removal*. *Environmental Science and Technology*, v. 50, n. 12, p. 6299-6309.

VÖLKER, J.; VOGT, T.; CASTRONOVO, S.; WICK, A.; TERNES, T.A.; JOSS, A.; OEHLMANN, J.; WAGNER, M. *Extended anaerobic conditions in the biological wastewater treatment: Higher reduction of toxicity compared to target organic micropollutants*. *Water Research*, v. 114, p. 220-230. 2017.

WANG, F.; ZHOU, L.; ZHAO, J. *The performance of biocarrier containing zinc nanoparticles in biofilm reactor for treating textile wastewater*. *Process Biochemistry*, v. 74, p. 125–131. 2018.

WANG, R.-C.; WEN, X.-H.; QIAN, Y. *Influence of carrier concentration on the performance and microbial characteristics of a suspended carrier biofilm reactor*. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 9, p. 2992–3001. 2005.

WANG, X.; BI, X.; HEM, L.J.; RATNAWEERA, H. *Microbial community composition of a multi-stage moving bed biofilm reactor and its interaction with kinetic model parameters estimation*. *Journal of Environmental Management*, v. 218, p. 340-347. 2018.

WANG, Y.; GUO, G.; WANG, H.; STEPHENSON, T.; GUO, J.; YE, L. *Long-term impact of anaerobic reaction time on the performance and granular characteristics of granular denitrifying biological phosphorus removal systems*. *Water Research*, v. 47, n. 14, p. 5326-5337. 2013.

WANG, X.J., XIA, S.Q.; CHEN, L.; ZHAO, J.F.; RENAULT, N.J.; CHOVELON, J.M. *Nutrients removal from municipal wastewater by chemical precipitation in a moving bed biofilm reactor*. *Process Biochemistry*, v. 41, p. 824–828. 2006.

WANG, H.; LIU, Z.-H.; ZHANG, J.; HUANG, R.-P.; YIN, H.; DANG, Z.; WU, P.-Z.; LIU, Y. *Insights into removal mechanisms of bisphenol A and its analogues in municipal wastewater treatment plants*. *Science of the Total Environment*, v. 692, p. 107-116. 2019.

WANG, L.Y.; ZHANG, X.H.; TAM, N.F.Y. *Analysis and occurrence of typical endocrine-disrupting chemicals in three sewage treatment plants*. *Water Science and Technology*, v. 62, p. 2501-2509. 2010.

WERT, E. C.; ROSARIO-ORTIZ, F. L.; SNYDER, S. A. *Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater*. *Water Research*, 43(4), 1005–1014. 2009.

WU, M.; XIANG, J.; QUE, C.; CHEN, F.; XU, G. *Occurrence and fate of psychiatric pharmaceuticals in the urban water system of Shanghai, China*. *Chemosphere*, v. 138, p. 486–493. 2015.

WU, Q.-Y.; ZHOU, Y.-T.; LI, W.; ZHANG, X.; DU, Y.; HU, H.Y. *Underestimated risk from ozonation of wastewater containing bromide: Both organic byproducts and bromate contributed to the toxicity increase*. *Water Research*, v. 162, p. 43-52. 2019.

XIAO, C.; WANG, L.; ZHOU, Q.; HUANG, X. *Hazards of bisphenol A (BPA) exposure: A systematic review of plant toxicology studies*. *Journal of Hazardous Materials*, 121488. 2019.

YANG, B.; XU, C.; KOOKANA, R.S.; WILLIAMS, M.; DU, J.; YING, G.; GU, F. *Aqueous chlorination of benzodiazepines diazepam and oxazepam: Kinetics, transformation products and reaction pathways*. *Chemical Engineering Journal*, v. 354, p. 1100–1109. 2018.

YANG, S.; HAI, F.I.; PRICE, W.E.; MCDONALD, J.; KHAN, S.J.; NGHIEM, L.D. *Occurrence of trace organic contaminants in wastewater sludge and their removals by anaerobic digestion*. *Bioresource Technology*, v. 210, p. 153-159. 2016.

YANG, Y.; LU, L.; ZHANG, J.; YANG, Y.; WU, Y.; SHAO, B. *Simultaneous determination of seven bisphenols in environmental water and solid samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*, v. 1328, p. 26–34. 2014.

YANG, W.; SYED, W.; ZHOU, H. *Comparative study on membrane fouling between membrane-coupled moving bed biofilm reactor and conventional membrane bioreactor for municipal wastewater treatment*. *Water Science & Technology*, v. 69, p. 1021–1027. 2014.

YI, T.; HARPER, W.F. *The link between nitrification and biotransformation of 17 α -ethinyloestradiol*. *Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 12, p. 4311–4316. 2007.

ZHANG, S.; WANG, Y.; HE, W.; WU, M.; XING, M.; YANG, J.; GAO, N.; YIN, D. *Responses of biofilm characteristics to variations in temperature and NH₄-N loading in a moving-bed biofilm reactor treating micro-polluted raw water*. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 365–373. 2013a.

ZHANG, S.; WANG, Y.; HE, W.; XING, M.; WU, M.; YANG, J.; GAO, N.; SHENG, G.; YIN, D.; LIU, S. *Linking nitrifying biofilm characteristics and nitrification performance in moving-bed biofilm reactors for polluted raw water pretreatment*. *Bioresource Technology*, v. 146, p. 416–425. 2013b.

ZHANG, Y. F.; REN, X. M.; LI, Y. Y.; YAO, X. F.; LI, C. H.; QIN, Z. F.; GUO, L. H. *Bisphenol A alternatives bisphenol S and bisphenol F interfere with thyroid hormone signaling pathway in vitro and in vivo*. *Environmental Pollution*, v. 237, p. 1072–1079. 2018.

ZHOU, H.; ZHOU, Y.; LI, H.; WANG, F. *Fate and removal of selected endocrine-disrupting compounds in sewage using activated sludge treatment*. *Water and Environment Journal*, v. 26, n. 4. 2012.

ZIELINSKA, M.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; BERNAT, K.; BUŁKOWSKA, K.; WOJNOWSKA-BARYŁA, I. *Removal of bisphenol A (BPA) in a nitrifying system with immobilized biomass*. *Bioresource Technology*, N. 171, P. 305-313. 2014.

ZIMMERMANN, S. G.; WITTENWILER, M.; HOLLENDER, J.; KRAUSS, M.; ORT, C.; SIEGRIST, H.; VON GUNTEN, U. *Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection*. *Water Research*, v. 45, n. 2, p. 605–617. 2011.

ZIV-GAL, A.; FLAWS, J. A. *Evidence for bisphenol A-induced female infertility: a review (2007–2016)*. *Fertility and Sterility*, v. 106, n. 4, p. 827–856. 2016.

ZUPANC, M.; KOSJEK, T.; PETKOVŠEK, M. *Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment*. Ultrasonics Sonochemistry, v. 20, n. 4, p. 1104–1112. 2013.

ØDEGAARD, H. *The Moving Bed Biofilm Reactor*. Water Environmental Engineering and Reuse of Water, p. 250–305. 1999.

ØDEGAARD, H. *A road-map for energy-neutral wastewater treatment plants of the future based on compact technologies (including MBBR)*. Frontiers of Environmental Science and Engineering, v. 10, n. 4. 2016.

ØDEGAARD, H. *Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process*. Water Science & Technology, v. 53, n. 7491, p. 17–33. 2006.

ØDEGAARD, H.; CIMBRITZ, M.; CHRISTENSSON, M.; DAHL, C.P. *Separation of biomass from moving bed biofilm reactors (MBBRs)*. Proceedings of the Water Environment Federation, v. 22, p. 212–233. 2010.

APÊNDICES

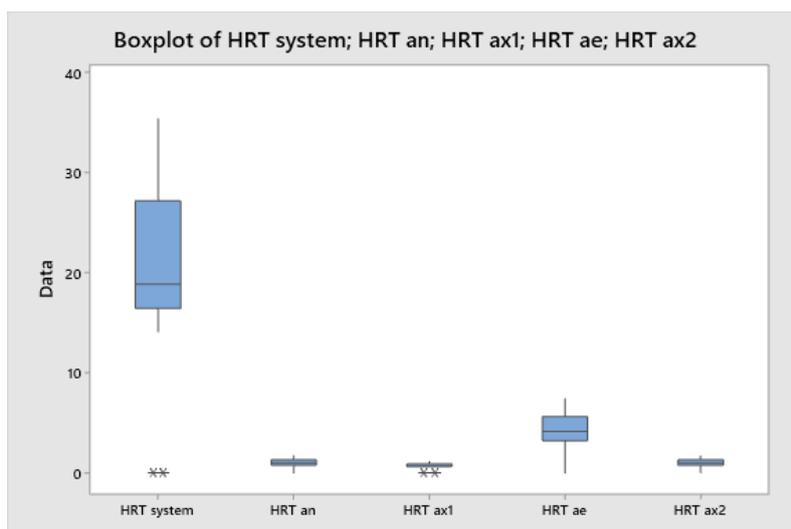
APÊNDICE A

Identificação do código dos tanques que compõem o reator BARDENPHO_{mod}-IFAS

Sigla	Ponto de amostragem	Sigla	Ponto de amostragem
raw	Esgoto bruto	ax2	Saída do Tanque Anóxico 2
an	Saída do Tanque Anaeróbio	rea	Saída do Tanque re-aerado
ax1	Saída do Tanque Anóxico 1	sed	Saída do sedimentador
ae	Saída do Tanque aeróbio		

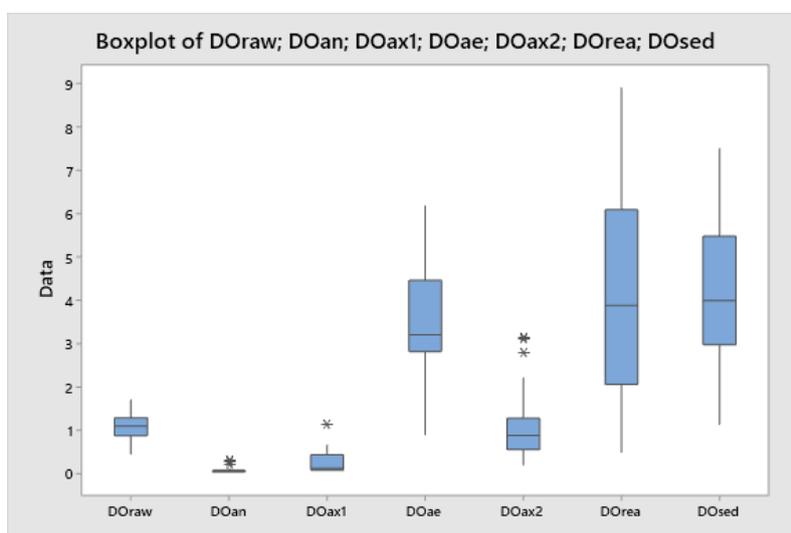
Identificação do parâmetros físico-químicos analisados na entrada do sistema e saída de cada tanque.

Sigla	Parâmetro	Sigla	Parâmetro
DO	Oxigênio Dissolvido	P	Fósforo
COD	Demanda Química de Oxigênio	TSS	Sólidos Suspensos Totais
NH₃-N	Nitrogênio Amoniacal	VOL	Carga Orgânica Volumétrica
NO₂⁻	Nitrito	HRT	Tempo de Residência Hidráulica
NO₃⁻	Nitrato		



Tempo de Retenção Hidráulica (HRT)

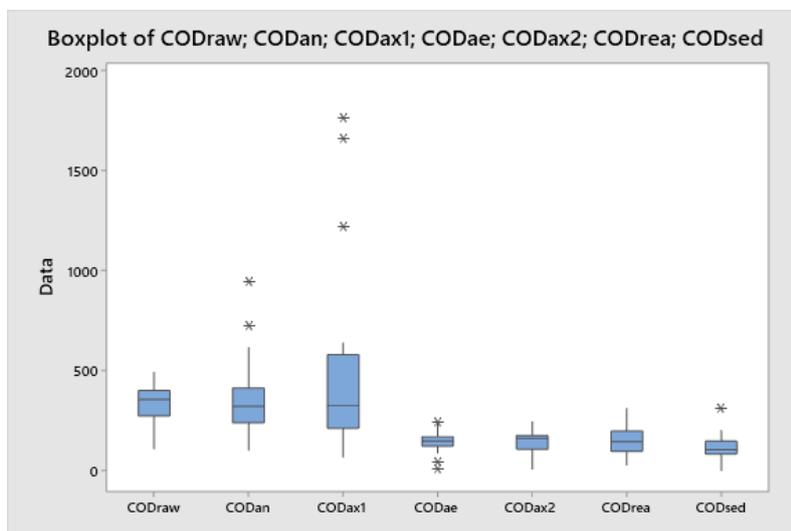
Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
HRTsystem	23	0	20.28	1.99	9.53	0.00	16.43	18.84	27.18	35.33
HRT an	23	0	1.0188	0.0959	0.4597	0.0000	0.7797	1.0101	1.3333	1.7094
HRT ax1	23	0	0.7134	0.0614	0.2945	0.0000	0.6231	0.6601	0.8949	1.1299
HRT ae	22	1	4.385	0.396	1.859	0.000	3.211	4.139	5.631	7.401
HRT ax2	23	0	1.0188	0.0959	0.4597	0.0000	0.7797	1.0101	1.3333	1.7094
HRT rea	23	0	0.7641	0.0719	0.3448	0.0000	0.5848	0.7576	1.0000	1.2821
HRT sed	23	0	1.021	0.110	0.526	0.000	0.500	1.263	1.366	1.667



Oxigênio Dissolvido (DO)

Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
DOraw	20	3	1.0800	0.0608	0.2721	0.4500	0.8775	1.1000	1.2875	1.7000
DOan	20	3	0.0830	0.0174	0.0778	0.0300	0.0400	0.0550	0.0775	0.3000
DOax1	20	3	0.2720	0.0620	0.2774	0.0500	0.0750	0.1300	0.4400	1.1400

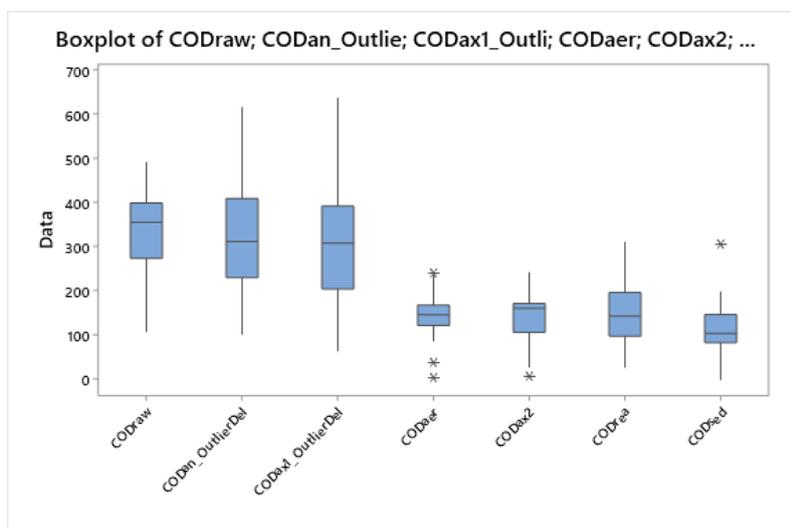
DOae	20	3	3.646	0.303	1.356	0.900	2.820	3.205	4.468	6.180
DOax2	20	3	1.183	0.204	0.913	0.200	0.555	0.880	1.280	3.140
DOrea	20	3	3.993	0.508	2.271	0.500	2.063	3.880	6.100	8.900
DOsed	20	3	4.184	0.373	1.666	1.140	2.978	3.995	5.487	7.500



COD: Demanda Química de Oxigênio

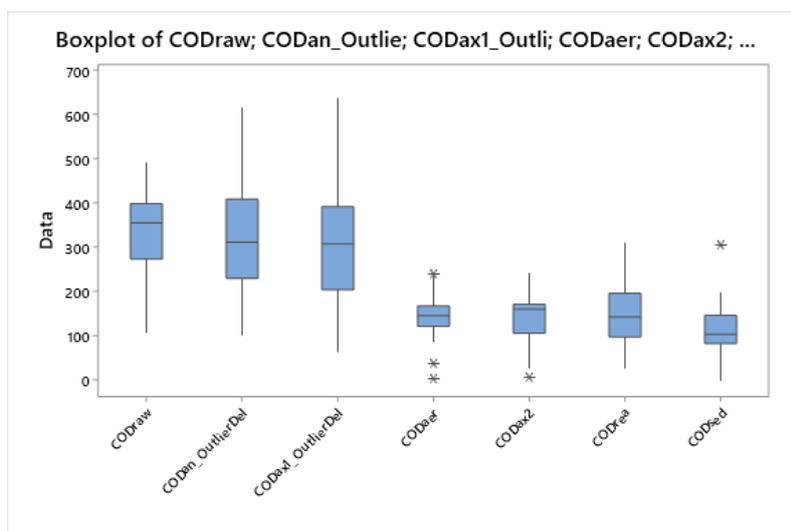
Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
CODraw	20	3	326.5	22.3	99.9	108.7	272.4	355.8	400.6	490.8
CODan	20	3	370.8	45.0	201.3	102.8	238.1	320.3	411.9	944.8
CODax1	20	3	499	109	487	65	211	324	579	1765
CODae	20	3	140.9	12.6	56.4	3.7	121.0	146.6	168.6	241.4
CODax2	20	3	141.4	13.1	58.6	7.0	105.1	161.6	174.5	242.0
CODrea	19	4	153.5	16.2	70.5	27.8	94.8	143.7	197.6	310.3
CODsed	20	3	117.2	15.1	67.5	0.0	81.7	104.1	147.4	305.9

COD após remoção de outliers do Tanque Anaeróbio (CODan) e do Tanque Anóxico 1 (CODax1)

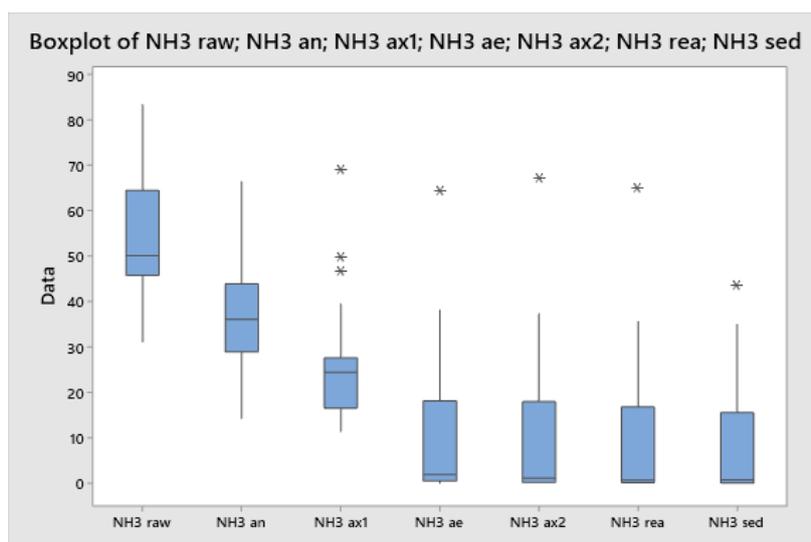


COD após remoção de alguns outliers

Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
CODraw	21	0	327.9	21.3	97.6	108.7	274.5	355.8	399.8	490.8
CODan_OutlierDel	19	2	319.3	28.0	122.0	102.8	230.3	312.6	410.1	615.1
CODax1_OutlierDel	18	3	314.7	37.9	160.7	65.3	205.1	308.5	392.8	636.7
CODaer	21	0	141.2	12.0	54.9	3.7	122.4	146.6	168.0	241.4
CODax2	21	0	142.4	12.5	57.3	7.0	106.4	161.6	172.0	242.0
CODrea	20	1	153.0	15.4	68.7	27.8	98.4	143.7	197.0	310.3
CODsed	21	0	116.5	14.4	65.8	0.0	83.1	104.1	147.2	305.9

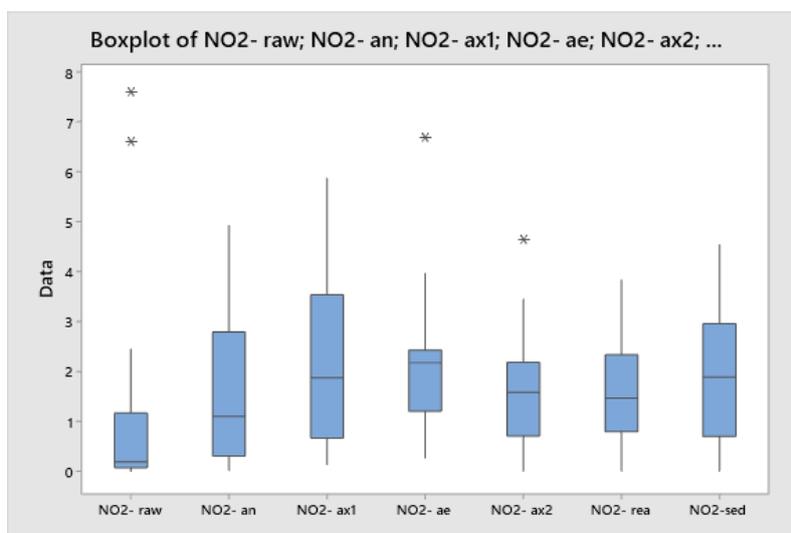


COD após remoção de mais outliers



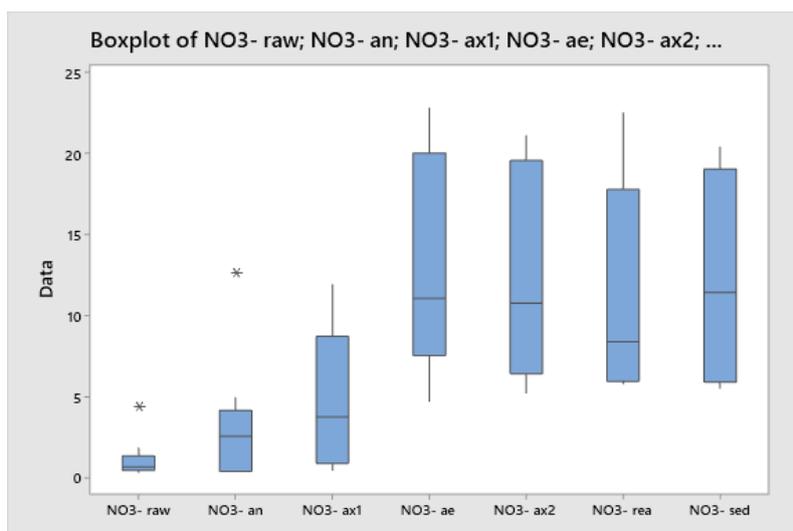
NH₃-N; Nitrogênio amoniacal

Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
NH ₃ -N raw	21	2	55.27	3.07	14.09	31.18	45.84	50.15	64.51	83.37
NH ₃ -N an	21	2	36.84	2.80	12.83	14.30	28.92	36.08	43.98	66.38
NH ₃ -N ax1	21	2	26.61	3.12	14.31	11.41	16.50	24.41	27.64	69.17
NH ₃ -N ae	21	2	10.90	3.78	17.30	0.08	0.55	1.92	18.15	64.67
NH ₃ -N ax2	21	2	10.69	3.87	17.72	0.02	0.23	1.10	17.98	67.38
NH ₃ -N rea	21	2	9.96	3.71	17.02	-0.00	0.14	0.69	16.86	65.18
NH ₃ -N sed	21	2	8.65	2.98	13.68	0.00	0.05	0.73	15.55	43.72



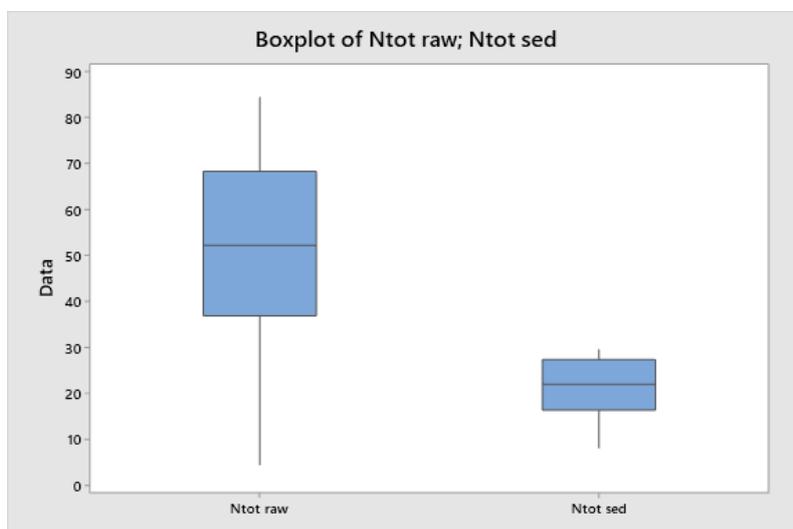
NO₂⁻; Nitrito

Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
NO ₂ - raw	21	2	1.108	0.459	2.105	0.000	0.070	0.184	1.162	7.606
NO ₂ - an	21	2	1.591	0.312	1.428	0.018	0.305	1.095	2.787	4.913
NO ₂ - ax1	21	2	2.199	0.360	1.651	0.134	0.662	1.871	3.533	5.853
NO ₂ - ae	21	2	2.158	0.301	1.377	0.260	1.199	2.168	2.420	6.684
NO ₂ - ax2	21	2	1.592	0.246	1.129	0.000	0.701	1.579	2.179	4.649
NO ₂ - rea	21	2	1.663	0.232	1.063	0.000	0.793	1.464	2.329	3.821
NO ₂ -sed	21	2	1.947	0.284	1.304	0.000	0.695	1.885	2.953	4.525



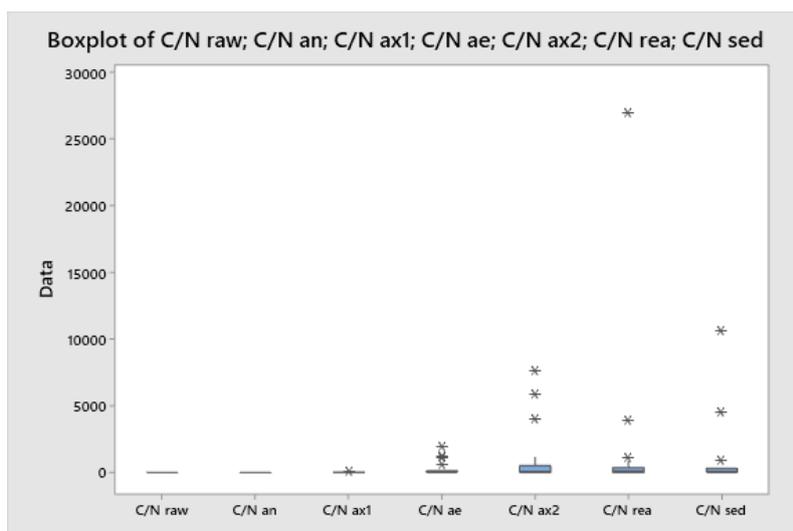
Nitrato

Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
NO3- raw	9	14	1.155	0.431	1.293	0.347	0.477	0.671	1.360	4.400
NO3- an	9	14	3.12	1.31	3.93	0.38	0.40	2.58	4.17	12.63
NO3- ax1	10	13	4.83	1.31	4.13	0.48	0.90	3.76	8.73	11.90
NO3- ae	10	13	13.03	2.12	6.70	4.74	7.55	11.07	20.02	22.80
NO3- ax2	10	13	12.56	2.02	6.38	5.25	6.43	10.79	19.57	21.10
NO3- rea	9	14	11.59	2.09	6.28	5.81	5.95	8.40	17.80	22.50
NO3- sed	10	13	12.45	2.00	6.32	5.54	5.91	11.44	19.05	20.40



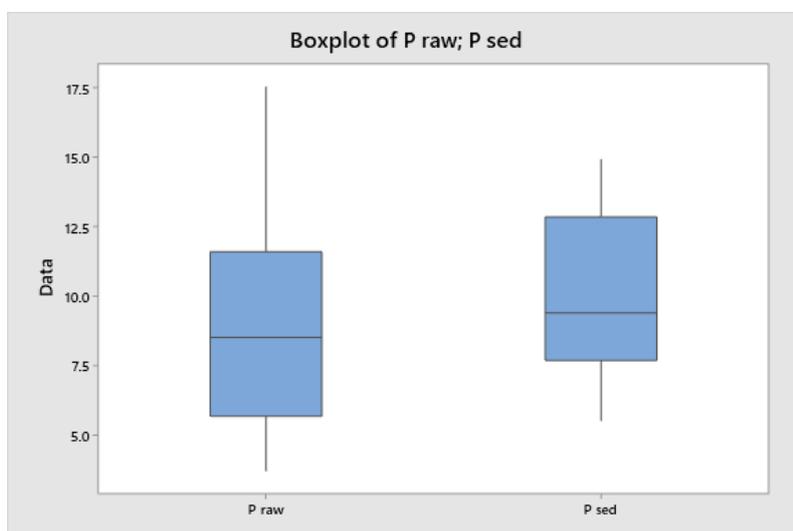
Ntotal

Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
Ntot raw	10	13	50.50	7.24	22.89	4.53	36.93	52.25	68.40	84.40
Ntot sed	10	13	21.18	2.24	7.07	8.18	16.39	22.00	27.43	29.50



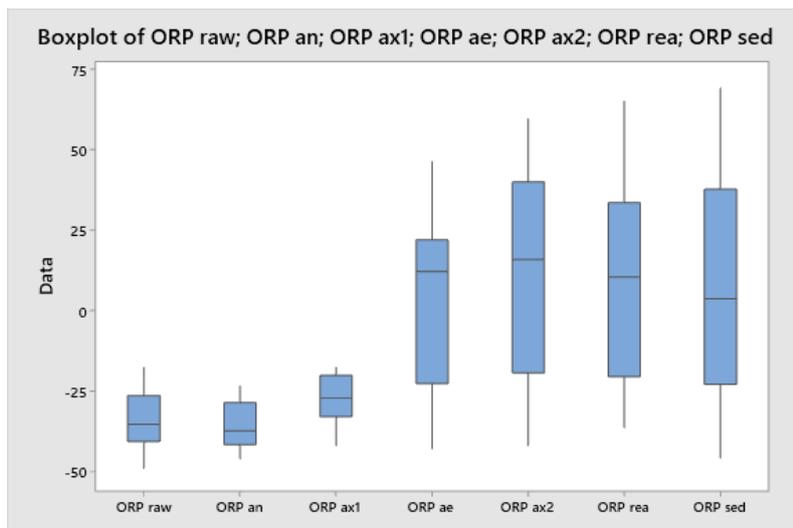
Taxa C/N

Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
C/N raw	20	3	5.951	0.471	2.107	2.361	4.528	5.843	7.297	9.853
C/N an	20	3	10.40	1.17	5.24	2.29	5.81	10.42	14.37	21.22
C/N ax1	20	3	20.46	3.81	17.06	1.39	8.56	15.63	26.76	64.42
C/N ae	20	3	278	115	514	0	7	69	149	1927
C/N rea	18	5	1884	1495	6341	1	5	116	370	27028
C/N sed	17	6	1016	656	2706	0	4	95	319	10645



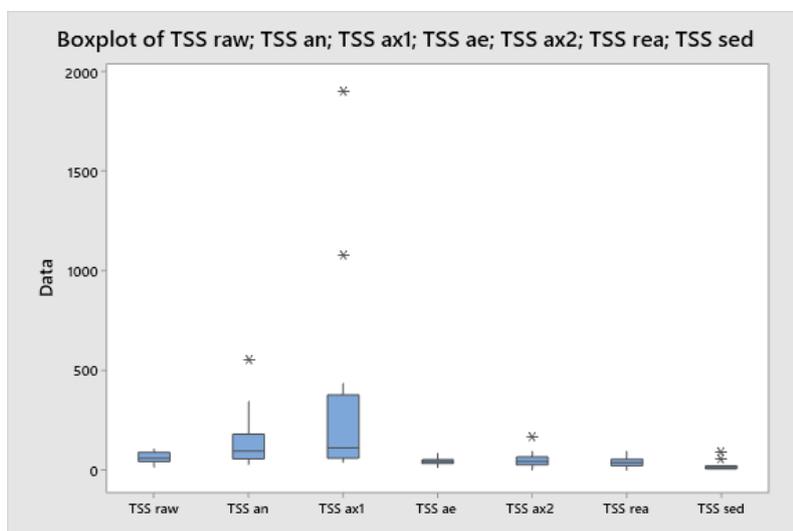
Fósforo (P)

Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
P raw	19	4	8.987	0.899	3.918	3.720	5.680	8.520	11.600	17.520
P sed	20	3	10.145	0.614	2.747	5.520	7.688	9.395	12.850	14.900



ORP

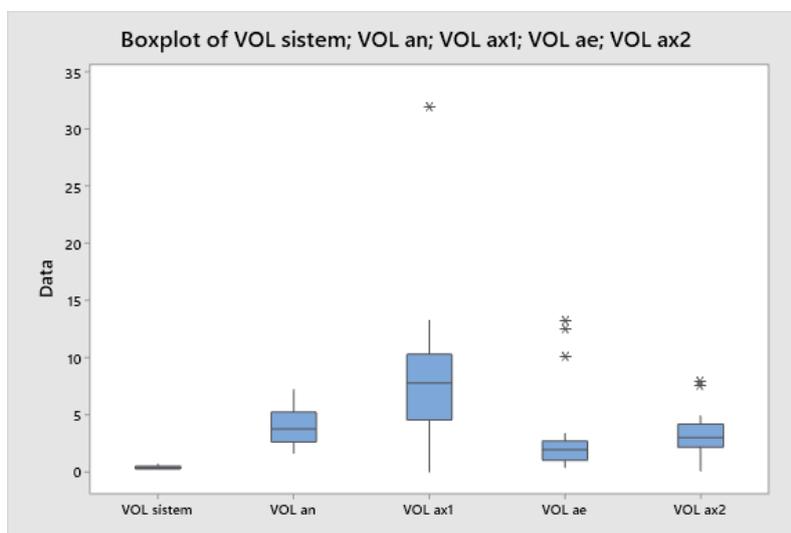
Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
ORP raw	14	9	-34.34	2.47	9.24	-49.00	-40.63	-35.35	-26.45	-17.80
ORP an	14	9	-36.08	1.87	7.00	-45.90	-41.60	-37.35	-28.55	-23.60
ORP ax1	14	9	-28.01	2.08	7.77	-41.90	-33.02	-27.15	-20.18	-17.80
ORP ae	14	9	4.81	7.38	27.60	-42.90	-22.70	12.00	21.90	46.10
ORP ax2	14	9	11.16	8.81	32.96	-41.90	-19.40	15.75	39.85	59.30
ORP rea	14	9	9.25	8.79	32.89	-36.30	-20.53	10.35	33.40	64.90
ORP sed	14	9	7.31	9.81	36.70	-45.70	-22.90	3.55	37.60	68.80



TSS

Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
TSS raw	21	2	62.38	5.71	26.15	13.33	40.83	58.33	87.50	105.00
TSS an	21	2	137.8	27.3	125.1	28.3	54.2	95.0	178.3	550.0
TSS ax1	21	2	293.8	95.6	438.3	40.0	58.3	110.0	375.8	1901.7
TSS ae	21	2	43.97	3.53	16.15	13.33	31.67	43.33	51.67	81.67
TSS ax2	21	2	46.35	7.69	35.24	0.00	25.00	43.33	65.83	160.00

TSS rea	21	2	40.48	5.56	25.50	0.00	20.83	36.67	52.50	91.67
TSS sed	21	2	16.51	4.49	20.56	0.00	5.00	11.67	20.00	90.00



VOL (Carga Orgânica Volumétrica)

Variable	N	N*	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
VOL sistem	20	3	0.3724	0.0336	0.1503	0.1550	0.2451	0.3557	0.4947	0.6760
VOL an	20	3	3.948	0.356	1.593	1.643	2.598	3.770	5.244	7.166
VOL ax1	21	2	8.29	1.39	6.39	0.00	4.55	7.77	10.31	31.97
VOL ae	20	3	3.189	0.866	3.873	0.366	1.004	1.935	2.704	13.191
VOL ax2	20	3	3.346	0.428	1.914	0.082	2.165	3.014	4.183	7.945

Day_Month_Year	Day	Week	DISSOLVED OXYGEN (mg/L)							COD (mg/L)						
			DO _{raw}	DO _{an}	DO _{ax1}	DO _{ae}	DO _{ax2}	DO _{rea}	DO _{sed}	COD _{raw}	COD _{an}	COD _{ax1}	COD _{ae}	COD _{ax2}	COD _{rea}	COD _{sed}
10_07_19	1	1	1,16	0,20	0,44	6,18	2,21	8,90	5,90	417,00	361,40	264,80	241,40	167,00	265,90	305,90
17_07_19	8	2	1,11	0,04	0,44	3,62	1,28	1,32	1,14	278,70	219,20	192,60	138,10	129,20	165,90	181,40
24_07_19	15	3	0,85	0,08	0,32	3,58	0,79	4,02	3,45	401,45	312,55	310,33	153,67	138,11	120,33	98,67
31_07_19	22	4	0,90	0,04	0,07	2,94	0,66	2,65	2,32	398,11	944,78	1217,00	234,78	161,44	174,78	167,00
06_08_19	28	5	1,30	0,30	0,12	5,46	1,15	5,20	5,25	220,33	261,44	492,56	137,00	109,22	94,78	85,89
13_08_19	35	6	1,09	0,06	0,16	3,20	0,93	4,36	3,97	360,33	503,67	344,78	88,11	103,67	68,11	90,33
27_08_19	49	8	1,19	0,07	0,10	4,50	0,83	1,95	3,09	270,33	218,11	1764,78	90,33	84,78	109,22	80,33
03_09_19	56	9	0,87	0,04	0,07	3,21	0,74	1,54	2,23	390,33	328,11	1665,33	125,33	119,22	310,33	100,33
10_09_19	63	10	0,94	0,06	0,57	3,10	0,77	1,47	2,41	319,50	230,33	252,83	137,83	102,00	90,33	52,00
17_09_19	70	11	0,85	0,03	0,07	0,90	0,31	2,99	2,94	108,67	102,83	65,33	3,67	7,00	27,83	0,00
24_09_19	77	12	0,99	0,11	1,14	5,86	3,14	3,74	4,42	115,33	124,50	99,50	37,00	28,67		12,83
08_10_19	91	14														
17_10_19	100	15	0,45	0,03	0,07	2,75	1,04	4,3	4,22	410,08	410,08	336,75	169,25	161,75	165,08	134,25
22_10_19	105	16	1,03	0,04	0,13	2,17	0,52	4,13	4,02	378,42	349,25	306,75	173,42	162,58	195,08	127,58
29_10_19	112	17	1,4	0,07	0,13	2,78	1,25	6,5	6,1	380,08	615,08	636,75	166,75	228,42	231,75	147,58
05_11_19	119	18	0,75	0,03	0,21	3,1	1,28	6,5	5,36	229,25	411,75	209,25	160,08	183,42	197,58	146,75
18_11_19	132	20	1,17	0,04	0,65	4,37	3,10	7,50	7,50	403,67	292,83	214,50	119,50	165,33	143,67	198,67
26_11_19	140	21	1,30	0,26	0,48	5,86	2,80	6,40	6,76	351,17	310,33	144,50	162,00	162,00	203,67	135,33
03_12_19	147	22	1,70	0,04	0,05	3,20	0,35	2,40	3,84	304,50	412,00	602,00	145,33	196,17	127,83	103,67
10_12_19	154	23	1,3	0,07	0,13	3,6	0,2	0,5	3,22	302,83	283,67	359,50	147,83	242,00	85,33	70,33
16_12_19	160	24	1,25	0,05	0,09	2,54	0,3	3,48	5,53	490,75	724,00	509,00	187,33	177,00	138,25	104,50

Day_Month_Year	Day	Week	AMMONIA (mg/L)							NITRITE (mg/L)						
			NH ₃ raw	NH ₃ an	NH ₃ ax1	NH ₃ ae	NH ₃ ax2	NH ₃ rea	NH ₃ sed	NO ₂ - raw	NO ₂ - an	NO ₂ - ax1	NO ₂ - ae	NO ₂ - ax2	NO ₂ - rea	NO ₂ -sed
10_07_19	1	1	45,67	23,69	14,25	3,79	3,78	3,72	3,23	0,12	0,11	1,16	2,27	2,02	2,03	2,58
17_07_19	8	2	83,37	66,38	69,17	64,67	67,38	65,18	43,72	0,08	0,19	0,24	0,50	0,39	0,32	0,54
24_07_19	15	3	77,69	59,87	39,51	38,14	37,29	33,31	29,30	2,43	0,51	0,82	2,43	1,58	2,09	2,63
31_07_19	22	4	55,89	50,81	49,75	35,53	35,63	35,55	34,99	6,60	0,27	0,31	1,95	2,18	1,88	2,19
06_08_19	28	5	49,31	36,59	26,70	1,06	0,77	0,46	0,31	1,26	2,83	3,55	2,38	2,18	1,63	1,20
13_08_19	35	6	76,54	36,08	26,91	0,78	0,66	0,31	0,00	7,61	1,10	1,87	2,07	1,11	1,23	1,96
27_08_19	49	8	66,31	43,03	27,40	0,81	0,85	0,65	0,47	1,91	2,07	3,16	2,27	1,95	2,67	3,38
03_09_19	56	9	80,13	38,43	27,87	16,72	15,49	14,07	10,80	0,28	4,91	5,85	2,88	2,33	2,28	2,92
10_09_19	63	10	62,70	32,93	21,96	19,58	20,47	19,64	20,30	0,03	0,34	1,56	2,41	2,93	2,79	3,54
17_09_19	70	11	46,02	44,92	46,89	28,21	26,65	24,31	26,84	0,05	0,04	1,34	6,68	4,65	3,82	4,52
24_09_19	77	12	43,65	22,80	21,75	1,73	0,59	0,00	0,00	0,31	3,37	3,05	3,34	1,07	0,78	0,64
08_10_19	91	14	31,18	14,30	11,92	0,32	0,16	0,12	0,06	0,69	2,74	4,17	2,17	1,66	1,46	1,30
17_10_19	100	15	45,37	32,62	12,27	0,15	0,02	0,00	0,01	0,05	0,45	3,60	2,22	1,58	1,45	1,57
22_10_19	105	16	53,34	50,92	26,27	2,52	1,52	1,81	2,04	1,07	2,76	4,67	3,95	3,43	3,82	4,03
29_10_19	112	17	52,74	39,14	18,74	0,32	0,20	0,21	0,41	0,19	2,81	3,16	1,02	0,64	1,26	1,88
05_11_19	119	18	40,84	32,68	25,51	2,30	2,53	1,32	1,00	0,14	3,10	3,51	1,38	0,92	0,78	0,73
18_11_19	132	20	55,10	36,33	22,28	0,77	0,25	0,01	0,00	0,18	2,37	1,98	0,82	0,29	0,12	0,06
26_11_19	140	21	46,13	25,22	12,37	0,14	0,03	0,05	0,03	0,00	2,33	1,14	0,26	0,00	0,00	0,00
03_12_19	147	22	50,15	33,27	24,41	9,39	9,14	7,71	7,26	0,06	0,47	0,41	1,81	0,61	1,33	1,54
10_12_19	154	23	48,66	19,56	11,41	0,08	0,06	0,69	0,73	0,14	0,63	0,51	0,89	0,76	2,38	2,98
16_12_19	160	24	49,81	34,12	21,44	1,92	1,10	0,17	0,12	0,10	0,02	0,13	1,61	1,15	0,80	0,66

			NITRATE (mg/L)							TOTAL N (mg/L)		(COD/N-NH3)
Day_Month_Year	Day	Week	NO ₃ - raw	NO ₃ - an	NO ₃ - ax1	NO ₃ - ae	NO ₃ - ax2	NO ₃ - rea	NO ₃ - sed	Ntot raw	Ntot sed	C/N _{raw}
10_07_19	1	1										9,13
17_07_19	8	2										3,34
24_07_19	15	3										5,17
31_07_19	22	4										7,12
06_08_19	28	5										4,47
13_08_19	35	6	4,40	2,58	2,43	6,16	6,27	5,81	5,82			4,71
27_08_19	49	8	0,90	2,89	5,09	13,00	12,60	12,00	14,60			4,08
03_09_19	56	9										4,87
10_09_19	63	10	0,67	0,48	2,44	8,02	6,48	5,95	5,54	84,40	26,80	5,10
17_09_19	70	11										2,36
24_09_19	77	12	0,768	4,95	11,9	22,8	19,5	22,5	20,1			2,64
08_10_19	91	14	1,82	3,39	8,31	19,9	19,8	18,1	18,7	49,30	24,00	
17_10_19	100	15										9,04
22_10_19	105	16	0,539	12,63	6,03	18,1	17,8	17,5	17,2	68,10	29,50	7,09
29_10_19	112	17										7,21
05_11_19	119	18										5,61
18_11_19	132	20										7,33
26_11_19	140	21			10,00	20,40	21,10		20,40	43,60	24,20	7,61
03_12_19	147	22	0,347	0,407	0,479	4,74	5,25	5,94	5,94	55,20	20,00	6,07
10_12_19	154	23	0,51	0,39	1,01	9,15	8,97	8,10	7,95	69,30	19,88	6,22
16_12_19	160	24	0,44	0,38	0,56	8,01	7,80	8,40	8,28	62,10	17,82	9,85

Day_Month_Year	Day	Week	TSS (mg/L)							TSS - INTERNAL (mg/L)			
			TSS _{raw}	TSS _{an}	TSS _{ax1}	TSS _{ae}	TSS _{ax2}	TSS _{rea}	TSS _{sed}	TSS _{int raw}	TSS _{int an}	TSS _{int ax1}	TSS _{int ae}
10_07_19	1	1	38,33	40,00	48,33	28,33	31,67	33,33	11,67	686,67	428,33	21,67	48,33
17_07_19	8	2	51,67	28,33	40,00	23,33	26,67	18,33	1,67	115,00	63,33	26,67	21,67
24_07_19	15	3	41,67	48,33	56,67	23,33	16,67	10,00	1,67	236,67	75,00	60,00	13,33
31_07_19	22	4	40,00	341,67	433,33	35,00	13,33	11,67	6,67				
06_08_19	28	5	13,33	58,33	396,67	35,00	23,33	28,33	13,33	218,33	735,00	928,33	1195,00
13_08_19	35	6	28,33	170,00	56,67	13,33	13,33	0,00	6,67				
27_08_19	49	8	58,33	63,33	1075,00	50,00	31,67	51,67	18,33	695,00	1066,67	1071,67	2620,00
03_09_19	56	9	90,00	105,00	1901,67	50,00	28,33	91,67	23,33	181,67	1928,33	2061,67	156,67
10_09_19	63	10	50,00	80,00	95,00	66,67	26,67	31,67	3,33	93,33	66,67	1391,67	186,67
17_09_19	70	11	88,33	61,67	56,67	45,00	43,33	43,33	6,67	46,67	48,33	2730,00	165,00
24_09_19	77	12	105,00	155,00	146,67	43,33	46,67	48,33	11,67	373,33	271,67	2445,00	248,33
08_10_19	91	14	51,67	50,00	110,00	65,00	43,33	53,33	90,00	255,00	198,33	1675,00	78,33
17_10_19	100	15	105,00	155,00	146,67	43,33	46,67	48,33	11,67	373,33	271,67	2445,00	248,33
22_10_19	105	16	65,00	58,33	78,33	81,67	66,67	36,67	21,67	218,33	240,00	3290,00	241,67
29_10_19	112	17	73,33	260,00	338,33	41,67	81,67	90,00	26,67	278,33	305,00	4531,67	135,00
05_11_19	119	18	43,33	186,67	60,00	51,67	65,00	75,00	53,33	285,00	405,00	3001,67	70,00
18_11_19	132	20	86,67	118,33	100,00	53,33	0,00	43,33	10,00	330,00	191,67	3970,00	63,33
26_11_19	140	21	66,67	95,00	90,00	51,67	48,33	68,33	3,33	176,67	101,67	4060,00	61,67
03_12_19	147	22	73,33	220,00	380,00	51,67	93,33	23,33	0,00	290,00	178,33	395,00	96,67
10_12_19	154	23	40,00	48,33	188,33	26,67	160,00	8,33	10,00	48,33	141,67	58,33	173,33
16_12_19	160	24	100,00	550,00	371,67	43,33	66,67	35,00	15,00	468,33	333,33	103,33	228,33

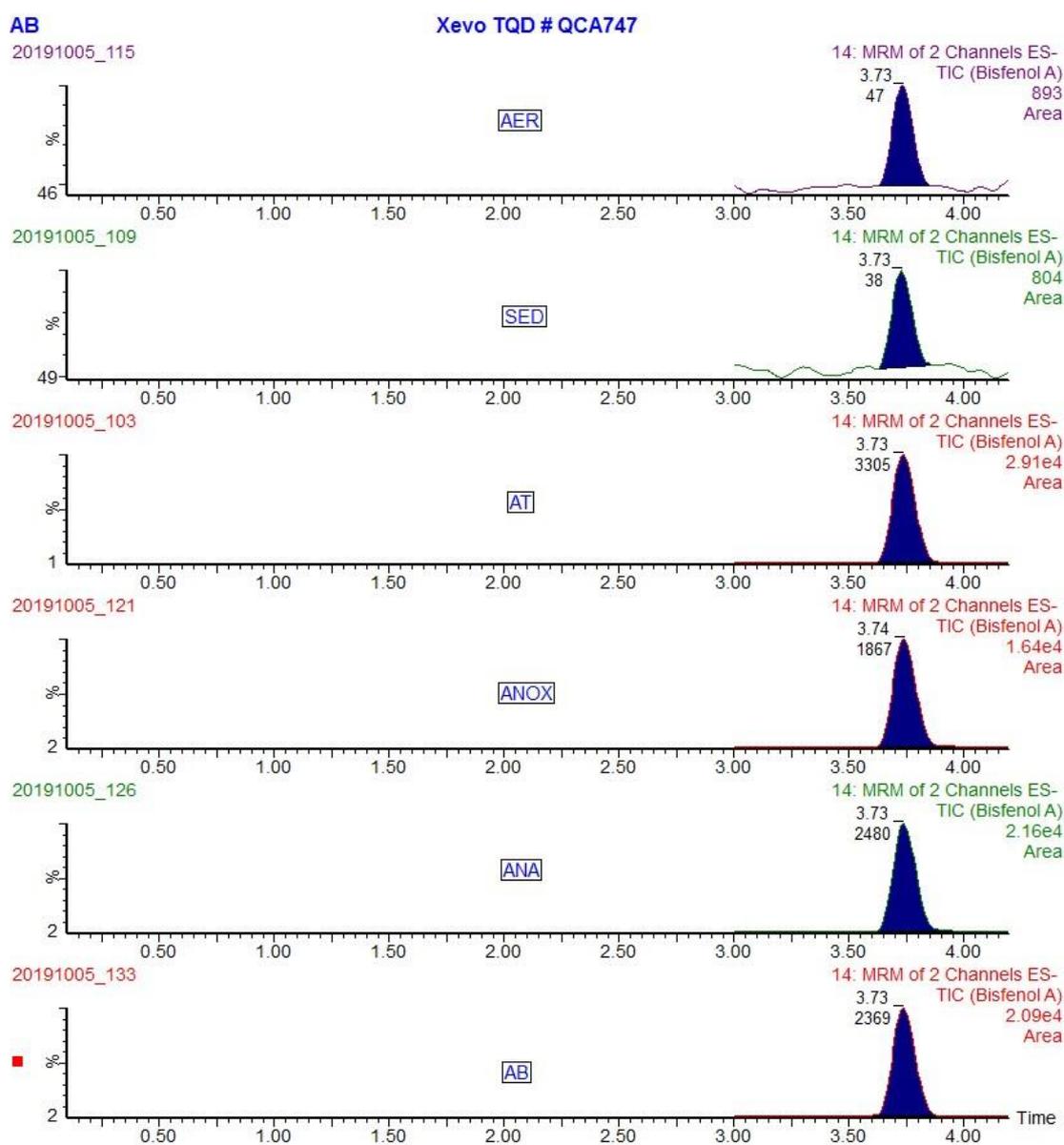
			VOLMETRIC ORGANIC LOAD -VOL (kgDQO/m ³ .day)				
Day_Month_Year	Day	Week	VOL _{sistem}	VOL _{an}	VOL _{ax1}	VOL _{ae}	VOL _{ax2}
10_07_19	1	1	0,35	3,75	11,19	2,42	7,47
17_07_19	8	2	0,35	3,76	7,77	1,89	4,90
24_07_19	15	3	0,51	5,42	9,62	2,09	4,73
31_07_19	22	4	0,68	7,17	31,97	10,10	7,94
06_08_19	28	5	0,28	2,97	7,01	3,33	3,67
13_08_19	35	6	0,42	4,41	13,24	2,27	2,32
27_08_19	49	8	0,38	3,99	6,52	13,19	2,70
03_09_19	56	9	0,54	5,76	9,80	12,45	3,74
10_09_19	63	10	0,44	4,72	5,06	1,47	3,03
17_09_19	70	11	0,16	1,64	2,30	0,37	0,08
24_09_19	77	12	0,16	1,74	2,73	0,57	0,81
08_10_19	91	14					
17_10_19	100	15	0,61	6,50	10,19	1,98	4,20
22_10_19	105	16	0,57	5,99	8,30	1,75	4,12
29_10_19	112	17	0,39	4,10	11,07	2,80	3,00
05_11_19	119	18	0,26	2,81	7,86	0,94	3,05
18_11_19	132	20	0,36	3,78	4,74	0,84	1,94
26_11_19	140	21	0,24	2,53	4,36	0,47	2,27
03_12_19	147	22	0,21	2,19	5,93	1,99	2,09
10_12_19	154	23	0,21	2,18	4,08	1,19	2,13
16_12_19	160	24	0,33	3,53	10,43	1,68	2,70

Day_Month_Year	Day	Week	HIDRAULIC RETENTION TIME-HRT (h)						
			HRT _{system}	HRT _{an}	HRT _{ax1}	HRT _{ae}	HRT _{ax2}	HRT _{rea}	HRT _{sed}
10_07_19	1	1	28,27	0,78	0,63	2,63	0,78	0,58	1,36
17_07_19	8	2	18,84	0,68	0,57	2,45	0,68	0,51	1,18
24_07_19	15	3	18,84	0,78	0,89	3,56	0,78	0,58	1,36
31_07_19	22	4	14,13	0,71	0,62	2,89	0,71	0,53	1,24
06_08_19	28	5	18,84	0,89	0,78	3,55	0,89	0,67	1,57
13_08_19	35	6	20,78	0,91	0,82	3,64	0,91	0,68	1,60
27_08_19	49	8	17,24	0,80	0,71	3,21	0,80	0,60	1,41
03_09_19	56	9	17,24	0,80	0,49	3,21	0,80	0,60	1,41
10_09_19	63	10	17,24	1,09	0,63	4,12	1,09	0,82	1,37
17_09_19	70	11	16,83	1,08	0,65	4,28	1,08	0,81	1,34
24_09_19	77	12	16,83	1,09	0,63	4,16	1,09	0,82	1,37
08_10_19	91	14	16,43	1,06	0,66	4,32	1,06	0,79	1,32
17_10_19	100	15	16,06	0,97	0,62	4,08	0,97	0,72	1,21
22_10_19	105	16	16,06	1,01	0,64	4,20	1,01	0,76	1,26
29_10_19	112	17	23,56	1,33	0,83	5,46	1,33	1,00	1,67
05_11_19	119	18	20,78	1,26	0,81	5,33	1,26	0,94	0,38
18_11_19	132	20	27,18	1,48	0,94	6,15	1,48	1,11	0,44
26_11_19	140	21	35,33	1,71	1,13	7,40	1,71	1,28	0,51
03_12_19	147	22	35,33	1,67	1,11	7,28	1,67	1,25	0,50
10_12_19	154	23	35,33	1,67	1,11	7,28	1,67	1,25	0,50
16_12_19	160	24	35,33	1,67	1,11	7,28	1,67	1,25	0,50

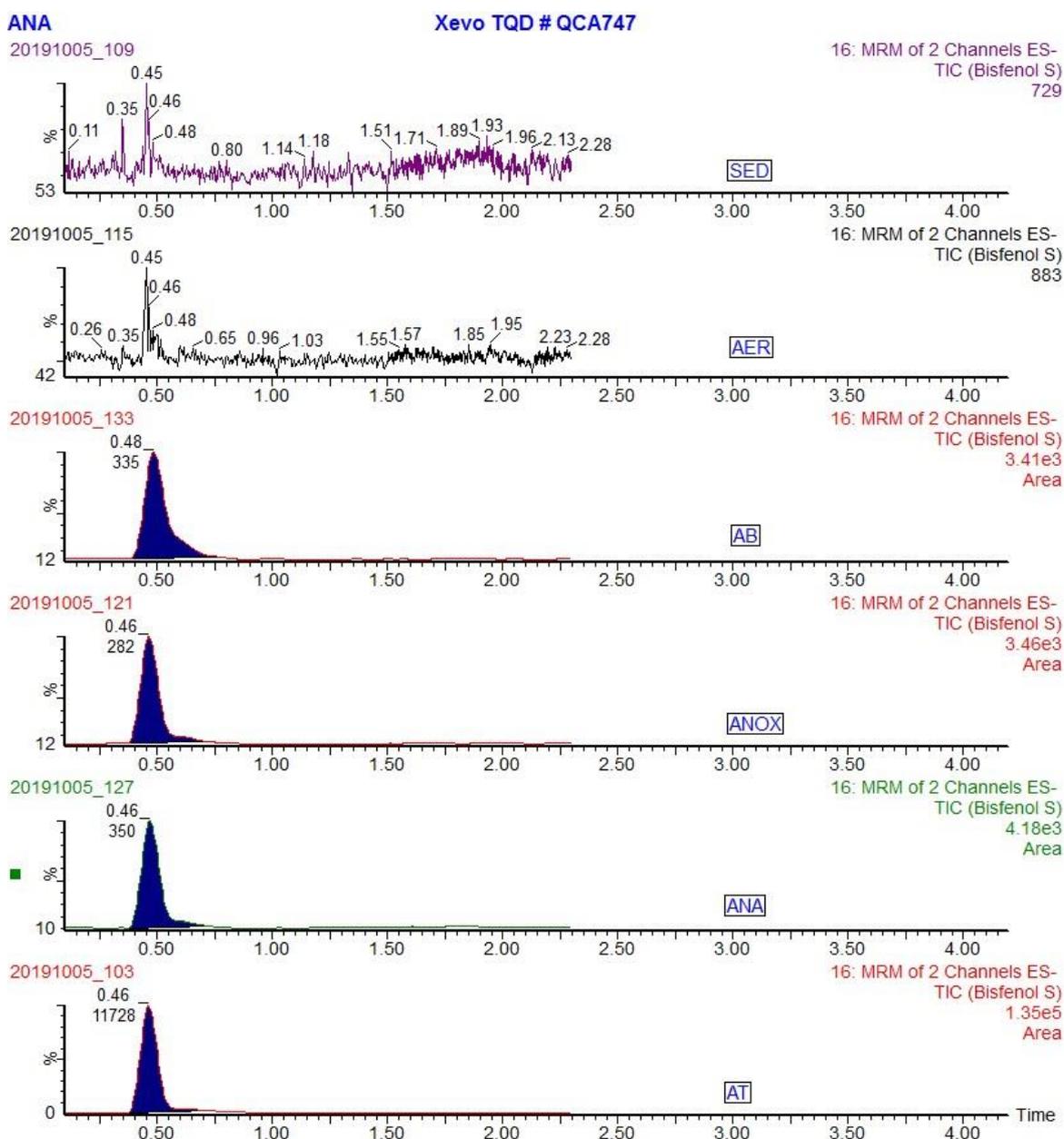
APÊNDICE B

Alguns dos cromatogramas gerados nas análises de cromatografia em fase líquida (UPLC-MS/MS)

Alguns cromatogramas dos ensaios de remoção de Bisfenol A nos sistemas biológicos.



Alguns cromatogramas dos ensaios de remoção de Bisfenol S nos sistemas biológicos.



APÊNDICE C

AMARO, A.; CUNHA, D. L.; MARQUES, M. Remoção de fármacos do esgoto em reatores biológicos com biomassa fixa e suspensa - Uma revisão

MANUSCRITO ACEITO EM 2019 (*IN PRESS*)

REVISTA DAE

On-line ISSN 0101-6040

APÊNDICE D

AMARO, A., CASTRO, R.A., MARTINS, S.B., ALVIM, R.D., SALOMÃO, A.L.,
MARQUES, M. Extração de Biomassa Aderida ao Meio-Suporte de um MBBR:
Agitação Mecânica e Ultrassom.

MANUSCRITO ACEITO EM 2019 (*IN PRESS*)

REVISTA ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Print version ISSN 1413-4152

On-line version ISSN 1809-4457