



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

PATRÍCIA MARQUES CARNEIRO BUARQUE

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES E
NITROGÊNIO EM SISTEMAS ANAERÓBIOS E MICROAERÓBIOS
SEGUIDOS DE FILTROS BIOLÓGICOS PERCOLADORES SUJEITOS À
AERAÇÃO NATURAL E FORÇADA**

FORTALEZA

2017

PATRÍCIA MARQUES CARNEIRO BUARQUE

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES E
NITROGÊNIO EM SISTEMAS ANAERÓBIOS E MICROAERÓBIOS SEGUIDOS
DE FILTROS BIOLÓGICOS PERCOLADORES SUJEITOS À AERAÇÃO
NATURAL E FORÇADA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- B931a Buarque, Patrícia Marques Carneiro.
Avaliação da remoção de micropoluentes emergentes e nitrogênio em sistemas anaeróbios e microaeróbios seguidos de filtros biológicos percoladores sujeitos à aeração natural e forçada / Patrícia Marques Carneiro Buarque. – 2017.
167 f.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.
Coorientação: Prof. Dr. Paulo Igor Millen Firmino.
1. Micropoluentes emergentes. 2. Tratamento anaeróbio. 3. Tratamento microaeróbio. 4. Remoção de nitrogênio. 5. ACV. I. Título.

PATRÍCIA MARQUES CARNEIRO BUARQUE

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES E
NITROGÊNIO EM SISTEMAS ANAERÓBIOS E MICROAERÓBIOS SEGUIDOS
DE FILTROS BIOLÓGICOS PERCOLADORES SUJEITOS À AERAÇÃO
NATURAL E FORÇADA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: 28/07/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino (Co-orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Iran Eduardo Lima Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. César Rossas Mota Filho
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Ao meu pai, Luíz Marques (*in memoriam*)
por todo o incentivo, amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por dar-me força e serenidade diante das dificuldades.

Ao meu paizinho Luíz (in memorian) que almejou tanto esse momento, torceu, incentivou e amou incessantemente. À minha mãezinha, Marilene, pelo amor e educação oferecidos, pela dedicação, compreensão e incentivo constante em minha vida.

Ao meu amado esposo, Hugo, pela compreensão, amor e cuidado e, principalmente, paciência durante todas as etapas do doutorado.

Ao meu irmão, Felipe, pelo incentivo e carinho.

À minha enteada, Priscilla Buarque, pelo apoio e carinho no decorrer desses anos.

Ao professor Dr. André Bezerra dos Santos pela excelente orientação, confiança e apoio.

Ao professor, co-orientador e amigo Dr. Paulo Igor Milen Firmino pela ajuda indispensável e pela grande amizade.

Aos amigos Márcia, Gilmar, Germana, Antônio, Vívian, Carla, Gervina, Paty Biomol e Eduardo pela amizade, companheirismo, ajuda e conselhos. Os dias no Labosan foram mais divertidos com vocês. Saibam que vou carregá-los para a vida.

Aos meus bolsistas, David e Ricardo, que foram meu braço direito e esquerdo quando vos solicitava. A ajuda de vocês foi fundamental.

Aos demais companheiros do LABOSAN, João Paulo, Diego, Geísa e Luciane, pela ajuda nas análises e pelos bons momentos compartilhados.

À amiga Karina pela amizade, companheirismo, compreensão, apoio, conselhos e momentos divertidos.

Aos professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental pelo conhecimento transmitido.

Aos amigos do IFCE campus de Quixadá pelo companheirismo nas horas difíceis, sendo grande apoio nesses longos dias longe de casa.

Ao Laboratório de Análises Traços (LAT) da Universidade Federal do Ceará, pela disponibilidade na realização de análises cromatográficas, na pessoa do professor Dr. Ronaldo Nascimento.

À FUNCAP pela concessão da bolsa de doutorado durante os primeiros dois anos.

A todos que de alguma forma foram importantes para a realização deste trabalho.

“Os únicos limites de um homem são: o tamanho das suas ideias e o grau de sua dedicação.”

F. Veiga

RESUMO

O lançamento inadequado de efluentes *in natura* ou a partir de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) pode ocasionar a introdução de diversos poluentes no ambiente, tais como sólidos orgânicos e inorgânicos, matéria orgânica carbonácea, nutrientes (e.g. nitrogênio e fósforo), entre outros. Nos últimos anos, principalmente em países desenvolvidos, vem se aumentando a preocupação com outros tipos de poluentes, como por exemplo, uma categoria conhecida como micropoluentes emergentes (ME), entre os quais destacam-se os fármacos (e.g. anti-inflamatório e antibióticos), vários hormônios naturais e sintéticos, assim como xenoestrogênios (e.g. bisfenol-A). Esses ME, mesmo em baixas concentrações (ng/L ou µg/L), podem apresentar efeitos adversos em organismos aquáticos e seres humanos como genotoxicidade e interferência endócrina. Assim, torna-se importante o desenvolvimento e aprimoramento de sistemas de tratamento de esgotos de baixo custo que sejam capazes de remover bem as categorias convencionais de poluentes, como também os ME. Nesse sentido, o presente trabalho buscou desenvolver/aprimorar um sistema de baixo custo composto por reator UASB operado sob condições anaeróbias e microaeróbias, seguido de filtro biológico percolador (FBP), com aeração natural e forçada, para remoção conjunta de alguns ME e nitrogênio. Os experimentos foram conduzidos em fluxo contínuo, e os reatores foram alimentados com água contaminada sintética contendo uma mistura de ME (estrona, estradiol, 17 α -etinilestradiol, trimetoprima, sulfametoxazol, diclofenaco e bisfenol-A), com aproximadamente 200 µg/L de cada composto, etanol (co-substrato) e macro e micronutrientes, os quais contribuíram para a inserção de nitrogênio na forma amoniacal (~60 mg/L) ao sistema. O reator UASB, com volume útil de 3,7 L, operou com TDH de 7 h e COV de 3,7 kg/m³.dia. Já o FBP, com 38 L de volume útil e aparas de conduítes como meio suporte, trabalhou com COV de 0,03 kg DQO/m³.dia e TAS de 0,32 m³/m².dia, caracterizando-se como um sistema de baixa taxa. A pesquisa foi realizada em sete fases, envolvendo: aclimação (Etapa I); adição de micropoluentes (Etapa II); adição de microaeração (Etapa III); inserção da coluna de absorção (Etapa IV); desligamento e reativação da aeração na coluna (Etapas V e VI, respectivamente); e recirculação do efluente nitrificado do FBP para o UASB para desnitrificação (Etapa VII). A dinâmica populacional microbiana dos domínios Bacteria e Archaea foi avaliada por meio de técnicas moleculares como PCR/DGGE, a fim de comparar os tratamentos sob condições anaeróbias e microaeróbias. Por fim, foi realizada uma avaliação de ciclo de vida (ACV)

para as diferentes unidades de tratamento e etapas estudadas. O sistema UASB-FBP apresentou bastante estabilidade operacional durante todas as fases de operação, com remoções de matéria orgânica, na forma de DQO, superiores a 90%, com a maior parte da matéria orgânica sendo removida ainda no reator UASB. Este se mostrou pouco eficiente na remoção de ME quando operou sob condições anaeróbias estritas, apresentando média de eficiência de remoção máxima de 45 % para a estrona e mínima de 3 % para o etinilestradiol. Entretanto, a microaeração melhorou sobremaneira a degradação desses compostos no reator anaeróbio, alcançando médias de eficiências de remoção superiores a 50 % para todos os compostos, o que pode ser atribuído à mudança de metabolismo de alguns microorganismos comuns daquele meio, pelo incremento resultado da adição de O₂. Em todas as etapas de operação, a remoção de fármacos e hormônios no FBP foi bastante eficiente, intensificando-se com o uso da aeração forçada, e conseqüente incremento na concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido, com boas eficiências de remoção para os compostos avaliados (e.g. estrona – 67% e bisfenol-A – 91%). Esse aumento na disponibilidade de oxigênio também foi efetivo na remoção de nitrogênio do meio, possibilitando a nitrificação completa, aproximadamente 60%. A recirculação do efluente nitrificado do FBP para o reator UASB para ocorrer a desnitrificação aumentou a remoção do nitrogênio total do sistema, com remoções globais próximas a 100% de nitrato e 90% de nitrito. Assim, o sistema em estudo se revelou bastante atrativo em todos os aspectos de engenharia e de ciclo de vida avaliados, podendo ser considerado como uma ótima alternativa de baixo custo de tratamento de esgotos a ser aplicado na remoção de poluentes convencionais e não convencionais.

Palavras-chave: Micropoluentes emergentes; Tratamento anaeróbio; Tratamento Microaeróbio; Remoção de nitrogênio; Filtro biológico percolador; ACV; Biologia molecular.

ABSTRACT

Inadequate release of untreated effluents or effluents from sewage treatment plants (STP) can lead to the introduction of various pollutants into the environment, such as organic and inorganic solids, carbonaceous organic matter, nutrients (e.g. nitrogen and phosphorus) and others. In recent years, particularly in developed countries, concern has been growing about other types of pollutants, such as a category known as emerging micropollutants (EM), among which are drug compounds (e.g. anti-inflammatory and antibiotics), various natural and synthetic hormones, as well as xenoestrogens (e.g. bisphenol-A). These EMs, even at low concentrations (ng / L or $\mu\text{g} / \text{L}$), could cause adverse effects on aquatic organisms and humans, such as genotoxicity and endocrine interference. Thus, the importance of the development and improvement of low cost sewage treatment systems that are capable of removing conventional categories of pollutants, as well as the MEs. In this sense, the present work aimed to develop / improve a low cost system composed of a UASB reactor operated under anaerobic and microaerobic conditions, followed by a trickling filter (TF), with natural and forced aeration, for the combined removal of some ME and nitrogen. The experiments were performed in a continuous stream and the reactors were fed with synthetic contaminated water containing a mixture of EM (estrone, estradiol, 17α - ethinylestradiol, trimethoprim, sulfamethoxazole, diclofenac and bisphenol - A) with approximately $200 \mu\text{g} / \text{L}$ of each compound, Ethanol (co-substrate), macro and micro-nutrients, which contributed to the insertion of ammoniacal nitrogen ($\sim 60 \text{ mg} / \text{L}$) into the system. The UASB reactor, with a useful volume of 3.7 L, operated with HRT of 7 h and OLR of $3.7 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$. The TF, with 38 L of useful volume and conduit shavings as filter media, worked with OLR of $0.03 \text{ kg COD} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ and SAR of $0.32 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day}$, characterizing as a low-rate system. The research was carried out in seven phases, involving: acclimatization (Phase I); Micropollutants insertion (Phase II); Microaeration insertion (Phase III); Bubbling column insertion (Phase IV); Deactivation and reactivation of the aeration in the column (Phase V and Phase VI), respectively; Recirculation of the nitrified effluent from the TF to the UASB for denitrification (Phase VII). The microbial population dynamics of the Bacteria and Archaea domains were evaluated using molecular techniques such as PCR / DGGE, in order to compare the treatments under anaerobic and microaerobic conditions. Finally, a life-cycle assessment (LCA) was performed for the different treatment units and stages studied. The UASB-FBP system showed good operational

stability during all phases of operation, with removal of organic matter in the form of COD, higher than 90 %, with most of it still being removed in the UASB reactor. This reactor hasn't shown good efficiency in the removal of EM when operated under strict anaerobic conditions, presenting a maximum removal efficiency of 45 % for estrone and a minimum of 3 % for ethinylestradiol. However, the microaeration improved greatly the degradation of these compounds in the anaerobic reactor, reaching mean removal efficiencies of over 50 % for all compounds, which can be attributed to the change in metabolism of some common microorganisms of that medium, with the increase in O₂. In all stages of operation, the removal of drugs and hormones in the TF was quite efficient, intensified by the use of forced aeration, and consequent increase in dissolved oxygen concentration in the liquid medium, with good removal efficiencies for the evaluated compounds (e.g. estrone-67 % and bisphenol-A-91 %). This increase in oxygen availability was also effective in the nitrogen removal from the medium, allowing complete nitrification, approximately 60 %. The nitrified effluent recirculation from the TF to the UASB reactor to occur denitrification increased the total nitrogen removal from the system, with removals near 100% for nitrate and 90% for nitrite. Thus, the system under study proved to be very attractive in all aspects evaluated (engineering and life cycle) and can be considered as a great low cost alternative of sewage treatment to be applied in the removal of conventional and unconventional pollutants.

Keywords: Emerging micropollutants; Anaerobic treatment; Microaerobic treatment; Nitrogen removal; Trickling filters; LCA; Molecular biology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	– Seção de um Filtro Biológico Percolador	29
Figura 2.2	– Diferentes meios suportes utilizados em filtros biológicos percoladores	31
Figura 2.3	– Remoção de nitrogênio em processos de tratamento biológico.....	36
Figura 2.4	– Funcionamento dos desreguladores endócrinos.....	42
Figura 2.5	– Vias de contaminação por micropoluentes emergentes	44
Figura 3.1	– Configuração do sistema experimental utilizado na remoção de micropoluentes sob condições anaeróbias e microaeróbias.....	54
Figura 3.3	– DQO afluente e efluente e eficiência de remoção	62
Figura 3.4	– Distribuição dos resultados de DQO afluentes e efluentes ao sistema	62
Figura 3.5	– Variação das vazões molares de nitrogênio, metano e dióxido de carbono no biogás produzido pelo sistema reacional	65
Figura 3.6	– Concentrações afluentes e efluentes de micropoluentes, com suas correspondentes eficiências de remoção durante as fases experimentais avaliadas.....	67
Figura 3.7	– Diagramas de caixa para as concentrações afluente e efluente dos microcontaminantes durante as etapas II e III.....	71
Figura 3.8	– Análise do perfil de DGGE de Bacteria baseada no coeficiente de correlação de Pearson e dendograma UPGMA	75
Figura 3.9	– Análise de riqueza, diversidade e organização funcional do perfil de fingerprint de DGGE de bacteria	76
Figura 3.10	– Análise do perfil de DGGE de Arqueia baseada no coeficiente de correlação de Pearson e dendograma UPGMA	79
Figura 3.11	– Análise de riqueza, diversidade e organização funcional do perfil de fingerprint de DGGE de arqueia	81
Figura 4.1	– Esquema do sistema avaliado, UASB seguido de FBP	88
Figura 4.2	– Valores de DQO monitorados no afluente e no efluente ao sistema UASB-FBP, e as correspondentes eficiências de remoção durante as diferentes etapas de operação.....	94
Figura 4.3	– Distribuição dos resultados de DQO afluentes e efluentes ao sistema UASB-FBP	97
Figura 4.4	– Variação das vazões molares de nitrogênio, metano e dióxido de carbono no biogás produzido pelo sistema UASB-FBP	99
Figura 4.5	– Concentrações afluentes e efluentes de micropoluentes no reator UASB, com suas correspondentes eficiências de remoção durante as etapas II a VII.....	102
Figura 4.6	– Diagramas de caixa para as concentrações dos micropoluentes afluentes e efluentes ao reator UASB, durante as diferentes etapas de operação	104
Figura 4.7	– Concentrações afluentes e efluentes de micropoluentes no FBP, com suas correspondentes eficiências de remoção durante as etapas experimentais avaliadas.....	108
Figura 4.8	– Diagramas de caixa para as concentrações dos micropoluentes afluentes e efluentes a coluna e ao FBP, durante as diferentes etapas de operação .	113
Figura 4.9	– Concentrações afluente, afluente e remoção total de micropoluentes no sistema UASB-FBP, em todas as etapas de operação	116
Figura 4.10	– Diagramas de caixa para as concentrações afluentes e efluentes dos Micropoluentes no sistema UASB-FBP, durante todas as fases de operação	117

Figura 5.1	– Distribuição dos resultados de nitrogênio amoniacal (N-NH ₄ ⁺) afluentes e efluentes aos sistemas	127
Figura 5.2	– Distribuição dos resultados de amônia (afluente), nitrato e nitrito (efluentes) no sistema	129
Figura 5.3	– Concentrações das frações nitrogenadas (amônia, nitrato, nitrito e nitrogênio gasoso) efluentes ao sistema UASB-FBP.....	131
Figura 5.4	– Proporções de conversão de nitrogênio	133
Figura 6.1	– Fluxograma do processo de tratamento de esgotos domésticos sob condições anaeróbias (cenário 1), ilustrando os fluxos diários de entradas e saídas	138
Figura 6.2	– Fluxograma do processo de tratamento de esgotos domésticos sob condições microaeróbias (cenário 2), ilustrando os fluxos diários de entradas e saídas.....	139
Figura 6.3	– Comparação dos impactos ambientais observados nos cenários 1 e 2 .	142
Figura 6.4	– Impactos ambientais observados no cenário 2.....	143
Figura 6.5	– Avaliação dos impactos do Cenário 1 e Cenário 2 alternativo	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	– Características de diferentes tipos de filtros biológicos percoladores	28
Tabela 2.2	– Principais características e desempenhos de filtros biológicos percoladores pós reatores UASB	38
Tabela 2.3	– Micropoluentes emergentes e suas características químicas.....	43
Tabela 2.4	– Estudos acerca da ocorrência de fármacos, hormônios e xenoestrogênios em diferentes matrizes ambientais	45
Tabela 2.5	– Eficiências de remoção de micropoluentes para diferentes sistemas de tratamento	51
Tabela 3.1	– Concentrações de soluções de macronutrientes	56
Tabela 3.2	– Concentrações de soluções de micronutrientes.....	56
Tabela 3.3	– Parâmetros operacionais do reator sob condições anaeróbias e microaeróbias	57
Tabela 3.4	– Parâmetros físico-químicos, frequência e métodos de análise.....	59
Tabela 3.5	– Concentrações afluentes e efluentes médias e eficiências de remoção de DQO.....	61
Tabela 3.6	– Percentual de nitrogênio, metano, gás carbônico.....	64
Tabela 3.7	– Médias das concentrações afluentes, efluentes e eficiências de remoção de micropoluentes	69
Tabela 3.8	– Índice de diversidade de Shannon-Wiener (H), riqueza ponderada (Rr) e organização funcional (Fo) para bactéria.....	74
Tabela 3.9	– Índice de diversidade de Shannon-Wiener (H), riqueza ponderada (Rr) e organização funcional (Fo) para arqueia.....	79
Tabela 4.1	– Dimensões dos sistemas reacionais utilizados nos experimentos.....	89
Tabela 4.2	– Caracterização do meio suporte	90
Tabela 4.3	– Parâmetros operacionais dos sistemas experimentais.....	92
Tabela 4.4	– Concentrações médias afluentes e efluentes e eficiências de remoção de DQO	96
Tabela 4.5	– Percentual médio de metano, gás carbônico e ar presentes no biogás.....	99
Tabela 4.6	– Médias das concentrações afluentes, efluentes e eficiências de remoção de micropoluentes no reator UASB, durante todas as etapas do experimento.....	103
Tabela 4.7	– Médias das concentrações afluentes, efluentes e eficiências de remoção de micropoluentes na coluna de absorção e no FBP, para cada etapa do experimento.....	109
Tabela 5.1	– Parâmetros operacionais dos sistemas experimentais.....	122
Tabela 5.2	– Parâmetros físico-químicos, frequência e métodos de análise.....	123
Tabela 5.3	– Concentrações das frações nitrogenadas (amônia, nitrito, nitrato e nitrogênio gasoso) efluentes ao sistema UASB-FBP.....	125
Tabela 5.4	– Valores médios das frações nitrogenadas quantificadas para o cálculo do balanço de massa.....	132
Tabela 6.1	– Dados dos cenários estudados para o tratamento de esgotos sanitários	138
Tabela 6.2	– Dados brutos utilizados no inventário do ciclo de vida do sistema de tratamento anaeróbio.....	140
Tabela 6.3	– Dados brutos utilizados no inventário do ciclo de vida do sistema de tratamento microaeróbio	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACV	Avaliação do Ciclo de vida
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AT	Alcalinidade Total
BPA	Bisfenol-A
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CG	Cromatografia gasosa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
COV	Carga orgânica volumétrica
DAD	Detector de arranjo diodos
DCF	Diclofenaco
DE	Desregulador endócrino
DEHA	Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental
DGGE	<i>Denaturing Gradient Gel Electrophoresis</i> (Gradiente desnaturante gel de eletroforese)
DQO	Demanda química de oxigênio
E1	Estrona
E2	Estradiol
EE2	17 α – Etinilestradiol
EF	Efluente
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FBP	Filtro Biológico Percolador
GC	Gas Chromatography
IC	<i>Internal circulation reactor</i> (Reator de circulação interna)
K _{biol}	Constante de biodegradação
K _d	Coefficiente de distribuição sólido-líquido
K _{ow}	Coefficiente de partição octanol/água
LABOSAN	Laboratório de Saneamento
ME	Micropoluentes emergentes
NH ₃	Amônia
p	Significância de teste estatístico
PCR	<i>Polymerase chain reaction</i> (Reação em cadeia de polimerase)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PHP	Produto de Higiene Pessoal
ppm	Parte por milhão
ppb	Parte por bilhão
PVC	Policloreto de Polivinila
SFX	Sulfametoxazol
SPE	<i>Solid phase extraction</i> (Extração em fase sólida)
SS	Sólidos em Suspensão
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis

ST	Sólidos Totais
TAS	Taxa de Aplicação Superficial
TCD	Detector de condutividade térmica
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TM	Taxa de microaeração
TMP	Trimetoprima
TR	Taxa de Recirculação
UASB	<i>Upflow sludge blanket</i> (Reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente)
UFC	Universidade Federal do Ceará
USEPA	<i>United States of Environmental Protection Agency</i> (Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Objetivos.....	24
1.1.1	<i>Objetivo geral</i>	24
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i>	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	Uso de reatores anaeróbios no tratamento de esgotos domésticos.....	25
2.2	Pós-tratamento de reatores UASB	26
2.3	Filtro biológico percolador	27
2.4	Características gerais dos FBP.....	28
2.5	Processo de nitrificação em filtros biológicos percoladores.....	33
2.6	Processo de desnitrificação em reatores UASB	35
2.7	Uso de sistemas conjugados UASB-FBP na remoção de nutrientes	36
2.8	Microaeração em reatores anaeróbios.....	39
2.9	Micropoluentes emergentes	41
2.10	Ocorrência de micropoluentes em matrizes ambientais	44
2.11	Determinação dos micropoluentes emergentes.....	46
2.12	Remoção de micropoluentes emergentes.....	46
2.12.1	<i>Processos não biológicos</i>	47
2.12.2	<i>Processos biológicos</i>	48
3	AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES EM REATOR UASB SOB CONDIÇÕES ANAERÓBIAS E MICROAERÓBIAS	52
3.1	Introdução	52
3.2	Material e métodos	53
3.2.1	<i>Aparato experimental</i>	53
3.2.2	<i>Afluente sintético</i>	55
3.2.3	<i>Procedimento experimental</i>	56
3.2.4	<i>Métodos analíticos</i>	58
3.2.5	<i>Análise de biologia molecular</i>	59
3.2.6	<i>Tratamento estatístico dos dados</i>	60
3.3	Resultados e discussão.....	61
3.3.1	<i>Remoção de DQO e produção de biogás</i>	61
3.3.1.1	<i>Remoção de DQO</i>	61
3.3.1.2	<i>Produção de biogás</i>	63
3.3.2	<i>Remoção de micropoluentes</i>	66
3.3.3	<i>Biologia molecular</i>	73
3.3.3.1	<i>Bactéria</i>	74
3.3.3.2	<i>Arqueia</i>	79
3.4	Conclusões	84
4	REMOÇÃO DE FÁRMACOS E HORMÔNIOS UTILIZANDO UM REATOR UASB SEGUIDO DE FBP	85
4.1	Introdução	85
4.2	Material e métodos	87
4.2.1	<i>Aparato experimental</i>	87
4.2.2	<i>Afluente sintético</i>	90
4.2.3	<i>Procedimento experimental</i>	90
4.2.4	<i>Métodos analíticos</i>	93
4.2.5	<i>Tratamento estatístico dos dados</i>	93

4.3	Resultados e discussão	94
4.3.1	Remoção de DQO e produção de biogas	94
4.3.1.1	<i>Remoção de DQO e estabilidade operacional</i>	94
4.3.1.2	<i>Produção de biogas</i>	98
4.3.2	Remoção de micropoluentes emergentes	101
4.3.2.1	<i>Remoção de micropoluentes no reator UASB</i>	101
4.3.2.2	<i>Remoção de micropoluentes no FBP</i>	107
4.3.2.3	<i>Remoção de micropoluentes no sistema UASB-FBP</i>	115
4.4	Conclusões	118
5	TRATAMENTO DE ÁGUAS SINTÉTICAS PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO UTILIZANDO UM REATOR UASB SEGUIDO DE FBP SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE AERAÇÃO	119
5.1	Introdução	119
5.2	Material e métodos	121
5.2.1	<i>Aparato experimental</i>	121
5.2.2	<i>Afluente sintético</i>	121
5.2.3	<i>Procedimento experimental</i>	121
5.2.4	<i>Métodos analíticos</i>	122
5.2.5	<i>Tratamento estatístico dos dados</i>	123
5.3	Resultados e discussão	124
5.3.1	Remoção de DQO e avaliação do biogas	124
5.3.1.1	<i>Remoção de DQO</i>	124
5.3.1.2	<i>Avaliação do biogas</i>	124
5.3.2	Remoção de nitrogênio – nitrificação/desnitrificação	124
5.3.2.1	<i>Nitrificação</i>	124
5.3.2.2	<i>Desnitrificação</i>	130
5.3.3	Balço de nitrogênio para o sistema UASB-FBP	131
5.4	Conclusões	134
6	AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA (ACV) DE SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO POR REATOR UASB CONVENCIONAL E REATOR UASB COM MICROAERAÇÃO	135
6.1	Introdução	135
6.2	Material e métodos	136
6.2.1	<i>Definição do objetivo e escopo</i>	136
6.2.2	<i>Avaliação do inventário do ciclo de vida</i>	137
6.2.3	<i>Descrição dos cenários</i>	137
6.3	Resultados e discussão	139
6.3.1	<i>Avaliação dos impactos do ciclo de vida comparativa nos cenários 1 e 2</i> ...	139
6.3.2	<i>Avaliação do ciclo de vida comparativo (cenário 1 e cenário 2 com aproveitamento energético do biogás)</i>	145
6.4	Conclusões	146
7	CONSIDERAÇÕES GERAIS	147
	REFERÊNCIAS	148

APRESENTAÇÃO DA TESE

Essa pesquisa tem como foco central desenvolver/aprimorar um sistema de baixo custo de tratamento de esgotos composto por reator UASB operado sob condições anaeróbias e microaeróbias, seguido de filtro biológico percolador (FBP), com aeração natural e forçada, para remoção conjunta de alguns micropoluentes emergentes (ME) e nitrogênio.

Com o intuito de facilitar o entendimento e a leitura, a tese foi dividida em capítulos, conforme descrito abaixo.

- **Capítulo 1:** descreve a introdução e explica os objetivos gerais e específicos da pesquisa, esclarecendo como a tese foi concebida e elaborada.
- **Capítulo 2:** apresentam-se os principais fundamentos teóricos da remoção de nitrogênio e ME. Nesse capítulo, estão descritas as principais tecnologias utilizadas no tratamento de esgotos domésticos, as vantagens e características estruturais do FBP pós-UASB; a remoção de nutrientes em sistemas associados UASB-FBP, as características dos micropoluentes emergentes e as principais tecnologias de remoção desses compostos.
- **Capítulo 3:** investigou-se a remoção de ME utilizando reator UASB sob condições anaeróbias e microaeróbias (adição de baixa vazão de ar sintético no meio). Para isso, foram realizados ensaios em fluxo contínuo comparando as duas configurações, realizados testes estatísticos para comparação dos dados e realizado um estudo de biologia molecular, a fim de confirmar os resultados de engenharia.
- **Capítulo 4:** foi realizado o estudo da remoção de ME de efluentes sintéticos utilizando um sistema composto por um reator anaeróbio/microaeróbio seguido de pós-tratamento em um FBP, sob condições de aeração natural e forçada, inserindo-se uma coluna de absorção à montante do FBP de maneira a procurar se garantir a nitrificação completa.
- **Capítulo 5:** avaliação do efeito da aeração externa na remoção de nitrogênio em FBP pós-reatores UASB, bem como a inserção de baixa taxa de recirculação do

efluente nitrificado para o reator anaeróbio, a fim de avaliar o processo de desnitrificação. Ao final desse estudo, foi realizado o balanço de nitrogênio, a fim de avaliar a dinâmica de entrada e saída desse poluente no sistema.

- **Capítulo 6:** refere-se à avaliação do desempenho ambiental de dois sistemas de tratamento de esgoto: reator UASB convencional e reator UASB com microaeração (suplementado com baixas vazões de oxigênio), por meio da avaliação do ciclo de vida, em função do gerenciamento dos subprodutos gerados. Nesse capítulo, são exibidos inventários de ciclo de vida de ambos os processos e a comparação dos impactos associados aos processos em diferentes categorias de avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV).

- **Capítulo 7:** apresenta uma discussão geral das principais conclusões e implicações do trabalho.

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, o monitoramento de micropoluentes emergentes (ME) no meio ambiente vem tomando grandes proporções por parte da comunidade científica, principalmente em países desenvolvidos, haja vista que os seus efeitos (e.g. toxicidade aquática, seleção de bactérias patogênicas, desregulação endócrina e genotoxicidade), podem ser bastante danosos à saúde humana, assim como ao equilíbrio da fauna e da flora (AQUINO *et al.*, 2013; HALLING-SØRENSEN *et al.*, 1998; KIM, AGA, 2007; KÜMMERER, 2010).

Dentre os ME incluídos nesse grupo, podem-se citar alguns fármacos (e.g. sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco), hormônios naturais (e.g. estrona) e sintéticos (e.g. 17 α -etinilestradiol), produtos de limpeza e higiene pessoal, além de materiais diversos (e.g. bisfenol-A) (AQUINO *et al.*, 2013; BILA, DEZOTTI, 2007; VANDENBERG *et al.*, 2007).

Micropoluentes emergentes podem chegar às redes de coleta de esgoto e atingirem ecossistemas aquáticos diversos por meio do lançamento de correntes não segregadas (usuais) e segregadas de esgotos, principalmente a partir de excrementos de indivíduos que podem conter medicamentos de uso oral e hormônios naturais, produtos de limpeza e higiene pessoal etc. Uma outra rota é pelo descarte nas tubulações sanitárias de medicamentos não usados ou com prazos de validade expirados (AQUINO *et al.*, 2013; TAMBOSI *et al.*, 2010).

As Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) são projetadas para a redução dos impactos relacionados ao lançamento de substâncias tóxicas nos corpos receptores e seus consequentes danos ao meio ambiente e à saúde humana (GUTIERREZ, 2014; VON SPERLING, 2005). No Brasil, as ETE são usualmente projetadas em nível secundário, e quando em nível terciário, são normalmente concebidas para remoção de nitrogênio e micro-organismos patogênicos.

Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) (2016), o índice médio do país chega a 42,7% para a estimativa dos esgotos gerados e 74,0% para os esgotos que são coletados. Ou seja, de maneira a se viabilizar a universalização do esgotamento sanitário, deve-se pensar em sistemas de tratamento de esgotos de baixo custo, projetados pelo menos em nível secundário. Contudo, nada

impede da busca pelo aprimoramento desses referidos sistemas para remoção de poluentes não convencionais, como os ME, de maneira a atenuar ainda mais os impactos do lançamento de esgotos tratados em corpos receptores.

No Brasil, o tratamento de esgoto sanitário utilizando sistemas anaeróbios tem sido amplamente utilizado, principalmente devido às favoráveis condições climáticas do país, em que prevalecem elevadas temperaturas o ano inteiro (CHERNICHARO, 2006; VAN HAANDEL *et al.*, 2006). Vários estudos apontam que o reator de manto de lodo e fluxo ascendente (UASB) constitui o sistema de tratamento anaeróbio de mais alta aplicação na prática, principalmente em regiões de clima tropical e subtropical, haja vista que combina construção e operação simplificadas e capacidade de acomodar elevadas cargas orgânicas e hidráulicas (CHERNICHARO, 2006; PEREIRA *et al.*, 2013).

No entanto, reatores do tipo UASB, geralmente, produzem efluentes que ainda necessitam de pós-tratamento para complementação da remoção de matéria orgânica carbonácea, assim como a remoção de nutrientes e micro-organismos patogênicos (RIBEIRO *et al.*, 2017; SMITH *et al.* 2014). Investigações nacionais e mesmo internacionais com reatores UASB avaliando-se a capacidade em remover fármacos e desreguladores endócrinos pode ainda ser considerada incipiente (BRANDT, 2012; FROEHNER *et al.*, 2011; GRAAFF *et al.*, 2011; QUEIROZ *et al.*, 2012; REYES *et al.*, 2010; VERLICCHI *et al.*, 2010).

Recentemente, vem se aumentando o uso de sistemas microaeróbios de tratamento de esgotos como processo *in-situ* de dessulfurização, assim como para alguns compostos recalcitrantes como BTEX (FIRMINO, 2013; SOUSA, 2016). Contudo, até onde se sabe, sistemas microaeróbios nunca foram investigados na remoção de ME, os quais também apresentam características recalcitrantes sob condições anaeróbias.

Uma grande variedade de sistemas de pós-tratamento combinados a reatores UASB têm sido relatados na literatura, dentre os quais se destacam os filtros aerados submersos (FAS), wetlands construídas, sistema de lodo ativado, lagoas de polimento, filtro biológico percolador (FBP), entre outros (ALMEIDA, OLIVEIRA, CHERNICHARO, 2011; CAVALCANTI *et al.*, 2001; DUDA, OLIVEIRA, 2011; MACHDAR *et al.*, 2000; MOAWAD *et al.*, 2009; PRAKASH *et al.*, 2007; RIBEIRO *et al.*, 2017; SILVA 2005; SOUSA *et al.*, 2001).

Os FBP têm merecido destaque como sistema de pós-tratamento UASB, haja vista que, além de vantagens como robustez a choques de carga e toxicidade por parte da biomassa, sendo uma característica típica dos sistemas com biofilmes, esse tipo de sistema se mostra bastante eficiente na remoção de matéria orgânica carbonácea e muitas vezes na remoção de nitrogênio amoniacal. Pesquisas recentes no Brasil mostram que tais sistemas ainda conseguem remover bem alguns ME como fármacos e desreguladores endócrinos (ALMEIDA, 2007; AQUINO *et al.*, 2013; CHERNICHARO, 2006; CHERNICHARO, NASCIMENTO, 2001; KHAN *et al.*, 2011; KASPRZYK-HORDERNA, DINSDALEB, GUWY, 2009; PONTES *et al.*, 2003).

Nesse contexto, a associação de reatores UASB e FBP como pós-tratamento torna-se uma alternativa bastante atraente, uma vez que os FBP possuem vantagens relevantes em relação a outros sistemas aeróbios, como baixo custo e simplicidade operacional, principalmente quando não necessita de uma etapa de clarificação (ALMEIDA, OLIVEIRA, CHERNICHARO 2011; ALMEIDA, CHERNICHARO, SOUZA, 2009).

Entretanto, alguns estudos relatam que a baixa disponibilidade de oxigênio dissolvido no FBP pode ser um dos limitantes da nitrificação completa. Assim, o emprego de uma aeração forçada a partir de uma coluna de absorção poderia dar mais flexibilidade operacional em ETE do tipo UASB-FBP, fornecendo um baixo TDH e mantendo a garantia dos níveis de eficiência desejados, tanto de remoção de nitrogênio amoniacal como de nitrogênio total.

Assim, torna-se premente o desenvolvimento e aprimoramento de sistemas de tratamento de esgotos de baixo custo que sejam capazes de remover bem as categorias convencionais de poluentes, como também os ME. A pesquisa foi realizada em sete fases, envolvendo: aclimação (Etapa I); adição de micropoluentes (Etapa II); adição de microaeração (Etapa III); inserção da coluna de absorção (Etapa IV); desligamento e reativação da aeração na coluna (Etapas V e VI, respectivamente); e recirculação do efluente nitrificado do FBP para o UASB para desnitrificação (Etapa VII).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver e aprimorar um sistema de tratamento de esgotos de baixo custo composto por reator UASB operado sob condições anaeróbias e microaeróbias, seguido de filtro biológico percolador (FBP), com aeração natural e forçada, para remoção conjunta de alguns micropoluentes emergentes (ME) e nitrogênio.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar um estudo comparativo da eficiência de remoção de ME (estrona, estradiol, 17α – etinilestradiol, trimetoprima, sulfametoxazol, bisfenol-A e diclofenaco) no reator UASB convencional e em UASB com microaeração.
- Avaliar o efeito da incorporação de uma coluna de absorção como uma estratégia de aeração forçada para aumentar as taxas de nitrificação no FBP.
- Avaliar a eficiência de remoção dos ME utilizando um sistema combinado UASB-FBP, empregando aeração natural e forçada no FBP.
- Investigar o efeito da recirculação do efluente nitrificado do FBP para o UASB para subsequente desnitrificação.
- Comparar o desempenho ambiental do tratamento de efluentes sanitários em reator UASB sob condições anaeróbias e microaeróbias, utilizando uma ferramenta para avaliação de impactos, a avaliação do ciclo de vida (ACV).
- Avaliar a mudança populacional dos sistemas anaeróbios e microaeróbios estudados por meio das técnicas moleculares PCR/DGGE.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Uso de reatores anaeróbios no tratamento de esgotos domésticos

Os sistemas anaeróbios utilizados no tratamento de esgotos domésticos têm se difundido no mundo inteiro como eficientes e confiáveis, principalmente em países tropicais e subtropicais, onde as condições climáticas são favoráveis ao processo (AIYUK *et al.*, 2006; CHERNICHARO *et al.*, 2015; FORESTI, ZAIAT, VALLERO, 2006; LETTINGA, 2008; METCALF & EDDY, 2016).

Desse modo, já é entendimento consolidado que, em determinadas condições, os reatores anaeróbios podem ser mais vantajosos que os sistemas aeróbios, desde que corretamente projetados e operados (AIYUK *et al.*, 2006; VAN HAANDEL *et al.*, 2006; CHERNICHARO, 2007; CHERNICHARO *et al.*, 2015). Dentre as principais vantagens desses sistemas, comparativamente aos aeróbios, pode-se citar: menor consumo de energia, baixa produção de lodo, simplicidade operacional e fonte potencial de energia (produção de metano) (CHERNICHARO, 2007; METCALF & EDDY, 2016).

Dentre os sistemas anaeróbios de tratamento, os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) estão sendo amplamente estudados em todo mundo, aplicados ao tratamento de diferentes tipos de esgotos (FORESTI, ZAIAT, VALLERO, 2006; MARTÍNEZ *et al.*, 2007; NOYOLA *et al.*, 2012; TILLEY *et al.*, 2014), inclusive no tratamento de esgoto sanitário (CHERNICHARO *et al.*, 2015; GONÇALVES *et al.*, 2001; PONTES *et al.*, 2003; TANDUKAR *et al.*, 2005).

Segundo Noyola *et al.* (2012) e Ribeiro *et al.* (2017) essa tecnologia já está bem consolidada na América Latina e no Brasil. Uma pesquisa recente estima que cerca de 40% das plantas de tratamento de esgoto implementadas em pequenos municípios no Brasil (menos de 10.000 habitantes) usam essa tecnologia anaeróbia como a primeira etapa do tratamento.

No Estado do Ceará, o perfil de distribuição de tecnologias de tratamento de esgotos domésticos nos municípios privilegia, já desde alguns anos, os sistemas anaeróbios, conforme observado por Silva *et al.* (2013). Esse estudo, ao avaliar as 256 plantas de tratamento de efluentes municipais existentes em 2011, verificou 60% das tecnologias de tratamento eram compostas por reator UASB ou sistemas híbridos envolvendo essa configuração de reator.

Os sistemas UASB apresentam vantagens como baixa demanda de área, tolerância a elevadas cargas e aplicabilidade em pequena e grande escala, além daquelas supracitadas relacionadas aos sistemas anaeróbios de tratamento. Entretanto, esse tipo de sistema nem sempre fornece efluentes capazes de atender aos padrões estabelecidos para lançamento de efluentes, principalmente no tocante ao carbono residual, patógenos, emissão de gases corrosivos, remoção de nutrientes (e.g. amônia) e produtos recalcitrantes (e.g. micropoluentes emergentes), tornando necessária uma etapa de pós-tratamento (ALMEIDA, 2007; AQUINO *et al.*, 2013; CHERNICHARO, 2001; RIBEIRO *et al.*, 2017; SILVA, 2005).

2.2 Pós-tratamento de reatores UASB

Existe, no Brasil, uma forte tendência à utilização de sistemas aeróbios como pós-tratamento a reatores UASB. São sistemas combinados, em série, de processos anaeróbios e aeróbios, que apresentam diversas vantagens, principalmente devido à obtenção de um efluente de elevada qualidade e também à redução de custos que tal combinação apresenta em relação às estações de tratamentos convencionais (CHERNICHARO *et al.*, 2015; CHERNICHARO, 2006).

Assim, o principal objetivo da combinação desses processos é aumentar as eficiências de remoção de matéria orgânica, nutrientes, bem como compostos ainda pouco estudados, como fármacos e hormônios (AQUINO *et al.*, 2013; DUDA, OLIVEIRA, 2011).

Portanto, ao selecionar uma tecnologia de pós-tratamento de reatores UASB, deve-se levar em consideração aquela mais sustentável, onde há a recuperação e reutilização dos subprodutos, bem como a utilização de tecnologias simples, buscando sempre a qualidade do efluente final (KHAN *et al.*, 2011).

Uma grande variedade de sistemas de pós-tratamento combinados a reatores UASB têm sido relatados na literatura, dentre os quais se destacam os filtros aerados submersos (FAS), sistemas wetlands, reator em batelada sequencial (RBS), coagulação-floculação, sistema de lodo ativado, lagoas de polimento e filtro biológico percolador (FBP) (ALMEIDA, OLIVEIRA, CHERNICHARO, 2011; CAVALCANTI *et al.*, 2001; SILVA, 2005; MACHDAR *et al.*, 2000; MOAWAD *et al.*, 2009; OKUBO *et al.*, 2015;

PRAKASH *et al.*, 2007; RIBEIRO, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2017; SOUSA *et al.*, 2001; VON SPERLING *et al.*, 2001).

Estudos realizados com os sistemas físico-químicos de coagulação-floculação revelaram que tais métodos são bastante eficientes na remoção de matéria orgânica, apresentando concentrações de DBO, DQO e SST variando entre 38-55, 109-256, 65-110 mg/L, respectivamente, e nutrientes com percentuais de remoção de 99% e 94% para nitrogênio e fósforo, respectivamente. No entanto, Prakash *et al.* (2007) revelaram que esse sistema não foi eficiente na remoção de patógenos, apresentando taxas de CTer bem acima daqueles recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS), bem como apresentam elevados custos de operação.

Os sistemas de lodos ativados (LA) também têm sido frequentemente estudados como pós-tratamento de sistemas UASB, podendo apresentar elevadas remoções de DQO no sistema associado (UASB+LA) entre 85 e 93%. Porém, esse sistema apresenta algumas desvantagens, como os custos relativos à aeração, podendo torná-lo pouco atrativo (CHERNICHARO, 2006; KHAN *et al.*, 2011).

Sabendo que a aplicabilidade dos reatores anaeróbios é baseada em sua simplicidade operacional e baixo custo, é interessante, portanto, que também suas unidades de pós-tratamento apresentem as mesmas características. Nesse sentido, o filtro biológico percolador (FBP) tem se mostrado uma tecnologia bastante atrativa para pós-tratamento de reatores UASB, haja visto que esse sistema é compacto, operacionalmente simples e de baixo consumo de energia e custo operacional (ALMEIDA, OLIVEIRA, CHERNICHARO, 2011; RIBEIRO, 2015; OKUBO *et al.*, 2015; SANTOS, 2005).

2.3 Filtro Biológico Percolador

Chernicharo (2006) e Gonçalves *et al.* (2001) descrevem os filtros biológicos percoladores como sendo um tanque preenchido com material altamente permeável, tal como pedras, ripas ou material plástico, sobre o qual os esgotos são aplicados sob forma de gotas ou jatos, percolando de cima para baixo e sob condições aeróbias.

A percolação dos esgotos sobre o meio suporte faz com que haja um crescimento bacteriano na superfície do material de enchimento, na forma de uma fina

película fixa denominada biofilme. As águas residuárias passam sobre o biofilme, permitindo um maior contato entre os microrganismos e matéria orgânica (CHERNICHARO, 2006; RIBEIRO, 2015).

Os filtros biológicos percoladores podem ser classificados de acordo as cargas orgânicas volumétricas e as taxas de aplicações superficiais aplicadas. Na Tabela 2.1, está descrito o que denominam de “classificação histórica” para os filtros biológicos percoladores.

Tabela 2.1 – Características de diferentes tipos de filtros biológicos percoladores.

Condições	Baixa	Taxa Intermediária	Alta Taxa	Taxa Super Alta	Grossoiro
Meio Suporte	Pedra	Pedra	Pedra	Pedra	Pedra/Plá
TAS (m ³ /m ² .d)	1-4	3,5-10	10-40	12-70	45-185
COV (kg DBO/m ³ .d)	0,1-0,4	0,2-0,5	0,5-1,0	0,5-1,6	até 8
Moscas	Muitas	Variável	Variável	Poucas	Poucas
Arraste de Biofilme	Intermit	Variável	Contínuo	Contínuo	Contínuo
Profundidade (m)	1,8-2,5	1,8-2,5	0,9-3,0	3-12	0,9-6,0
Remoção de DBO*	80-85	50-70	65-80	65-85	40-65
Nitrificação	Intensa	Parcial	Parcial	Limitada	Ausente

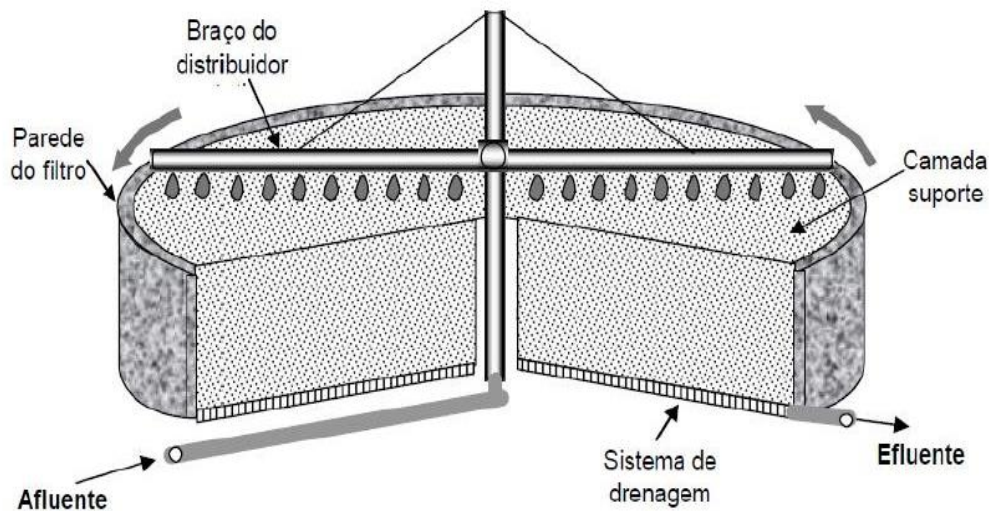
*Faixas de remoção de DBO típicas para alimentação do FB com efluentes de decantadores primários. Quando a alimentação do FBP é com efluentes de reatores anaeróbios, essas eficiências são menores.

Fonte: adaptado de Metcalf & Eddy (2016), WEF (1996) e Santos (2005).

2.4 Características Gerais dos FBP

Alguns fatores influenciam sobremaneira a eficiência de filtros biológicos percoladores (METCALF & EDDY, 2016), os quais podem estar relacionados ao aspecto estrutural da unidade (SANTOS, 2005; SILVA, 2005). Dessa forma, o FBP é dividido em: dispositivo de distribuição, meio suporte, sistema de drenagem e sistemas de ventilação/aeração (Figura 2.1), os quais serão descritos a seguir.

Figura 2.1 – Seção de um Filtro Biológico Percolador.



Fonte: Nascimento *et al.* (2001).

Dispositivos de distribuição

Os dispositivos de distribuição possibilitam a aplicação uniforme da carga hidráulica de esgotos sobre a superfície do reator biológico, garantindo o crescimento contínuo e desprendimento do biofilme, além da otimização do processo de filtração biológica aeróbia (SANTOS, 2005).

A alimentação do FBP com esgoto pode ser realizada através de distribuidores fixos ou móveis (rotatórios). Entretanto, devido às desvantagens apresentadas pelo sistema fixo, como a distribuição não uniforme da carga hidráulica sobre o meio suporte e o frequente entupimento dos aspersores, os mais comumente utilizados são àqueles em que os braços distribuidores rotativos são engastados e giram em torno de uma coluna central (móveis rotativos) (GONÇALVEZ *et al.*, 2001; METCALF, EDDY, 2016; SANTOS, 2005; SILVA, 2005).

Esse tipo de sistema favorece a distribuição uniforme do afluente, semelhante a uma chuva contínua sobre toda a superfície do meio suporte (JORDÃO, PESSÔA, 2011).

Meio suporte

Os meios suportes são de fundamental importância para o desempenho do processo de tratamento utilizando filtros biológicos percoladores (CHERNICHARO, 2006; METCALF & EDDY, 2016), pois contribuem para o aumento do tempo de retenção de sólidos, favorecendo a população microbiana e, conseqüentemente, aumentando a capacidade do filtro resistir a choques orgânicos, às mudanças nas características do substrato e à presença de compostos tóxicos (RODGERS, PAOR, CLIFFORD, 2008).

De acordo com Jordão e Pessoa (2011), existem diversos tipos de materiais que podem ser utilizados, tais como: brita, escória de alto-forno e, de maneira mais eficiente, com maiores áreas superficiais para fixação de biomassa, os materiais sintéticos de plástico de várias formas e tamanhos (GONÇALVES *et al.*, 2001; VIANNA, 2003). A Figura 2.2 ilustra os diferentes tipos de materiais de meio suporte mais comumente utilizados.

Alguns fatores são de suma importância na escolha do material suporte, tais como: área superficial, peso e fluxo homogêneo do material e o seu valor econômico. Recomenda-se que o material a ser utilizado como meio suporte apresente uma grande área superficial, a fim de favorecer o crescimento microbiológico e, assim, permitir um maior número de microrganismos por unidade de volume do reator; baixo peso, pois se tornam mais fáceis de manusear; baixo valor econômico, a fim de reduzir os custos de implantação; e os meios filtrantes também devem fornecer fluxo de água o mais homogêneo possível, para evitar zonas mortas e caminhos preferenciais, o que poderá reduzir as taxas de nitrificação (ALMEIDA, 2007; CHERNICHARO, NASCIMENTO, 2001; METCALF & EDDY, 2016; SANTOS, 2005).

Figura 2.2 – Diferentes meios suportes utilizados em filtros biológicos percoladores.



Fonte: Adaptado de Santos (2005).

Sistema de drenagem

O sistema de drenagem de fundo do FBP consiste de uma laje perfurada, ou de grelhas confeccionadas à partir de material resistente, e de um conjunto de calhas que se localizam na parte inferior do sistema. A principal função desse sistema é a coleta do efluente percolado e os sólidos provenientes da biomassa em excesso (GONÇALVES *et al.*, 2001).

Segundo Santos (2005), o efluente coletado pelo sistema de drenagem, contendo os sólidos desprendidos do meio suporte é encaminhado para a unidade de decantação secundária, para a clarificação do efluente tratado.

Estudos comprovam que o filtro biológico percolador, operado sob baixa taxa de carregamento orgânico, propicia sobre o meio suporte o crescimento de um biofilme fino, bastante mineralizado, capaz de produzir um efluente com qualidade satisfatória para o descarte direto, sem clarificação. Essa configuração contribui para a redução da

área ocupada pelo sistema e para a minimização do gerenciamento do lodo secundário, o filtro biológico percolador (GONÇAVES *et al.* 2001).

Sistemas de ventilação/aeração

Os sistemas de ventilação, ou seja, o suprimento de oxigênio em FBP é de fundamental importância para a manutenção dos sistemas sob condições aeróbias necessárias para a oxidação biológica da matéria orgânica e promover a nitrificação (SILVA, 2005).

Para que ocorra a nitrificação em sistemas utilizando FBP, como já anteriormente citado, é necessário que o ambiente dentro do reator esteja aerado o suficiente para que as bactérias nitrificantes possam se desenvolver. Vários estudos reportam que a aeração natural do meio pode ser bastante eficiente no processo de nitrificação (ALMEIDA, 2007; ALMSTRAND *et al.*, 2011; DATTA *et al.*, 2011; DUDA, 2010; DUDA, OLIVEIRA, 2011; EDING *et al.*, 2006; SANTOS, 2005; TRAVIESSO *et al.*, 2006).

Nesses sistemas, o fluxo de ar pode ter o sentido para cima ou para baixo, dependendo da densidade do ar, que vai depender também da temperatura ambiente do reator. Assim, nas regiões de clima frio, o ar circula de baixo pra cima, já nas regiões com clima mais quente, a corrente de ar se dá de cima para baixo (JORDÃO, PESSÔA, 2011).

Em vários sistemas que utilizaram a aeração natural para manter o ambiente aerado, fizeram algumas adaptações ao longo do FBP para que o ar entrasse no leito do reator e favorecesse a nitrificação (SILVA, GONÇALVES, 2005; SILVA, 2005; TRAVIESSO *et al.*, 2006). Por exemplo, Santos (2005) fez aberturas laterais nas quatro arestas do FBP, a fim de aumentar a transferência de oxigênio requerida para o processo aeróbio.

Entretanto, alguns estudos relatam que o oxigênio presente nos FBP apresenta concentrações bem próximas àquelas necessárias para que ocorra somente a nitrificação, ou seja, caso haja alguma variação na temperatura do meio e, conseqüentemente, na quantidade de oxigênio dissolvida, o processo de nitrificação poderá ser afetado (NOLTING, 2000; WIK, 2003). De acordo com Eding *et al.* (2006), operando um FBP como tratamento terciário em um sistema convencional de tratamento de esgotos, quando

há um aumento na temperatura dentro do sistema (5-20 °C), há uma redução de 70 a 80% no oxigênio saturado no meio.

Assim, para evitar esse tipo de transtorno e garantir que o sistema não sofra alterações que interfiram de maneira negativa no processo de nitrificação, faz-se necessário o uso de um sistema de aeração forçada. Porém, a avaliação dos custos e benefícios de tal incorporação deve ser realizada (WIK, 2003).

Deen *et al.* (2010) afirmam que colunas de absorção têm sido amplamente utilizadas, em disposição vertical em sua maioria, como dispositivos de contato gás-líquido, atuando como reatores químicos para hidrogenação, oxidação e cloração, além de oferecer uma boa uniformidade de composição e temperatura.

A dispersão das bolhas de ar no líquido garante o transporte adequado de oxigênio, admitindo-se que a absorção seja o bastante para a mistura do líquido na seção reta (DEEN *et al.*, 2010; PACHECO, 2012). Esse equipamento constitui uma provável ferramenta capaz de garantir o processo de nitrificação no FBP através de uma aeração forçada, suprimindo alguma possível carência de oxigênio dissolvido no líquido.

2.5 Processo de nitrificação em filtros biológicos percoladores

A remoção biológica de nutrientes (N e P) tornou-se parte integrante de muitos sistemas de tratamento em nível secundário, a fim de evitar que ocorra a depleção do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos e sua possível eutrofização (CHERNICHARO, 2006; DATTA *et al.*, 2011; EDING *et al.*, 2006).

No entanto, atualmente é mais comum se encontrar sistemas com elevado desempenho para a remoção de amônia, comparados àqueles que removem nitrogênio total e fósforo (ALMEIDA, 2007; SANTOS, 2005), haja vista que o nitrogênio amoniacal (forma de íon NH_4^+) é a forma mais comum em esgotos domésticos, a qual gera uma significativa demanda de oxigênio (até 4,57 g O_2 / g $\text{NH}_4^+\text{-N}$), podendo causar elevada toxicidade aos organismos aquáticos. Sua descarga é regulamentada pela norma referente ao lançamento de efluentes em corpos d'água (ALMEIDA, 2007; DATTA *et al.*, 2011).

A amônia pode ser biologicamente removida de águas residuárias por meio da nitrificação, no qual ocorrerá a oxidação biológica do nitrogênio amoniacal a nitrito e

nitrato. Este processo é realizado essencialmente por microrganismos litoautotróficos e ocorre em dois estágios: no primeiro, as bactérias oxidadoras de amônia (BOA), como as *Nitrosomonas* spp. e *Nitrosospira*, convertem o N-amoniaco (NH_4^+) a nitrito (NO_2^-) (etapa de nitrificação), e, no segundo, as bactérias oxidantes de nitrito (BON), tais como *Nitrospira* e *Nitrobacter*, convertem o nitrito a nitrato (NO_3^-) (etapa de nitrificação) (ALMEIDA, 2007; KIM, LEE, KELLER, 2006; METCALF & EDDY, 2016).

Vários estudos relatam que os sistemas de tratamento utilizando filtros biológicos percoladores se mostram eficientes no processo de nitrificação de águas residuárias, com a conversão do nitrogênio amoniaco a formas mais oxidadas, como nitrito e nitrato (ALMEIDA, 2007; ALMSTAND *et al.*, 2011; CHERNICHARO *et al.*, 2015; DATTA *et al.*, 2011; EDING *et al.*, 2006; MAC CONELL, 2014; MISSAGIA, 2010; RIBEIRO *et al.*, 2017; TEKERLEKOPOULAR, VAYENAS, 2007).

Diferentemente da nitrificação no processo de lodos ativados, que ocorre ao longo do tanque de aeração, no caso dos FBP a remoção da DBO se dá nas camadas superiores do meio, enquanto o processo de nitrificação poderá ocorrer nas camadas inferiores (JORDÃO, PESSOA, 2011). Os FBP são sistemas que permitem a coexistência de microrganismos nitrificantes e heterotróficos, a fim de obter a oxidação simultânea de amônia e matéria orgânica. No entanto, a competição por substrato entre essas espécies pode afetar as reações de transferência de massa e, conseqüentemente, a estabilidade e o desempenho desse sistema de tratamento (CARRERA, VICENTE, LAFUENTE, 2004; MATHEWS, WINSON, SCULLION, 2009; ROSTRON, STUCKEY, YOUNG, 2001).

A nitrificação, nesses sistemas, pode ser influenciada por diversos fatores ambientais, como as características do esgoto (DBO, NTK, SS), o pH e a temperatura do meio, as taxas hidráulicas, a recirculação, a disponibilidade de oxigênio e o próprio meio suporte (MISSAGIA, 2010). O efeito de altas concentrações de matéria orgânica na eficiência de nitrificação merece destaque por afetar a concentração de oxigênio dissolvido e por favorecer o crescimento de bactérias heterotróficas, que competem por oxigênio e espaço com as autotróficas nitrificantes (WIJEYEKOON *et al.*, 2004).

Segundo Almeida *et al.* (2013), existem também alguns parâmetros de projeto, como a carga orgânica volumétrica aplicada (COV) e a taxa de aplicação superficial (TAS), que são capazes de afetar sobremaneira o desempenho de FBP na

remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, quando não é considerada a recirculação do efluente final.

Em geral, observa-se que todos os sistemas que operaram com TAS baixas e COV igual ou superior a 0,60 kg DBO/m³.d demonstraram-se incapazes de efetuar reduções substanciais em termos de concentrações de amônia (ALMEIDA, 2007; ALMEIDA *et al.*, 2013; METCALF, EDDY, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2017; VIEIRA, 2013). No entanto, os FBPs que operaram com COV em torno de 0,20 kg DBO/m³.d apresentaram baixas concentrações efluentes de N-amoniacal. Vale salientar que em alguns casos, mesmo com aplicação de taxas hidráulicas próximas de 20 m³/m².d, os FBPs apresentaram um bom desempenho na remoção de amônia (ALMEIDA, 2007; CARRERA, VICENT, LAFUENTE, 2004).

2.6 Processo de desnitrificação em reatores UASB

A desnitrificação consiste numa redução do nitrito e do nitrato presentes para nitrogênio molecular em estado gasoso. A matéria orgânica atua como agente redutor, dispensando a necessidade de oxigênio dissolvido, tratando-se de um processo anaeróbio, ao contrário da nitrificação (MOTA, VON SPERLING, 2009).

Em processos biológicos, podem ocorrer duas modalidades de remoção de nitrato, denominados como redução de nitrato assimilatória ou dissimilatória, conforme Figura 2.3. Na redução de nitrato assimilatória, bactérias heterotróficas facultativas utilizam nitrato/nitrito como receptor definitivo de elétrons, em lugar do oxigênio, para a oxidação de diversos substratos orgânicos e inorgânicos. Esse processo independe da concentração de oxigênio dissolvido, envolvendo a redução de nitrato a N-NH₄⁺ para ser utilizado na síntese celular, quando essa forma de nitrogênio não está disponível (CAO, 2014; METCALF & EDDY, 2016).

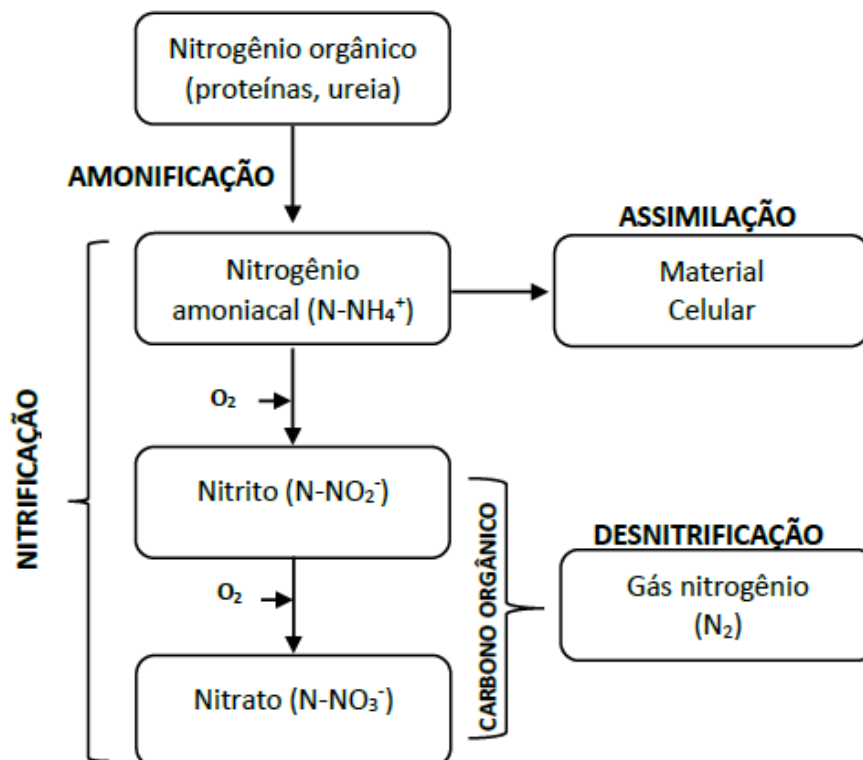
A desnitrificação (redução de nitrato dissimilatória) é caracterizada por duas etapas principais: na primeira, o nitrato é reduzido a nitrito, enquanto, na segunda etapa, o nitrito é reduzido a produtos gasosos como nitrogênio molecular ou óxido nitroso. O processo de desnitrificação é demonstrado de forma simplificada na Equação 2.1 (METCALF & EDDY, 2016).



O desenvolvimento do processo de desnitrificação no sistema de lodos ativados necessita da presença de uma massa bacteriana facultativa; da presença de um doador de elétrons que atuará como agente redutor, sendo este composto de matéria orgânica; e de condições favoráveis ao crescimento de microrganismos, tais como pH e temperatura adequados.

A desnitrificação ocorre com eficiências diferenciadas para o nitrato e para o nitrito. Em seu estudo com sistemas combinados reator UASB seguido de reator aeróbio, Isoldi *et al.* (2005) encontraram os valores de 87% de remoção de nitrato e de 51% de nitrito durante o processo de desnitrificação, apresentando-se como uma proposta adequada para a remoção de simultânea de DQO e de compostos oxidados de nitrogênio no reator UASB.

Figura 2.3 – Remoção de nitrogênio em processos de tratamento biológico.



Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2016).

2.7 Uso de sistemas conjugados UASB-FBP na remoção de nutrientes

Perante a possibilidade de combinação sequencial dos sistemas anaeróbios e aeróbios, a associação de reatores UASB e FBP torna-se uma alternativa bastante viável,

uma vez que os FBP possuem vantagens relevantes em relação a outros sistemas aeróbios. Dentre as diversas vantagens, podem ser destacadas a baixa demanda energética e a menor complexidade em termos de equipamentos, resultando em maior simplicidade operacional, robustez a choques de carga e toxicidade por parte da biomassa, sendo uma característica típica dos sistemas com biofilmes (ALMEIDA, OLIVEIRA, CHERNICHARO, 2011; KHAN *et al.*, 2011; SILVA, 2005).

Além dessas vantagens, vale destacar que a qualidade do efluente final produzido por sistemas UASB/FBP pode ser compatível com o atendimento aos padrões de lançamento de efluentes vigentes no Brasil (ALMEIDA, OLIVEIRA, CHERNICHARO, 2011), sendo tal combinação, também, possivelmente aplicável em outros países em desenvolvimento (LETTINGA *et al.*, 2010). Por isso, vários trabalhos têm sido realizados com o objetivo de avaliar o comportamento de sistemas UASB/FBP tratando esgotos sanitários (ALMEIDA, 2007; ALMEIDA *et al.*, 2009; CHERNICHARO, NASCIMENTO, 2001; DUDA, OLIVEIRA, 2011; PONTES *et al.*, 2003; SILVA, 2005).

A Tabela 2.2 apresenta alguns resultados de desempenho dessa associação, mostrando como diferentes aspectos operacionais afetam a nitrificação.

Tabela 2.2 – Principais características e desempenhos de filtros biológicos percoladores pós reatores UASB.

Características operacionais				Características do filtro biológico percolador				Concentrações de efluentes UASB			Concentrações de efluentes FBP			Referência
Vazão	COV	TAS	Temp.	Área	Altura	Volume	Meio suporte	DBO	SST	NH ₃	DBO5	SST	NH ₃	
(m ³ /d)	(kgDBO/m ³ .d)	(m ³ /m ² .d)	°C	(m ²)	(m)	(m ³)	(m ² /m ³)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	
0,003	0,67	6,66	25	0,0005	2	0,0003	DHS 3 (405)	68	75	32	2	Ausente	6	Machdar <i>et al.</i> (1997)
0,62	0,63	6,88	25	0,09	2	0,05	DHS 4 (134)	51	56	39	4	28	20	Machdar <i>et al.</i> (2000)
69,12	0,68	13,61	21-23	5,1	1,9	9,69	Escória (-)	96	75	29,7	42	34	25,8	Frade (2003)
69,12	0,68	13,61	20-26	5,1	1,9	9,69	Escória (-)	96	48	29,4	32	22	27,5	Frade (2003)
69,12	0,31	13,61	18-27	5,1	1,9	9,69	Escória (-)	44	35	22,6	23	14	18,9	Frade (2003)
6	0,42	21,22	17-21	0,28	4	1,13	Brita nº4 (-)	78	64	21,1	37	26	18,4	Mansur Aisse (2002)
9	0,33	32,14	23-24	0,28	4	1,13	Brita nº4 (-)	40	50	21,3	18	23	17,2	Mansur Aisse (2002)
0,54	-	5,6	19-21	0,1	2,1	0,21	Plástico (143,5)	-	-	32	-	-	15	Rodriguez Victoria (2006)
0,3	-	3,1	-	0,1	2,1	0,21	Plástico (143,5)	-	-	26	-	-	10	Rodriguez Victoria (2006)
0,46	0,61	11,5	12-21	0,04	3,5	0,05	DHS 1 (256)	67	47	28	2	12	3,9	Tawfik <i>et al.</i> (2006)
4,5	0,92	23,68	20-25	0,19	4	0,38	DHS 2 (267)	78	66	25	9	17	18	Tawfik <i>et al.</i> (2006)
4,59	1,3	19,13	9-32	0,24	-	0,48	DHS 4 (134)	136	41	22,8	17	17,5	8,8	Tandukar <i>et al.</i> (2007)
4,5	0,1	10	-	0,452381	4,2	1,9	Plástico	44	40-80	29-48	45-65	40-80	14-27	Almeida (2012)
4,5	0,1	10	-	0,4534314	4,08	1,85	Espuma de poliuretano	38	40-80	29-48	7-28	20	01-11	Almeida (2012)
0,0101	0,65	0,08	24,9	0,126	2	0,25	Anéis de poliuretano	717	655	571	1052	1196	469	Silva (2013)
0,0126	1,2	0,1	27,4	0,126	2	0,25	Anéis de poliuretano	1089	938	700	1247	2155	559	Silva (2013)
0,0202	1,2	0,16	28,3	0,126	2	0,25	Anéis de poliuretano	917	1721	508	686	1137	370	Silva (2013)
0,0252	1,4	0,2	26,9	0,126	2	0,25	Anéis de poliuretano	649	652	442	955	900	406	Silva (2013)
0,0365	5,3	0,29	23,4	0,126	2	0,25	Anéis de poliuretano	1549	1724	327	1295	2202	279	Silva (2013)
	0,38-0,80	10-12	-	8	4,2	1,9	Placa de poliuretano	29-48	40-80	29-48	45-65	40-80	14-27	Mac Conell (2014)
	0,38-0,80	10-12	-	7,6	4,08	1,85	Espuma de polietileno	15-55	40-80	29-48	7-28	20	01-11	Mac Conell (2014)
13,8	0,8	11,5	16-27	15,4	3,5	4,4	Espuma de poliuretano	130	110	28	35	30	17	Ribeiro <i>et al.</i> (2017)

Fonte: adaptado de Almeida (2007).

2.8 Microaeração em reatores anaeróbios

Os reatores anaeróbios possuem aplicação significativa na remoção de matéria orgânica em matrizes ambientais diversas, em todo o mundo. Entretanto, a emissão de gases tóxicos (e.g. H_2S), aliada a suas limitações quanto a remoção de nutrientes, patógenos, e mais recentemente, de alguns micropoluentes orgânicos, pode torná-lo um processo pouco atrativo e mais oneroso, haja vista a necessidade de uma etapa de pós-tratamento.

Assim, a microaeração de sistemas anaeróbios tem se tornado um método atrativo na remoção de poluentes químicos, visto que esse processo consiste na adição de pequenas concentrações de ar/oxigênio, que pode ser realizada dentro do próprio reator anaeróbio, sem a necessidade de construção de unidades separadas de pós-tratamento (JENÍČEK *et al.*, 2017; SOUSA *et al.*, 2016).

Ressalta-se que a quantidade de oxigênio adicionada ao sistema (razão entre o volume ou vazão de Ar/O_2 inserida pelo volume ou vazão de alimentação) é o parâmetro que configura o processo de microaeração. Por exemplo, se um reator é alimentado de 102 - 218 $L_{O_2}.L^{-1}$, diz-se que o processo é simplesmente aeração ou oxigenação; para alimentações no intervalo 2,6 - 6,4 $L_{O_2}.L^{-1}$, alguns autores preferem usar o termo aeração ou oxigenação limitada; por fim, para razões iguais ou inferiores a 0,03 $L_{O_2}.L^{-1}$, é comum ver o uso do termo microaeração ou micro oxigenação (KRAYZELOVA *et al.*, 2014; SOUSA, 2016).

A eficiência dessa tecnologia em suas inúmeras aplicações (e.g. remoção de sulfeto do biogás e compostos recalcitrantes) depende de alguns fatores, tais como: ponto de dosagem de oxigênio e método de mistura; tempo de residência do biogás no headspace; pH; configuração do reator, ou seja, se a microaeração é ocorre diretamente dentro do digestor anaeróbio ou em um compartimento separado; e controle da dosagem de oxigênio, a fim de que a produção de metano não seja prejudicada (RIBEIRO, 2011; LOPES, 2010; KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

Dentre as vantagens da utilização da microaeração em sistemas anaeróbios, podem-se citar: inexistência de custos extras para adquirir substâncias químicas na remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás; esse tratamento pode conferir qualidade suficiente para que o biogás possa ser usado em usinas ou em geradores de energia

elétrica, sem causar danos aos componentes das máquinas; melhor resistência a choques de carga ou decaimento do pH; melhor qualidade do lodo; aumento da degradação da matéria orgânica e consequente diminuição da DQO no efluente, melhorando a eficiência da estação de tratamento; remoção de compostos recalcitrantes (e.g. BTEX); e custos de implantação e manutenção da tecnologia relativamente baixos, quando comparada à tecnologias aeróbias com aeração artificial (ARAUJO, 2016; FIRMINO, 2013; JANSSEN *et al.*, 1995; JENÍČEK *et al.*, 2014; LOPES, 2010; RIBEIRO, 2011).

Essa tecnologia tem se mostrado bastante eficiente no processo de dessulfurização em sistemas anaeróbios (DÍAZ *et al.*, 2010; JENICEK *et al.*, 2014; KRAYZELOVA *et al.*, 2014; RAMOS, FDZ-POLANCO, 2013), incluindo reatores UASB (POKORNA-KRAYZELOVA *et al.*, 2017; SOUSA *et al.*, 2016).

Pesquisas realizadas por Lopes (2010), Krayzelova *et al.* (2014) e Jenicek *et al.* (2014) obtiveram valores de remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás da ordem de 68-75%, embora ainda seja possível encontrar autores que tenham apresentado resultados acima de 90% (JENICEK *et al.*, 2010; POKORNA-KRAYZELOVA *et al.*, 2017; RAMOS *et al.*, 2014). Certamente, fatores como composição do esgoto utilizado, vazão de ar e ponto de aplicação da microaeração, configuração do reator, entre outros, que interferem nas eficiências encontradas (SOUSA, 2016).

O reator UASB submetido a microaeração também tem apresentado resultados satisfatórios na remoção de compostos recalcitrantes. Segundo Firmino (2013), a aplicação da microaeração ($1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de ar atmosférico a 1 atm e $27 \text{ }^\circ\text{C}$) aumentou significativamente as eficiências de remoção de todos os compostos BTEX (eficiências médias $> 80\%$). Particularmente para o benzeno, observou-se um aumento de quase 31% na sua eficiência média de remoção, o que possibilitou a obtenção de uma concentração média efluente aproximadamente 7 vezes menor comparado ao sistema sob condições anaeróbias restritas.

No entanto, estudos acerca da remoção de fármacos, hormônios e xenoestrogênios ou nutrientes utilizando essa configuração de tratamento biológico (UASB+microaeração) ainda não foram reportados na literatura. Fato que motivou um dos objetivos desta pesquisa.

2.9 Micropoluentes Emergentes

Em linhas gerais, os micropoluentes emergentes (ME) abrangem um leque de substâncias que estão presentes em produtos farmacêuticos, hormônios, produtos de higiene pessoal (PHP) e compostos químicos diversos (e.g. composição de plásticos). Com o aumento da produção e consumo, a presença desses compostos em águas residuais e superficiais tem sido cada vez mais frequente (JIANG, ZHOU, SHARMA, 2013; VERLIEFDE *et al.*, 2007).

Esses compostos geralmente se encontram em matrizes ambientais aquosas em uma faixa de concentração muito baixa (e.g. $\mu\text{g/L}$ e ng/L). Entretanto, mesmo em baixas concentrações, podem ter efeitos adversos sobre o meio ambiente e a saúde humana, como, por exemplo, desregulação endócrina e distúrbios metabólicos (AQUINO *et al.*, 2013; JIANG, ZHOU, SHARMA, 2013).

Os fármacos, dentre os quais estão os analgésicos, antibióticos e contrastes, possuem efeito bioacumulativo, e a grande preocupação com a exposição a esses compostos não reside nos seus efeitos tóxicos agudos, mas na sua toxicidade crônica. Esses compostos são biologicamente ativos, já que esse tipo de substância foi desenvolvida justamente para causar efeitos biológicos específicos, daí a preocupação mundial com a poluição emergente causada por compostos fármacos. São de difícil biodegradação e apresentam elevada solubilidade em água, podendo alcançar águas superficiais e subterrâneas de forma rápida (LISHMAN *et al.*, 2006; SIM *et al.*, 2010).

Esse tipo de efeito não se restringe apenas aos fármacos. Outras substâncias sintéticas, como o Bisfenol A (BPA), por exemplo, também podem impactar a saúde humana. Essa substância, que apresenta efeito de desregulação endócrina, destaca-se por ser um monômero utilizado na produção de resinas epóxi, policarbonatos e como antioxidante de polímeros, que são utilizados em várias embalagens de alimentos (SILVA, COLLINS, 2011).

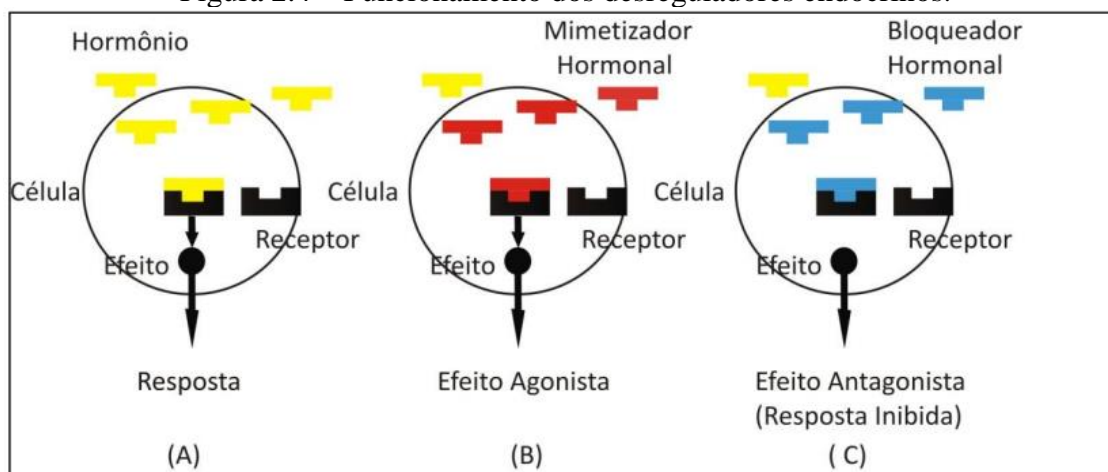
Além de apresentar níveis elevados de toxicidade em testes *in vitro* e *in vivo*, esse composto é persistente no meio ambiente (SILVA, COLLINS, 2011). A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (United States of Environmental Protection Agency) – USEPA classifica o BPA como tóxico e orienta reduzir o contato com esse composto, substituindo materiais que contenham o BPA.

Dentre os desreguladores endócrinos, também estão os hormônios naturais e sintéticos (e.g. estrona, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol), cujos efeitos associados à sua exposição têm sido observados sob o sistema reprodutivo de peixes, animais selvagens e até mesmo de seres humanos. Tais compostos fazem parte do metabolismo do corpo humano e são excretados naturalmente (estrona e estradiol), enquanto outros são utilizados na formulação de anticoncepcionais (17α -etinilestradiol). Por isso, a exposição a tais desreguladores tem sido cada vez mais frequente, e seus efeitos mais discutidos. Esses efeitos podem ainda ser cumulativos, ou seja, só vão aparecer nas gerações subsequentes, e ainda irreversíveis, ameaçando o desenvolvimento sustentável do ser humano (AQUINO *et al.*, 2013; BILA, DEZOTTI, 2007).

O interferente endócrino pode interagir com os receptores alterando a sua resposta natural de basicamente três maneiras: atuando como um mimetizador, se ligando ao receptor hormonal e imitando a ação de um determinado hormônio (efeito agonista); a substância pode se ligar ao receptor impedido que o seu hormônio natural faça essa conexão, bloqueando assim a sua resposta natural (efeito antagonista); ou ainda pode causar alterações na síntese e na remoção dos hormônios de seus respectivos receptores além de interações com sistemas multi-hormonais (SOUZA, 2011; VIDAL, 2015).

A interação do tipo de composto químico com os receptores hormonais é representada abaixo (Figura 2.4).

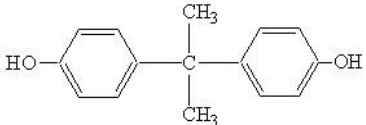
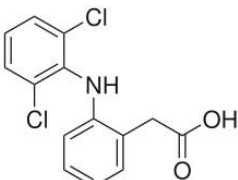
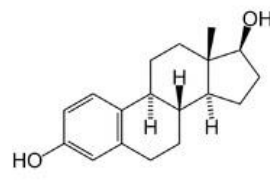
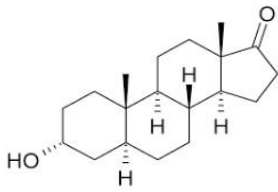
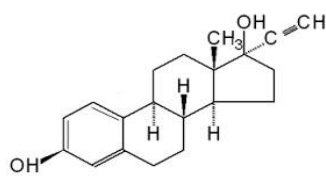
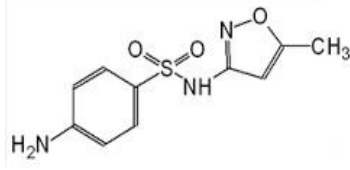
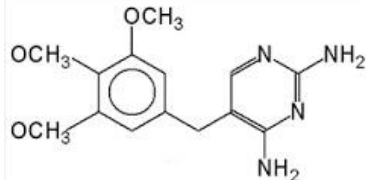
Figura 2.4 – Funcionamento dos desreguladores endócrinos.



Fonte: Souza (2011)

Abaixo é apresentado um quadro resumo dos principais micropoluentes endócrinos abordados neste estudo, com informações sobre sua estrutura química e alguns dados relevantes, como fórmula molecular e massa molar (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Micropoluentes emergentes e suas características químicas.

Micropolvente	Tipo	Fórmula Molecular	Massa Molar ($g \cdot mol^{-1}$)	Estrutura
Bisfenol A (BFA)	Difenol usado na produção de policarbonato	$C_{15}H_{16}O_2$	228,28	
Diclofenaco (DCF)	Anti-inflamatório não-esteróide	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	296,14	
Estradiol (E1)	Hormônio sexual e esteróide	$C_{18}H_{24}O_2$	272,39	
Estrona (E2)	Hormônio estrogênico	$C_{18}H_{22}O_2$	270,37	
Etinilestradiol (EE2)	Estrogênio bioativo	$C_{20}H_{24}O_2$	296,40	
Sulfametoxazol (SMX)	Antibiótico	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	253,3	
Trimetoprima (TMP)	Antibiótico	$C_{14}H_{18}N_4O_3$	290,32	

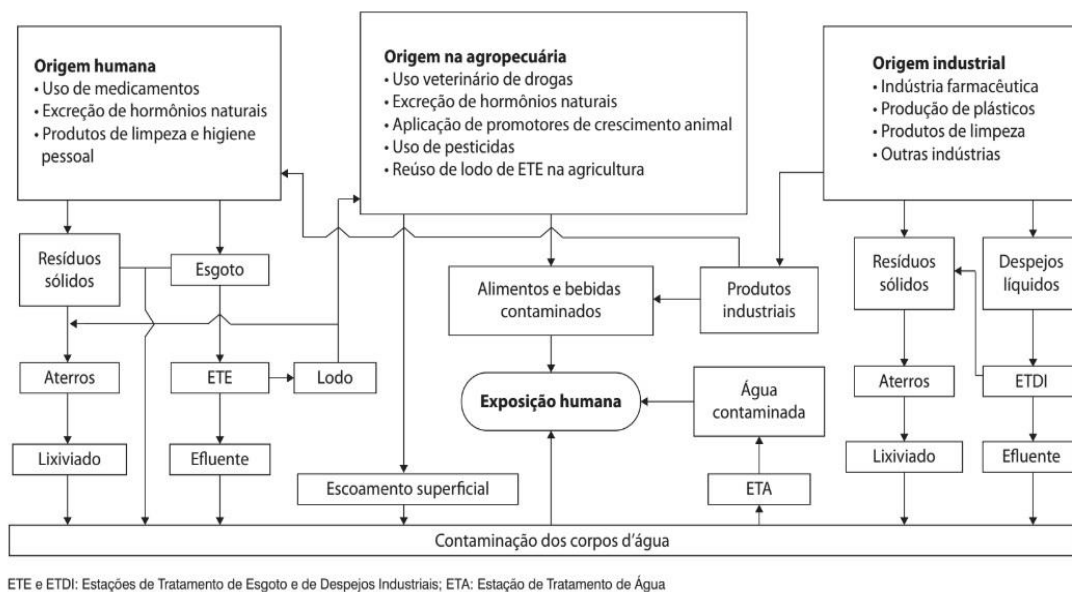
Fonte: Adaptado de Vidal (2015).

2.10 Ocorrência de micropoluentes em matrizes ambientais

A contaminação do meio ambiente por micropoluentes é associada naturalmente às excreções, urina e fezes, que são transportadas por esgotos sanitários, assim como resíduos industriais e laboratoriais. Apesar disso, existem outros meios antrópicos que devem ser levados em consideração (SANTOS *et al.*, 2010).

Abaixo são ilustradas as principais rotas de contaminação (Figura 2.5).

Figura 2.5 – Vias de contaminação por micropoluentes emergentes.



Fonte: Santos *et al.* (2010)

Na Figura 2.5, é possível acompanhar a rota da possível contaminação a partir da indústria farmacêutica até aterros, que, por sua vez, se não forem bem projetados e monitorados, podem acabar contaminando as águas subterrâneas nas adjacências.

Já que os fármacos foram idealmente projetados para ter uma boa estabilidade ou a meia-vida prolongada. Esse fato somado à outras propriedades físico-químicas lhes confere uma alta tendência à bio-acumulação. Sabe-se que cerca de 30% dos fármacos desenvolvidos são lipofílicos, sedimentando-se mais facilmente em ambientes aquáticos ou transferindo-se para a fase biótica (GIL; MATHIAS, 2005). No que diz respeito aos fármacos, a genotoxicidade é um dos impactos ambientais mais preocupantes, já que causam alterações genéticas.

Assim, o monitoramento da presença de micropoluentes no meio ambiente tem sido realizado em uma grande variedade de estudos em todo mundo. Devido a sua

inserção contínua no meio ambiente, esses poluentes podem afetar a qualidade da água, a saúde dos ecossistemas e, potencialmente, impactar o suprimento de água potável. Os efluentes de ETEs são apontados como as fontes mais importantes de lançamento de substâncias estrogênicas no ambiente aquático (KIM, ZOH, 2016; VIDAL, 2015).

A Tabela 2.4 apresenta estudos acerca do tema no Brasil e no mundo até o momento, destacando a presença de fármacos, hormônios e xenoestrogênios em diferentes matrizes ambientais e suas concentrações mais comumente encontradas.

Tabela 2.4 – Estudos acerca da ocorrência de fármacos, hormônios e xenoestrogênios em diferentes matrizes ambientais.

Composto	Ocorrência ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Referência
	Efluente de ETE	Água Superficial	Efluente Hospitalar	
DCF	2,12 – 2,2	-	-	Peron (2007)
	0,4 – 1,9	-	-	Ghiselli (2006)
	-	0,01 – 0,1	-	Montagner e Jardim (2011)
	1,9	-	-	Sousa (2011)
	< 0,7	-	-	Brandt (2012)
	$\leq 0,24$	-	-	Queiroz <i>et al.</i> (2012)
	≤ 2.100	-	-	Vidal (2015)
SMX	-	-	12,5 – 37,3	Brenner (2009)
	$\leq 0,15$	-	-	Queiroz <i>et al.</i> (2012)
	≤ 2.114	-	-	Vidal (2015)
TMP	-	-	3,65 – 11,3	Brenner (2009)
	-	0,2-1	-	Locatelli <i>et al.</i> (2011)
	<1	-	-	Brandt (2012)
	0,02 – 0,11	-	-	Queiroz <i>et al.</i> (2012)
	≤ 2587	-	-	Vidal (2015)
E1	0,04 – 1,7	-	-	Sousa (2011)
	0,56	0,21	-	Pessoa <i>et al.</i> 2014
	≤ 285	-	-	Vidal (2015)
EE2	1	-	-	Sousa (2011)
	0,4	-	-	Pessoa <i>et al.</i> 2014
	≤ 278	-	-	Vidal (2015)
E2	5,60	1,9 – 6,0	-	Ghiselli (2006)
	0,03 – 4,0	-	-	Sousa (2011)
	0,14	0,26	-	Pessoa <i>et al.</i> (2014)
	≤ 3.287	-	-	Vidal (2015)
BPA	0,05 – 0,31	-	-	Queiroz <i>et al.</i> (2012)
	-	0,030 – 0,05	-	Kassotis <i>et al.</i> (2015)
	$\leq 466,2$	-	-	Vidal (2015)
	0,5	-	-	FRANCE (2016)
	0,02	0,09 – 0,81	-	Wanda <i>et al.</i> (2017)

Fonte: adaptado de Vidal (2015).

2.11 Determinação dos micropoluentes emergentes

Esses compostos geralmente se encontram em matrizes ambientais aquosas em uma faixa de concentração muito baixa (e.g. $\mu\text{g/L}$ e ng/L), o que torna a sua determinação bastante dispendiosa e de difícil execução, principalmente quando se trata de matrizes complexas, como o esgoto doméstico. Por isso, ainda é difícil torná-la uma análise de rotina para serem exigidas por órgãos de fiscalização ambiental (PESSOA *et al.*, 2014; VIDAL, 2015).

Portanto, a determinação de micropoluentes emergentes requer técnicas analíticas bastante sensíveis, que possuam elevada seletividade e baixo limite de detecção. Assim, técnicas cromatográficas são mais viáveis para a separação dos analitos de interesse, haja vista que reúne todas as qualidades supramencionadas na determinação (detecção e quantificação) de compostos em nível de traços (MOONS, BRUGGEN, 2006; PESSOA *et al.*, 2014).

A técnica mais comumente reportada para este fim é a cromatografia líquida com espectrometria de massa no modo tandem (CL/EM/EM) devido à sua alta sensibilidade e capacidade para confirmar a identidade de compostos. No entanto, a aplicação dessa tecnologia sofisticada e dispendiosa ainda não está disponível em todos os laboratórios (MADUREIRA *et al.*, 2010). Por isso, alguns estudos têm sido realizados utilizando cromatografia líquida com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD), cuja separação e determinação tem se mostrado bastante efetiva (SILVA, COLLINS, 2011; VIDAL, 2015).

Como as concentrações de analitos em matrizes ambientais geralmente são muito baixas, faz-se necessária uma etapa de pré-concentração da amostra analisada, sendo a extração em fase sólida (SPE) uma das técnicas mais utilizadas para a concentração de micropoluentes (GIROTTO *et al.*, 2007; PESSOA, 2012).

2.12 Remoção de micropoluentes emergentes

Atualmente, várias técnicas de tratamento têm sido testadas na remoção de micropoluentes emergentes em matrizes ambientais, devido ao fato já conhecido de que os esgotos domésticos brutos e tratados estão entre as principais fontes de contaminação dos corpos d'água contendo esses compostos (BRANDT, 2012; PESSOA *et al.* 2014). A

razão para isto é o fato das ETEs não serem projetadas para remover esses tipos de compostos, e sim para reduzir sólidos, matéria orgânica e nutrientes; principalmente as ETEs do estado do Ceará que, em sua grande maioria, só chegam a atingir o nível de tratamento secundário.

Existem métodos não biológicos (físicos e químicos) e biológicos aplicados a remoção de microcontaminantes emergentes em águas contaminadas, os quais serão descritos mais adiante.

2.12.1 Processos não biológicos

Os processos não biológicos utilizados na remoção de fármacos e hormônios incluem a adsorção em carvão ativado ou zeólita, oxidação fotocatalítica, filtração por membranas e outras técnicas não biológicas (AQUINO *et al.*, 2013; GOYAL *et al.*, 2017; JIANG, ZHOU, SHARMA, 2013; LINARES *et al.*, 2011; MOONS, BRUGGEN, 2006; SOUZA, 2011).

Linares *et al.* (2011) estudaram a eficiência da técnica de filtração por membranas (osmose reversa) na remoção de treze micropoluentes emergentes, incluindo o bisfenol-A. Os autores concluíram que o sistema em estudo foi bastante efetivo na remoção dos microcontaminantes, com remoções superiores a 80% para todos compostos avaliados. Entretanto, o elevado custo operacional envolvido nessa técnica dificulta o desenvolvimento de rotinas orientadas ao tratamento de grandes volumes de resíduos (CRUZ *et al.*, 2010).

Da mesma forma, os processos adsortivos têm sido propostos como uma técnica promissora de remoção de fármacos e hormônios (CABRERA-LAFAURIE *et al.*, 2014; JOSEPH *et al.* 2011; VIDAL *et al.* 2015; WANG *et al.* 2015), mas seu caráter não destrutivo implica na necessidade de procedimentos auxiliares, orientados ao tratamento ou à disposição das fases sólidas em que os poluentes se encontram concentrados, tornando o processo mais oneroso (SOUSA, 2011).

Atualmente, os processos oxidativos avançados (POAs) têm aparecido como uma boa alternativa de tratamento de esgotos e águas contaminadas, principalmente em razão da sua elevada eficiência de remoção, mesmo para compostos mais resistentes à degradação, como fármacos e hormônios (JIANG, ZHOU, SHARMA, 2013).

Cruz *et al.* (2012) avaliaram a remoção de 32 micropoluentes selecionados (e.g fármacos) por meio de POA (UV/H₂O₂/Fe²⁺, Fenton e foto-Fenton) e obtiveram remoções acima de 90% para todos os compostos em aproximadamente 30 minutos de contato. Entretanto, os aspectos econômicos das unidades de tratamento ainda são as maiores desvantagens de tais processos (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

2.12.2 Processos biológicos

A degradação biológica e transformações dos micropoluentes pode ocorrer por oxidação biológica aeróbia (e.g. lodo ativado, filtros biológicos e lagoas aeradas) ou sob condições anaeróbias (e.g. reatores tipo UASB e digestores de lodo).

De acordo com Birket e Lester (2003), a degradação biológica ocorre a partir da atuação de enzimas intra e extracelulares dos microrganismos. Entretanto, para que a remoção seja efetiva em sistemas biológicos, alguns fatores ambientais e químicos exercem bastante influência na degradação de micropoluentes, tais como:

1) O peso ou o tamanho da molécula pode limitar o transporte ativo nas reações que envolvem enzimas extracelulares. Essas enzimas são liberadas pelas células em solução ou quando células envelhecidas sofrem lise em condições ambientais adversas. O processo de hidrólise, por exemplo, envolve a regulação da enzima extracelular nas células;

2) Moléculas com cadeias de hidrocarbonetos bastante ramificadas são menos susceptíveis à biodegradação do que as com cadeias pouco ramificadas, e cadeias mais curtas não são tão rapidamente degradadas como as cadeias mais longas, quando existem substituintes que os tornam mais resistentes à degradação (halogênios ou substituições na posição meta do anel aromático, sulfonatos, grupos metóxi e grupos nitro);

3) A solubilidade pode resultar em aumento de toxicidade que resulta em dano celular ou inibição enzimática da biomassa;

4) Fatores ambientais influenciam no fornecimento de oxigênio dissolvido para as enzimas sensíveis ao oxigênio ou oxigênio-dependentes;

5) A temperatura também pode ter um efeito, uma vez que os microrganismos são geralmente mais ativos a temperaturas mais elevadas;

6) O pH pode influenciar, visto que são frequentemente necessárias faixas estreitas de pH para o crescimento microbiano;

7) A radiação solar também pode ser um fator importante para a degradação fotoquímica e também para o crescimento de microrganismos e algas, principalmente para o tratamento baseado em lagoas de estabilização;

8) O tempo de detenção hidráulica (TDH) elevado em ETEs pode permitir mais contato para a degradação. A biodegradação máxima ocorre em função do log Kow, e, assim, a taxa de biotransformação de compostos muito hidrofóbicos requer TDH maiores para se conseguir sua degradação.

A maior parte dos estudos associados a remoção biológica de desreguladores endócrinos foi realizada com o uso de sistema de lodo ativado convencional, cuja remoção se mostra bastante efetiva (>80%) para compostos como o bisfenol-A e o nonilfenol (AQUINO *et al.*, 2013; CLARA *et al.*, 2005). Entretanto, alguns micropoluentes, como o diclofenaco e o sulfametoxazol, passam praticamente intactos pelo sistema de lodo ativado, podendo, inclusive, haver o aumento de suas concentrações ao longo do sistema de tratamento (CLARA *et al.*, 2005), o que é, em geral, atribuído ao fenômeno de hidrólise de conjugados originalmente presentes no esgoto bruto ou à degradação incompleta de precursores (AQUINO *et al.*, 2013).

Embora tais sistemas se mostrem promissores na remoção de alguns micropoluentes, esse método se torna oneroso devido a necessidade de disponibilidade de oxigênio no meio e consequente gasto energético.

Por isso, outros sistemas de tratamento também têm sido avaliados no tratamento de efluentes contendo desreguladores endócrinos. Dentre eles, os sistemas anaeróbios (e.g. reator UASB e lagoas anaeróbias) se mostram bastante atrativos, haja vista que possuem operação fácil e de baixo custo (QUEIROZ *et al.*, 2012; SERVOS *et al.*, 2005). Dentre estes, os estudos envolvendo reatores tipo manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) vêm ganhando grande abrangência mundial, haja vista que esse sistema é um dos mais utilizados no tratamento de esgotos domésticos, possuindo inúmeras vantagens com relação à remoção de matéria orgânica e beneficiamento energético, com a produção do biogás (ALVARINO *et al.*, 2016; GRAAFF *et al.*, 2011; REYES *et al.*, 2010).

Entretanto, a remoção de fármacos, tais como os antibióticos trimetoprima e sulfametoxazol, não foi satisfatória (< 50%), o que pode ser atribuído à elevada complexidade do composto e sua baixa degradabilidade pela comunidade microbiana ali presente (AQUINO *et al.*, 2013).

Assim, além de o reator UASB apresentar baixa remoção para alguns micropoluentes e quase sempre necessitar de uma etapa de pós-tratamento, visto que também não possui eficiência na remoção de nutrientes e patógenos, faz-se necessária uma etapa de pós-tratamento (ALMEIDA, 2007; CHERNICHARO, 2007).

Geralmente, as unidades de pós-tratamento ao sistema UASB são aeróbias, visando promover a nitrificação e conseqüente remoção de nutrientes. Dessa forma, os filtros biológicos percoladores (FBP) se mostram bastante atrativos, pois possuem vantagens, como robustez a choques de carga e toxicidade por parte da biomassa, sendo uma característica típica dos sistemas com biofilmes (ALMEIDA, OLIVEIRA, CHERNICHARO 2011; ALMEIDA, CHERNICHARO, SOUZA, 2009). Além disso, vários estudos já apontaram que os FBP foram capazes de remover diversos desreguladores endócrinos, com remoções de até 92% (BRANDT, 2012; JIANG *et al.*, 2005; KASPRZYK-HORDERN, DINSDALE E GUWY 2009; SPENGLER *et al.*, 2001; TERNES *et al.*, 2006).

Portanto, a associação UASB-FBP se torna bastante viável comparada a outros sistemas aeróbios de tratamento, principalmente em função da menor demanda energética atribuída ao sistema, o qual pode apresentar aeração natural ou forçada, e provável eficiência total de remoção de micropoluentes elevada (ALMEIDA, OLIVEIRA, CHERNICHARO, 2011; PONTES *et al.*, 2003).

Na compilação de alguns dos trabalhos sobre a remoção de micropoluentes emergentes em sistemas biológicos, pode-se observar que as eficiências variaram de - 29% a 92%, sendo os melhores resultados obtidos em sistemas aeróbios (Tabela 2.5).

Tabela 2.5 – Eficiências de remoção de micropoluentes para diferentes sistemas de tratamento.

Sistema de tratamento	Eficiência de remoção (mín./máx. %)							Referências
	E1	E2	EE2	BPA	DCF	SFX	TMP	
FBP	50/67	81/92	64	65/91	-85/54	-21/98	-39/40	Brandt (2012); Ternes <i>et al.</i> (2006); Kasprzyk-Hordern, Dinsdale e Guwy (2009); Spengler <i>et al.</i> (2001); Jiang <i>et al.</i> (2005)
Lagoas de estabilização	1/100	32/98	25/99	20/100	70	28/78	66/94	Brandt (2012); Froehner <i>et al.</i> (2011); Ying, Kookana e Kumar 2008; Servos <i>et al.</i> (2005); Karthikeyan <i>et al.</i> (2006); Conkle, White e Metcalf (2008); Coleman <i>et al.</i> (2010)
Lodos ativados	15/81	17/100	13/100	/	17/60	67	/	Ghiselli (2006); Jelic <i>et al.</i> (2011); Carballa <i>et al.</i> (2004); Vega-Morales <i>et al.</i> (2012); Chang <i>et al.</i> (2011); Sim <i>et al.</i> (2011)
Wetlands	/	/	/	/	0/96	15/66	36/56	Brandt (2012); Conkle, White e Metcalf (2008); Matamoros <i>et al.</i> (2006); Matamoros <i>et al.</i> (2008); Matamoros <i>et al.</i> (2009); Verlicchi <i>et al.</i> (2010); Galletti <i>et al.</i> (2010)
Lagoas Anaeróbias	96	98	/	/	/	/	/	Servos <i>et al.</i> (2005)
UASB	/	/	/	-87/-5	-41/22	-37/60	45/100	Queiroz <i>et al.</i> (2012); Reyes <i>et al.</i> (2010); Graaff <i>et al.</i> (2011); Brant (2012)

Fonte: Adaptado de Aquino *et al.* (2013) e Souza (2011)

As eficiências negativas são devido à produção do contaminante no sistema de tratamento, provavelmente devido a degradação de compostos percussores.

3 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES EM REATOR UASB SOB CONDIÇÕES ANAERÓBIAS E MICROAERÓBIAS

3.1 Introdução

Uma diversidade de micropoluentes de diferentes classes (e.g. fármacos e hormônios) é consumida anualmente em todo o mundo. Tais compostos farmacêuticos incluem antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, agentes quimioterápicos, drogas contraceptivas, dentre outros (KASPRZYK-HORDERNA, DINSDALEB, GUWY, 2009). A ocorrência desses micropoluentes emergentes no ambiente aquático tem levantado a questão sobre seus impactos sobre a fauna, a flora e à saúde humana (TAMBOSI, 2008).

Os efeitos adversos causados por compostos farmacêuticos incluem toxicidade aquática, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade, aumento da incidência de câncer de mama e próstata, endometriose, dentre outros distúrbios endócrinos (AQUINO *et al.*, 2013; BILA, DEZOTTI, 2007; KÜMMERER, 2010).

Assim, a questão emergente na ciência e engenharia do meio ambiente é o desenvolvimento de processos que sejam capazes de promover a remoção efetiva de micropoluentes, junto com outros poluentes prioritários, e que atendam a uma série de fatores, dentre os quais apontam-se: a busca por processos mais eficientes, atendimento às exigências ambientais, unidades mais compactas que operem com maior flexibilidade e com boa eficiência, menor custo de instalação e operação (AQUINO *et al.*, 2013; HARB *et al.*, 2016; MELLO *et al.*, 2009).

Existem processos não biológicos (físicos, químicos e físico-químicos) e biológicos utilizados na remoção desses compostos em matrizes ambientais aquosas. Dentre os métodos não biológicos, destacam-se: os processos oxidativos avançados, ozonização, nanofiltração, osmose reversa e adsorção em zeólita ou carvão ativado (BRANDT, 2012; CRUZ *et al.*, 2010; RADJENOVIC, PETROVIC, BARCELÓ, 2009; VIDAL *et al.*, 2015). Entretanto, tais processos possuem caráter não destrutivo, implicando na necessidade de processos auxiliares, orientados a adsorver, degradar ou

dispor os poluentes previamente extraídos, além de demandarem altos custos de investimento e operação (AQUINO *et al.*, 2013; PESSOA *et al.*, 2014).

Assim, os processos biológicos (anaeróbios e aeróbios), tais como reatores UASB, sistemas de lodos ativados e FBP, surgem como uma alternativa viável, haja vista que possuem maior facilidade de operação e eficiência, bem como são mais econômicos, e ambientalmente corretos, quando comparados às tecnologias supramencionadas (AQUINO *et al.*, 2013).

Embora estudos tenham apontado os reatores anaeróbios do tipo UASB como uma alternativa na remoção de microcontaminantes (CARBALLA *et al.*, 2008; HAI *et al.* 2011; JÜRGENS *et al.*, 2002), alguns parâmetros operacionais, tais como concentração afluente de poluentes, presença de aceptores alternativos de elétrons e outros, podem influenciar no desempenho de degradação desses compostos, tornando-o pouco efetivo, quando comparado aos sistemas aerados de tratamento (ALVARINO *et al.*, 2016; GRAAFF *et al.*, 2011; JOSS *et al.*, 2004; QUEIROZ *et al.*, 2012; REYES *et al.*, 2010).

Pesquisas recentes evidenciaram que a adição de baixas concentrações de oxigênio em sistemas anaeróbios pode favorecer a degradação inicial de compostos recalcitrantes, como hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), bem como também a remoção de sulfeto de hidrogênio (H₂S), sem ocasionar impactos negativos na digestão anaeróbia (FDZ-POLANCO *et al.*, 2009; FIRMINO, 2013; KHANAL, HUANG, 2003; RAMOS *et al.*, 2014; SOUSA *et al.*, 2016; VAN DER ZEE *et al.*, 2007). Portanto, faz-se necessária a avaliação de processos microaeróbios na degradação de fármacos e hormônios, a fim de melhorar a eficiência de remoção sem agregar custos elevados ao processo, utilizando inóculos anaeróbios operados sob condições microaeróbias.

Desse modo, o objetivo do presente trabalho foi avaliar e comparar o desempenho na remoção de fármacos e hormônios em reator biológico sob condições anaeróbias e microaeróbias.

3.2 Material e métodos

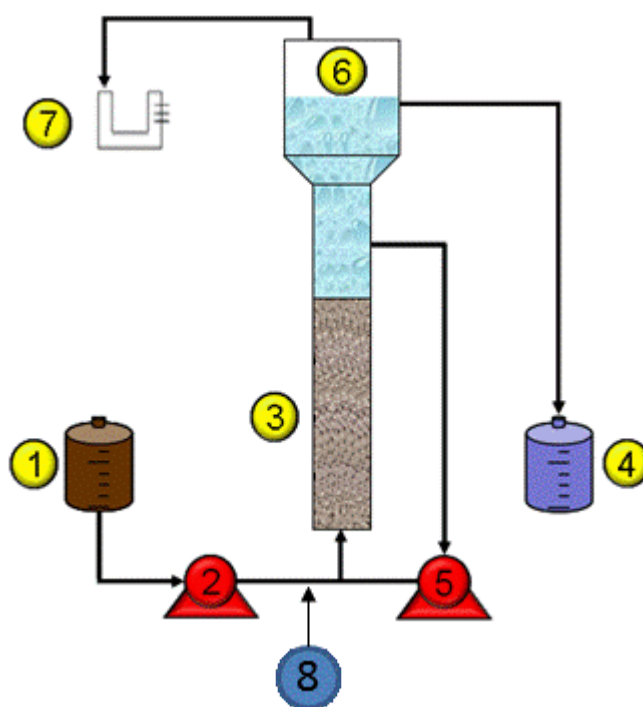
3.2.1 Aparato experimental

O experimento em fluxo contínuo foi conduzido no Laboratório de Saneamento (LABOSAN) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental

(DEHA) da Universidade Federal do Ceará (UFC), utilizando um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB, *up-flow anaerobic sludge blanket*), com volume útil de 3,7 L, feito a partir de tubos e conexões de PVC para esgoto (Figura 3.1). O reator foi inoculado com lodo anaeróbio ($\sim 60 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$) de um reator de circulação interna mesofílico (IC, *internal circulation*) de uma cervejaria localizada no município de Horizonte, Ceará, Brasil.

O afluente UASB foi mantido sob refrigeração, durante todo o experimento, a uma temperatura de aproximadamente 5°C , a fim de evitar a proliferação de microrganismos e, portanto, sua degradação prematura. A alimentação do sistema foi realizada através de bomba peristáltica (*Minipuls 3*, Gilson, EUA) utilizando tubos flexíveis de Tygon® (*Cole-Parmer*, EUA), com vazões médias de aproximadamente 14 L/dia (TDH $\sim 7\text{h}$).

Figura 3.1 – Configuração do sistema experimental utilizado na remoção de micropoluentes sob condições anaeróbias e microaeróbias.



Nota: 1- Afluente; 2 – Bomba peristáltica (alimentação); 3 – Reator anaeróbio; 4 – Efluente; 5 – Bomba dosadora (recirculação); 6 – Biogás; 7 – Medidor de biogás; 8 – Sistema de inserção de ar (Cilindro de ar sintético com controlador de fluxo mássico com vazão $\sim 1\text{mL/min.}$).

Fonte: Autora (2017).

O reator UASB possuía o mecanismo de recirculação do efluente, em média $0,7 \text{ L/dia}$, utilizando uma bomba dosadora (*Concept Plus, ProMinent Dosiertechnik*

GmbH, Alemanha), a fim de melhorar a transferência de massa, evitar a formação de caminhos preferenciais na manta de lodo e facilitar o desprendimento do biogás, evitando que houvesse a perda de biomassa através do efluente devido ao efeito pistão.

O sistema de microaeração foi aplicado de forma simplificada, inserindo-se pequenas quantidades de ar sintético (20% mol O₂, a 27 °C e 1 atm) no reator, junto a alimentação, a partir de um controlador de fluxo de mássico de gás (*Cole Parmer*, USA). A vazão de ar sintético foi fixada em 1,0 mL . min⁻¹, resultando em uma taxa de microaeração (TM) de aproximadamente 0,10, obtida por meio da razão entre a vazão de ar e a vazão afluyente ao UASB (Q_{AR}/Q_{AF}).

O biogás gerado pelo reator era coletado e quantificado pelo método de deslocamento de líquido utilizando medidores de gás automáticos, e posteriormente caracterizado por cromatografia gasosa (CARNEIRO, 2012).

3.2.2 Afluente sintético

O afluente sintético consistia de uma solução aquosa contendo uma mistura de micropoluentes avaliados, ou seja, estrona (99,0%, Sigma-Aldrich, EUA), β -Estradiol (98,0%, Sigma-Aldrich, EUA), 17 α -etinilestradiol (puro, Sigma-Aldrich, EUA), bisfenol-A (99,0%, Sigma-Aldrich, EUA), diclofenaco (98,5%, Sigma-Aldrich, EUA), sulfametoxazol (puro, Sigma-Aldrich, EUA) e trimetoprima (98%, Sigma-Aldrich, EUA), um co-substrato, meio basal (macro e micronutrientes) e um tampão. O co-substrato era o etanol (99,8%, Dinâmica, Brasil), e o meio basal era preparado em quantidades suficientes para que não houvesse limitação do crescimento microbiano, conforme as especificações de concentrações mostradas na Tabela 3.1 e Tabela 3.2. Para manter o pH próximo a 7,0, a solução foi tamponada com bicarbonato de sódio (NaHCO₃) na proporção de 1 g de NaHCO₃ para cada 1 g DQO.

Tabela 3.1 – Concentrações da solução de macronutrientes

Nutriente	Concentração (mg/L)
NH ₄ Cl	280
K ₂ HPO ₄	250
MgSO ₄ .7H ₂ O	100
CaCl ₂ .6H ₂ O	10

Fonte: .Autora (2017).

Tabela 3.2 – Concentrações da solução de micronutrientes

Nutriente	Concentração (mg/L)
H ₃ BO ₃	50
FeCl ₂ .4H ₂ O	2000
ZnCl	50
MnCl ₂ .4H ₂ O	500
CuCl ₂ .2H ₂ O	38
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	50
AlCl ₃ .6H ₂ O	90
CoCl ₂ .6H ₂ O	2000
NiCl ₂ .6H ₂ O	92
NaSeO ₃ .5H ₂ O	162
EDTA	1000
HCl 36%	1

Fonte: Autora (2017).

Nota: adicionava-se 1 mL de solução de micronutrientes para cada litro de meio basal.

3.2.3 Procedimento experimental

Os experimentos com afluente sintético contendo micropoluentes foram executados em três etapas distintas, incluindo a fase de aclimação (etapa I), cujos os principais parâmetros operacionais monitorados nessas etapas estão relacionados na Tabela 3.3. Durante todas as etapas não houve variação considerável no tempo de detenção hidráulica (TDH) dos reatores.

Na primeira etapa (Etapa I), correspondente ao período de aclimação, não foram adicionados os micropoluentes, ou seja, a única fonte de carbono e energia era o etanol, um substrato de fácil degradação, o qual apresentava uma DQO equivalente teórica igual a 1.000 mg O₂ / L.

Após a estabilização do reator, ou seja, quando entrou na fase estacionária, finalizando o período de aclimação, os micropoluentes (~230 µg / L de cada composto) foram adicionados no afluente sintético, iniciando a Etapa II. Adicionalmente, etanol era

introduzido em concentração suficiente para manter a mesma DQO afluyente da Etapa 1. Optou-se por utilizar essa concentração de micropoluentes devido os compostos se apresentarem tipicamente nessa faixa em efluentes domésticos reais.

Em seguida, após um intervalo de 84 dias, para a configuração do sistema de microaeração, o reator passou a ser operado sob condições microaeróbias, ou seja, uma vazão de $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de ar sintético (o equivalente a $12,3 \text{ mmol O}_2 \cdot \text{dia}^{-1}$), resultando em uma relação Q_{AR}/Q_{AF} de aproximadamente 0,1, foi introduzida no sistema junto à alimentação de efluente na entrada do reator (etapa III). Tal vazão de microaeração foi fixada com base nos estudos de Firmino (2013) e Lopes (2010), os quais avaliaram processos de microaeração para a remoção de compostos recalcitrantes (BTEX) e H_2S do biogás, respectivamente, e não observaram para essa faixa de vazão concentrações de oxigênio no líquido superiores a $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Vale ressaltar que a transição entre as etapas foi feita após a verificação da estabilidade (variação de até 10%) da concentração de micropoluentes e DQO analisando-se os cinco últimos dados amostrados.

Tabela 3.3 – Parâmetros operacionais do reator sob condições anaeróbias e microaeróbias

Etapas	I	II	III
Fim da etapa (dias)	48	132	200
TDH (h)	7	7	7
DQO (mg / L)	890	994	954
Micropoluentes ($\mu\text{g} / \text{L}$)		1711	1624
Estrona (E1) ($\mu\text{g} / \text{L}$)		264	239
β -Estradiol (E2) ($\mu\text{g} / \text{L}$)		260	231
17α -etinilestradiol (EE2) ($\mu\text{g} / \text{L}$)	-	227	229
Bisfenol-A (BPA) ($\mu\text{g} / \text{L}$)	-	268	225
Diclofenaco (DCF) ($\mu\text{g} / \text{L}$)	-	251	235
Trimetoprima (TPM) ($\mu\text{g} / \text{L}$)	-	225	238
Sulfametoxazol (SFX) ($\mu\text{g} / \text{L}$)	-	216	227
Recirculação (L / h)	0,7	0,7	0,7
Microaeração (mL / min)	-	-	1,0
Relação Q_{AR}/Q_{AF}	-	-	0,1

Nota: I – Aclimatação; II – Inserção de micropoluentes; III – Microaeração.

Fonte: Autora (2017).

3.2.4 Métodos analíticos

Os parâmetros avaliados nas amostras afluentes e efluentes do reator, durante as três etapas de operação, bem como os métodos utilizados para avaliação desses parâmetros são apresentados de forma sintetizada na Tabela 3.4.

Os fármacos e hormônios foram extraídos, identificados e quantificados da matriz ambiental aquosa segundo a metodologia de Vidal *et al.* (2015), cujas etapas foram: acidificação da amostra, seguida de filtração à vácuo, extração em fase sólida (SPE) do filtrado e posterior identificação e quantificação dos compostos pela análise do eluato (extrato obtido após eluição do cartucho de SPE).

Para isso, utilizou-se um cromatógrafo líquido Shimadzu (20A Prominence) com detector por arranjo de diodo (SPD-M20A) (215 nm), duas bombas (LC-20AT), forno (CTO-20A), desgaseificador (DGU-20A3), coluna Hichrom5 C18 (25 cm x 4,6 mm D.I, 0,4 μm), com eluição por gradiente (Acetonitrila/HCl 0,1%): aumento de 10 até 100% de acetonitrila em 10 minutos, retornando a 10% em 4 minutos. O fluxo inicial foi de 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e após 5 minutos de corrida o fluxo foi aumentado para 2,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura do forno foi mantida em 35 °C e o volume de injeção de 20 μL .

A DQO, o pH e a alcalinidade foram determinadas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2005), os ácidos graxos voláteis (AGV) pelo método de Kapp (RIBAS, MORAES, FORESTI, 2007) e por cromatografia gasosa, segundo Carneiro (2012).

O biogás foi caracterizado em termos de ar ($\text{O}_2 + \text{N}_2$), CH_4 e CO_2 por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, Shimadzu Corporation, Japão). A amostra de biogás (1,0 mL) era injetada no modo *splitless*, e a separação cromatográfica era realizada em uma coluna Rt-QPLOT (polímero poroso de divinilbenzeno, 30 m, 0,53 mm D.I.) (Restek Corporation, EUA). As temperaturas do forno, do injetor e do detector eram 40, 50 e 200 °C, respectivamente. Hélio (White Martins, Brasil) era utilizado como gás de arraste em um fluxo de 0,7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e o tempo de corrida, 5 minutos.

Tabela 3.4 – Parâmetros físico-químicos, frequência e métodos de análise.

Parâmetros	Frequência	Método	Referência
DQO	3 x por semana	5220 C	APHA (2005)
Alcalinidade	3 x por semana	2320 B	APHA (2005)
Micropoluentes	3 x por semana	Cromatografia	Vidal (2014)
AGV	Semanal	Cromatografia	Carneiro (2012)
AGV	3 x por semana	Kapp	Ribas, Moraes, Foresti (2007)

Fonte: Autora (2017).

3.2.5 Análise de biologia molecular

Para avaliar a estrutura das comunidades microbianas (organização funcional, riqueza e diversidade) foram coletadas amostras do reator nas fases: inóculo, período de *start up*, final da fase de aclimatação, final da fase anaeróbia e final da fase microaeróbia, e congeladas a -20°C. Em seguida, deu-se a extração do DNA genômico utilizando o kit de extração rápida (Biomedicals, EUA) seguindo o protocolo do fabricante. A concentração de DNA foi medida usando o espectrofotômetro Nanodrop 2000 (Thermo Fisher Scientific, USA).

As regiões hipervariáveis de rRNA 16S V6'-V8 de bactéria e V2-V3 de Arqueia foram amplificadas por PCR (Reação em Cadeia da Polymerase), utilizando os primers 1401-F e 968-R (bactérias) e 515-F e 109-R (arqueia). Os primers 968 - F e 515 - F (IDT, USA) incluem a 40 pb GC-banda com o final 5' (5'-CGCCCGGGGCGCGCCCCGGGCGGGGCGGGGGCACGGGGGG- 3').

A solução de 50µL de PCR continha 10 µL de reação tampão (5X), 5 µL de MgCl₂ (25mM), 0,25 µL de Taq polymerase (Promega, EUA), 1 µL de deoxynucleotide triphosphates (10 mM), 1 µL da extração de DNA, 1 µL de primers de PCR(10 µM) e água livre de nuclease (Promega, USA), a solução final apresentou um volume de 50 µL. A PCR foi conduzida no termociclador T100 (Bio Rad Laboratories, USA). O ciclo da PCR para amplificação bacteriana consistiu em 2 min de pré-desnaturação a 95°C, 32 ciclos de desnaturação a 95°C por 30 segundos, anelamento a 59°C durante 45 segundos e extensão a 72°C por 1 min, sendo que depois do último ciclo os tubos de reação foram mantidos a 72°C durante 30 min.

A amplificação da arqueia consistiu inicialmente em 2 min de pré-desnaturação a 95°C, 35 ciclos de desnaturação a 95°C durante 40 segundos, e anelamento

a 72°C por 1 min, sendo que depois do último ciclo os tubos de reação foram mantidos a 72°C durante 30 min. Os produtos de PCR foram verificados em 1,7% de agarose (w/v) de eletroforese em gel, usando 1Kb de DNA Ladder (Promega, EUA) como um marcador de peso molecular. Os géis foram corados com SYBR Green I (Sigma-Aldrich, USA) por 40 min e o resultado foi analisado num transiluminador universal Hood II (Bio Rad Laboratories, USA).

As análises de DGGE foram realizadas em géis de poliacrilamida –D Sistema Universal de Detecção de Mutação (Bio Rad Laboratories, USA), utilizando gel de poliacrilamida com ureia/formamida desnaturante de 42-67 % para análise da comunidade bacteriana e 30-60 % para análise de comunidade de arqueia, sobreposto com um gradiente poroso de acrilamida/bisacrilamida (6-10 %). A eletroforese foi realizada em tampão 0.5X TAE a 60 °C e 85 Volts por 16 h para ampliações bacterianas e 60°C a 65 Volts durante 18h para ampliações de arqueia. Os géis foram corados com SYBR green nucleic acid stain (Sigma-Aldrich, USA) por 40 min.

As análises dos dados de biologia molecular foram realizadas utilizando as rotinas do software Bionumeric (Applied Maths BVBA, Sint-Martens-Latem, Belgium), no qual os géis foram processados, a fim de marcar o padrão da banda. Os valores de similaridade dos perfis de comparação foram calculados por curvas de densitometria usando a correlação de Pearson (HÃNE *et al.*, 1993) e foram utilizadas para construir dendogramas para análise de agrupamento. Os parâmetros ecológicos das comunidades microbianas: riqueza, (RR), organização funcional (F0) (MARZORATI *et al.*, 2008) e Shannon-Wiener diversity index (H) foram calculados de acordo com (LEBRERO *et al.*, 2013).

3.2.6 Tratamento estatístico dos dados

O programa computacional SPSS 21.0 for Windows (IBM, 2004) foi utilizado para análise estatística dos dados. Foram aplicados os testes não-paramétricos de Mann-Whitney e de Kruskal-Wallis, os quais não requerem uma distribuição específica dos dados, para comparar o desempenho do reator nas três etapas em estudo. Nesse teste, os grupos de dados são considerados estatisticamente diferentes quando os seus resultados apresentarem $p \leq 0,05$, rejeitando-se, assim, a hipótese nula.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Remoção de DQO e produção de biogás

3.3.1.1 Remoção de DQO

Em todas as etapas dos experimentos monitorou-se a DQO afluente e efluente aos reatores, bem como a eficiência de sua remoção do sistema. Na Tabela 3.5 são apresentados os valores médios, na Figura 3.3 observa-se a variação das componentes ao longo do tempo.

Tabela 3.5 – Concentrações afluentes e efluentes médias e eficiências de remoção de DQO.

Fases de operação	Concentração média DQO (mg O ₂ /L)		Eficiência de remoção (%)
	Afluente	Efluente	
I	888 (96)	41 (13)	95 (1)
II	892 (131)	35 (13)	96 (2)
III	949 (233)	60 (32)	93 (4)

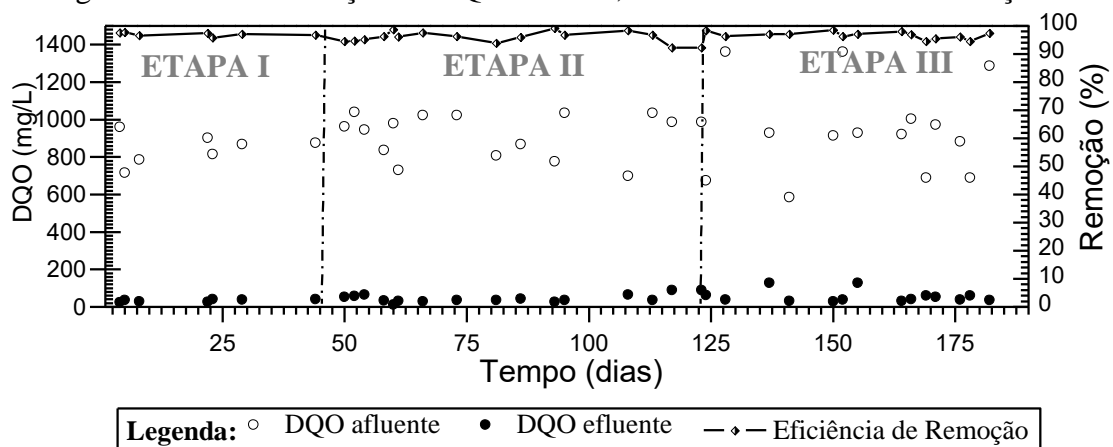
Notas: o desvio padrão encontra-se indicado entre parênteses. As médias utilizadas foram obtidas a partir da análise de 20, 25 e 16 amostras, respectivamente, para as fases I, II e III; Fase I – Aclimação; II – Adição de micropoluentes; III – Microaeração.

Fonte: Autora (2017).

Observa-se na Tabela 3.5 eficiências de remoção superiores a 90% para o reator, nas diferentes etapas da investigação, concordando com vários estudos da literatura, utilizando sistemas anaeróbios e microaeróbios (ALVARINO *et al.*, 2016; DIAZ *et al.*, 2010; FDZ-POLANCO *et al.*, 2009; FIRMINO *et al.*, 2015; SOUSA *et al.*, 2016; VAN DER ZEE *et al.*, 2007).

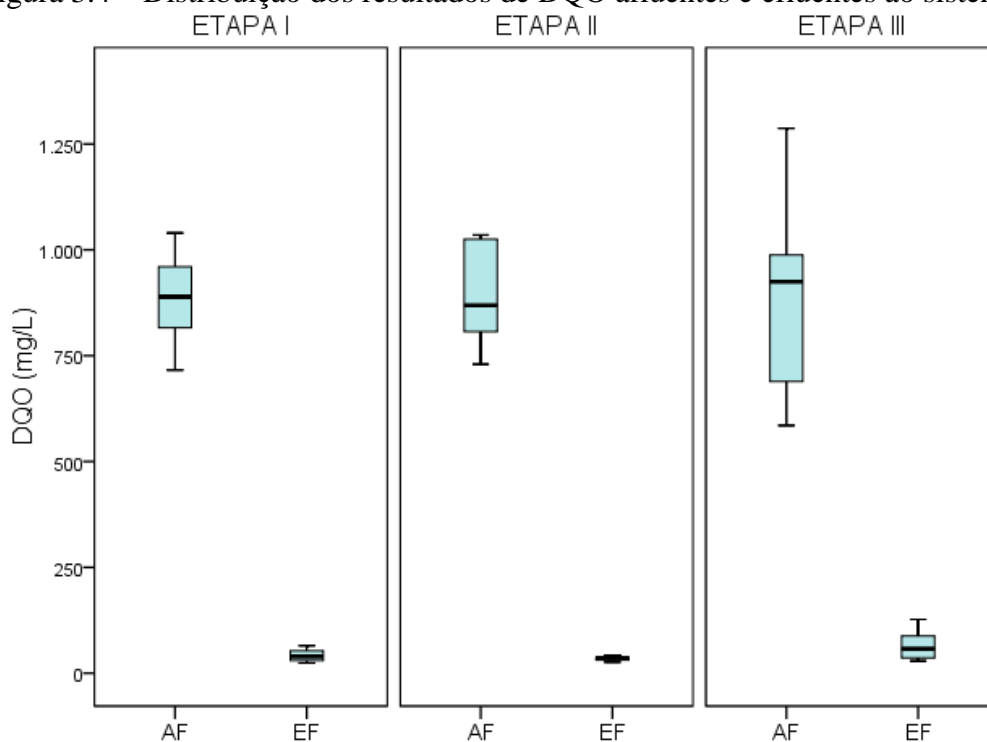
É importante observar que os valores médios de DQO afluente obtidos mantiveram-se inferiores ao valor teórico de 1.000 mg O₂/L, esperado para as soluções preparadas (Tabela 3.5). Embora não tenha sido observada diferença estatística entre a DQO afluente nas diferentes etapas de operação ($p = 0,961$), nota-se também um valor de DQO bem abaixo da DQO teórica na Etapa I, o que provavelmente tenha sido devido a problemas com a pureza do etanol utilizado ou resultado de uma preparação incorreta da solução-estoque no período, o que foi gradualmente remediado nas alimentações seguintes. Contudo, os percentuais de remoção de DQO obtidos ao longo do tempo apresentaram pouca variação, mostrando que o reator não sofreu influência perceptível de tal problema (Figura 3.3).

Figura 3.3 – Concentração de DQO afluente, efluente e eficiência de remoção.



Fonte: Autora (2017).

Figura 3.4 – Distribuição dos resultados de DQO afluentes e efluentes ao sistema.



Fonte: Autora (2017).

A partir do gráfico da Figura 3.4, na qual os dados de DQO estão dispostos na forma de um diagrama de caixas, pode-se inferir mais facilmente que na Etapa II a dispersão dos dados é menor e são encontrados os menores valores de DQO efluente inferiores a 100 mg O₂/L. Assim, que a adição dos micropoluentes (Etapa II) não afetou a DQO efluente, bem como a eficiência de remoção da matéria orgânica presente, cujos

dados não apresentaram diferença significativa ($p = 0,981$), quando comparada à remoção de DQO utilizando apenas o etanol como fonte de carbono e energia (Etapa I).

Na Etapa III, quando o reator foi suprido com baixas concentrações de oxigênio junto a alimentação, observou-se uma certa instabilidade nas eficiências de remoção de DQO (Figura 3.3), e, conseqüente redução no seu valor médio (Tabela 3.5). No entanto, a microaeração não foi capaz de alterar a qualidade do efluente final, haja vista que esse percentual já era bastante elevado. Tal observação corrobora com Glória *et al.* (2015), que avaliaram a utilização de diferentes taxas de microaeração em reator UASB tratando esgoto doméstico real e encontrou eficiências de remoção de matéria orgânica da ordem de 70%.

Por fim, vale ressaltar que apesar de o potencial redox do reator não ter sido monitorado no presente estudo, acredita-se que adição de apenas $0,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de oxigênio não foi suficiente para alterar esse parâmetro, já que Díaz *et al.* (2011), ao avaliarem a remoção de H_2S sob condições microaeróbias em um digestor anaeróbio de lodo de esgoto, em escala piloto (200 L), não observaram mudanças no potencial redox do seu sistema quando uma vazão de oxigênio aproximadamente vinte vezes maior do que a do presente estudo ($1,8 \text{ mL O}_2 \cdot \text{min}^{-1}$) foi aplicada.

3.3.1.2 Produção de biogás

Inicialmente, durante a fase de aclimatação, o reator foi alimentado com afluente livre de micropoluentes, ou seja, o etanol era a única fonte de carbono e de energia (etapa I). Embora nessa etapa o sistema tenha apresentado certa instabilidade com relação a produção de biogás (Figura 3.5), sendo justificada pelo próprio período de adaptação da população microbiana, pode-se inferir que o consócio metanogênico apresentou boa atividade metabólica, com vazão molar média de metano de $56,46 \text{ mmol} / \text{d}$, e percentual de metano superior a 80%, como pode ser observado na Tabela 3.6.

A produção média de metano, nessa etapa, também confirma o bom desempenho operacional do reator, haja vista que o valor medido foi de $0,459 \text{ L}$ por g de DQO removida ($\text{L} \cdot \text{g DQO rem}^{-1}$), uma produção levemente superior à teórica esperada a 1 atm e $27 \text{ }^\circ\text{C}$ ($0,385 \text{ L} \cdot \text{g DQO rem}^{-1}$).

Tabela 3.6 – Percentual de nitrogênio, metano e gás carbônico.

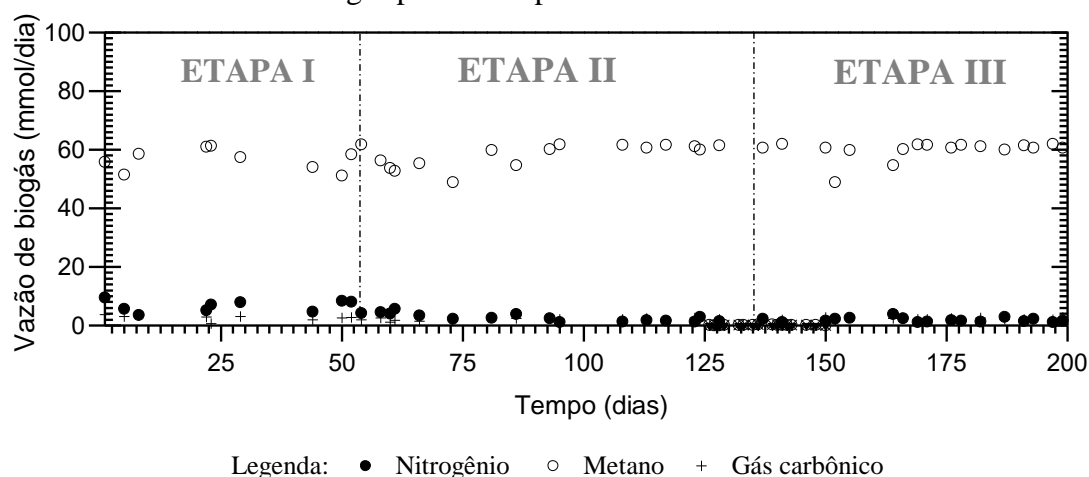
VARIÁVEIS	ETAPAS		
	I	II	III
% N ₂ + O ₂	9 (2,8)	3,2 (1,3)	22,7 (4,1)
% CH ₄	87,4 (3,5)	93,3 (8,5)	69,1 (3,5)
% CO ₂	3,6 (2,3)	3,5 (0,5)	8,2 (2,5)

Fonte: Autora (2017).

Nota: % - média percentual v/v dos compostos listados presentes no biogás; o desvio padrão encontra-se indicado à direita das médias correspondentes; as médias utilizadas foram obtidas a partir da análise de 14, 16 e 16 amostras, respectivamente, para as fases I, II e III.

Em seguida, após a verificação da sua estabilidade operacional, o reator passou a ser alimentado com uma mistura de fármacos e hormônios (etapa II), e embora não tenha sido notada diferença estatística com relação vazão diária de metano ($p = 0,104$), observou-se, inicialmente, uma maior instabilidade (Figura 3.5). Todavia, após o dia 95 de operação, o reator apresentou uma melhor estabilidade operacional (Figura 3.5), com produção de metano 19% maior que o valor teórico ($0,448 \text{ L} \cdot \text{g DQO rem}^{-1}$), o que seria, portanto, resultado de uma provável adaptação da microbiota aos micropoluentes.

Figura 3.5 – Variação das vazões molares de nitrogênio, metano e dióxido de carbono no biogás produzido pelo sistema reacional.



Fonte: Autora (2017).

Na etapa III, quando o reator operava sob condições microaeróbias, houve uma redução significativa na concentração de metano (v/v) (Tabela 3.6), com relação às etapas anteriores ($p < 0,001$). No entanto, a produção diária de metano não foi prejudicada com a microaeração ($0,415 \text{ L} \cdot \text{gDQOrem}^{-1}$), não havendo diferença estatística entre as vazões molares durante as três etapas de estudo ($p = 0,455$) (Figura 3.5). Tal fato ocorreu devido ao incremento nas concentrações de ar sintético no meio, cujo valor foi cerca de seis vezes maior que os valores obtidos sob condições anaeróbias (Tabela 3.6). Além disso, verificou-se um aumento da concentração de CO_2 no biogás, conforme Tabela 3.6, o que, provavelmente, pode ser decorrente de uma degradação aeróbia de parte do substrato.

Tais resultados corroboram com Diaz *et al.* (2011), que também não encontraram diferença significativa entre a produção de metano em condições anaeróbias e microaeróbias, ao aplicarem concentrações limites de oxigênio puro em um digestor anaeróbio, a fim de avaliar a remoção de H_2S . Já Firmino (2013) e Sousa (2016), ao avaliarem um sistema anaeróbio sob condições microaeróbias, realizando a inserção de baixas vazões de O_2 a partir de ar atmosférico (1 atm e 27°C), observaram um decréscimo de até 50% na produção média de metano.

Assim, o uso de ar em sistema de microaeração seria uma desvantagem em relação ao fornecimento do oxigênio puro visto a diluição do biogás. Entretanto, a utilização direta de oxigênio requer cuidados, haja vista que há o risco de explosão na formação da mistura entre oxigênio e metano. Assim, a dosagem O_2 deve ser limitada,

não excedendo 12 % (v/v) em volume de ar no biogás, além de ser necessária a presença de uma válvula de segurança no cilindro (LOPES, 2010).

Vale ressaltar que as condições cromatográficas utilizadas na qualificação e quantificação de biogás não permitiam a separação de nitrogênio e oxigênio. Portanto, todos os resultados de incremento de ar, ou até mesmo produção de N₂ gasoso, objeto de estudos posteriores dessa tese, serão avaliados em termos de presença da mistura N₂ + O₂.

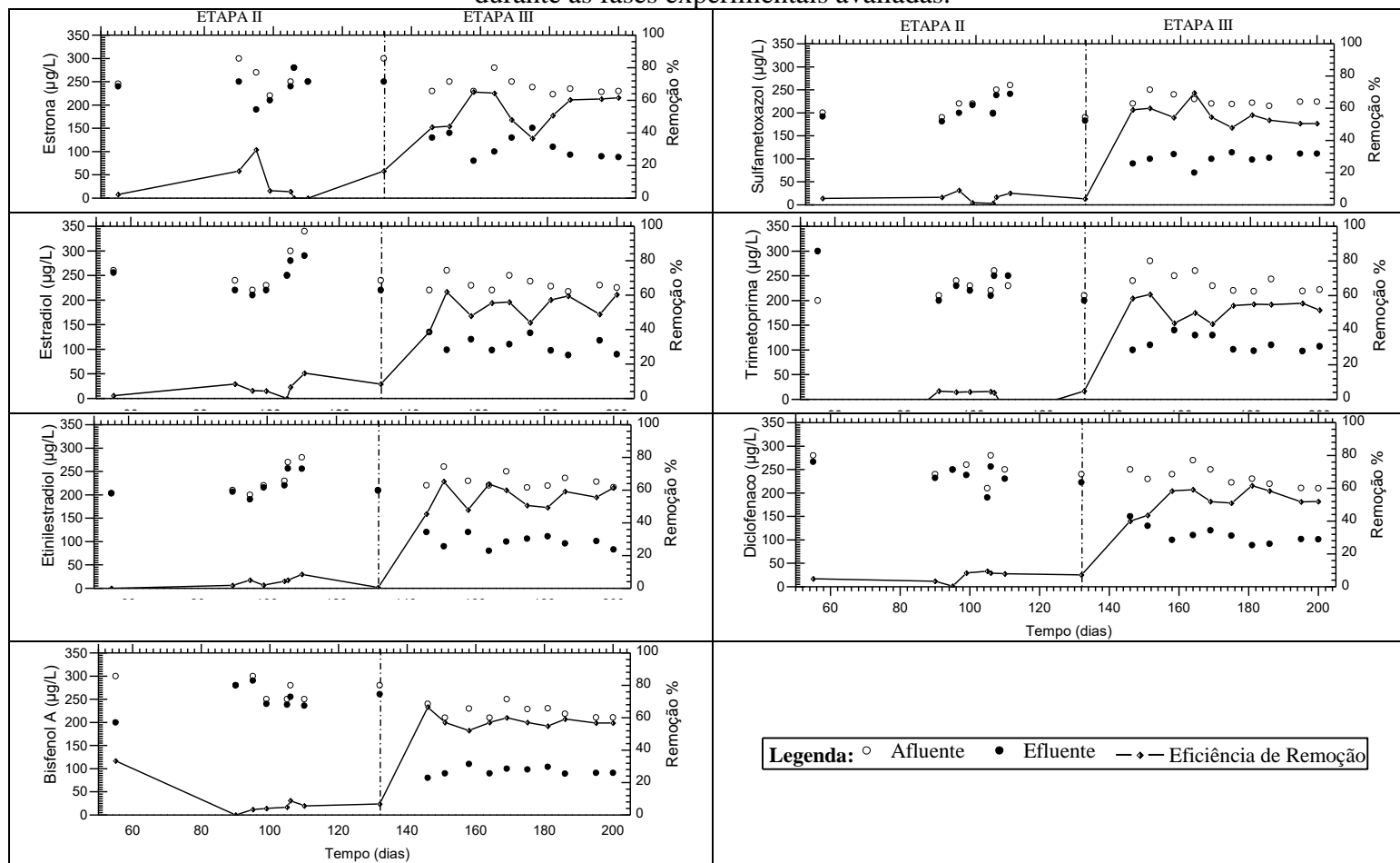
3.3.2 Remoção de micropoluentes

A avaliação dos micropoluentes foi realizada durante as etapas II e III de operação do biorreator, cuja adaptação aos poluentes foi rápida, período de aproximadamente 10 dias.

É importante mencionar que Alvarino *et al.* (2016), avaliando a remoção de micropoluentes orgânicos em reator UASB acoplado a um reator aeróbio híbrido de membranas, constataram que foi necessário um período igual ou superior a 10 dias para que houvesse a estabilização do sistema reacional, ou seja, que este apresentasse valores estáveis para a DQO e para as concentrações de fármacos e hormônios, como também para os demais parâmetros analisados.

Portanto, visto a estabilidade do sistema é que os dados analíticos foram estatisticamente tratados e utilizados na avaliação da eficiência de remoção dos poluentes e no controle dos demais parâmetros operacionais monitorados. Assim, as concentrações afluentes, como também a concentração efluente de cada micropolvente avaliado no reator UASB sob condições anaeróbias e microaeróbias, determinadas naquele monitoramento periódico, podem ser vistas no gráfico da Figura 3.6.

Figura 3.6 – Concentrações afluentes e efluentes de micropoluentes, com suas correspondentes eficiências de remoção durante as fases experimentais avaliadas.



Fonte: Autora (2017).

Na análise dos dados dispostos na Figura 3.6, nota-se que no afluente, durante a fase anaeróbia (Etapa II), as concentrações de estradiol variaram de 220 µg/L a 340 µg/L, enquanto para os demais micropoluentes, variaram predominantemente de 190 µg/L a 300 µg/L (Figura 3.6). Já para o efluente, como pode ser observado na Figura 3.6, as maiores médias foram encontradas para o estradiol, até 300 µg/L, enquanto que as concentrações dos demais compostos estudados foram normalmente inferiores a 280 µg/L.

Na etapa III, diferentemente da Etapa II, as concentrações afluentes de todos os fármacos e hormônios variaram predominantemente de 210 µg/L a 280 µg/L (Figura 3.6). Nessa etapa, também foi observado um comportamento efluente diferente daquele verificado no efluente da Etapa II, isto é, as concentrações de todos os micropoluentes diminuíram drasticamente, com concentrações variando entre 80 µg/L e 150 µg/L (Figura 3.6).

Os valores médios dos micropoluentes emergentes no afluente e efluente, assim como as eficiências de remoção obtidas nas Etapas II e III, são apresentadas na Tabela 3.7. Observou-se que durante a Etapa II, quando o sistema foi submetido a condições anaeróbicas restritas, foram observadas baixíssimas eficiências de remoção, sugerindo que essa configuração não foi efetiva na remoção de micropoluentes emergentes.

Com relação aos estrogênios avaliados, a estrona (E1) foi o hormônio que apresentou maior eficiência média de remoção durante a Etapa II (Tabela 3.7), comparativamente ao 17 α -Estradiol (E2) e ao 17 β -Ethinilestradiol (EE2), variando entre 2% e 29%. Tais resultados corroboram com Butkovskiy *et al.* (2016), os quais avaliaram a remoção de fármacos e hormônios em águas negras em reator UASB e observaram um acréscimo de 30% na remoção de E1 em relação à E2, bem como uma maior concentração de estradiol efluente.

Segundo Joss *et al.* (2004) e Mes *et al.* (2007), esse acréscimo na concentração efluente de E2 e a queda na remoção desse composto em sistemas de tratamento anaeróbio podem ser justificados por uma tendência na geração de E2 como metabólito de E1, haja vista que elevados valores de potencial redox favorecem a redução da estrona e sua consequente conversão em estradiol. Com relação ao Ethinilestradiol, este se torna mais recalcitrante devido ao efeito de impedância estérica, ou seja, a presença do

grupo etnil na posição 17 não permite a formação de uma cetona (como observado em E2), de modo que sua eficiência de remoção é menor que E2 (CZAJKA; LONDRY, 2006).

Tabela 3.7 – Médias das concentrações afluentes, efluentes e eficiências de remoção de micropoluentes.

Etapas	II			III			
	AF	EF	R%	AF	EF	R%	
Micropoluentes ($\mu\text{g/L}$)	E1	264 (28)	239 (27)	9 (11)	239 (17)	111(25)	54 (10)
	E2	260 (40)	243 (30)	6 (3)	232 (14)	109 (17)	53 (8)
	EE2	228 (31)	220(24)	4 (3)	229 (15)	101 (14)	56(7)
	BPA	274 (21)	250 (28)	8 (10)	224 (14)	94 (9)	58 (4)
	SMX	216 (27)	206 (23)	5 (3)	226 (11)	101 (13)	55 (6)
	TMP	225 (19)	233 (34)	-4 (19)	238 (21)	112 (15)	53 (6)
	DCF	251 (23)	236 (24)	6 (3)	233 (19)	110 (19)	53 (7)

Nota: valores entre parêntesis representam o desvio padrão.

Fonte: Autora (2017).

Os fármacos avaliados e o desregulador endócrino BPA também apresentaram médias de eficiência de remoção abaixo de 10%, conforme observado na Tabela 3.7. O diclofenaco (DCF) e o sulfametoxazol (SMX) apresentaram remoções próximas a zero (Figura 3.6), indicando a ineficiência desse sistema na ausência de oxigênio para a remoção de fármacos.

A recalcitrância desses fármacos sob condições anaeróbicas já foi observada por diversos autores (ALVARINO *et al.*, 2014; HEBERER *et al.*, 2002; LAHTI; OIKARI, 2011; QUINTANA *et al.*, 2005). Entretanto, eficiências de remoção significativamente maiores (40-70%) foram previamente obtidas por Carballa *et al.* (2008), ao avaliarem a remoção de ibuprofeno e diclofenaco durante a digestão anaeróbia de esgoto em condições mesofílicas e termofílicas, em diferentes tempos de detenção hidráulica, demonstrando que alguns fatores de projeto podem influenciar positivamente na remoção desses compostos.

Além disso, na Figura 3.6 e Tabela 3.7, pode-se observar uma remoção negativa de TMP, ou seja, foi detectada uma concentração maior desse composto no efluente do que no afluente. Esse fato foi verificado também por Aquino *et al.* (2013) em uma revisão da literatura e por Gulkowska *et al.* (2008) em três estações de tratamento de

esgoto em Hong Kong, para o mesmo composto. As possíveis causas para o aumento negativa se dão por:

- a) Desconjugação dos metabólitos durante o processo de tratamento; e
- b) Mudança no comportamento da possível adsorção dos analitos nas partículas durante o processo de tratamento, influenciando a razão concentração afluente/concentração efluente (Lindberg *et al.*, 2005).

Recentemente, Queiroz *et al.* (2012) avaliaram o comportamento de diversos fármacos e DE em reatores UASB operados sob diferentes TDH e concluíram que os reatores anaeróbios foram ineficientes na remoção do BPA e DCF. A degradação de nonilfenol pareceu ser diretamente proporcional ao TDH, sendo que para o SFX não houve uma relação direta entre o TDH e as eficiências de remoção. Já para a TMP, o tempo de retenção dos sólidos pareceu desempenhar papel importante em sua remoção, embora tal antibiótico tenha sido apenas parcialmente removido nos reatores UASB.

De acordo com Aquino *et al.* (2013), a baixa biodegradabilidade anaeróbia dos microcontaminantes provavelmente decorre da presença dos anéis aromáticos fenólicos em suas estruturas, que são mais dificilmente degradados na ausência de oxigênio dissolvido.

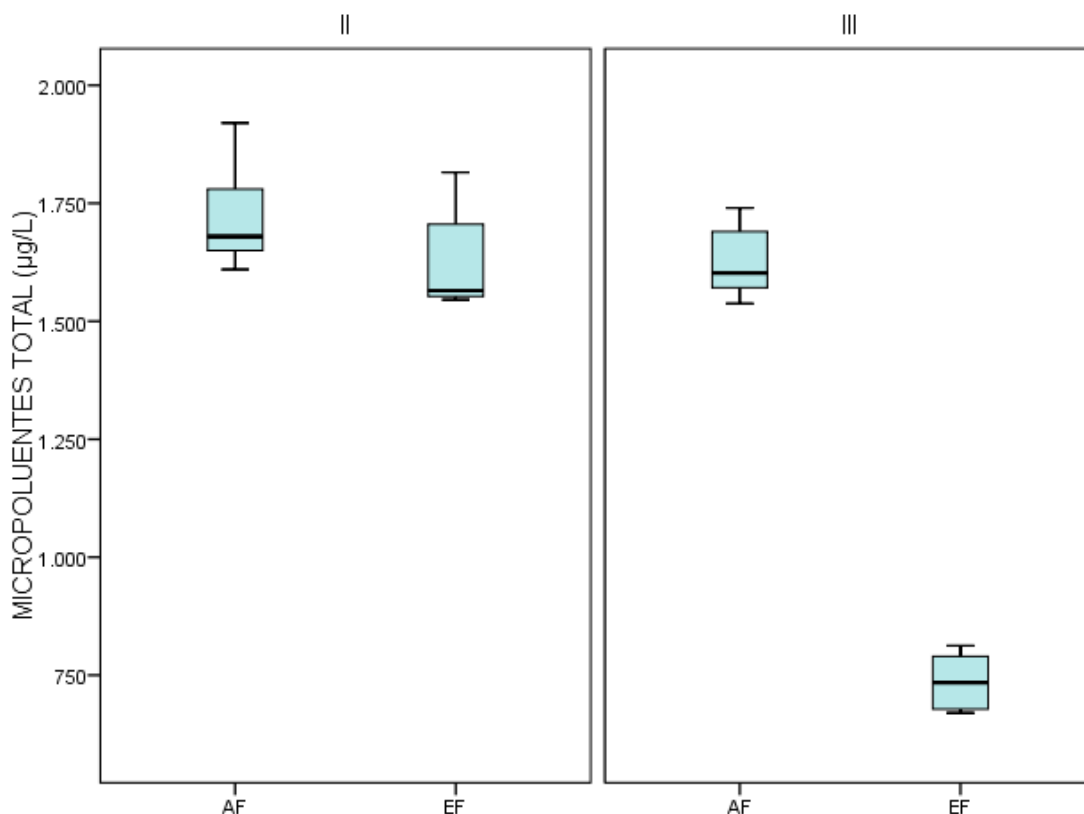
Durante a Etapa III, quando o reator UASB foi submetido à microaeração, verificou-se uma remoção média superior a 50% para todos os compostos avaliados, e uma melhora evidente se comparada à etapa anterior, onde as remoções não chegavam a 10% (com exceção da Estrona), conforme Tabela 3.4. Segundo Chan *et al.* (2009), reatores UASB podem acomodar baixas concentrações de oxigênio sem efeitos prejudiciais à integridade ou à atividade metabólica da biomassa granular. Assim, um reator UASB parcialmente aerado contém o substrato requerido pelas arqueas metanogênicas e poderia ser um sistema ideal para manutenção de um consórcio composto de microrganismos metanogênicos e metanotróficos.

Na Figura 3.7, em que os dados estão dispostos na forma de diagrama e caixas, a diferença entre as remoções de microcontaminantes durante as duas etapas avaliadas fica bem evidente.

Com relação aos estrogênios avaliados, todos mantiveram eficiências de remoção elevadas comparadas à Etapa II, ou seja, houve diferença estatística bastante

significativa entre as fases, para os três hormônios estudados ($p < 0,001$). Ambos alcançaram eficiências superiores a 60% (e.g. 65% para a estrona e etinilestradiol), demonstrando que a baixa suplementação de oxigênio no UASB foi suficiente para promover a mineralização desses compostos (Figura 3.6).

Figura 3.7 – Diagramas de caixa para as concentrações afluente e efluente dos microcontaminantes durante as etapas II e III.



Fonte: Autora (2017).

Nota: AF – concentração afluente; e EF – concentração efluente.

Em um estudo realizado por Mess *et al.* (2007), que utilizaram um biorreator de esponjas porosas e aeração passiva (Down-flow Hanging Sponge – DHS) como alternativa de pós-tratamento de um reator UASB, houve um incremento de até 40% nas eficiências de remoção de estrogênios (E1, E2 e EE2). Segundo os autores, a aeração do pós-tratamento intensificou a degradação desses compostos.

Outro estudo realizado por Joss *et al.* (2004) demonstrou que a remoção biológica de alguns estrogênios foi claramente dependente da atividade da biomassa e do potencial redox nos sistemas de tratamento, ou seja, a presença de oxigênio no meio é um fator importante na remoção desses compostos.

A despeito dos fármacos avaliados e do sintético BPA, na etapa III também houve um incremento nas suas eficiências de remoção, com $p < 0,001$ para todos os compostos, apresentando elevadas médias (Tabela 3.7), com conseqüente queda na concentração efluente desses micropoluentes, conforme observado na Figura 3.6. As maiores eficiências foram para o sulfametoxazol e bisfenol-A, 70% e 67%, respectivamente.

Tais resultados implicam que a implementação de oxigênio no meio reacional, mesmo que em baixas concentrações, é suficiente para promover a remoção de compostos recalcitrantes.

Esse fato é corroborado pelas verificações feitas por Firmino (2013), que aplicou a microaeração para melhorar as eficiências no tratamento de águas residuais contaminadas com BTEX. Segundo esse autor, as pequenas quantidades de oxigênio no meio fazem com que as bactérias tenham mais facilidade em iniciar o processo de degradação desses compostos orgânicos, continuando a etapa seguinte de degradação em regime anaeróbio. Assim, provavelmente, alguns microrganismos, por meio de monooxigenases, podem ter convertido os hidrocarbonetos aromáticos em intermediários fenólicos menos recalcitrantes sob condições anaeróbias, o que refletiu positivamente no desempenho de remoção do reator.

Dessa forma, a concentração de oxigênio dissolvido no ambiente é um importante fator na remoção biológica hormônios e fármacos, notadamente para o caso dos hormônios, que são mais facilmente degradados em condições aeróbias quando comparadas às condições anaeróbias (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

Com relação à sorção/adsorção de micropoluentes no lodo UASB, alguns autores atribuem a remoção desses compostos à sua sorção no lodo (MES *et al.* 2007; KUNST *et al.*, 2002), haja vista que tendem a apresentar coeficientes de distribuição sólido-líquido (K_d) geralmente entre 2,0 e 3,0. Contudo, o valor de K_d não depende somente das propriedades da molécula poluente, mas também das características do sólido em questão. Assim, é necessário que se determine o K_d para cada tipo de matriz encontrada nos diversos tipos de sistemas de tratamento de esgoto (AQUINO *et al.*, 2013; CARBALLA *et al.*, 2008; SUÁREZ *et al.*, 2008; TERNES *et al.*, 2004)

Um estudo ainda incipiente a sorção dos microcontaminantes no lodo anaeróbio, objeto deste estudo, foi realizado, seguindo as recomendações metodológicas de Silva (2016). Os resultados obtidos sugerem que não houve sorção de fármacos e hormônios no lodo, haja vista que as concentrações de micropoluentes obtidas após a extração do sedimento estavam abaixo do limite de detecção. No entanto, um estudo mais aprofundado deve ser realizado.

3.3.3 *Biologia molecular*

Os fatores operacionais (substrato, TDH, pH etc.) e as interações ecológicas (competição, sintrofismo etc.) podem afetar a estrutura da comunidade microbiana, influenciando a produtividade, a estabilidade e o rendimento, seja de forma positiva ou negativa (VASCONCELOS; CARRHÁ; SANTAELLA, 2016). Para conhecer essas interações foram utilizadas técnicas de biologia molecular: a comunidade microbiana foi monitorada por eletroforese em gel com gradiente desnaturante (DGGE) a partir de fragmentos do gene do RNAr 16S amplificados por PCR, bem como foram construídos dendogramas (UPGMA) com base na similaridade entre amostras. As mudanças na comunidade sofridas ao longo das diferentes fases operacionais foram observadas a partir dos perfis gerados pelo DGGE (LEBRERO *et al.*, 2013).

A partir dos perfis alguns parâmetros ecológicos foram calculados, de acordo com Marzorati *et al.* (2008): a riqueza ponderada (Rr), calculada como o número total de bandas analisadas; o índice de diversidade de Shannon-Weiner (H), calculado como a distribuição das bandas e leva em consideração a quantidade e a abundância relativa das espécies; e a organização funcional (Fo), calculada a partir da área normalizada entre uma curva de Pareto-Lorentz e uma linha de distribuição perfeita.

A riqueza ponderada reflete a capacidade de suporte de um sistema, determinando o máximo que o ambiente pode suportar ao ser colonizado; a diversidade de Shannon-Weiner reflete a distribuição de espécies em um dado ambiente, portanto representa o grau de diversificação de espécies que um meio pode atingir; e a organização funcional representa a distribuição funcional (estrutura e diversidade X especialização e funcionalidade) da comunidade microbiana, portanto indicando o quanto uma comunidade pode se tornar mais ou menos diversa em detrimento de uma menor ou maior

especialização (MCDONALD, 2003; MARZORATI *et al.*, 2008; LEBRERO *et al.*, 2013).

De acordo com Marzorati *et al.* (2008), a riqueza é considerada baixa quando é menor que 10, média na faixa de 10 a 30, e alta acima de 30. A organização funcional é considerada baixa quando for menor que 30%, média na faixa de 30 a 70%, e alta acima de 70% (MARZORATI *et al.*, 2008). A faixa de variação de diversidade é, em geral, entre 1.5 e 3.5 (baixa e alta equitabilidade e riqueza de espécies, respectivamente), conforme Mc Donald (2003). Estes valores são referências de ambientes naturais e servem como indicadores, podendo oscilar além dessas margens.

3.3.3.1 Bactéria

A Tabela 3.8 mostra os parâmetros ecológicos de bactéria calculados a partir dos perfis de DGGE. A análise de similaridade entre as etapas para a comunidade bacteriana está apresentada na Figura 3.8. A Figura 3.9 mostra os parâmetros ecológicos da comunidade bacteriana do reator.

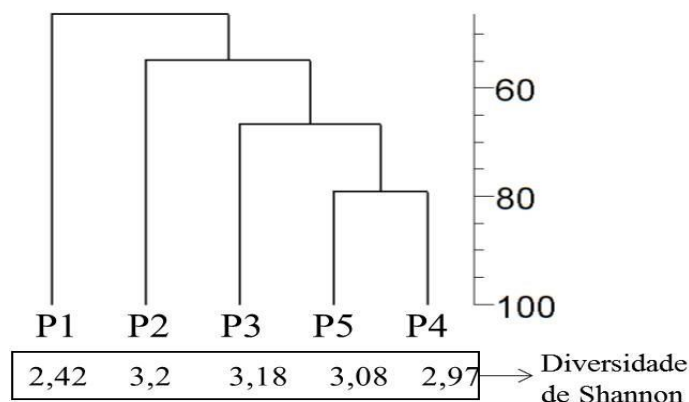
Tabela 3.8 – Índice de diversidade de Shannon-Wiener (H), riqueza ponderada (Rr) e organização funcional (Fo) para bactéria.

Parâmetros	P1	P2	P3	P4	P5
Bactéria					
Organização funcional (Fo) (%)	25	27	26	21	17
Riqueza (Rr)	8	91	91	53	70
Diversidade de Shannon (H)	2,42	3,2	3,18	2,97	3,08

Fonte: Autora (2017).

Nota: Descrição das fases: P1 - Inóculo; P2 - Período de *Start up* alimentado com etanol; P3 - Aclimação alimentado com etanol; P4 - Fase anaeróbia com hormônios e fármacos na alimentação; P5 - Fase microaeróbia com hormônios e fármacos na alimentação.

Figura 3.8 – Análise do perfil de DGGE de Bacteria baseada no coeficiente de correlação de Pearson e dendograma UPGMA.



Fonte: Autora (2017).

Nota: P1: inóculo; P2: *Start up*; P3: Aclimação; P4: Efeito de fármacos e hormônios sob condições anaeróbias e P5: Efeito de fármacos e hormônios sob efeito da microaeração.

A partir da análise de similaridade entre as etapas (Figura 3.8), pode-se verificar que o índice de similaridade entre as etapas foi de:

- Inóculo (P1) e *Start up* (P2): 46,2%;
- *Start up* (P2) e Aclimação (P3): 62,5%;
- Aclimação (P3) e Fase Anaeróbia (P4): 64,3%;
- Fase Anaeróbia (P4) e Fase Microaeróbia (P5): 79,2%.

Neste estudo, o inóculo (P1) apresentou uma comunidade bacteriana com riqueza (Rr) baixa (8), diversidade (H) média (2,42) e organização funcional (Fo) baixa (25). Entre o inóculo (P1) e a fase de *Start up* (P2) houve diferença significativa nos parâmetros ecológicos da comunidade bacteriana: a Rr aumentou de 8 para 91 (aumento de 1037%), saindo da faixa de riqueza baixa para a faixa alta; a H de 2,42 para 3,20 (aumento de 32%), saindo da faixa média para alta; e a Fo de 25 para 27 (aumento de 10%), permanecendo na faixa baixa.

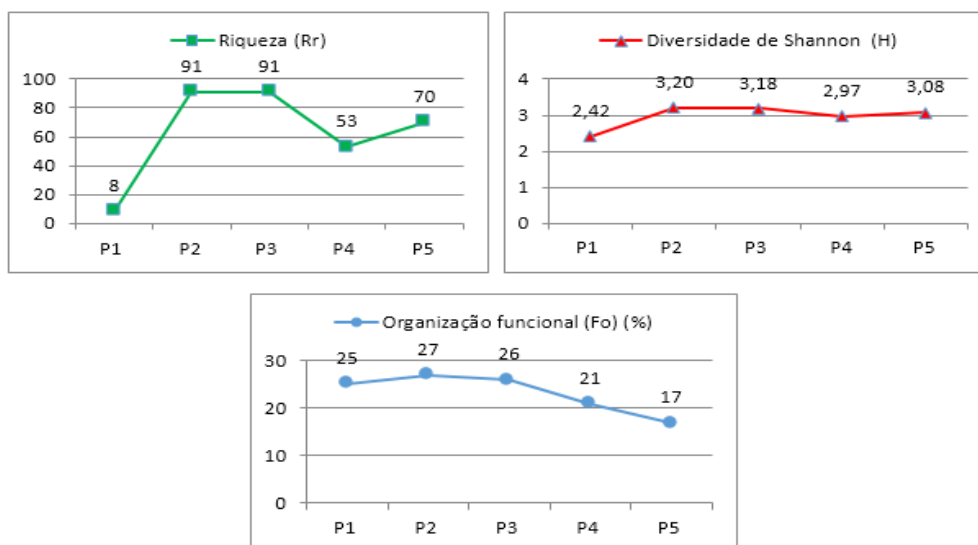
Esses parâmetros indicam o desenvolvimento de uma comunidade povoada por grupos de organismos generalistas sem dominância específica, uma estrutura populacional que pode ser explicada pela fonte de carbono utilizada, etanol, um substrato simples e facilmente degradável. Apesar da comunidade ser dominada por generalistas, houve um aumento discreto, porém significativo (10%) na Fo, indicando que algumas espécies mais adaptadas ao uso do etanol se multiplicaram, porém, não o suficiente para exercer dominância, não sendo capazes de vencer a competição por recursos contra as generalistas, por isso não houve aumento da especialização (portanto, do Fo).

A facilidade de uso do substrato acentua a diversificação de nichos ecológicos, conseqüentemente, promovendo o desenvolvimento de uma comunidade altamente diversificada e com elevada riqueza de espécies. Dessa forma, a baixa similaridade (46,2%) entre o inóculo e o Start up pode ser explicada pelo enriquecimento populacional devido à adição de etanol.

Entre as fases de Start up (P2) e período de aclimação (P3) não houve diferença significativa nos parâmetros ecológicos da comunidade bacteriana: em ambas as etapas, a riqueza (~91) e a diversidade (~3,20) permaneceram altas, e a organização funcional (~27) permaneceu baixa. Esses parâmetros indicam a manutenção da diversificação da comunidade de generalistas, promovida pelo etanol. Porém, apesar da similaridade quantitativa na distribuição e número de espécies, houve dissimilaridade qualitativa nas espécies encontradas entre essas etapas, visto que o índice de similaridade atingiu 62,5%.

Esse fator pode ser explicado pelo período de adaptação, indicando uma provável sucessão ecológica, alterando as espécies encontradas, porém mantendo a estrutura ecológica, com substituição de nichos por novas espécies mais adaptadas ao uso do substrato do que as pioneiras. Dessa forma, o período de aclimação (P3) apresentou a comunidade com maior estabilidade de todo o período operacional, atingindo o *steady state*, o ponto operacional de desenvolvimento da comunidade equivalente ao estado estacionário ecológico (WHITTAKER, 1953; ZHAO; WANG; REN, 2010).

Figura 3.9 – Análise de riqueza, diversidade e organização funcional do perfil de fingerprint de DGGE de bactéria.



Fonte: Autora (2017).

Entre as fases de aclimação (P3) e fase anaeróbia (P4) houve diferença significativa nos parâmetros ecológicos da comunidade bacteriana: a Rr decresceu de 91 para 53 (redução de 41%), permanecendo na faixa de riqueza alta; a H de 3.20 para 2,97 (redução de 7%), permanecendo na faixa de diversidade alta; a Fo decresceu de 26 para 21 (redução de 19%), permanecendo na faixa baixa; enquanto a similaridade entre essas fases atingiu 64,3%.

Os parâmetros supracitados indicam que a comunidade sofreu um impacto negativo significativo com a introdução de fármacos e hormônios, provocando redução dos parâmetros populacionais, apesar do aumento discreto da similaridade entre as etapas (62,5% em P2/P3 e 64,3% em P3/P4). Valores elevados de riqueza indicam que o ambiente apresenta elevada capacidade de suporte, portanto é muito habitável, podendo suportar grande quantidade de microrganismos (MARZORATI *et al.*, 2008), enquanto valores elevados de diversidade indicam que a variabilidade genética entre esses organismos é elevada (MC DONALD, 2003). Portanto, apesar do impacto significativo ocorrido com a mudança da fonte de carbono (fármacos e hormônios), a comunidade permaneceu diversa e rica em espécies.

Alterações populacionais ou recuperação após distúrbios podem ser explicados por dois fatores ecológicos: resistência e resiliência, ambas cruciais para determinar se é possível manter ou alterar a estabilidade e/ou produtividade de um sistema (VASCONCELOS; CARRHÁ; SANTAELLA, 2016). A resistência é expressada pelo grau ao qual o sistema (estrutura ou função) permanece inalterado quando afetados por uma perturbação (ALLISON; MARTINY, 2008), enquanto a resiliência é a capacidade de recuperação após a perturbação ter ocorrido, sendo expressa como a taxa em que o sistema se recupera, retornando ao seu estado original (ALLISON; MARTINY, 2008).

Na fase anaeróbia (P4) a comunidade se mostrou parcialmente resistente a alterações mais profundas, mantendo a capacidade de suporte e diversidade na faixa alta apesar do distúrbio sofrido. Adicionalmente, a similaridade genética entre as espécies restantes foi acentuada, promovida pela manutenção de espécies resistentes, visto haver redução na variabilidade total.

Entre a fase anaeróbia (P4) e fase microaeróbia (P5) houve diferença significativa em alguns dos parâmetros ecológicos da comunidade bacteriana: a Rr aumentou de 53 para 70 (aumento de 32%), permanecendo na faixa de riqueza alta; a H não apresentou diferença significativa (<5%), permanecendo na faixa de diversidade alta; a Fo decresceu de 21 para 17 (redução de 19%), permanecendo na faixa baixa; e a

similaridade entre essas fases atingiu 79,2%. Esses parâmetros indicam que a comunidade sofreu um impacto positivo significativo com a introdução de microaeração e utilizando fármacos e hormônios como fonte de carbono, provocando aumento nos parâmetros populacionais e aumento da similaridade entre as etapas.

Assim, a introdução de oxigênio promoveu aumento do número de espécies, o que indica que bactérias facultativas puderam se proliferar, porém a riqueza total e a diversidade não atingiram os valores máximos, como o ocorrido nas etapas com etanol, devido à complexidade envolvida na digestão de fármacos e hormônios, em detrimento do etanol, um substrato mais simples e generalista.

O aumento da riqueza, redução de organização funcional, mantendo uma diversidade elevada significa que a comunidade apresentou um crescimento no número de espécies, porém sem aumentar o número de especialistas, mantendo-se generalista no uso do substrato. Isso significa que os organismos encontrados não apresentaram especialização no uso de fármacos e hormônios, portanto sua utilização é realizada por diferentes organismos, sem que haja dominância de grupos específicos. Novamente, este meio se apresenta com elevada capacidade de suporte e elevada variabilidade genética, permanecendo diverso e rico em espécies, o que representa uma maior estabilidade do sistema.

3.3.3.2 Arqueia

A Tabela 3.9 mostra os parâmetros ecológicos de arqueia calculados a partir dos perfis de DGGE. A análise de similaridade entre as etapas para a comunidade de arqueias está apresentada na Figura 3.10. A Figura 3.11 mostra os parâmetros ecológicos da comunidade de arqueias do reator.

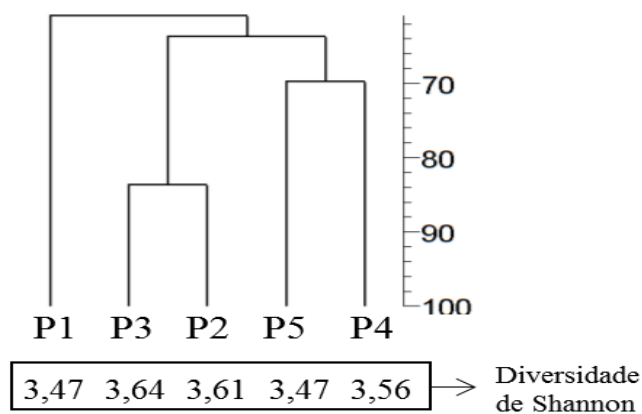
Tabela 3.9 – Índice de diversidade de Shannon-Wiener (H), riqueza ponderada (Rr) e organização funcional (Fo) para arqueia.

Parâmetros	P1	P2	P3	P4	P5
Arqueia					
Organização funcional (Fo) (%)	30	27	25	28	31
Riqueza (Rr)	216	261	241	228	200
Diversidade de Shannon (H)	3,47	3,61	3,64	3,56	3,47

Fonte Autora (2017)

Nota: P1 - Inóculo; P2 - Período de *Start up* alimentado com etanol; P3 - Aclimação alimentado com etanol; P4 - Fase anaeróbia com hormônios e fármacos na alimentação; P5 - Fase microaeróbia com hormônios e fármacos na alimentação.

Figura 3.10 – Análise do perfil de DGGE de Arqueia baseada no coeficiente de correlação de Pearson e dendograma UPGMA.



Fonte: Autora (2017).

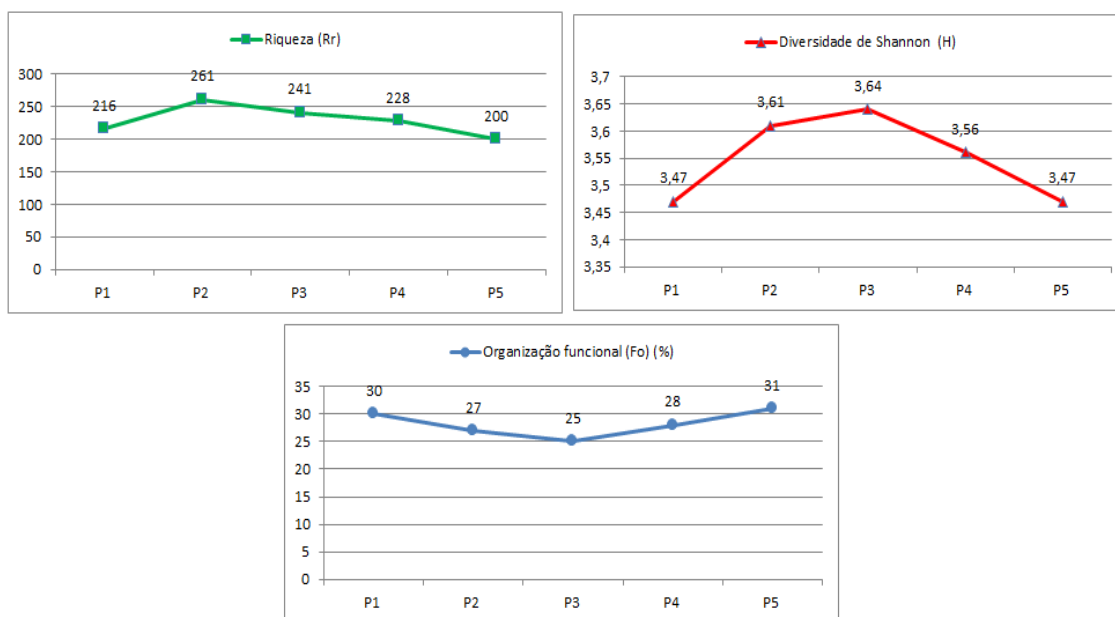
Nota: P1: inóculo; P2: *Start up*; P3: Aclimação; P4: Efeito de fármacos e hormônios sob condições anaeróbias e P5: Efeito de fármacos e hormônios sob efeito da microaeração.

A partir da análise de similaridade entre as etapas (Figura 3.10), pode-se verificar que o índice de similaridade entre as etapas foi de:

- Inóculo (P1) e *Start up* (P2): 61,7%;
- *Start up* (P2) e Aclimação (P3): 83,7%;
- Aclimação (P3) e Fase Anaeróbia (P4): 72,7%;
- Fase Anaeróbia (P4) e Fase Microaeróbia (P5): 69,8%.

Neste estudo, o inóculo (P1) apresentou arqueias com riqueza (Rr) alta (216), diversidade (H) alta (3,47) e organização funcional (Fo) média (30). Em lodos de origem anaeróbia a tendência natural é a dominância de comunidade de arqueias em detrimento da comunidade bacteriana, que ocorre naturalmente em virtude das arqueias metanogênicas degradarem os compostos produzidos durante a hidrólise e acidogênese (CABEZAS *et al.*, 2015; MCCARTY, 1964; WEIJMA; LETTINGA; GUBBELS, 2002), competindo por recursos, bem como tornando o meio mais neutro. Um exemplo dessa interação competitiva é a produção de metano a partir de acetato, realizado por espécies de *Methanosaeta* e *Methanosarcina*, competindo com o uso de acetato pelas bactérias (LIU; WHITMAN, 2008). Em pH próximo à neutralidade, menor a hidrólise, portanto menos recursos disponíveis, resultando em redução da população de bactérias em detrimento de uma comunidade de arqueias bem desenvolvida.

Figura 3.11 – Análise de riqueza, diversidade e organização funcional do perfil de fingerprint de DGGE de arqueia.



Fonte: Autora (2017).

Entre o inóculo (P1) e a fase de Start up (P2) houve diferença significativa nos parâmetros ecológicos da comunidade: a Rr aumentou de 216 para 261 (aumento de 20%), permanecendo na faixa de riqueza alta; a H não apresentou mudança acentuada (<5%), permanecendo na faixa alta; a Fo decresceu de 30 para 27 (redução de 10%), saindo da faixa média para a faixa baixa; enquanto a similaridade observada foi de 61,7%. Os resultados observados indicam que houve desenvolvimento de uma comunidade generalista, sem dominância específica, devido ao uso do etanol, conforme previamente citado. Entretanto, as arqueias apresentaram similaridade mais elevada com o inóculo durante o Start up (61,7%) do que o ocorreu em bactérias no mesmo período (46,2%). A diferença na similaridade pode ser explicada pela adaptação das arqueias, dominantes no inóculo, ao uso dos subprodutos do etanol utilizado como substrato, devido à origem do lodo.

Entre as fases de Start up (P2) e período de aclimação (P3) houve diferença acentuada em alguns dos parâmetros ecológicos: a Rr reduziu de 261 para 241 (redução de 7%), permanecendo na faixa de riqueza alta; a H não apresentou mudança significativa (<5%), permanecendo na faixa alta; a Fo decresceu de 27 para 25 (redução de 10%), permanecendo na faixa baixa; e a similaridade observada foi de 83,7%. Nesse período a comunidade estava mais homogênea, com elevada similaridade genética e elevada

distribuição, mantendo-se inalterada, porém o tipo de espécies sofreu pouca alteração, um indicativo de que houve modificação na estrutura populacional, porém não na adaptação dos organismos.

Dessa forma, pode-se afirmar que essa comunidade nesse período ainda não atingiu o estado estacionário, considerando essa fonte de carbono em condições anaeróbias. O aumento da similaridade, a redução da riqueza e o aumento da equitabilidade (devido à redução de F_o) indicam que a comunidade sofreu uma redução discreta em sua comunidade devido à uma elevada competição por recursos.

A competição nessa etapa ocorreu devido à sobreposição de nichos, em virtude de os organismos presentes serem, em sua maioria, geneticamente similares e serem adaptados ao uso do mesmo substrato (GODSOE, 2010). A fase de aclimação foi o período em que houve maior estabilidade populacional, bem como maior similaridade genética entre espécies, portanto maior homogeneidade, a despeito da competição e da ausência de clímax, mostrando-se em um equilíbrio dinâmico.

Entre as fases de aclimação (P3) e fase anaeróbia (P4) houve diferença significativa nos parâmetros ecológicos da comunidade de arqueias: a R_r decresceu de 241 para 228 (redução de 5%), permanecendo na faixa de riqueza alta; a H não apresentou mudança significativa (<5%), permanecendo na faixa de diversidade alta; a F_o aumentou de 25 para 28 (aumento de 12%), permanecendo na faixa baixa; e a similaridade entre essas fases atingiu 72,7%. Esses parâmetros mostram que a introdução de fármacos e hormônios promoveu impacto na comunidade de arqueias, reduzindo parâmetros populacionais, porém aumentando a organização funcional.

Os resultados observados permitem inferir que algumas espécies um pouco mais especializadas surgiram, promovendo redução da similaridade e queda da riqueza, destacando-se em relação às demais espécies de arqueias. Apesar dessa discreta mudança funcional, o meio ainda se apresenta altamente habitável, em virtude da H e R_r elevadas.

Adicionalmente, a redução de espécies com aumento de funcionalidade indica redundância funcional, que ocorre quando algumas espécies são capazes de atuar como substitutos para as funções de outros membros da comunidade. A redundância funcional pode ser expressa como a capacidade de espécies diferentes serem capazes de realizar o mesmo processo fisiológico, sob as mesmas condições ambientais, havendo pouca ou nenhuma alteração de funcionalidade da comunidade, apesar de mudanças na estrutura populacional (ALLISON; MARTINY, 2008). Apesar da redundância funcional ser mais comum em bactérias, ela também pode ocorrer em arqueias (LANGER *et al.* 2015).

Entre a fase anaeróbia (P4) e fase microaeróbia (P5) houve diferença significativa nos parâmetros ecológicos da comunidade de arqueias: a Rr reduziu de 228 para 200 (redução de 12%), permanecendo na faixa de riqueza alta; a H não apresentou diferença significativa (<5%), permanecendo na faixa de diversidade alta; a Fo aumentou de 28 para 31 (aumento de 11%), saindo da faixa baixa para a faixa média; e a similaridade entre essas fases atingiu 69,8%.

Esses parâmetros mostram que a introdução de microaeração, tendo fármacos e hormônios como fonte de carbono, promoveu um impacto na comunidade de arqueias, novamente reduzindo parâmetros populacionais, porém aumentando a organização funcional. Esses resultados indicam que algumas espécies um pouco mais especializadas surgiram, assim como o ocorrido na etapa anterior, promovendo redução da similaridade e queda da riqueza, destacando-se em relação às demais espécies de arqueias.

O ponto de maior funcionalidade da comunidade de arqueias ocorreu nesta etapa, porém ainda com organização funcional média (31), indicando que não houve dominância de especialistas, o que também corrobora a redução discreta da similaridade entre as etapas (72,7% em P3/P4 e 69,8% em P4/P5), pois uma comunidade que se torna mais especializada tende a se tornar mais dissimilar. Novamente o conceito de redundância funcional pode ser aplicado, pois a redução de espécies com aumento de funcionalidade indica redundância funcional.

3.4 Conclusões

O sistema em estudo mostrou elevada eficiência com relação à remoção de DQO, em todas as fases de operação, mostrando-se viáveis e com boa estabilidade operacional.

Em condições anaeróbias restritas não houve remoções significativas de micropoluentes emergentes, com remoções médias inferiores a 10%, para todos os compostos estudados. Os fármacos se destacaram como os compostos mais recalcitrantes sob condições anaeróbias, com remoções próximas a zero para o diclofenaco e sulfametoxazol.

A adição de baixas concentrações de oxigênio (a partir de ar sintético) garantiu eficiências de remoção superiores a etapa anterior ($> 50\%$), para todos os compostos sob condições microaeróbias. A estrona e o sulfametoxazol foram os micropoluentes que apresentaram as maiores eficiências de remoção, 65% e 70%, respectivamente.

A riqueza e a diversidade de arqueias permaneceram elevadas durante toda a operação (P2-P5), atingindo seu ponto máximo entre as fases de *start up* e aclimação. A microaeração promoveu aumento da riqueza e uniformidade em bactérias. Em contrapartida, a população de arqueias se tornou pouco mais especializada, com aumento da organização funcional, queda nos parâmetros populacionais e produção de metano, provavelmente devido ao consumo por bactérias metanotróficas. Portanto, pode-se concluir que não houve espécies especialistas ou dominantes e a degradação de etanol, fármacos e hormônios foram realizadas por diferentes espécies generalistas, sem especialização de função.

4 REMOÇÃO DE FÁRMACOS E HORMÔNIOS UTILIZANDO UM REATOR UASB SEGUIDO DE FBP

4.1 Introdução

Com o desenvolvimento da sociedade e sua conseqüente preocupação com a saúde dos seres humanos e animais, a produção de produtos farmacêuticos aumentou rapidamente durante as últimas décadas. Nesse grupo de poluentes estão incluídos os fármacos de diversas classes (ex.: analgésicos; antibióticos; reguladores lipídicos; anti-inflamatórios; hormônios sintéticos etc.), substâncias utilizadas em produtos de limpeza e higiene pessoal, compostos aplicados na produção de resinas e plásticos, além de hormônios naturais e outros. Os termos microcontaminantes ou micropoluentes também se aplicam a tais contaminantes emergentes e derivam da ocorrência de tais compostos no meio ambiente em concentrações da ordem de nano e microgramas por litro (ng. L⁻¹ e µg.L⁻¹) ou inferiores (AQUINO *et al.*, 2013).

Segundo Madureira *et al.* (2010), o comportamento desses compostos no meio ambiente exige o desenvolvimento de técnicas analíticas precisas e exatas. Assim, a utilização de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com uma etapa de pré-concentração da amostra, tal como a extração em fase sólida (SPE), tem se mostrado bastante efetiva na separação, determinação e quantificação desses compostos.

A presença desses micropoluentes, mesmo em baixas concentrações, pode causar uma série de danos à saúde humana, à flora e à fauna. Por isso, o monitoramento dos microcontaminantes no meio ambiente vem recebendo grande interesse da comunidade científica (AQUINO *et al.*, 2013), especialmente devido ao reconhecimento dos seus efeitos, tais como: toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina em animais selvagens, seleção de bactérias patogênicas resistentes, entre outros (HALLING-SØRENSEN *et al.*, 1998; KIM, AGA, 2007; KÜMMERER, 2010).

A ocorrência desses compostos no ambiente, geralmente, pode se dar pelo descarte inadequado de medicamentos fora do prazo de validade, atividades antrópicas como o lodo resultante do tratamento de esgotos; medicamentos veterinários que são excretados pela urina ou fezes; prática da aquicultura; lançamento de águas cinzas (derivadas dos chuveiros, lavatórios e lavanderias), águas negras (excretas de indivíduos que podem conter medicamentos de uso oral e hormônios naturais) além dos efluentes da própria indústria farmacêutica (AQUINO *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2010).

Os tratamentos físico-químicos convencionais utilizados para a remoção de micropoluentes emergentes do meio ambiente, além de demandarem elevados custos operacionais, não destroem os contaminantes, mas apenas os transportam de fase, produzindo um acúmulo de resíduos tóxicos (AQUINO *et al.*, 2013; BRANDT, 2012; GURR, REINHARD, 2006; VIRKUTYTE *et al.*, 2010). Nesse sentido, os processos biológicos têm surgido como uma alternativa viável e de baixo custo na remoção desses compostos (BRANDT, 2012; CLARA *et al.*, 2005; MIÈGE *et al.*, 2008; SIPMA *et al.*, 2009).

Embora já existam muitos estudos associados a remoção de microcontaminantes em sistemas biológicos de tratamento, investigações sobre a remoção de ME em sistemas de tratamento de esgotos usualmente vêm sendo realizadas em tecnologias de elevado custo como lodo ativado, membranas etc., instaladas em países desenvolvidos. Há pouquíssimas pesquisas em sistemas compactos aeróbios ou anaeróbios, a exemplo dos reatores de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) e filtros biológicos percoladores (FBP) (BRANDT, 2012; CHOUBERT *et al.*, 2011; JELIC *et al.*, 2011; KASPRZYK-HORDERN, DINSDALE E GUWY 2009; MCADAM *et al.*, 2011; PEDROUZO *et al.*, 2011; RADJENOVIC *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011).

Segundo Ribeiro *et al.* (2017) e Van Handeel e Lettinga (1994) apud SILVA e Gonçalves (2004), o reator UASB constitui o sistema de tratamento anaeróbio de mais alta aplicação na prática, principalmente em regiões de clima tropical e subtropical, como o Brasil. Porém, esse sistema, geralmente, produz efluente com baixa compatibilidade com a maioria dos padrões de lançamento de efluentes, principalmente com relação à remoção de nutrientes, bem como a remoção de micropoluentes emergentes, tornando necessária a implantação de um sistema de pós-tratamento.

Dentre as várias opções de pós-tratamento combinados ao UASB que se encontram na literatura (ALMEIDA, OLIVEIRA, CHERNICHARO, 2011; CAVALCANTI *et al.*, 2001; DUDA, OLIVEIRA, 2011; MACHDAR *et al.*, 2000; MOAWAD *et al.*, 2009; PRAKASH *et al.*, 2007; RIBEIRO *et al.* 2017; SOUSA *et al.*, 2001; SILVA 2005), os FBP têm sido destaque, pois possuem características vantajosas, como: robustez a choques de carga e toxicidade por parte da biomassa, sendo uma característica típica dos sistemas com biofilmes. Além disso esse tipo de sistema se mostra bastante eficiente na remoção de matéria orgânica, nutriente, bem como atua na

oxidação biológica de fármacos e hormônios, podendo ser bastante eficiente na quebra das moléculas grandes desses compostos e sua consequente conversão em CO₂ e água (ALMEIDA *et al.*, 2009; BRANDT, 2012; CHERNICHARO *et al.* 2015; CHERNICHARO, 2006; KHAN *et al.*, 2011; KASPRZYK-HORDERNA, DINSDALEB, GUWY, 2009; OKUBO *et al.*, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2017; RIBEIRO, 2015).

No entanto, alguns estudos relatam que o oxigênio presente nos FBP pode ser pouco eficiente na remoção completa de nutrientes e compostos microcontaminantes, fazendo-se necessária a inserção de sistemas de aeração forçada (NOLTING, 2000; WIK, 2003).

Assim, o presente trabalho buscou avaliar a remoção de micropoluentes emergentes de efluentes sintéticos utilizando um sistema composto por um reator anaeróbio/microaeróbio seguido de pós-tratamento em um Filtro Biológico Percolador – FBP, sob diferentes condições de aeração.

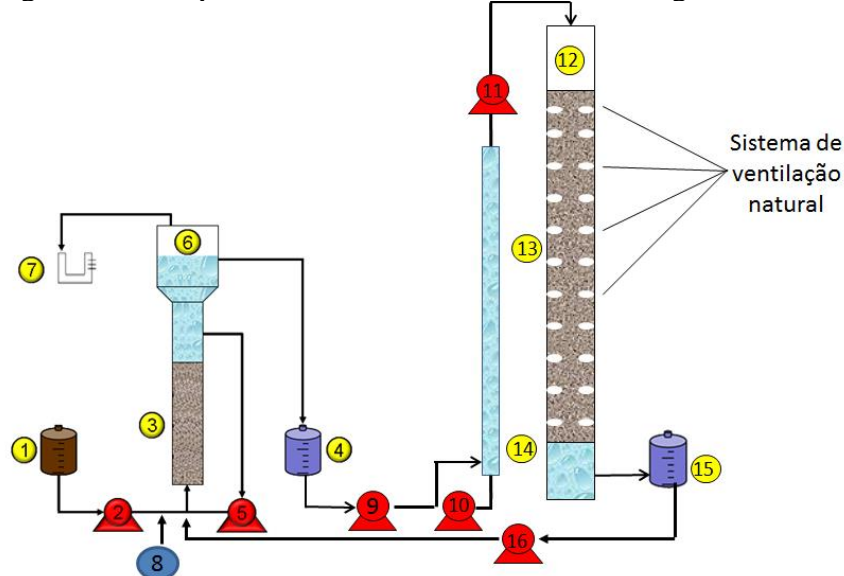
4.2 Material e métodos

4.2.1 Aparato Experimental

O experimento foi conduzido no Laboratório de Saneamento (LABOSAN) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Foi utilizado um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB, up-flow anaerobic sludge blanket), uma coluna de absorção e um Filtro Biológico Percolador – FBP, confeccionados a partir de tubos e conexões de PVC para esgoto, cujas dimensões estão dispostas na Tabela 4.1 e a configuração conforme Figura 4.1.

O reator anaeróbio foi inoculado com um lodo anaeróbio (60 g SSV·L⁻¹) proveniente de um reator de circulação interna (IC) de uma cervejaria localizada no município de Horizonte, Ceará, cuja atividade metanogênica específica foi de 0,45 g DQO·g SSV⁻¹·dia⁻¹. O lodo de inóculo do FBP (2,4 g SSV·L⁻¹) foi proveniente de um sistema de lodos ativados de uma cervejaria localizada no município de Pacatuba, Ceará.

Figura 4.1 – Esquema do sistema avaliado, UASB seguido de FBP.



Nota: 1 – Afluente; 2 – Bomba peristáltica; 3 – Reator anaeróbio; 4 – Efluente; 5 – Bomba de recirculação; 6 – Biogás; 7 – Medidor de biogás; 8 – Cilindro de ar sintético com controlador de fluxo mássico (vazão = 1mL/min.); 9 – Alimentação da coluna de absorção; 10 – Aeração da coluna; 11 – Alimentação do FBP; 12 - Sistema de distribuição do afluente utilizando um chuveiro; 13 – Apara de conduítes como meio suporte; 14 – Sistema de drenagem de fundo de acrílico; 15 – Efluente final; 16 – Bomba de recirculação para o reator UASB.

Fonte: Autora (2017).

O afluente UASB foi mantido sob refrigeração, durante todo o experimento, a uma temperatura de aproximadamente 5°C, a fim de evitar a proliferação de microrganismos e, portanto, sua degradação prematura (Figura 4). A alimentação do reator anaeróbio e da coluna de absorção, quando utilizada, foi realizada através de bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) utilizando tubos flexíveis de Tygon® (Cole-Parmer, EUA), com vazões médias de aproximadamente 14 L/dia (TDH ~7h) e 10 L/dia (TDH ~5h), respectivamente, e mantidos em temperatura ambiente de 28°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Vale salientar que ambos operavam em fluxo contínuo. Vale salientar que esse TDH obtido na coluna foi devido a limitações laboratoriais.

Uma bomba dosadora realizava a recirculação do efluente UASB, com uma média 0,7 L/dia, a fim de melhorar a transferência de massa, evitar a formação de caminhos preferenciais na manta de lodo e facilitar o desprendimento do biogás.

Tabela 4.1 – Dimensões dos sistemas reacionais utilizados nos experimentos.

Características	UASB	Coluna	FBP
Diâmetro (m)	0,1	0,05	0,2
Altura total (m)	0,9	1,0	1,5
Volume total (L)	4,0	1,96	47
Volume útil (L)	3,7	1,74	38
Área superficial (m ²)	0,008	0,157	0,94
Altura do meio suporte (m)	-	-	1,2
Altura do sistema de ventilação (m)	-	-	0,8
Material de enchimento	-	-	Conduíte

Fonte: Autora (2017).

Na etapa III do experimento, o reator anaeróbio foi submetido à microaeração, aplicada de forma simplificada, inserindo-se pequenas quantidades de ar sintético (20% mol O₂, a 27 °C e 1 atm) no reator, junto a alimentação, a partir de um controlador de fluxo de mássico de gás (*Cole Parmer*, USA). A vazão de ar sintético foi fixada em 1,0 mL·min⁻¹, resultando em uma taxa de microaeração (TM) de aproximadamente 0,10, obtida por meio da razão entre a vazão de ar e a vazão afluyente ao UASB (Q_{AR}/Q_{AF}).

A coluna de absorção foi adicionada na etapa IV do procedimento experimental, localizada a montante do FBP (Figura 4.1), utilizada para melhorar o processo de aeração no FBP, sendo aerada com o auxílio de uma bomba de aquário, a qual foi introduzida no sistema junto ao fundo. A concentração média de oxigênio dissolvido fornecido ao sistema era cerca de 5 mg O₂/L.

O FBP foi o último sistema reacional de tratamento avaliado, era alimentado com o efluente UASB ou proveniente da coluna de absorção, após a sua inserção (etapa IV), utilizando uma bomba dosadora (marca Hanna, modelo HL-20), com uma vazão média de 10 L/dia, taxa de aplicação superficial de 0,32 m²/m³.dia e COV em torno de 0,03 kgDQO/m³.dia, classificando-se como um FBP de baixa taxa. O mecanismo de distribuição afluyente era fixo, no qual utilizou-se um chuveiro, de mesmo diâmetro (Tabela 4.1), posicionado na parte superior do filtro, conforme esquema da Figura 4.1.

O filtro biológico percolador possuía aberturas ao longo de sua altura, a fim de que o suprimento de ar fosse atendido e, conseqüentemente, pudesse satisfazer as condições de nitrificação nas etapas em que a fonte de oxigênio para o sistema era apenas a ventilação natural. O meio suporte utilizado para promover o crescimento do biofilme constituído de aparas de conduítes, cujas características físicas e propriedades se

encontram dispostas na Tabela 4.2. O sistema de drenagem do FBP foi constituído de um fundo falso de acrílico com várias perfurações ao longo de seu diâmetro, a fim de facilitar a passagem do efluente filtrado.

Tabela 4.2 – Caracterização do meio suporte.

Características	Conduíte
Diâmetro (mm)	40
Índice de vazios (%)	90,72
Comprimento cortado (mm)	47
Comprimento total (mm)	74,5
Superfície específica (m ² /m ³)	634

Fonte: Autora (2017).

Ao final do processo, parte do efluente FBP foi recirculado para o reator UASB, numa taxa de recirculação (TR) de aproximadamente 0,14, obtida por meio da razão entre a vazão de recirculação e a vazão de alimentação do UASB. Essa etapa do estudo buscou avaliar a remoção total de nitrogênio do meio pelo processo de desnitrificação, sendo esse um estudo paralelo à remoção de micropoluentes emergentes, cuja discussão será realizada no capítulo 5.

4.2.2 Afluente sintético

O afluente sintético foi preparado seguindo o mesmo procedimento já descrito no subitem 3.2.2.

4.2.3 Procedimento experimental

Os experimentos com afluente sintético foram executados em seis fases distintas, incluindo a fase de aclimação (etapa I), em que a única fonte de carbono e energia era o etanol, o qual apresentava uma DQO equivalente teórica igual a 1.000 mg O₂ / L. Os principais parâmetros operacionais monitorados nessas fases estão relacionados na Tabela 4.3. Durante todas as etapas não houve variação considerável no tempo de detenção hidráulica (TDH) dos reatores.

Após a estabilização do sistema, ou seja, quando o reator entrou na fase estacionária, finalizando o período de aclimação, os micropoluentes emergentes estudados (etapa II) foram adicionados ao afluente sintético de alimentação, numa concentração média teórica de aproximadamente 230 µg/L.

Em seguida, o reator UASB foi suplementado com baixas concentrações de ar sintético, a uma vazão de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de microaeração $\sim 0,1$, etapa de microaeração (etapa III). A vazão de microaeração foi fixada com base nos estudos de Firmino (2013) durante o tratamento de águas residuárias contaminadas com BTEX.

Posteriormente, de maneira a avaliar a necessidade de suplementação de oxigênio no FBP, a fim de melhorar a disponibilidade de oxigênio no meio, e a consequente remoção de fármacos e hormônios, uma coluna de absorção foi adicionada para aerar o afluente ao FBP (etapa IV). Após a estabilidade do sistema, a coluna foi submetida às condições de anaerobiose (etapa V), retornando, em seguida, para as condições de aeração (etapa VI). Essas condições nas etapas V e VI foram impostas com o objetivo de avaliar a real influência desse dispositivo na eficiência do FBP.

Por fim, foi avaliada a influência do processo de desnitrificação ($TR \sim 0,14$) sobre a remoção dos fármacos e hormônios no reator anaeróbio (etapa VII).

Nota-se que a transição entre as etapas foi feita após a verificação da estabilidade nas concentrações efluentes dos micropoluentes (variação de até 10%).

Tabela 4.3 – Parâmetros operacionais dos sistemas experimentais.

Etapas		I	II	III	IV	V	VI	VII	
Reator UASB	Fim da etapa (dia)	48	132	200	364	537	572	655	
	DQO _a (mg O ₂ /L)	888	892	949	954	952	989	1021	
	TDH (h)	7	7	7	7	7	7	7	
	Micropoluentes	E1 (µg/L)	-	264	239	230	197	226	229
		E2 (µg/L)	-	260	232	221	213	216	215
		EE2 (µg/L)	-	228	229	221	225	217	231
		BPA (µg/L)	-	274	224	237	208	235	231
		DCF (µg/L)	-	251	233	229	215	212	224
		SFX (µg/L)	-	216	226	241	224	224	227
		TMP (µg/L)	-	225	238	228	215	218	215
	Microaeração (mL/min)	-	-	1	-	-	-	-	
Relação Q _{AR} /Q _{AF}	-	-	0,1	-	-	-	-		
Coluna de Absorção	Fim da etapa (dia)	-	-	-	364	537	572	655	
	DQO _a (mg O ₂ /L)	-	-	-	57	74	85	1021	
	TDH (h)	-	-	-	5	5	5	7	
	Micropoluentes	E1 (µg/L)	-	-	-	223	190	206	203
		E2 (µg/L)	-	-	-	209	196	200	199
		EE2 (µg/L)	-	-	-	220	205	207	211
		BPA (µg/L)	-	-	-	234	203	226	217
		DCF (µg/L)	-	-	-	219	199	206	221
		SFX (µg/L)	-	-	-	233	204	217	221
TMP (µg/L)		-	-	-	228	207	211	212	
Filtro Biológico Percolador	Fim da etapa (dia)	48	132	200	364	537	572	655	
	DQO _a (mg O ₂ /L)	41	35	60	39	62	59	1021	
	TDH (h)	72	72	72	72	72	72	7	
	Micropoluentes	E1 (µg/L)	-	239	111	140	168	88	91
		E2 (µg/L)	-	243	109	146	178	100	97
		EE2 (µg/L)	-	220	101	143	201	79	96
		BPA (µg/L)	-	250	94	148	198	68	98
		DCF (µg/L)	-	236	110	140	179	89	111
		SFX (µg/L)	-	206	100	151	184	86	116
TMP (µg/L)		-	233	112	143	195	88	126	

Nota: I – Aclimação; II – Inserção dos micropoluentes; III – Microaeração; IV – Inserção da coluna de absorção; V – Corte da aeração da coluna; VI – Reativação da aeração da coluna; VII – Desnitrificação.

Fonte: Autora (2017).

4.2.4 Métodos analíticos

Os parâmetros analíticos avaliados seguiram as mesmas etapas, frequências e métodos do capítulo anterior, ver subtópico 3.2.4.

4.2.5 Tratamento estatístico dos dados

O tratamento estatístico dos dados foi realizado utilizando os mesmos testes e software já descritos no subitem 3.2.6.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Remoção de DQO e produção de biogás

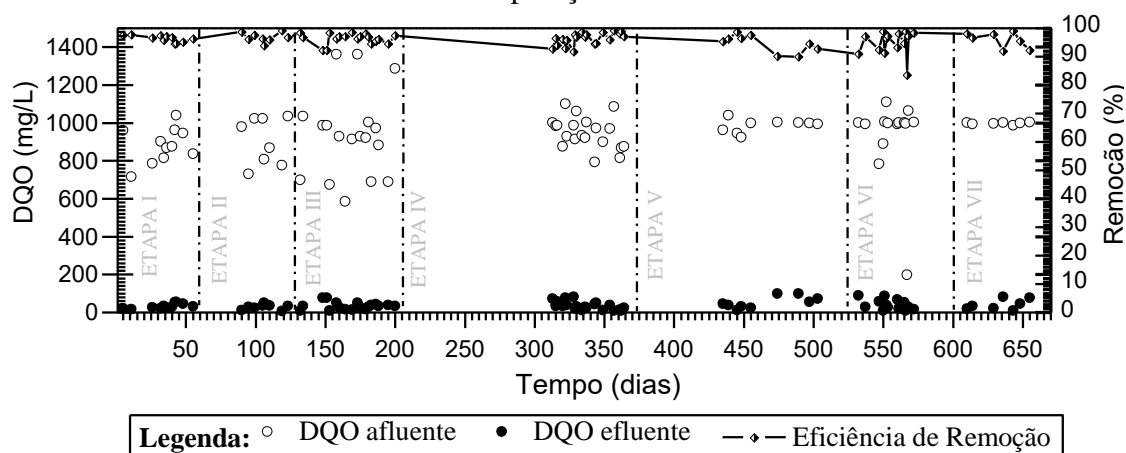
4.3.1.1 Remoção de DQO e estabilidade operacional

Durante o período de estudo, o sistema reacional apresentou elevada estabilidade, mantendo o pH próximo a neutralidade no reator UASB (7,0 – 7,7) e entre 7,8 e 8,9 no FBP. Já a relação AGV/AT no reator anaeróbico foi 0,07, indicando que havia alcalinidade suficiente nos sistemas para neutralizar os ácidos formados, inclusive os AGV não consumidos pelas arqueias metanogênicas, tamponando o meio e evitando, assim, a acidificação (azedamento) do reator, o que comprometeria seu desempenho.

Ainda sobre alcalinidade e variação de pH, observou-se que o FBP também se mostrou bastante estável. Apresentou alcalinidade residual (efluente) sempre acima do valor recomendado 50 mg CaCO₃/L (METCALF & EDDY, 2016), e o pH sofreu pouca variação, permanecendo próximo a faixa de neutralidade, conforme supramencionado.

Em todas as etapas dos experimentos também monitorou-se a DQO afluente e efluente aos reatores, bem como a eficiência de sua remoção do sistema. Na Tabela 4.4, são apresentados os valores médios. Na Figura 4.2, observa-se a variação das componentes ao longo do tempo.

Figura 4.2 – Valores de DQO monitorados no afluente e no efluente ao sistema UASB-FBP, e as correspondentes eficiências de remoção durante as diferentes etapas de operação.



Nota: I – Aclimação; II – Inserção dos micropoluentes; III – Microaeração; IV – Inserção da coluna de absorção; V – Corte na aeração da coluna; VI – Reativação da aeração na coluna; VII – Desnitrificação.

Fonte: Autora (2017)

As remoções globais de DQO variaram entre 95% e 97%, com média de 96% em todas as fases de operação, não observando diferença estatística entre as etapas ($p = 0,995$), quando avaliada a remoção global desse constituinte no sistema. Portanto, observa-se na Tabela 4.4 que a maior parte da matéria orgânica removida foi ainda no reator UASB, primeira fase do processo, com eficiências de remoção superiores a 90% em todas as etapas de operação. Tal resultado corrobora com os estudos realizados por Almeida *et al.* (2009) e Pontes e Chernicharo *et al.* (2006), os quais observaram elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica (superior a 70%), no sistema anaeróbio, quando utilizaram uma combinação anaeróbio + FBP.

Com relação a concentração afluyente de matéria orgânica, observa-se que geralmente os valores médios se mantiveram inferiores ao valor teórico de 1.000 mg O₂/L, esperado para as soluções preparadas (Tabela 4.4), salvo a etapa VII, cuja concentração afluyente aumentou, sendo esse acréscimo provavelmente decorrente da pureza do etanol utilizado.

Embora tenha ocorrido diferença estatística significativa entre as concentrações afluentes das sete etapas de operação ($p = 0,030$), os percentuais de remoção de DQO obtidos ao longo do tempo apresentaram pouca variação, mostrando que o sistema UASB-FBP não sofreu influência perceptível de tal problema (Figura 4.2).

A inserção dos micropoluentes, Etapa II, não influenciou de forma significativa a eficiência global de remoção de DQO ($p = 0,673$), cujo valor se manteve superior à 96% e apresentou baixíssima flutuação na sua variação, conforme Figura 4.2. Mesmo comportamento foi observado por Alvarino *et al.* (2016), os quais encontraram eficiências de remoção de DQO acima de 92% ao tratar micropoluentes orgânicos presentes em efluentes sintéticos, utilizando um reator UASB seguido de um reator aeróbio híbrido.

Na Etapa III, quando o reator foi suplementado com baixas concentrações de oxigênio junto a alimentação, observou-se uma certa dispersão nos valores de concentração afluyente (Figura 4.3), bem como nas eficiências de remoção no reator UASB. Ainda assim, essas pequenas dispersões não foram suficientes para alterar a qualidade do efluente final, podendo ser confirmado pela comparação estatística, já supramencionada no capítulo 3.

Tabela 4.4 – Concentrações médias afluentes e efluentes e eficiências de remoção de DQO.

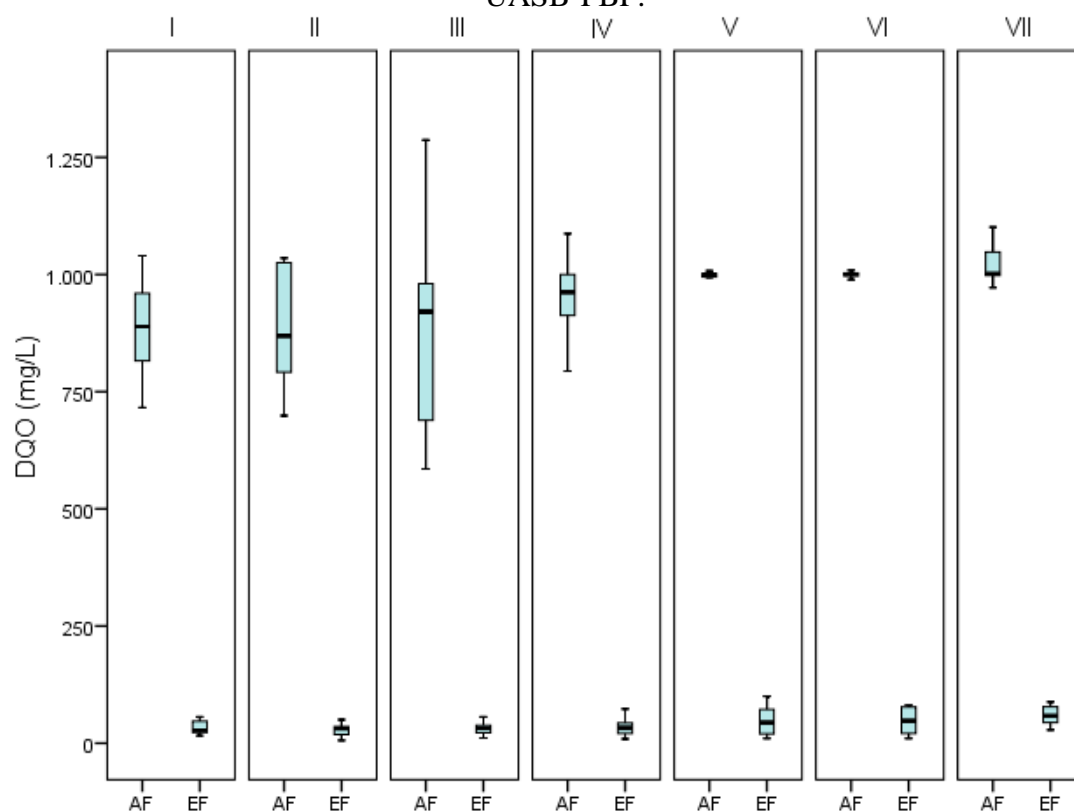
	Fases de operação	DQO (mg /L)		Eficiência de remoção (%)
		Afluente	Efluente	
UASB	I	888 (96)	41 (13)	95 (1)
	II	892 (131)	35 (13)	96 (2)
	III	949 (233)	60 (32)	93 (4)
	IV	954 (7)	57 (21)	94 (2)
	V	952 (188)	74 (21)	91 (6)
	VI	989 (34)	85 (14)	91 (1)
	VII	1021 (40)	91 (12)	94 (2)
COLUNA	I	41 (13)	-	-
	II	35 (13)	-	-
	III	60 (32)	-	-
	IV	57 (21)	39 (13)	21 (17)
	V	74 (21)	62 (22)	15 (13)
	VI	85 (14)	59 (21)	32 (19)
	VII	91 (12)	72 (19)	20 (17)
FBP	I	41 (13)	33 (14)	20 (18)
	II	35 (13)	28 (13)	17 (14)
	III	60 (32)	37 (20)	30 (25)
	IV	39 (13)	35 (21)	31 (24)
	V	62 (22)	48 (30)	29 (28)
	VI	59 (21)	43 (28)	31 (30)
	VII	72 (19)	59 (19)	15 (12)
REMOÇÃO GLOBAL	I	888 (96)	33 (14)	96 (5)
	II	892 (131)	28 (13)	97 (2)
	III	949 (233)	37 (20)	96 (2)
	IV	954 (7)	35 (21)	96 (4)
	V	952 (188)	48 (30)	95 (5)
	VI	989 (34)	43 (28)	96 (2)
	VII	1021 (40)	59 (19)	94 (6)

Notas: I – Aclimação; II – Inserção dos micropoluentes; III – Microaeração; IV – Inserção da coluna de absorção; V – Corte da aeração da coluna; VI – Reativação da aeração da coluna; VII – Desnitrificação. O desvio padrão encontra-se indicado à direita das médias correspondentes. As médias utilizadas foram obtidas a partir da análise de 20, 25, 16, 17, 10, 16 e 10 amostras, respectivamente, para as fases I, II, III, IV, V, VI e VII. Fonte: Autora (2017).

Em seguida, quando uma coluna de absorção foi inserida a montante do filtro biológico (etapa IV), constatou-se a maior estabilidade do reator, apresentando baixas dispersões nos dados de concentrações efluentes e eficiências de remoção (Figuras 4.2 e 4.3). Mesmo comportamento aconteceu nas etapas V e VI, em que se alterou apenas as condições de aeração da coluna. Esse comportamento foi previsto, haja vista que, como já mencionado anteriormente, a maior parte da DQO removida foi ainda no reator UASB. Portanto, mudanças pós-UASB tendem a não afetar a remoção de matéria orgânica.

Segundo Firmino (2009), a estabilidade do reator UASB com relação à remoção de DQO é atribuída ao fato de que o etanol é um substrato facilmente degradado pelo lodo anaeróbio empregado nesta pesquisa, já que é proveniente de uma ETE de uma cervejaria.

Figura 4.3 – Distribuição dos resultados de DQO afluentes e efluentes ao sistema UASB-FBP.



Nota: I – Aclimação; II – Inserção dos micropoluentes; III – Microaeração; IV – Inserção da coluna de absorção; V – Corte da aeração da coluna; VI – Reativação da aeração da coluna; VII – Desnitrificação. Os dados de DQO afluente e efluente dispostos nesses representam o afluente UASB e o efluente FBP, demonstrando a remoção global do sistema.
Fonte: Autora (2017).

Finalmente, durante a desnitrificação (etapa VII), cuja razão DQO/NO_3^- foi de 6, não se constatou diferença representativa nos valores de remoção de DQO ($p = 0,189$), nem sob a concentração efluente ao reator anaeróbio ($p = 0,067$). Esta última sofreu um acréscimo do seu valor médio, em detrimento às demais etapas, devido a um leve aumento também na matéria orgânica afluente. Segundo a literatura, esse ganho em DQO no reator UASB é um benefício, já que para uma completa desnitrificação no

sistema, é necessária uma proporção de 4 a 15 gDQO / gN.

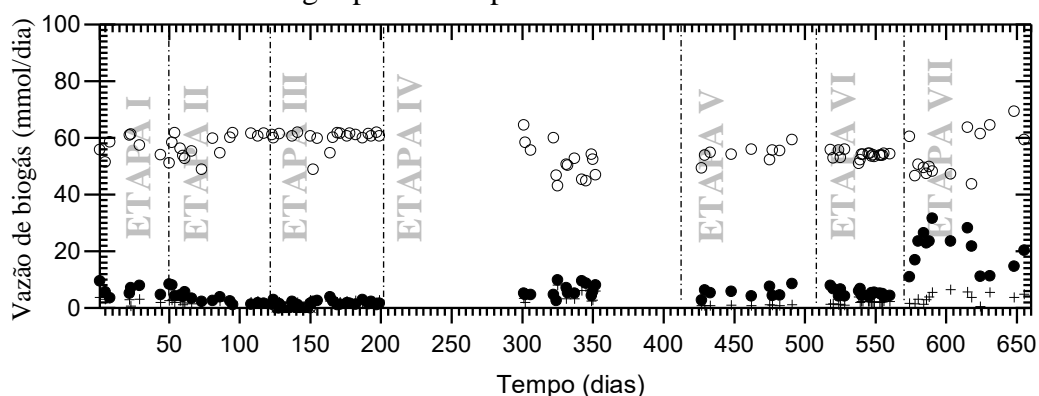
Ruiz *et al.* (2006 *apud* Quan *et al.* 2007), estudando o efeito da razão DQO/aceptor nas atividades metanogênicas e desnitrificantes em um reator UASB, verificaram que uma elevada razão favorece as atividades metabólicas das arqueias metanogênicas em detrimento da atividade dos microrganismos desnitrificantes, podendo, dessa forma, ocorrer metanização e desnitrificação simultâneas nos reatores que continham nitrato. Tal observação está de acordo com os resultados da etapa VII da presente investigação, na medida em que foi encontrada ainda uma considerável produção de metano (4,12 g de CH₄ /g DQO) e eficiências similares de remoção de DQO durante todas as etapas de operação.

4.3.1.2 Produção de biogás

A vazão molar média de metano (CH₄) na fase de aclimação do reator anaeróbio foi de 56,4 mmol/d, com percentual de metano de aproximadamente 87%, como pode ser observado na Figura 4.4 e Tabela 4.5. A partir da Figura 4.4, confirmou-se que não houve muita variação com relação à quantidade de metano produzido, demonstrando que o sistema mantinha consórcio metanogênico com boa atividade metabólica.

O incremento dos micropoluentes no reator durante a Etapa II, não corroborou para mudanças estatísticas significativas na vazão ($p = 0,600$) e concentração de metano ($p = 0,056$). A investigação sobre a população microbiana também permite inferir que a alteração no substrato (etapa II) promoveu impacto na comunidade de arqueias, reduzindo parâmetros populacionais, porém aumentando a organização. Segundo Witterbolle *et al.* (2009), essas observações da população microbiana ainda indicam que o sistema se manteve estável.

Figura 4.4 – Variação das vazões molares de nitrogênio, metano e dióxido de carbono no biogás produzido pelo sistema UASB-FBP.



Legenda: ● Nitrogênio ○ Metano + Gás carbônico

Nota: I – Aclimação; II – Inserção dos micropoluentes; III – Microaeração; IV – Inserção da coluna de absorção; V – Corte da aeração da coluna; VI – Reativação da aeração da coluna; VII – Desnitrificação.

Fonte: Autora (2017).

Com a adição da microaeração, etapa III, houve uma redução significativa na concentração de metano (v/v) (Tabela 4.5), em relação às etapas anteriores ($p < 0,001$). Entretanto, em termos de vazão molar, não foi constatado diferença estatística dessa etapa com as etapas I, II e VI ($p = 0,999$), visto que também ocorreu incremento nas concentrações de ar sintético (Tabela 4.5) e na vazão diária de biogás.

Durante as etapas IV e V, ocorreram vários problemas relacionados à medição de biogás, o que ocasionou uma maior dispersão nos dados (Fig. 4.4) e maiores diferenças estatísticas ao compará-las com outras etapas. Por conseguinte, torna-se precipitada a inferência de quaisquer aspectos, embora as concentrações de metano no biogás se encontrem elevadas e praticamente inalteradas (Tabela 4.5). Além de que as mudanças realizadas nessa etapa, teoricamente, não iriam afetar a produção de biogás, já que a coluna de absorção estava a jusante do reator UASB.

Tabela 4.5 – Percentual médio de metano, gás carbônico e ar presentes no biogás.

Variáveis	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV	Etapa V	Etapa VI	Etapa VII
%Ar ($N_2 + O_2$)	9 (0,03)	3,2 (0,01)	22,7 (0,04)	9,2 (0,03)	8,1 (0,01)	1,5 (0,01)	24,4 (9,0)
%CH ₄	87,4	93,3 (0,02)	69,1 (0,04)	89,2 (0,03)	88,1 (0,02)	90,6 (0,01)	71,0 (10,0)
%CO ₂	3,6 (0,01)	3,5 (0,01)	8,2 (0,03)	1,7 (0,003)	3,8 (0,01)	7,9 (0,001)	4,6 (2,3)

Nota: I – Aclimação; II – Inserção dos micropoluentes; III – Microaeração; IV – Inserção da coluna de absorção; V – Corte da aeração da coluna; VI – Reativação da aeração da coluna; VII – Desnitrificação.

O desvio padrão encontra-se indicado à direita das médias correspondentes. As médias utilizadas foram obtidas a partir da análise de 14, 16, 16, 36, 20, 11 e 16 amostras, respectivamente, para as fases I, II, III, IV, V, VI e VII.

Fonte: Autora (2017).

Quando parte do efluente FBP foi recirculado para o reator anaeróbio (etapa VII), houve acréscimo nas concentrações de nitrogênio, aqui quantificado como ar, diferindo essa etapa das anteriores ($p = 0,043$). Tal fato ocorreu devido ao processo de desnitrificação heterotrófica dentro do reator UASB, em que o nitrogênio nas formas de nitrito e nitrato foram convertidos em nitrogênio gasoso (N_2). Nota-se que esse aumento da concentração de nitrogênio foi acompanhado de uma redução na vazão (Figura 4.4) e concentração de metano (Tabela 4.5), sugerindo que estivesse ocorrendo um desvio de rota no sistema, ou seja, o reator deixou de ser predominantemente metanogênico e passou a se caracterizar como um sistema desnitrificante.

Alguns autores também atribuem essa redução na produção de metano a sua utilização como doador de elétrons para o processo de desnitrificação, já que o processo anaeróbio pode produzir quantidades significativas de desse gás (FLERE e ZHANG, 1999; GARBOSSA, 2006).

Ressalte-se que em nenhuma etapa do experimento foi observado incremento de sulfeto ou amônia no biogás. Uma possível explicação para a ausência de H_2S se deve às baixas concentrações de sulfato no esgoto sintético, não favorecendo rotas sulfetogênicas nesse sistema. Já a ausência de amônia no biogás, provavelmente está relacionada ao valor de pH próximo à neutralidade, desfavorecendo a formação de amônia na forma gasosa.

4.3.2 Remoção de micropoluentes emergentes

4.3.2.1 Remoção de micropoluentes no reator UASB

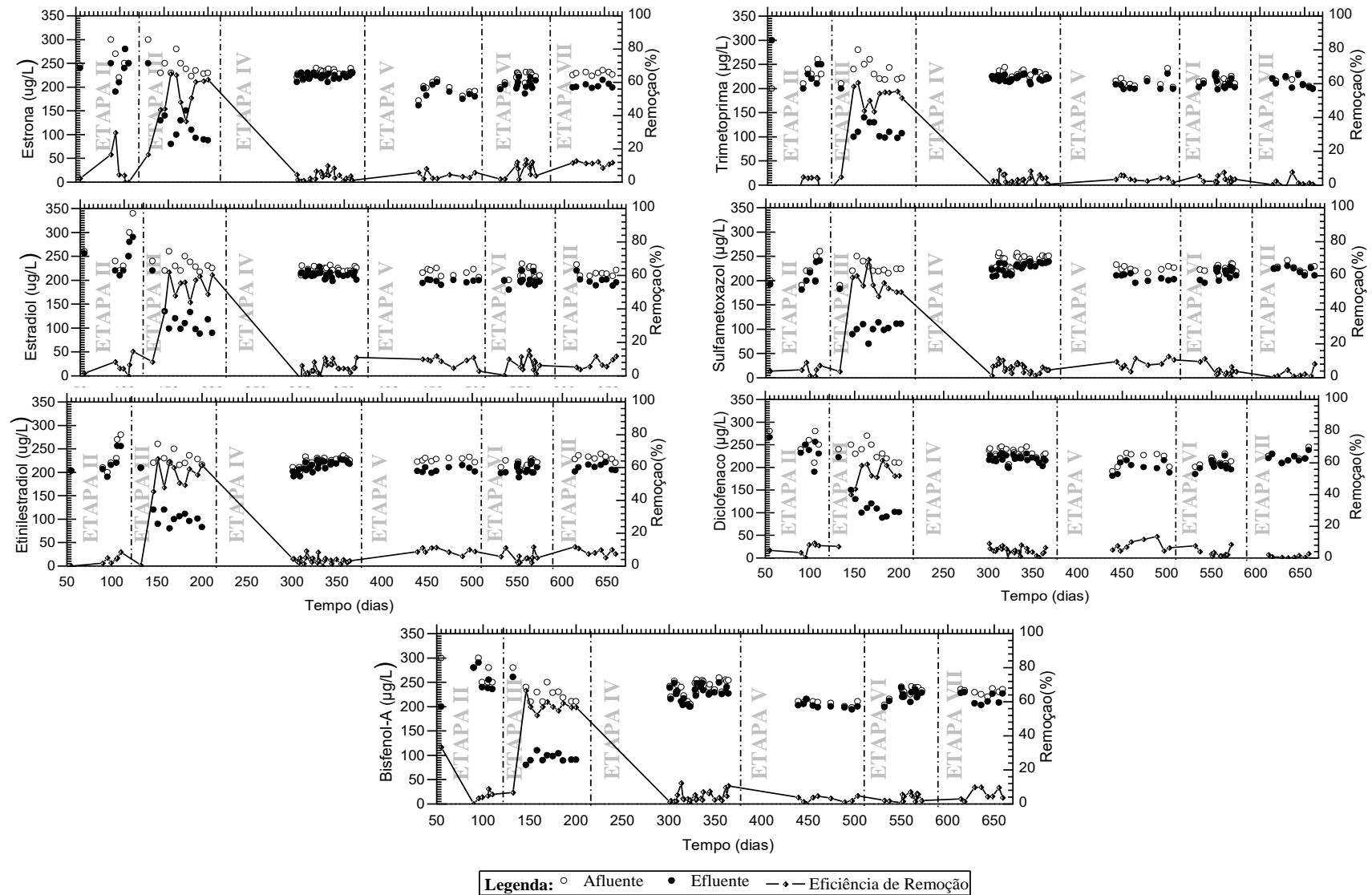
Os micropoluentes foram avaliados durante as etapas II a VII de operação do biorreator. O sistema apresentou rápida adaptação aos poluentes, período de aproximadamente 10 dias. É importante mencionar que Alvarino *et al.* (2016), avaliando a remoção de micropoluentes orgânicos em reator UASB acoplado a um reator aeróbio híbrido de membranas, constataram que foi necessário um período igual ou superior a 10 dias para que houvesse a estabilização do sistema reacional, ou seja, que este apresentasse valores estáveis para a DQO e para as concentrações de fármacos e hormônios, como também para os demais parâmetros analisados.

Desse modo, vista a estabilidade do sistema, é que os dados analíticos foram estatisticamente tratados e utilizados na avaliação da eficiência de remoção dos poluentes e no controle dos demais parâmetros operacionais monitorados. Assim, as concentrações afluentes, como também a concentração efluente de cada micropolvente e suas respectivas eficiências de remoção no reator UASB sob diferentes condições, podem ser vistas na Figura 4.5.

Assim, nota-se que no afluente, durante a inserção dos micropoluentes (Etapa II), de maneira geral, as concentrações variaram de 215 µg/L e 300 µg/L, com médias mais elevadas que as demais etapas, conforme descrito na Tabela 4.6 e apresentado na Figura 4.5. Por meio da Figura 4.6, em que os dados estão dispostos na forma de diagrama de caixas, pode-se inferir ainda mais sobre tal afirmação. Estudos estatísticos também apontam diferenças significativas entre a etapa II e as etapas IV, V, VI e VII ($p < 0,001$), enquanto que para as demais etapas, não foi observada diferenças estatísticas entre as concentrações afluentes ($p = 0,091$). Embora, na etapa III, as médias afluentes tenham diminuído, flutuando próximo a concentração teórica (230 µg/L), não foi observada diferença estatística quando comparada à etapa II ($p = 0,101$).

Essas diferenças em relação à concentração de alimentação teórica do sistema reacional e entre as diferentes etapas, provavelmente foi resultado de uma preparação incorreta da solução-estoque no período, o que foi gradualmente remediado nas alimentações seguintes.

Figura 4.5 – Concentrações afluentes e efluentes de micropoluentes no reator UASB, com suas correspondentes eficiências de remoção durante as etapas II a VII.



Nota: durante a etapa IV, entre os dias 200 e 300, houve problemas analíticos na determinação dos micropoluentes.

Fonte: Autora (2017).

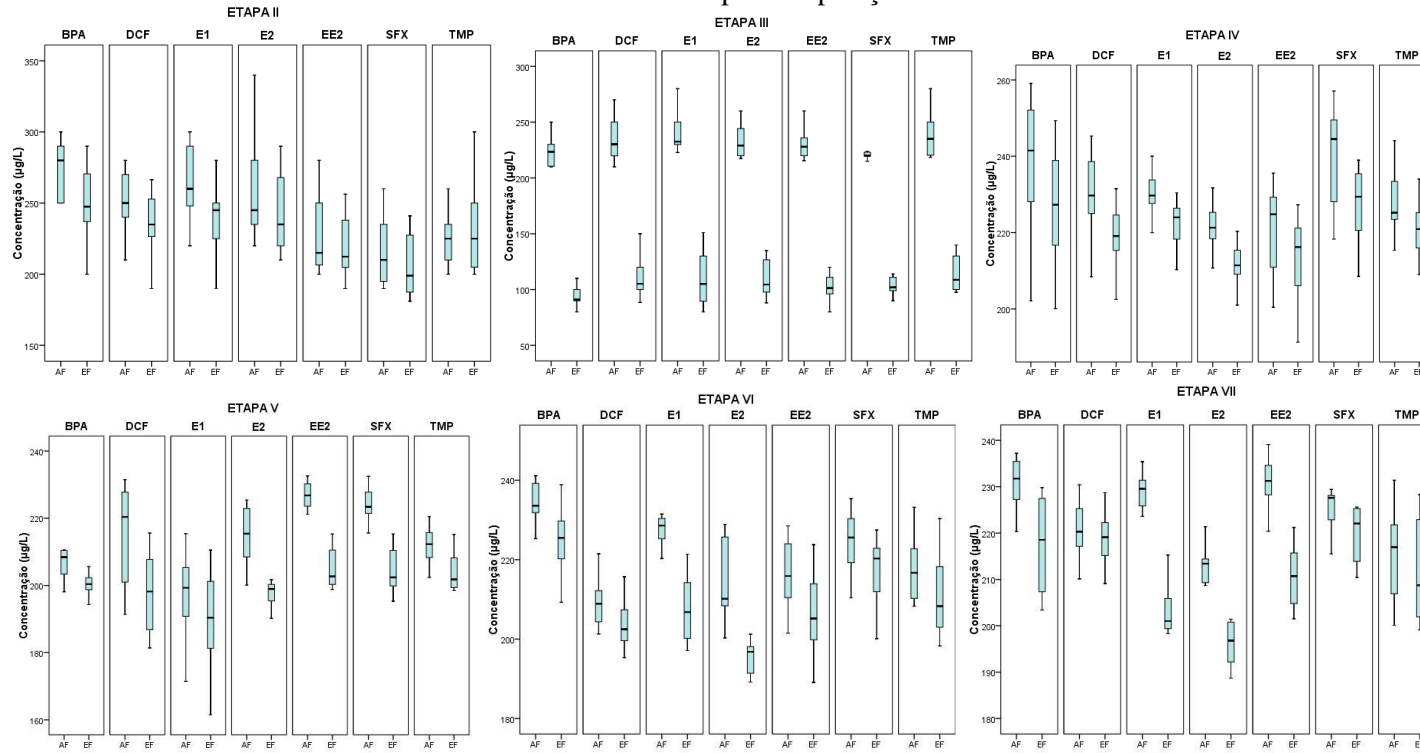
Tabela 4.6 – Médias das concentrações afluentes, efluentes e eficiências de remoção de micropoluentes no reator UASB, durante todas as etapas do experimento.

Etapas	II			III			IV			V			VI			VII			
	AF	EF	R%	AF	EF	R%	AF	EF	R%	AF	EF	R%	AF	EF	R%	AF	EF	R%	
Micropoluentes (µg/L)	E1	264 (28)	239 (27)	9 (11)	239 (17)	111 (25)	54 (10)	230 (6)	223 (6)	3 (3)	200 (13)	190 (15)	4 (2)	226 (7)	206 (11)	9 (4)	229 (38)	207 (6)	11 (1)
	E2	260 (40)	239 (30)	6 (3)	232 (14)	109 (17)	53 (8)	221 (6)	211 (7)	5 (4)	213 (9)	196 (6)	8 (4)	216 (11)	200 (10)	7 (4)	215 (8)	199 (10)	7,5 (3)
	EE2	228 (31)	220 (24)	4 (3)	229 (15)	101 (14)	56 (7)	221 (10)	213 (11)	4 (2)	225 (6)	205 (6)	9 (2)	217 (9)	207 (10)	5 (3)	231 (3)	211 (7)	9 (2)
	BPA	274 (21)	250 (28)	8 (10)	224 (14)	94 (9)	58 (4)	237 (17)	227 (15)	4 (3)	208 (6)	203 (6)	3 (2)	235 (5)	226 (8)	4 (2)	231 (6)	218 (11)	6 (3)
	SMX	216 (27)	206 (23)	5 (3)	226 (11)	101 (13)	55 (6)	241 (12)	227 (10)	6 (3)	224 (5)	204 (7)	9 (3)	224 (9)	217 (9)	3 (2)	227 (7)	221 (7)	3 (2)
	TMP	225 (19)	233 (34)	-4 (19)	238 (21)	112 (15)	53 (6)	228 (7)	225 (7)	1 (2)	215 (11)	207 (10)	4 (1)	218 (9)	211 (11)	3 (2)	215 (10)	212 (11)	1,6 (0,5)
	DCF	251 (23)	236 (24)	6 (3)	233 (19)	110 (19)	53 (7)	229 (12)	218 (8)	5 (2)	215 (15)	199 (12)	7 (3)	212 (8)	206 (9)	3 (2)	224 (11)	221 (9)	1 (0,4)

Nota: II – Inserção dos micropoluentes; III – Microaeração; IV – Inserção da coluna de absorção; V – Corte da aeração da coluna; VI – Reativação da aeração da coluna; VII – Desnitrificação. Os desvios padrão estão exibidos entre parênteses.

Fonte: Autora (2017).

Figura 4.6 – Diagramas de caixa para as concentrações dos micropoluentes afluentes e efluentes ao reator UASB, durante as diferentes etapas de operação.



Fonte: Autora (2017).

Com relação à concentração efluente e eficiências de remoção, observou-se que durante a Etapa II, quando o sistema foi submetido a condições anaeróbicas estritas, foram observadas elevadas concentrações efluentes e baixíssimas eficiências de remoção médias para fármacos e hormônios (< 10%), como já discutido no capítulo anterior, sugerindo que essa configuração não foi efetiva na remoção de micropoluentes emergentes. A grande variação nos dados, conforme visto nos diagramas de caixas da Figura 4.6, também é decorrente da estabilização da microbiota durante a inserção dos microcontaminantes. Assim, durante as demais etapas a variação efluente dos compostos diminuiu, demonstrando maior estabilidade do sistema.

Segundo Aquino *et al.* (2013), a baixa biodegradabilidade anaeróbia dos microcontaminantes provavelmente decorre da presença dos anéis aromáticos fenólicos em suas estruturas, que são mais dificilmente degradados na ausência de oxigênio dissolvido.

Durante a Etapa III, quando o reator UASB foi submetido à microaeração, verificou-se uma remoção média superior a 50% para todos os compostos avaliados, como já discutido no Capítulo 3, e uma melhora evidente se comparada à etapa anterior, conforme Tabela 4.6 e Figura 4.5.

Na Figura 4.6, em que os dados estão dispostos na forma de diagrama de caixas, a diferença entre as remoções de microcontaminantes durante as duas etapas avaliadas fica bem evidente. Pode-se inferir, portanto, que houve diferença estatística significativa ($p < 0,001$) entre essa etapa e as demais etapas de operação do sistema (II, IV, V, VI e VII).

Segundo alguns autores, a remoção de compostos recalcitrantes em sistemas oxigenados ou fracamente oxigenados é mais acentuada, indicando que oxigênio dissolvido no ambiente é um importante fator na remoção biológica hormônios e fármacos, notadamente para o caso dos hormônios (ALVARINO *et al.*, 2016; FIRMINO, 2013; JOSS *et al.*, 2004; MESS *et al.*, 2007; SOUSA, 2016).

Os estudos estatísticos de post-hoc utilizados na avaliação da interação entre as diferentes etapas de operação, mostraram que quando o sistema se encontrava sob condições anaeróbicas, ou seja, nas etapas II, IV, V, não havia diferença significativa na

remoção dos compostos avaliados (e.g. remoção de Trimetoprima nas fases II e IV, em que $p = 0,248$).

Durante a etapa VII, quando parte do efluente FBP estava sendo recirculado para o reator UASB, a fim de avaliar o processo de desnitrificação, a média de remoção dos micropoluentes permaneceu praticamente inalterada, sem contrastes estatísticos significativos, se comparado com as demais etapas anaeróbias ($p = 0,084$). Portanto, a adição de baixas concentrações de acceptor de elétrons (NO_3^-) não foi suficiente para promover a remoção dos micropoluentes emergentes em estudo, cujas remoções médias não ultrapassaram os 20%, Tabela 4.6.

A persistência desses compostos sob condições desnitrificantes também foi observada por Suarez *et al.* (2010), em que EE2, TMP, DCF e SFX não foram significativamente degradadas ($< 25\%$) sob tais condições.

Embora a maioria dos estudos referentes à satisfatória remoção de micropoluentes tenha se concentrado em sistemas aeróbios, existem vários estudos retratando que a remoção desses compostos em sistemas anóxicos, utilizando um doador externo de elétrons, tal como o NO_3^- , tem se mostrado bastante promissora (FALAS *et al.* 2016; PLÓSZ *et al.*, 2010; Su *et al.*, 2015; TORRESI *et al.*, 2017).

Geralmente, a relação DQO/N- NO_3^- utilizada nesses estudos esteve próxima àquela proporção sugerida por Metcalf & Eddy (2016), como, por exemplo, Torresi *et al.* (2017), que acharam eficiências de remoção de até 80% para a trimetoprima, ao avaliarem a sua remoção utilizando um reator de biofilme em leito móvel (MBBR) sob condições desnitrificantes, utilizando uma relação DQO/Aceptor de 3,4.

No entanto, neste trabalho, a relação DQO/N- NO_3^- obtida foi em torno de cinco vezes mais elevada (DQO/N- $\text{NO}_3^- = 22$), o que provavelmente ocasionou essa baixa remoção de micropoluentes, haja vista que a relação substrato/acceptor tem impacto significativo na remoção de fármacos e hormônios sob condições desnitrificantes (TORRESI *et al.* 2017).

4.3.2.2 Remoção de micropoluentes no FBP

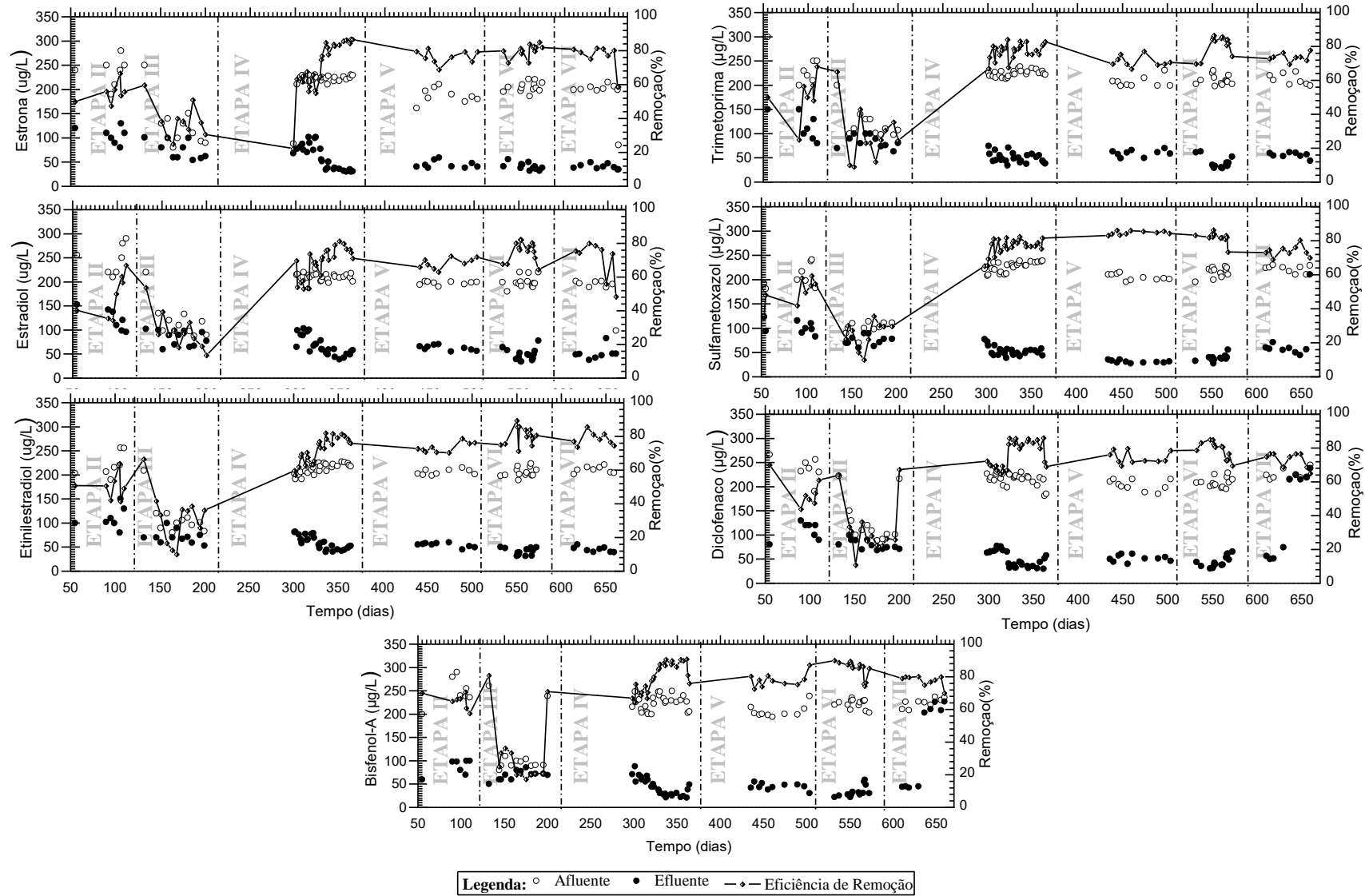
Após o reator UASB, o sistema continha um FBP, como pós-tratamento ao sistema anaeróbio, haja vista que a remoção de micropoluentes foi insatisfatória sob condições anaeróbias, e a remoção de nutrientes nesse sistema, geralmente, não atende aos padrões de lançamento de esgotos vigentes. Desse modo, as concentrações afluentes, como também a concentração efluente de cada micropoluente e suas respectivas eficiências de remoção no FBP sob diferentes condições, aeração natural e forçada, podem ser vistas na Figura 4.6 e Tabela 4.7.

Sabendo que o afluente ao FBP é o efluente do reator UASB, nota-se que durante as etapas em que o sistema UASB operou sob condições anaeróbias e anóxicas (etapas II, IV, V, VI e VII), as concentrações afluentes de todos os micropoluentes eram relativamente elevadas, em média 200 $\mu\text{g/L}$ (Tabela 4.7). Ressalte-se que a etapa II também apresentou as maiores médias afluentes, haja vista que o afluente UASB também esteve elevado nessa etapa. Assim diferenças estatísticas significativas afluentes foram percebidas entre a etapa II e as demais ($p = 0,001$), bem como entre a etapa IV e as demais etapas ($p = 0,034$), não havendo diferenças significantes de concentração afluente entre as etapas III, IV, V, VI e VII ($p = 0,074$).

Como já discutido anteriormente, essas diferenças em relação à concentração de alimentação teórica do sistema reacional e, entre a etapa inicial e as diferentes etapas, provavelmente foi resultado de uma preparação incorreta da solução-estoque no período, o que foi gradualmente remediado nas alimentações seguintes. Sendo o mesmo fator também associado às diferenças afluentes em relação à etapa IV, em que as condições de operação do sistema foram modificadas, com a inserção de uma coluna de absorção.

Durante a etapa III, parte dos micropoluentes estavam sendo biodegradados no reator UASB, por isso as concentrações afluentes ao FBP flutuaram na proximidade de 100 $\mu\text{g/L}$ (Figuras 4.7 e 4.8). Na Figura 4.8 os dados estão dispostos na forma de diagrama de caixas, a fim de avaliar melhor a variação dos dados.

Figura 4.7 – Concentrações afluentes e efluentes de micropoluentes no FBP, com suas correspondentes eficiências de remoção durante as etapas experimentais avaliadas.



Fonte: Autora (2017).

Tabela 4.7 – Médias das concentrações afluentes, efluentes e eficiências de remoção de micropoluentes na coluna de absorção e no FBP, para cada etapa do experimento.

Etapas		II			III			IV			V			VI			VII			
		AF	EF	R%	AF	EF	R%	AF	EF	R%	AF	EF	R%	AF	EF	R%	AF	EF	R%	
Coluna de absorção	Micropoluentes (µg/L)	E1						223 (5)	74 (4)	67 (2)	190 (15)	168 (15)	11 (2)	206 (11)	88 (8)	57 (3)	207 (6)	91 (6)	55 (19)	
		E2						209 (6)	93 (9)	56 (5)	196 (6)	178 (6)	9 ⁽¹⁾	200 (10)	100 (7)	50 (3)	199 (10)	94 (10)	53 (4)	
		EE2						220 (6)	95 (9)	57 (4)	205 (6)	201 (7)	2 ⁽¹⁾	207 (10)	79 (8)	62 (3)	211 (7)	96 (6)	54 (3)	
		BPA						234 (9)	94 (8)	60 (4)	203 (6)	198 (6)	2 ^[1]	226 (8)	68 (8)	70 (3)	218 (11)	98 (11)	55 (4)	
		SMX						233 (4)	97 (8)	58 (3)	204 (7)	184 (12)	10 (5)	217 (9)	86 (7)	60 (3)	221 (7)	116 (9)	56 (4)	
		TMP						228 (5)	83 (9)	64 (4)	207 (10)	195 (11)	6 ⁽²⁾	211 (11)	88 (9)	58 (4)	212 (11)	126 (11)	58 (3)	
		DCF						219 (7)	79 (7)	64 (3)	199 (12)	179 (12)	10 (2)	206 (9)	89 (7)	57 (3)	221 (9)	111 (9)	58 (3)	
Filtro Biológico Percolador	Micropoluentes (µg/L)	E1	239 (27)	105 (16)	56 (10)	111 (25)	72 (17)	35 (8)	74 (4)	59 (26)	54 (11)	168 (15)	46 (8)	73 (3)	88 (8)	40 (6)	55 (5)	91 (6)	41 (5)	55 (3)
		E2	243 (30)	112 (22)	50 (12)	109 (17)	81 (15)	25 (7)	93 (9)	67 (20)	50 (13)	178 (6)	62 (5)	65 (3)	100 (7)	44 (7)	56 (7)	94 (10)	45 (6)	52 (3)
		EE2	220 (24)	120 (26)	48 (9)	101 (14)	72 (14)	29 (12)	95 (9)	59 (14)	55 (11)	201 (7)	54 (5)	73 (3)	79 (8)	40 (7)	50 (8)	96 (6)	45 (5)	53 (5)
		BPA	250 (28)	82 (20)	67 (7)	94 (9)	71 (9)	25 (7)	94 (8)	45 (20)	69 (7)	198 (6)	46 (5)	77 (3)	68 (8)	28 (4)	58 (8)	98 (11)	46 (9)	53 (5)
		SMX	206 (23)	102 (13)	50 (8)	101 (13)	75 (10)	25 (8)	97 (8)	53 (9)	60 (14)	184 (12)	32 (3)	83 (1)	86 (7)	39 (7)	55 (6)	116 (9)	57 (8)	51 (4)
		TMP	233 (34)	110 (31)	52 (13)	112 (15)	85 (13)	24 (11)	83 (9)	51 (10)	57 (18)	195 (11)	60 (6)	69 (3)	88 (9)	35 (7)	60 (5)	126 (11)	56 (6)	56 (4)
		DCF	236 (24)	105 (20)	55 (9)	110 (19)	81 (11)	26 (7)	79 (7)	51 (17)	60 (8)	179 (12)	53 (6)	71 (4)	89 (7)	39 (7)	56 (6)	111 (9)	59 (9)	60 (4)

Nota: II – Inserção dos micropoluentes; III – Microaeração; IV – Inserção da coluna de absorção; V – Corte da aeração da coluna; VI – Reativação da aeração da coluna; VII – Desnitrificação. Os desvios padrão estão exibidos entre parêntesis. Fonte: Autora (2017).

Com relação às concentrações efluentes, essas flutuaram bastante no decorrer das etapas. Verifica-se, por meio da Figura 4.7, que as médias efluentes ($\sim 105 \mu\text{g/L}$) durante a etapa II foram superiores às médias encontradas para todos os compostos avaliados. Assim, sob condições de aeração natural, a remoção de fármacos e hormônios ficou numa média de 50%.

Embora as eficiências médias de remoção dos hormônios tenham sido bem próximas, a remoção de E2 foi a que alcançou valores mais elevados, até 76%, enquanto que a remoção de estrona chegou a valores bem baixos, da ordem de 38%, acompanhado de EE2 ($\sim 48\%$). Tais resultados sugerem que parte do estradiol degradado possivelmente esteja se convertendo em estrona, aumentando sua concentração efluente e, conseqüentemente, diminuindo sua eficiência de remoção (Figura 4.7).

Kumar *et al.* (2012) estudaram a remoção de estrogênios conjugados (e.g. estrona-3-glucoronídeo – E2-3G) e observaram que, após um determinado tempo, E2 – 3G, se converteu em estradiol livre. Entretanto, a reação não parou e a degradação desse conjugado levou a formação de estrona livre, por meio da conversão de E2 em E1, sob condições aeróbias.

As concentrações efluentes mais elevadas, bem como uma menor eficiência de remoção de EE2, comparado aos demais hormônios, mesmo em condições de aeração, possivelmente estão relacionadas à baixa biodegradabilidade de EE2 sob condições convencionais de tratamento de águas residuais, cuja constante de biodegradação (k_b) é baixa, $0,1-10 \text{ L gSS}^{-1} \text{ dia}^{-1}$), em comparação com os estrogênios naturais (FORREZ *et al.*, 2011; JOSS *et al.*, 2006).

Com relação aos fármacos e ao xenoestrogênio Bisfenol-A, foi observado comportamento semelhante durante a etapa II, com médias de até 80% para todos os compostos. Entretanto, durante essa etapa houve mais variação nos dados efluentes e suas conseqüentes eficiências de remoção para os fármacos (Figura 4.7), com médias de concentrações efluentes ligeiramente superiores (Tabela 4.7) ao composto bisfenol-A ($\sim 82 \mu\text{g/L}$).

A boa biodegradabilidade do bisfenol-A já vem sendo reportada por diversos autores (medianas 80%) (CHEN, HUANG, LEE, 2008; KANG *et al.*, 2006; LEE, PEART, 2000; LOBOS, LEIB, SU, 1992). Embora a sorção venha sendo apontada como principal mecanismo de remoção dessas substâncias, devido aos elevados valores de K_{ow} (coeficiente de partição octanol/água) do BPA, resultados incipientes sobre a adsorção desse composto no lodo aderido ao meio suporte do FBP utilizado neste estudo, não

apontaram capacidades adsorptivas, nem descéscimos significativos nas concentrações desse composto no meio líquido que considere processo adsorptivo.

Durante a etapa III, quando o reator UASB, a montante do FBP foi operado sob condições microaeróbias, parte dos micropoluentes já tinha sido significativamente removida antes de entrar no FBP. Logo, as concentrações efluentes de todos os compostos avaliados foram bem mais baixas (entre 70 µg/L e 80 µg/L) e estatisticamente diferentes daquelas obtidas na etapa anterior (etapa II) ($p < 0,001$). Entretanto, não houve diferenças entre a etapa III e as demais etapas experimentais (p_{valor} para os estrogênios – $p = 0,205$ e p_{valor} para os fármacos – $p = 0,171$), demonstrando a efetividade da microaeração na remoção de fármacos e hormônios.

A remoção de microcontaminantes sob condições aeróbias nitrificantes, como no presente estudo, tem sido bastante investigada, inclusive constatando-se que a nitrificação tem importante relação com a remoção de hormônios, também denominados de desreguladores endócrinos (FORREZ *et al.*, 2011; JOHNSON *et al.*, 2015; STADLER, LOVE, 2016; TORRESI *et al.*, 2017).

Alvarino *et al.* (2014) observaram uma possível influência do metabolismo primário nitrificante na eficiência de remoção de alguns estrogênios, ocorrendo um aumento significativos desses valores (64% para 92% e 13% para 97%, no caso de E2 e E1, respectivamente), com o aumento da taxa de nitrificação.

Dessa forma, sugere-se também que a taxa de nitrificação pode ter influenciado no processo de degradação dos micropoluentes, objetos desta pesquisa. Como reportam os gráficos da Figura 4.7 e os dados médios da Tabela 4.7, com a inserção da coluna de absorção (etapa IV), a fim de melhorar o processo de nitrificação (discutido no capítulo 5), houve um aumento significativo na remoção dos estrogênios, acompanhado de um aumento significativo na concentração de nitrato (de 20% para 44%).

Assim, a remoção de estrogênios aumentou de forma significativa, em torno de 50% e 20%, comparado às etapas II e III, respectivamente. Esse aumento pode ser melhor observado por meio da Figura 4.8, cujos dados estão dispostos na forma de diagrama de caixas, e por meio do estudo estatístico em que o p valor foi $< 0,001$, indicando diferenças significativas notórias entre a etapa IV e as demais etapas de operação.

As eficiências de remoção depois do FBP, na etapa IV, estiveram em torno de 80% para E1, E2 e EE2. Tal comportamento demonstrou que o incremento na

concentração de oxigênio dissolvido no meio (~5 mg/L) foi suficiente para promover a remoção de nitrogênio, promover a nitrificação e aumentar a degradação biológica dos micropoluentes avaliados. Entretanto, a maior parte da degradação desses compostos ocorreu ainda na coluna de absorção, 67%, 56% e 57% para estrona, estradiol e etinilestradiol, respectivamente.

Dentre os fármacos e o xenoestrogênio (Bisfenol-A) mais facilmente degradados na etapa IV, estão o diclofenaco, com remoções de até 86% (Figura 4.7), e o Bisfenol-A, onde foram observadas as maiores eficiências de remoção (até 91%). No entanto, a maior parte da degradação foi realizada ainda na coluna de absorção, conforme valores distribuídos na Tabela 4.7.

Batt *et al.* (2006) também observaram, para os fármacos iopromida e trimetoprima, taxas de remoção significativamente mais altas em sistemas de lodo ativado nitrificante quando comparado ao lodo ativado convencional, confirmando a importância e relevância do processo de nitrificação também para os fármacos.

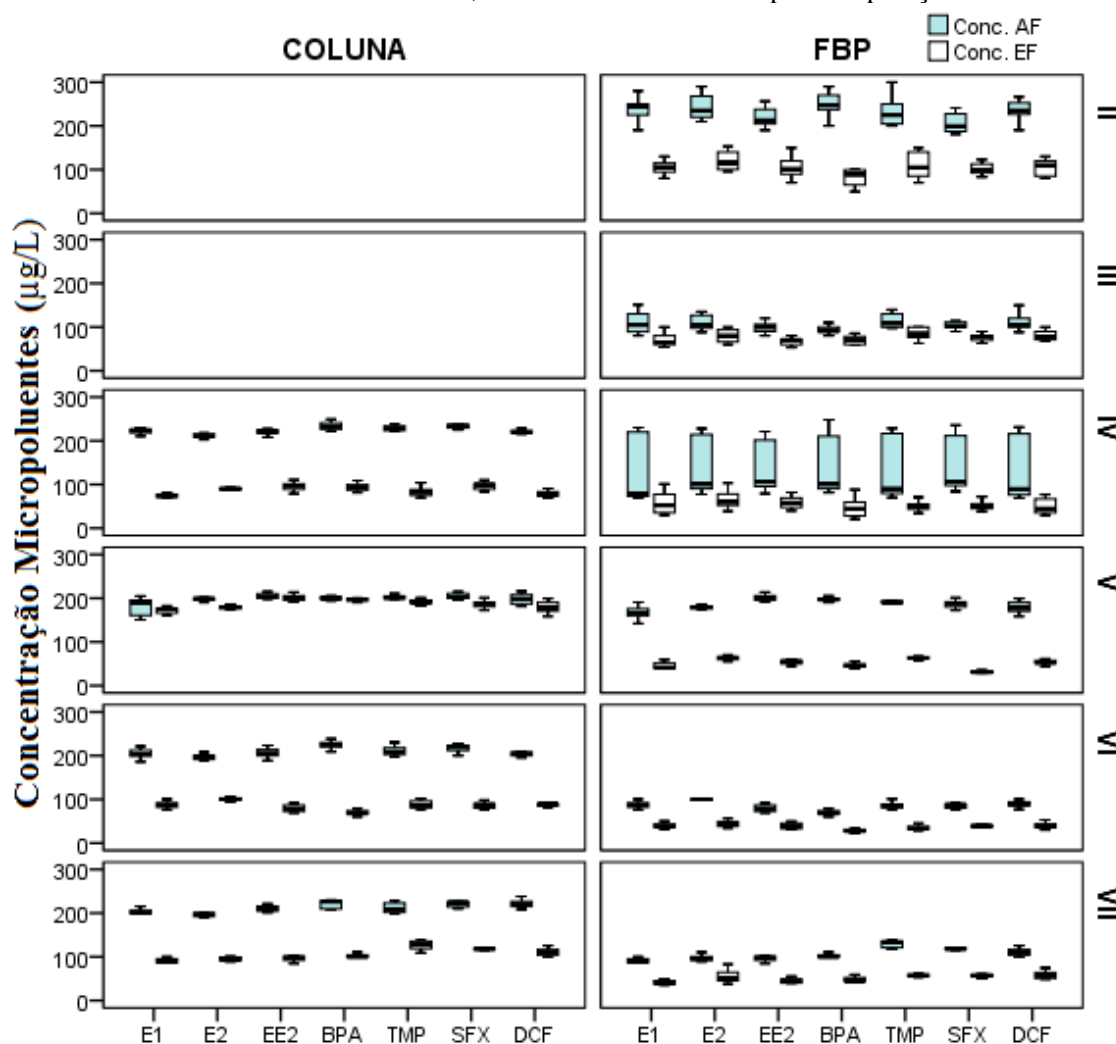
Na etapa V, a aeração da coluna de absorção foi interrompida, a fim de avaliar a influência desse dispositivo na remoção dos fármacos e hormônios. Observou-se que a remoção diminuiu sobremaneira na coluna, equiparando-se às eficiências de remoção de estrogênios, fármacos e xenoestrogênio obtidas no reator UASB (até 10%), ver Figura 4.8. No entanto, esse decréscimo na concentração de oxigênio dissolvido no meio não afetou significativamente a remoção dos estrogênios ($p = 0,065$) e sulfametoxazol ($p = 0,101$), quando comparada à etapa anterior (Figura 4.7), embora as eficiências médias tenham reduzido para 73% (E1 e EE2) e 65% para E2, conforme Tabela 4.8. Tal fato pode ser justificado pela taxa de nitrificação no FBP que permaneceu praticamente inalterada (de 44% para 42%), demonstrando possível mudança na microbiota desse reator após a inserção da coluna de absorção. No entanto, estudos de biologia molecular devem ser realizados, a fim de avaliar o ecossistema.

Para os demais compostos (TMP, DCF e BPA), a remoção da aeração na coluna de absorção afetou significativamente a remoção desses compostos ($p = 0,025$), com eficiências pós FBP notoriamente reduzidas (Figura 4.7), indicando a influência da concentração de OD no meio para a remoção de compostos recalcitrantes.

Segundo Aquino *et al.* (2013), a recalcitrância do DCF se deve aos seus baixos valores de K_d (coeficiente de distribuição sólido-líquido) e K_{bio} (constante de biodegradação), havendo, portanto, baixa remoção por sorção e baixa biodegradabilidade, respectivamente.

Alvarino *et al.* (2016) também confirmaram a recalcitrância desses compostos quando avaliaram a remoção de diferentes fármacos e hormônios em um sistema de lodo ativado, em escala de laboratório, utilizando efluente sintético e obtiveram eficiências inferiores a 10% para a trimetoprima e para o diclofenaco.

Figura 4.8 – Diagramas de caixa para as concentrações dos micropoluentes afluentes e efluentes a coluna e ao FBP, durante as diferentes etapas de operação.



Nota: Conc. AF: concentração afluente de micropoluentes; Conc. EF: concentração efluente de micropoluentes.

II – Inserção dos micropoluentes; III – Microaeração; IV – Inserção da coluna de absorção; V – Corte da aeração da coluna; VI – Reativação da aeração da coluna; VII – Desnitrificação.

Fonte: Autora (2017).

Durante as etapas VI e VII, em que a aeração da coluna foi restabelecida, e avaliou-se o processo de desnitrificação, respectivamente, as concentrações efluentes à coluna e ao FBP permaneceram com valores próximos àqueles obtidos na etapa IV (Tabela 4.8 e Figura 4.8). Assim, não apresentou diferença significativa entre essas etapas

para os hormônios ($p = 0,09$) e não interferiu na remoção dos compostos após o filtro biológico percolador, cujos valores médios permaneceram em torno de 80% para os hormônios (E1, E2 e EE2), conforme mostrado na Figura 4.7.

As boas eficiências de remoção de estrogênios em sistemas aerados corroboram com os resultados de Joss *et al.* (2004), que avaliaram a remoção de E1, E2, EE2 e seus conjugados em um reator biológico de membranas, em escala de laboratório, obtendo eficiências de 96%, 98% e 75%, respectivamente, para estrona, estradiol e etinilestradiol.

Carballa *et al.* (2004) e Clara *et al.* (2005) avaliaram a remoção de hormônios e fármacos em sistema de lodo ativado convencional e encontraram baixas eficiências de remoção para E1, E2 e EE2, haja vista que tais sistemas operaram com idades de lodo relativamente baixas e era negligenciada a remoção biológica de nutrientes. Tal fato comprova que não somente a disponibilidade de oxigênio no meio é fundamental para a remoção desses compostos, como também outros fatores como idade de lodo, tempo de detenção hidráulica e nitrificação, também devem ser avaliados.

Ainda que para os fármacos e bisfenol-A tivesse sido verificado um decréscimo suave nas eficiências de remoção e leve acréscimo das concentrações efluentes (Tabela 4.7 e Figura 4.8), essas etapas permaneceram iguais em termos de remoção desses micropoluentes ($p = 0,455$) e com as eficiências médias superiores a 60%, corroborando com Carballa *et al.* (2004), que encontraram eficiência de remoção de sulfametoxazol e outros fármacos em um sistema de lodo ativado.

No entanto, em alguns estudos depreende-se que os fármacos DCF e SMX passam praticamente incólumes pelo sistema de lodos ativados (NAKADA *et al.*, 2006; GÖBEL *et al.*, 2007; GULKOWSKA *et al.*, 2008) ao passo que outros, como TMP, apresentam remoção parcial (JELIC *et al.*, 2011; MCADAM *et al.*, 2011; ZHANG *et al.* 2011). Finalmente, existem aqueles que apresentam eficiência de remoção mais elevada nesse tipo de tratamento, como é o caso de BPA (CHEN, HUANG, LEE, 2008; WINTGENS *et al.*, 2002; WINTGENS *et al.*, 2003).

Brandt (2012) avaliou a remoção de fármacos e hormônios em um sistema combinado UASB-FBP e encontrou eficiências de remoção superiores a 70% para o sulfametoxazol e bisfenol-A. Entretanto, a TMP se mostrou bastante recalcitrante. O autor atribuiu esse comportamento a maior biodegradabilidade dos primeiros em relação à TMP (LI, ZHANG, 2010), mesmo que o valor de K_{bio} do SMX seja ainda considerado baixo (JOSS *et al.*, 2006), uma vez que ambos possuem valores próximos de $\text{Log } K_{ow}$

(coeficiente de partição octanol/água) e são compostos fortemente hidrofílicos.

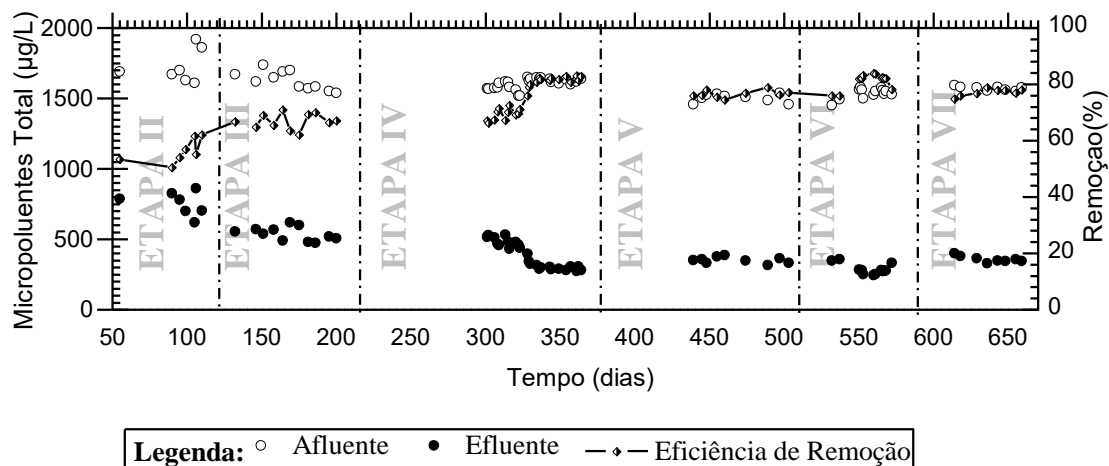
4.3.2.3 Remoção de micropoluentes no sistema UASB-FBP

A remoção global de micropoluentes no sistema UASB-FBP encontra-se descrita na Figura 4.9, com concentrações afluentes, efluentes e suas respectivas eficiências de remoção.

Observou-se que a concentração afluente de micropoluentes foi maior durante as etapas II e III de operação, com médias de 1.623 $\mu\text{g/L}$ e 1.607 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Apresentou uma maior variação nos dados afluentes durante as duas primeiras etapas de operação do sistema com os micropoluentes, o que pode ser melhor observado pelo gráfico da Figura 4.10 e atribuiu-se diferenças estatísticas significativas entre essas etapas e as demais ($p < 0,001$), cuja concentração afluente torna-se mais estável em média 1.500 $\mu\text{g/L}$. Essas diferenças já foram discutidas nos tópicos anteriores e estão atribuídas a ajustes na alimentação do sistema durante o início da operação do reator com os micropoluentes.

Com relação à concentração efluente de micropoluentes e sua remoção no sistema combinado UASB-FBP, constatou-se que a etapa II foi a menos efetiva na remoção desses compostos, haja vista que o reator UASB operava sob condições anaeróbias restritas e o FBP era submetido a aeração natural. Nessa etapa, a remoção dos compostos se deu quase na sua totalidade no FBP, visto que já foi discutida a ineficiência do reator UASB sob condições anaeróbias. Assim, as concentrações efluentes foram mais elevadas ($\sim 729 \mu\text{g/L}$) e as eficiências de remoção foram em média 58%, diferindo das demais etapas ($p = 0,018$), cujas remoções de micropoluentes foram superiores a 70% (Figuras 4.9 e 4.10).

Figura 4.9 – Concentrações afluente, efluente e remoção total de micropoluentes no sistema UASB-FBP, em todas as etapas de operação.



Nota:

II – Inserção dos micropoluentes; III – Microaeração; IV – Inserção da coluna de absorção; V – Corte da aeração da coluna; VI – Reativação da aeração da coluna; VII – Desnitrificação.

Fonte: Autora (2017).

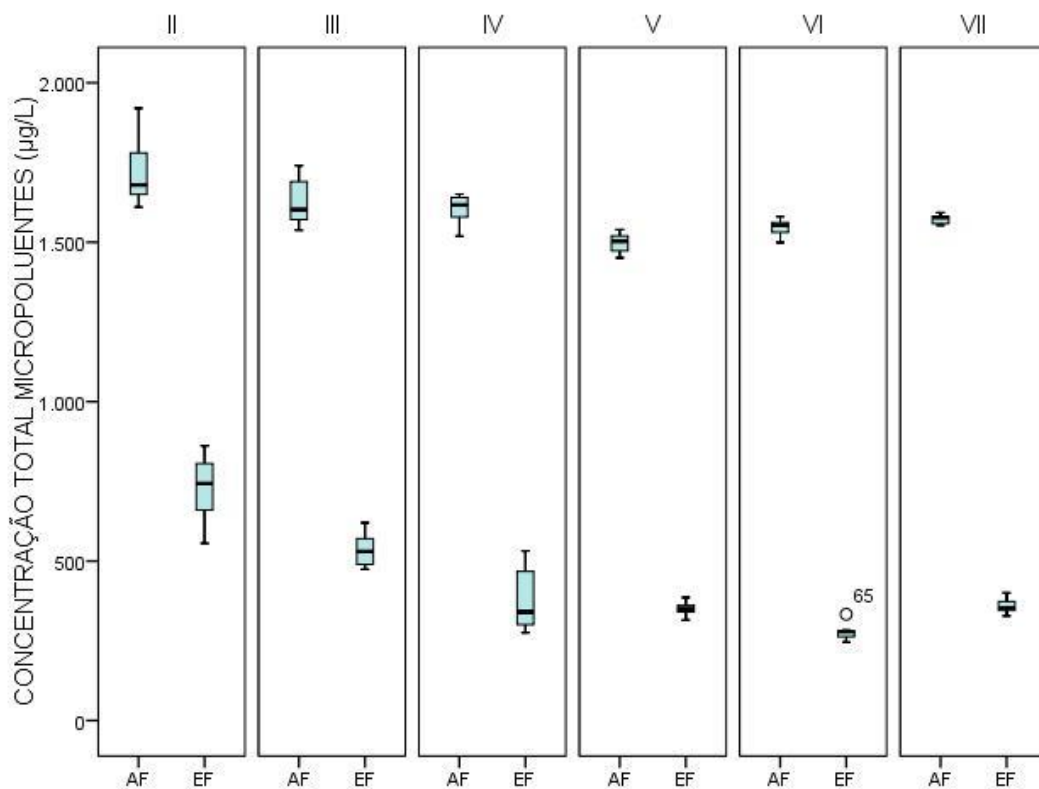
Embora, na etapa III, a aeração no FBP tenha sido natural, a remoção de fármacos e hormônios aumentou cerca de 10% (Figura 4.9), comparada a etapa anterior, o que foi atribuída a inserção de baixas concentrações de oxigênio dissolvido no reator UASB, microaeração, o que promoveu um aumento na remoção global de micropoluentes.

A partir da etapa IV, as concentrações efluentes diminuíram e as eficiências de remoção de microcontaminantes aumentaram (Figura 4.9), o que foi atribuído a presença da coluna de absorção inserida a montante do FBP, a fim de melhorar a aeração nesse sistema. Portanto, durante as etapas IV, V, VI e VII o sistema apresentou-se mais estável, com menor variabilidade nos dados (Fig 4.10) e permaneceu igual com relação a remoção de microcontaminantes ($p = 0,540$). Embora na etapa V a coluna tenha permanecido anaeróbia, a remoção de microcontaminantes não foi afetada e permaneceu em torno de 76%.

As maiores eficiências de remoção de microcontaminantes foram obtidas nas etapas VI e VII, com eficiências médias de 82% e 77% (Fig. 4.9), respectivamente. Demonstrando a eficácia desse sistema combinado para a remoção de fármacos e hormônios e corroborando com dados obtidos na literatura. Conquanto ainda se tenha pouquíssimos dados de remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas de tratamento compostos por filtros biológicos percoladores (FBP), para baixos valores de TDH são observadas elevadas eficiências de remoção para compostos que

apresentam maior tendência para a biodegradação (K_{bio} mais elevados) (BRANDT, 2012; JIANG *et al.*, 2005; KASPRZYK-HORDERN, DINSDALE E GUWY 2009; SPENGLER *et al.*, 2001; TERNES *et al.*, 2004;). Sendo, possivelmente, o tempo de contato dos contaminantes com biomassa aderida, um fator determinante para a sua remoção em tais sistemas (AQUINO *et al.* 2013).

Figura 4.10 - Diagramas de caixa para as concentrações afluentes e efluentes dos Micropoluentes no sistema UASB-FBP, durante todas as fases de operação.



Nota: valores acima das caixas são ditos atípicos; II – Inserção dos micropoluentes; III – Microaeração; IV – Inserção da coluna de absorção; V – Corte da aeração da coluna; VI – Reativação da aeração da coluna; VII – Desnitrificação.

Fonte: Autora (2017).

4.4 Conclusões

O reator UASB quando operou sob condições anaeróbias estritas apresentou baixa eficiência na remoção dos micropoluentes estudados, em média menor que 10 %. No entanto, a microaeração nesse sistema se mostrou bastante efetiva, haja vista que aumentou em torno de sete vezes a eficiência de remoção de fármacos, hormônios e xenoestrogênios. Sugerindo, assim, que a disponibilidade de oxigênio, mesmo em baixas concentrações, facilita o processo de degradação desses compostos orgânicos.

A maior parte da remoção dos microcontaminantes aconteceu após o reator UASB. Quando o FBP operou sob condições de aeração natural, apresentou eficiências de remoção significativas para todos os compostos (em média 50 %). Entretanto, a inserção da coluna de absorção intensificou a remoção dos poluentes, que apresentaram médias superiores a 80%, como por exemplo, o bisfenol – A, e a remoção acontecia quase na totalidade dentro deste próprio sistema. Possivelmente, esse comportamento está relacionado a maior disponibilidade de oxigênio no meio, que, por sua vez, aumentou o processo nitrificação, o que favorece a remoção de micropoluentes de forma simultânea.

Portanto, o sistema combinado UASB-FBP, principalmente quando o primeiro estágio é microaeróbio, se mostrou uma alternativa viável e eficiente com relação à remoção simultânea de micropoluentes emergentes e nitrogênio.

5 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO UTILIZANDO EM RETOR UASB SEGUIDO DE FBP SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE AERAÇÃO

5.1 Introdução

Os sistemas de tratamento de esgotos domésticos visam contribuir para a redução dos impactos relacionados ao lançamento de substâncias tóxicas nos corpos receptores e seus consequentes danos ao meio ambiente e à saúde humana. No Brasil, o tratamento de esgoto sanitário pela associação de processos anaeróbios e aeróbios, tem sido amplamente utilizado. As vantagens dessa agregação e as favoráveis condições climáticas do país contribuem para a crescente aceitação desses processos em conjunto (SILVA, 2005; GUTIERREZ, 2014).

Segundo Chernicharo *et al.* (2015) e Van Handeel e Lettinga (1994), o reator de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) constitui o sistema de tratamento anaeróbio de mais alta aplicação na prática, principalmente em regiões de clima tropical e subtropical. Entretanto, os reatores tipo UASB, geralmente, produzem efluentes com baixa compatibilidade com a maioria dos padrões de lançamento de efluentes, principalmente com relação à remoção de nitrogênio, com elevadas concentrações da fração amoniacal e orgânica desse nutriente, tornando necessária a implantação de um sistema de pós-tratamento para que o efluente possa se adequar aos níveis indicados pela legislação ambiental vigente, resolução Conama nº 430/2011 (SMITH *et al.* 2014; RIBEIRO *et al.*, 2017).

Uma grande variedade de sistemas de pós-tratamento combinados a reatores UASB têm sido relatados na literatura. Entre estes, podem ser destacados os filtros aerados submersos (FAS), wetlands, reator em batelada sequencial (RBS), coagulação-floculação, lodo ativado, lagoas de polimento e filtro biológico percolador (FBP) (ALMEIDA, OLIVEIRA, CHERNICHARO, 2011; CAVALCANTI *et al.*, 2001; CHERNICHARO *et al.*, 2015; DUDA, OLIVEIRA, 2011; MACHDAR *et al.*, 2000; MOAWAD *et al.*, 2009; PRAKASH *et al.*, 2007; RIBEIRO *et al.*, 2017; SOUSA *et al.*, 2001; ; SILVA 2005; VON SPERLING, 2005).

Os FBP têm sido destaque como sistema de pós-tratamento de efluentes de reatores UASB, pois além de vantagens como robustez a choques de carga e toxicidade por parte da biomassa, sendo uma característica típica dos sistemas com biofilmes, esse tipo de sistema se mostra bastante eficiente na remoção de matéria orgânica e nutriente

(CHERNICHARO, 2006; KASPRZYK-HORDERNA, DINSDALEB, GUWY, 2009; KHAN *et al.*, 2011).

Nesse contexto, a associação de reatores UASB com filtros biológicos percoladores (FBP) como opção de pós-tratamento torna-se uma alternativa bastante atraente, uma vez que os FBP possuem vantagens relevantes em relação a outros sistemas aeróbios (ALMEIDA *et al.*, 2013; ALMEIDA, OLIVEIRA, CHERNICHARO 2011; ALMEIDA *et al.*, 2009). A principal desvantagem que o sistema em questão pode trazer refere-se aos custos de implantação.

Entretanto, Chernicharo *et al.* (2005), em estudos mais detalhados mostram que quando considerados os custos de operação associados às tecnologias de tratamento investigadas, o custo total das unidades reacionais constituídas por UASB/FBP passa a ser bem menor, principalmente em função da menor demanda energética atribuída ao sistema. Tais custos podem ser ainda menores, caso o sistema se mostre eficaz, mesmo sem etapa de clarificação (ALMEIDA, OLIVEIRA, CHERNICHARO, 2011; PONTES *et al.*, 2003).

Segundo Almeida (2007), esse tipo de sistema associado foi capaz de ser bastante eficiente para a remoção de nutrientes do meio, principalmente às frações nitrogenadas, podendo apresentar valores de amônia total ao final do processo bem abaixo de 20 mg NH₃-N/L, mesmo operando com suprimento de oxigênio por meio de aeração natural.

No entanto, alguns estudos relatam que o oxigênio presente em FBP apresenta quantidades bem próximas àsquelas necessárias para que ocorra somente a nitrificação, ou seja, caso haja alguma variação nos parâmetros que regem o percentual de oxigênio dissolvido no meio, o processo de nitrificação poderá ser afetado (NOLTING, 2000; WIK, 2003). Necessita-se, assim, de um sistema de aeração forçada, a fim de evitar desequilíbrios no reator e interferências de maneira negativa no processo de nitrificação.

Assim, o presente trabalho buscou avaliar o efeito da aeração externa na remoção de nitrogênio em filtros biológicos percoladores (FBP) pós-reatores UASB tratando esgoto sintético, bem como a inserção de baixa taxa de recirculação para o reator anaeróbio, a fim de avaliar o processo de desnitrificação.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Aparato experimental

O aparato experimental utilizado para o estudo da remoção de nitrogênio foi o mesmo utilizado durante a avaliação da remoção de micropoluentes emergentes no sistema UASB-FBP, objeto de estudo do capítulo anterior, ver subtópico 4.2.1.

5.2.2 Afluente Sintético

O afluente sintético foi preparado seguindo o mesmo procedimento já descrito no subitem 3.2.2.

5.2.3 Procedimento experimental

Os experimentos com afluente sintético foram executados em seis fases distintas, incluindo a fase de aclimação (etapa I), e os principais parâmetros operacionais monitorados nestas fases estão relacionados na Tabela 5.1. Durante todas as etapas não houve variação considerável no tempo de detenção hidráulica (TDH) dos reatores.

Após a estabilização dos sistemas, ou seja, quando o reator entrou na fase estacionária, finalizando o período de aclimação, o reator UASB foi suplementado com baixas concentrações de ar sintético, a uma vazão de 1,0 mL/min, fase de microaeração (etapa II). A vazão de microaeração foi fixada com base nos estudos de Firmino (2013) durante o tratamento de águas residuárias contaminadas com BTEX.

Em seguida, após avaliar a necessidade de suplementação de oxigênio no FBP, a fim de melhorar o processo de nitrificação, uma coluna de absorção foi adicionada para aerar o afluente ao FBP (etapa III). Posteriormente, a coluna foi submetida às condições de anaerobiose (etapa IV), retornando, em seguida, para as condições de aeração (etapa V). Essas condições nas etapas III e IV foram impostas com o objetivo de avaliar a real influência desse dispositivo no processo de nitrificação.

Finalmente, o efluente FBP foi recirculado para o reator anaeróbio (UASB), com o propósito de avaliar o processo de desnitrificação (etapa VI), e, assim, viabilizar a remoção completa de nitrogênio do meio. Vale salientar que a transição entre as etapas

foi feita após a verificação da estabilidade da concentração efluente (variação de até 10%) da fração nitrogenada (N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ e N-NH₃).

Tabela 5.1 – Parâmetros operacionais dos sistemas experimentais.

Etapas		I	II	III	IV	V	VI
Reator UASB	Fim da etapa (dias)	132	200	364	537	572	655
	DQO (mg O ₂ /dia)	890	994	954	956	999	1021
	TDH (h)	7	7	7	7	7	7
	Concentração N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
	Concentração N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
	Concentração de N- NH ₃ (mg/L)	67,6	69,4	66,9	68,4	70,1	57,2
	Microaeração (mL/min)	1					
Coluna de Absorção	Fim da etapa (dias)			364	537	572	655
	DQO (mg O ₂ /dia)			57	77	90	91
	TDH (h)			5	5	5	5
	Concentração N-NO ₂ ⁻ (mg/L)			1,1	0,9	0,8	0,0
	Concentração N-NO ₃ ⁻ (mg/L)			0,1	0,1	0,1	0,0
	Concentração de N- NH ₃ (mg/L)			71,0	69,3	70,9	59,3
Filtro Biológico	Fim da etapa (dias)			364	537	572	655
	DQO (mg O ₂ /dia)	38	60	39	62	59	72
	TDH (h)	72	72	72	72	72	72
	Concentração N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	1,8	1,4	9,8	1,8	9,7	3,9
	Concentração N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,3	0,1	34,0	4,1	37,7	37,5
	Concentração de N- NH ₃ (mg/L)	68,2	70,0	13,6	68,5	11,9	6,1

Notas: Os parâmetros foram obtidos por meio de suas concentrações afluentes;

I – Aclimação; II – Microaeração; III – Inserção da coluna de absorção; IV – Corte da aeração da coluna de absorção; V – Reativação da aeração da coluna; VI – Desnitrificação.

Fonte: Autora (2017).

5.2.4 Métodos analíticos

Os parâmetros avaliados nas amostras afluentes e efluentes do reator, durante todas as etapas de operação, bem como os métodos utilizados para avaliação desses parâmetros e a frequência semanal de análises são apresentados de forma sintetizada na Tabela 5.2.

A DQO, as frações nitrogenadas (nitrato, nitrito e amônia) e a alcalinidade foram determinadas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2005), os ácidos graxos voláteis (AGV) pelo método de Kapp (RIBAS, MORAES, FORESTI, 2007) e por cromatografia gasosa, segundo Carneiro (2012). O biogás (CO₂ e CH₄) era lido no cromatógrafo gasoso (Gas Chromatograph, Shimadzu – GC 17A) e o pH foi medido em um phmetro da marca Digimed modelo DM 20.

A caracterização do biogás foi realizada em termos de ar ($O_2 + N_2$), CO_2 , CH_4 , NH_3 e H_2S . Ar, CO_2 e CH_4 eram determinados por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, Shimadzu Corporation, Japão) conforme descrito no capítulo 4 (seção 4.2.4). NH_3 e H_2S eram determinados por um sensor eletroquímico (Dräger X-am® 5600, Drägerwerk AG & Co. KGaA, Alemanha). A amostra de biogás era previamente diluída com ar atmosférico em um bulbo de vidro para amostragem de gás de 125 mL (Supelco, EUA).

Tabela 5.2 – Parâmetros físico-químicos, frequência e métodos de análise.

Parâmetros	Frequência	Método	Referência
Nitrogênio amoniacal	3 x por semana	Digestão/Titulometria	APHA (2005)
Nitrato	3 x por semana	Salicilato	Rodier (1975)
Nitrito	3 x por semana	4500 – N-NO ²⁻	APHA (2005)
DQO	3 x por semana	5220 C	APHA (2005)
Alcalinidade	3 x por semana	2320 B	APHA (2005)
Micropoluentes	3 x por semana	Cromatografia	Vidal (2014)
AGV's	Semanal	Cromatografia	Carneiro (2012)
AGV	3 x por semana	Kapp	Ribas, Moraes, Foresti (2007)

Fonte: Autora (2017).

5.2.5 Tratamento estatístico dos dados

O tratamento estatístico dos dados foi realizando utilizando os mesmos testes e software já descritos no subitem 3.2.6.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Remoção de DQO e avaliação do biogás

5.3.1.1 Remoção de DQO

Em todas as etapas dos experimentos monitorou-se a DQO afluente e efluente aos reatores, bem como a eficiência de sua remoção do sistema. Como já discutido no capítulo anterior (subitem 5.3.1.1), o sistema mostrou-se bastante estável durante todas as etapas de operação, com remoções médias de DQO acima de 90%, sendo essa quase que na sua totalidade, ainda no reator UASB.

5.3.1.2 Avaliação do biogás

O biogás foi avaliado em todas as etapas deste experimento. O percentual de metano se manteve acima de 60% e as vazões obtidas foram superiores a 50 mmol.dia⁻¹, configurando esse sistema como um reator prioritariamente metanogênico, e indicando que as condições impostas nas diferentes etapas de operação não alteraram a atividade metabólica do consórcio metanogênico. Os dados sobre vazão molar e concentração de metano, nitrogênio e gás carbônico foram discutidos no capítulo 4, ver subitem 4.3.1.2.

5.3.2 Remoção de nitrogênio – nitrificação/desnitrificação

5.3.2.1 Nitrificação

A remoção de nitrogênio amoniacal, e conseqüente nitrificação do meio, aconteceu tanto no filtro biológico percolador como na própria coluna de absorção, quando esta estava presente. As concentrações afluentes e efluentes a cada sistema de tratamento, bem como o percentual de remoção, encontram-se dispostos na Figura 5.1 e Tabela 5.3.

Observou-se que houve um leve incremento de amônia no reator UASB em todas as etapas de operação, com remoções negativas, o que confirmou tal afirmação, haja vista que esse sistema é anaeróbio e não dispõe de condições favoráveis para que ocorra o processo de nitrificação. Normalmente em situações reais tratando esgotos sanitários, os efluentes de reatores UASB possuem concentrações de nitrogênio amoniacal bem superiores aos valores afluentes decorrentes do processo de amonificação que ocorre dentro desses sistemas. Assim, a aplicação de reatores anaeróbios do tipo UASB no

tratando de esgotos domésticos, tem se mostrado insuficiente para assegurar o atendimento à legislação ambiental, principalmente, tratando-se de nutrientes (Silva, 2005).

Nesse contexto, durante as etapas I e II, em que o FBP estava sob aeração natural, o percentual de remoção de amônia alcançou taxas da ordem de 80%, o que resultou em uma concentração efluente média da ordem 17 mg N-NH₄⁺/L (Figura 5.1), cerca de 78% das amostras em concordância com o critério de 20 mg N-NH₄⁺/L exigido na legislação estadual para pH abaixo de 8, típico desse tipo de configuração de sistema de tratamento de esgotos. Ressalte-se que a microaeração, etapa II, não influenciou o processo de nitrificação, haja vista que as concentrações afluentes e efluentes ao sistema se comportaram de forma similar. Entretanto, visando melhorar o atendimento à legislação e promover melhora no processo de nitrificação, utilizou-se nas demais etapas dos experimentos uma coluna de absorção, cujo oxigênio do meio era proveniente de uma bomba de aquário.

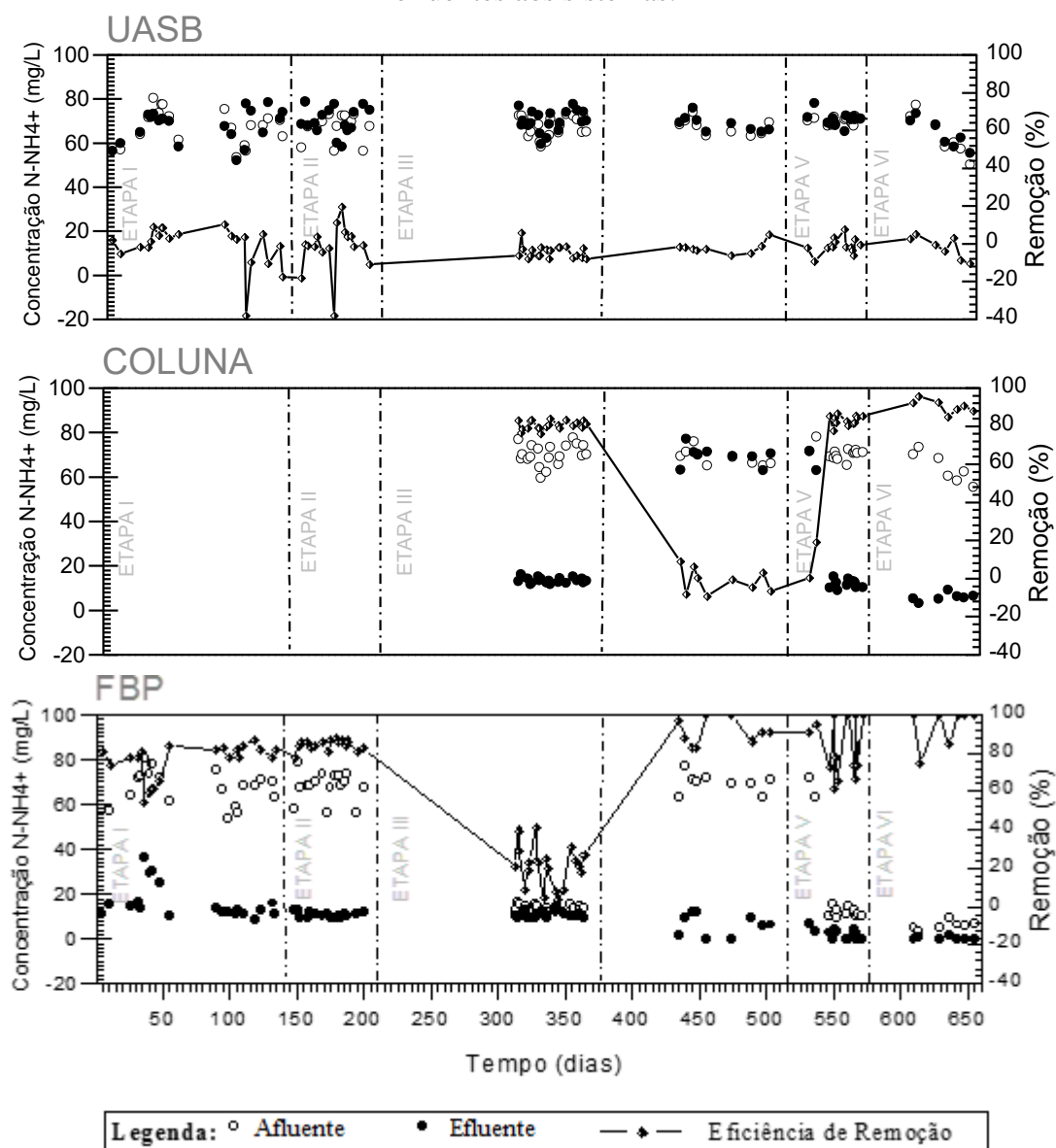
Tabela 5.3 – Concentração das frações nitrogenadas efluentes ao sistema UASB-FBP.

Fases de operação	Concentração média (mg/L)						
	Amônia		Nitrito		Nitrato		
	AF	EF	AF	EF	AF	EF	
UASB	I	67,6 (8,1)	68,2 (7,4)	0,1 (0,1)	1,8 (1,5)	0,2 (0,2)	0,3 (0,2)
	II	69,4 (4,2)	70,0 (6,0)	0,1 (0,1)	1,4 (1,2)	0,1 (0,0)	0,1 (0,0)
	III	66,9 (4,3)	69,7 (4,4)	0,1 (0,1)	1,0 (0,4)	0,1 (0,0)	0,1 (0,0)
	IV	68,4 (2,5)	69,3 (2,7)	0,1 (0,1)	0,9 (0,4)	0,1 (0,0)	0,1 (0,0)
	V	70,1 (1,6)	70,9 (1,7)	0,1 (0,1)	0,8 (0,3)	0,1 (0,0)	0,1 (0,0)
	VI	57,2 (4,1)	59,3 (4,5)	0,0 (0,0)	0,0 (0,1)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
COLUNA	I						
	II						
	III	71,0 (4,0)	13,6 (1,3)	1,1 (0,5)	9,8 (1,2)	0,1 (0,0)	34,0 (11,1)
	IV	69,3 (2,7)	68,5 (4,3)	0,9 (0,4)	1,8 (1,4)	0,1 (0,0)	4,1 (4,8)
	V	70,9 (1,7)	11,9 (1,9)	0,8 (0,3)	9,7 (1,5)	0,1 (0,0)	37,7 (2,4)
	VI	59,3 (4,5)	6,1 (2,1)	0,0 (0,1)	3,9 (1,8)	0,0 (0,0)	37,5 (2,3)
FBP	I	68,2 (7,4)	17,1 (7,7)	1,8 (1,5)	31,1 (10,6)	0,3 (0,2)	21,7 (7,0)
	II	70,0 (6,0)	10,7 (1,2)	1,4 (1,2)	38,4 (5,4)	0,1 (0,0)	22,7 (3,1)
	III	13,6 (1,3)	10,8 (1,1)	1,0 (0,4)	10,8 (1,2)	0,1 (0,0)	40,3 (7,2)
	IV	68,5 (4,3)	4,4 (4,0)	1,8 (1,4)	9,3 (1,7)	4,1 (4,8)	44,9 (7,1)
	V	11,9 (1,9)	2,2 (1,8)	9,7 (1,5)	11,1 (1,8)	37,7 (2,4)	41,0 (4,8)
	VI	6,1 (2,1)	0,4 (0,7)	3,9 (1,8)	7,8 (2,8)	37,5 (2,3)	41,5 (2,8)

Fonte: Autora (2017).

Notas: os desvios padrão estão exibidos entre parêntesis. As médias utilizadas foram obtidas a partir da análise de 20, 25, 16, 17, 10 e 16 amostras, respectivamente, para as fases I, II, III, IV, V e VI; I – Aclimação; II – Microaeração; III – Inserção da coluna de absorção; IV – Corte da aeração da coluna de absorção; V – Reativação da aeração da coluna; VI – Desnitrificação.

Figura 5.1 – Distribuição dos resultados de nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) afluyente e efluentes aos sistemas.



Nota: I – Aclimação; II – Microaeração; III – Inserção da coluna de absorção; IV – Corte da aeração da coluna de absorção; V – Reativação da aeração da coluna; VI – Desnitrificação.

Fonte: Autora (2017).

Pôde-se observar, por meio da Tabela 5.3 e da Figura 5.1, que nas etapas III, V e VI, as concentrações efluentes de amônia foram baixas, com média de 10,8, 2,2 e 0,4 $\text{mgN-NH}_4^+/\text{L}$, respectivamente. Observando os percentuais de remoção, foram notadas eficiências de até 100%, (Figura 5.1). Infere-se, portanto, que a coluna de absorção promoveu uma melhor aeração para o sistema de tratamento, sendo ela a responsável pela maior parte da remoção da amônia, haja vista que as concentrações afluentes ao FBP, nessas fases, já estavam bem abaixo das concentrações afluentes ao sistema UASB-FBP, ver Tabela 5.3.

Entretanto, na Fase IV, quando o sistema operou com a coluna de absorção sob condições anaeróbias, o FBP permaneceu atuante e promovendo uma completa remoção de amônia do meio, por meio de seu processo de nitrificação, no qual as concentrações efluentes, com média de 2,2 mg/L, ficaram bem abaixo dos valores encontrados nas Fases I e II dos experimentos, quando não existia a coluna. Tal fato indica que o incremento das concentrações de oxigênio dissolvido, acompanhado da baixa taxa de aplicação superficial e da baixa carga orgânica podem ter favorecido o povoamento de bactérias nitrificantes no FBP.

Assim, as condições impostas de TAS ($0,32 \text{ m}^2/\text{m}^3.\text{dia}$) e COV ($0,03 \text{ kgDQO}/\text{m}^3.\text{dia}$) foram satisfatórias para a conversão da amônia presente no meio. Segundo Metcalf & Eddy (2003), essa combinação de TAS e COV classifica o FBP em um sistema de baixa taxa. Esses sistemas se tornam bastantes atrativos na conversão da amônia e conseqüente processo de nitrificação, haja vista que aumentam o tempo de residência do esgoto, favorecendo o desenvolvimento das bactérias nitrificantes e a maior interação com o biofilme, reduzem o risco de entupimentos e curtos circuitos e beneficiam a circulação de ar e transferência de oxigênio para o interior do FBP. Sabe-se que a limitação de circulação de ar no interior do filtro pode reduzir o percentual de biomassa aeróbia aderida (VESILIND, 2003).

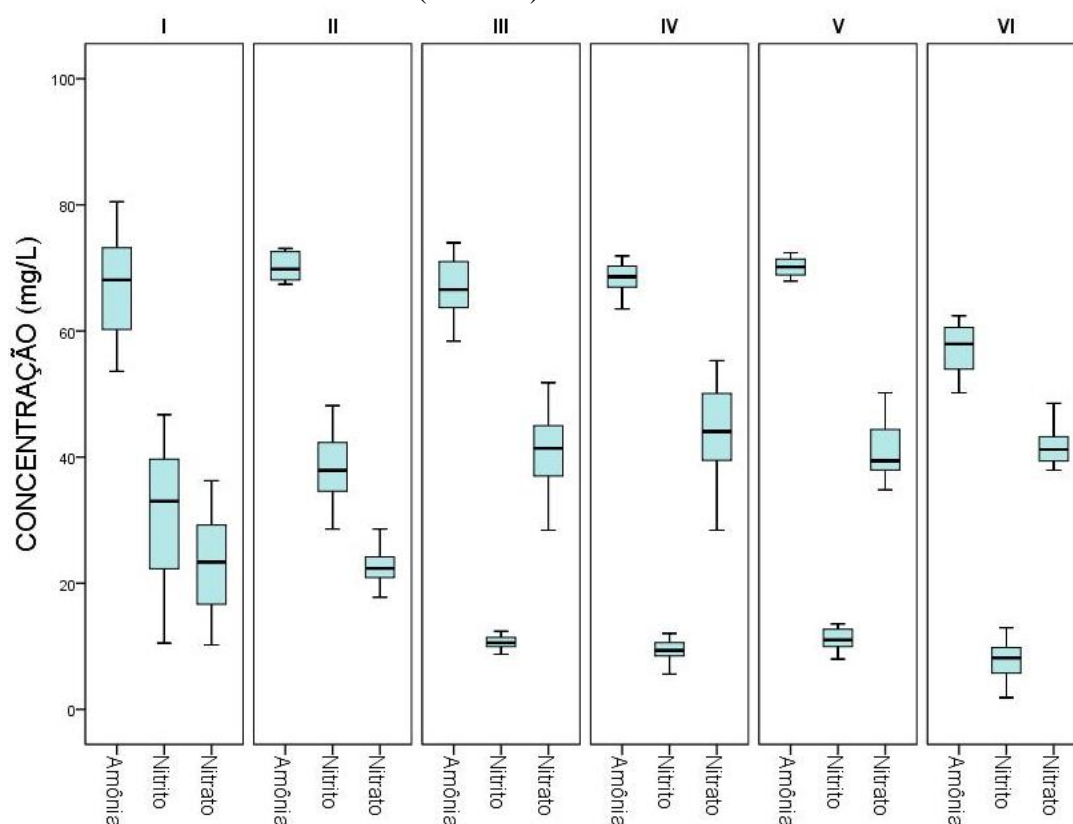
No entanto, o processo de oxidação da amônia durante as duas primeiras fases de operação do sistema aconteceu de forma parcial. As taxas de conversão foram: cerca de 45% em nitrito (31,1 e 38,4 mg/L, etapas I e II, respectivamente) e 30% em nitrato (21,7 e 22,7 mg/L, etapas I e II, respectivamente), conforme Tabela 5.3. Sugere-se que o suprimento de oxigênio dissolvido, nessas duas etapas dos experimentos, foi ineficiente para que a oxidação do nitrogênio amoniacal fosse completa. De acordo com Almeida (2007), para que o processo de nitrificação seja completo, ou seja, toda a conversão da amônia em nitrato, a quantidade mínima requerida de oxigênio dissolvido no meio é $4,32 \text{ g O}_2/\text{g N-NH}_4^+$, desconsiderando o crescimento celular.

Por isso, inseriu-se uma coluna de absorção antes do FBP, a fim de melhorar o processo de nitrificação e, assim, aumentar a concentração de nitrato no efluente ao sistema UASB-FBP. Essa coluna fornecia oxigênio em condições favoráveis ao processo de nitrificação completa, ou seja, uma nitrificação seguida de uma nitratação.

Por meio da Figura 5.2, em que os dados estão dispostos na forma de diagrama de caixa, observou-se que a dispersão dos dados foi aprimorada nas demais

fases que seguiram após a coluna, etapas III, IV, V e VI, sugerindo uma melhora substancial no processo de nitrificação e aumentando o percentual de nitrato de 30% para 60%. Assim, constatou-se uma conversão da amônia em nitrato, haja vista que reduziram os percentuais de nitrito (~ 15%) e as concentrações efluentes de amônia (Tabela 5.3), contribuindo para a nitrificação total no sistema. Tais resultados foram comprovados por meio de comparação estatística (Kruskall-Wallis) entre as médias efluentes dos sistemas nas diferentes etapas de operação (com a coluna de absorção e sem a coluna), os quais apresentaram diferenças significativas ($p < 0,001$).

Figura 5.2 – Distribuição dos resultados de amônia (afluente), nitrato e nitrito (efluente) no sistema.



Nota: I – Aclimação; II – Microaeração; III – Inserção da coluna de absorção; IV – Corte da aeração da coluna de absorção; V – Reativação da aeração da coluna; VI – Desnitrificação.

Fonte: Autora (2017).

As concentrações efluentes de nitrato ao sistema UASB-FBP foram superiores à 40 mg/L, o que pôde ser observado por meio das medianas da Figura 5.2 e das concentrações expostas na Tabela 5.3. Como mencionado anteriormente, a conversão da amônia ou o processo de nitrificação aconteceu prioritariamente na coluna, quando estava sob aeração.

Na etapa IV, quando a aeração foi retirada, o sistema permaneceu com o processo de conversão da amônia ou nitrificação de forma bastante eficiente. No entanto, todo o processo de nitrificação ocorreu no FBP, sugerindo que esse sistema foi povoado com bactérias durante a aeração, e estas mantiveram-se nas demais fases, contribuindo de forma eficaz para oxidação do nitrogênio do meio.

Vale salientar que devem ser realizados estudos sobre a dinâmica populacional no filtro biológico percolador, a fim de investigar as rotas de conversão do nitrogênio no meio.

Por fim, nas etapas V e VI não houve diferença quanto aos percentuais de nitrato e nitrito efluentes ao sistema, demonstrando que o sistema continuou a nitrificar quando retornou as condições de suprimento forçado de oxigênio. Entretanto, notou-se uma menor dispersão dos dados, comprovando maior estabilidade do sistema nessas últimas etapas de operação.

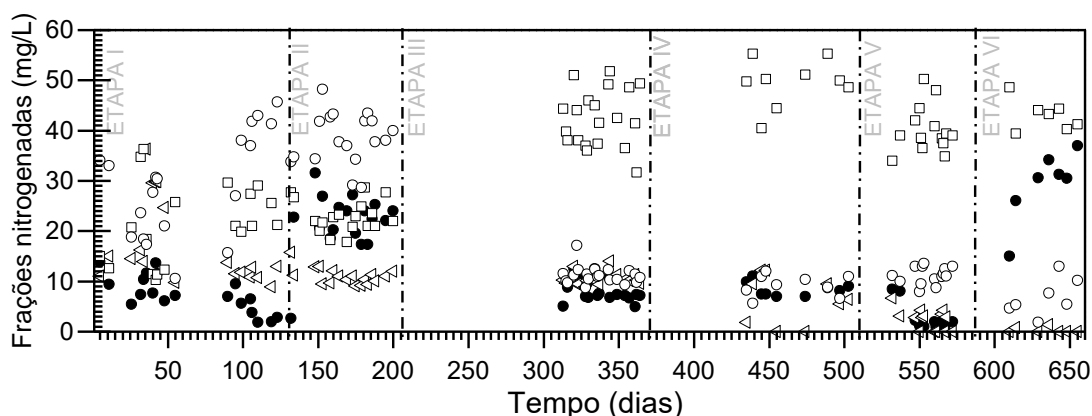
5.3.3.1 Desnitrificação

Na etapa VI, o efluente FBP foi recirculado para o UASB, em uma taxa de 0,14, a fim de que ocorresse um processo de desnitrificação e houvesse a remoção completa do nitrogênio presente no meio. Dessa forma, os dados de concentração de nitrogênio nas suas diferentes frações presentes no efluente FBP, bem como as concentrações de nitrogênio quantificado no biogás do reator UASB estão dispostos na Figura 5.3.

O aumento significativo da vazão e concentração de nitrogênio dentro do reator UASB, quando o mesmo recebia parte do efluente recirculado do FBP (Fig. 4.4, subitem 4.3.2) e o conseqüente incremento na concentração de nitrogênio (Figura 5.3), confirmaram que um possível processo de desnitrificação tenha ocorrido.

Assim, todo o nitrato e nitrito presentes no efluente recirculado (Figura 5.3), os quais tiveram médias de 41,5 e 7,8 mg/L, respectivamente, foram completamente reduzidos, haja vista que as concentrações efluentes ao UASB para esses compostos na etapa VI não sofreram nenhum acréscimo, como observado na Tabela 5.3, subitem anterior.

Figura 5.3 – Concentrações das frações nitrogenadas (amônia, nitrito, nitrato e nitrogênio gasoso) efluentes ao sistema UASB-FBP.



Legenda: • Nitrogênio gasoso ◁ Amônia ◻ Nitrato ◯ Nitrito

Fonte: Autora (2017).

As concentrações efluentes (UASB) de nitrogênio na forma amoniacal não sofreram nenhum acréscimo significativo, sugerindo que o processo de desnitrificação tinha ocorrido, com a conversão total dos compostos oxidados a nitrogênio gasoso. Tal resultado contrariou os argumentos de Isold *et al.* (2005) e Akunna *et al.* (1994), que indicaram ser a desnitrificação dissimilatória de nitrato a amônia (RDNA), o principal caminho para a redução de nitrato em digestores anaeróbios. Tal fato pode estar relacionado à abundância de bactérias fermentativas no lodo anaeróbio.

5.3.3 Balanço de nitrogênio para o sistema UASB-FBP

O balanço de nitrogênio foi realizado dentro do sistema UASB-FBP, para todas as fases. Para os cálculos foram considerados valores médios de 20, 25, 16, 17, 10 e 16 análises de amônia ($N-NH_4^+$), nitrato e nitrito, durante as etapas I, II, III, IV, V e VI, respectivamente.

O balanço foi gerado com as médias das concentrações de amônia, de nitrito e de nitrato nas amostras analisadas em suas respectivas etapas. Devido à baixíssima quantidade de nitrito e de nitrato no início do sistema, assumiu-se como valores de entrada somente os referentes à quantidade de $N-NH_4^+$, enquanto que na saída foram consideradas todas as médias no FBP ($N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$). Os valores de N-NTK são iguais aos de $N-NH_4^+$, uma vez que não há nitrogênio orgânico no sistema já que sua alimentação é sintética, sendo assim retratados, de acordo com a Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Valores médios das frações nitrogenadas quantificadas para o cálculo do balanço de massa.

Etapa	Parâmetro	Entrada (mg/d)	Saída (mg/d)	Dif. %
I	N-NTK	946	239	-
	N-NO₂	-	435	-
	N-NO₃	-	304	-
	Nitrogênio Total	946	978	3,3
II	N-NTK	971	150	-
	N-NO₂	-	538	-
	N-NO₃	-	317	-
	Nitrogênio Total	971	1005	3,6
III	N-NTK	937	148	-
	N-NO₂	-	151	-
	N-NO₃	-	564	-
	Nitrogênio Total	937	864	-7,8
IV	N-NTK	958	61	-
	N-NO₂	-	130	-
	N-NO₃	-	628	-
	Nitrogênio Total	958	819	-14,4
V	N-NTK	981	30	-
	N-NO₂	-	155	-
	N-NO₃	-	573	-
	Nitrogênio Total	981	759	-22,7
VI	N-NTK	800	5	-
	N-NO₂	-	109	-
	N-NO₃	-	581	-
	Nitrogênio Total	800	696	-13,1

Fonte: Autora (2017).

Observou-se a partir dos dados dispostos na Tabela 5.4 que não houve grandes diferenças entre a fração nitrogenada que entrava e saía do sistema (e.g 3,3% e - 7,8%), ou seja, praticamente toda a fração nitrogenada que entrava na forma de amônia, era convertida e saía do sistema na forma de nitrato e nitrito.

Essas pequenas diferenças observadas entre entrada e saída pode ser atribuída ao não acompanhamento do percentual de nitrogênio gasoso no biogás, haja vista que a coluna utilizada na caracterização do biogás não o separava do ar, e também outros compostos gasosos de nitrogênio que não puderam ser determinados.

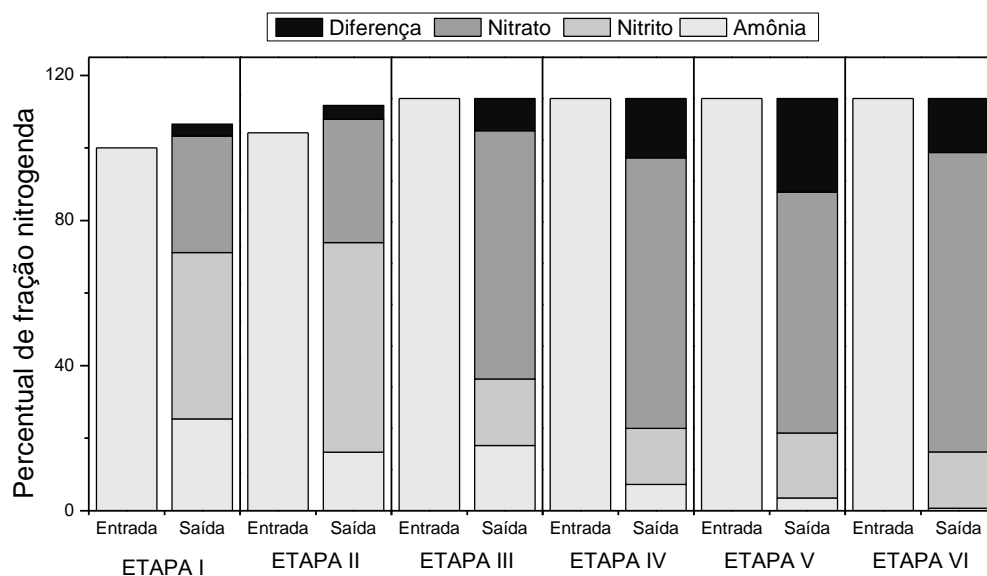
O percentual de amônia no biogás foi monitorado e estava sempre abaixo do limite de detecção, deduzindo que toda a amônia que entrava no sistema estava dissolvida no líquido, mesmo na fase VI, em que havia a recirculação do efluente FBP para o UASB.

Tal observação sugeriu que a redução dissimilativa de NO_2^- e NO_3^- estava formando nitrogênio gasoso liberada no efluente (Tabela 5.4).

A pequena discrepância entre os resultados de entrada e saída de nitrogênio ocorreram em todas as etapas de operação decorrente da própria imprecisão do método analítico e da utilização do nutriente para crescimento microbiano ou perdido por *stripping*, os quais não foram mensurados. Dentre as possíveis causas para tais diferenças, principalmente na fase VI, pode-se atribuir a não separação do nitrogênio gasoso do oxigênio presente no biogás ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) como citado no tópico 4.3.2, sendo registrados como “ar” na coluna de caracterização do biogás; e possibilidade de alguma contaminação no sistema. Contudo, as referidas diferenças foram consideradas bastante satisfatórias para todas as fases da pesquisa.

Por meio da Figura 5.4, observou-se uma redução da razão de amônia, bem como um aumento da proporção de nitrato, constatando-se a melhora do sistema ao decorrer de seu desenvolvimento.

Figura 5.4 – Proporções de conversão de nitrogênio.



Nota: as diferenças entre os resultados de entrada e saída estão demonstradas na forma de valores absolutos.

Fonte: Autora (2017).

5.4 Conclusões

O sistema UASB-FBP forneceu elevadas eficiências na remoção de DQO, superiores a 90% em média, em todas as etapas de operação, ocorrendo maior parte da remoção no reator UASB.

A microaeração no reator UASB não influenciou no processo de remoção de matéria orgânica, tampouco as concentrações de nitrogênio amoniacal nesse sistema.

Durante as etapas I e II do experimento, quando o FBP foi aerado naturalmente, a maior parte do nitrogênio amoniacal foi convertido em nitrito (45%), resultando em uma nitrificação parcial do meio, com concentrações efluentes de amônia ainda elevadas.

Nas etapas seguintes, em que uma coluna de absorção foi inserida, a fim de suprir as necessidades de oxigenação no FBP, e melhorar o processo de nitrificação, os percentuais de remoção de amônia chegaram próximos a 100%, com cerca de 60% da amônia convertida em nitrato. Tais resultados confirmam que a coluna de absorção contribui sobremaneira para o processo de nitrificação total e remoção de nitrogênio amoniacal.

Na etapa VI, em que parte do efluente FBP foi recirculado para o reator anaeróbico, verificou-se a ocorrência da desnitrificação no reator UASB, melhorando a remoção do nitrogênio total do sistema, pela transformação do nitrato em gás nitrogênio, que saía do sistema junto com os demais gases que compunham o biogás.

6 AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA (ACV) DE SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO POR REATOR UASB CONVENCIONAL E REATOR UASB COM MICROAERAÇÃO

6.1 Introdução

A crescente preocupação com as questões ambientais tem motivado a comunidade técnico-científica na busca por tecnologias cada vez mais limpas e eficazes no setor de saneamento básico, haja vista os grandes e históricos benefícios de melhoria na saúde humana que uma Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) pode causar, tal como a diminuição de impactos relacionados à depleção de oxigênio, eutrofização e lançamento de substâncias tóxicas nos corpos receptores. Entretanto, a operação de uma ETE também dá origem a uma série de impactos ambientais devido ao consumo de energia, ao uso de compostos químicos e às emissões para a atmosfera (BARBOSA JÚNIOR *et al.*, 2007; GUTIERREZ, 2014).

A integração entre operações e processos unitários compõem os sistemas de tratamento. As ETEs brasileiras atuam em grande maioria em nível secundário, ou seja, mecanismos biológicos são predominantes. O objetivo básico é remover matéria orgânica e, eventualmente, nutrientes como o nitrogênio e o fósforo. Assim, fazem-se necessárias ferramentas de avaliação ambiental que caracterizem os impactos associados a cada unidade dos sistemas, em função do consumo de recursos e da geração de subprodutos, a fim de melhorar as tomadas de decisões em relação à quais sistemas adotar, promovendo sempre a sua sustentabilidade (GUTIERREZ, 2014; LUNDIE, PETERS, BEAVIS, 2004).

Nesse sentido, a avaliação do ciclo de vida (ACV) tem surgido como um instrumento bastante eficaz no estudo dos impactos ambientais associados aos diversos estágios de um sistema, por meio do levantamento e quantificação da energia e dos materiais necessários (entradas), bem como dos resíduos e emissões liberados ao meio ambiente (saídas). Como ferramenta de gestão, a ACV permite ao responsável pela decisão escolher uma alternativa considerando seus aspectos técnicos e seu desempenho ambiental, além de auxiliar na identificação de oportunidades de melhoria no ciclo de vida em estudo (HOSPIDO *et al.*, 2008; RAHMAN *et al.*, 2016).

Assim, o presente estudo buscou avaliar o desempenho ambiental de dois sistemas de tratamento de esgoto: reator UASB convencional e reator UASB com

microaeração (suplementado com baixas vazões de oxigênio), por meio da avaliação do ciclo de vida, em função do gerenciamento dos subprodutos gerados. Esse último tem o objetivo de melhorar a qualidade do biogás produzido pela diminuição dos níveis de sulfeto de hidrogênio (H₂S), além da possibilidade de melhorar a remoção de micropoluentes emergentes como desreguladores endócrinos e outros compostos fármacos.

6.2 Material e métodos

6.2.1 Definição do objetivo e escopo

O principal objetivo do trabalho foi realizar uma análise comparativa da ACV, na fase de operação, de duas tecnologias utilizadas no tratamento de esgotos domésticos: o reator UASB, tecnologia de tratamento mais utilizada no país, e uma alternativa inovadora, de custo reduzido e já bastante viável na remoção de sulfeto do biogás, micropoluentes emergentes e BTEX: um reator UASB submetido a microaeração. Segundo Sousa (2016), a principal função dos sistemas em estudo (Anaeróbio-Microaeróbio) é a remoção de poluentes como matéria orgânica, sulfato, sulfeto, sólidos em suspensão, além de micropoluentes emergentes.

Este estudo foi realizado com o software SIMAPRO, método CML – IA (*baseline*) versão 3.0, normalização *World* 2000, sendo consideradas as seguintes categorias de Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida (AICV): Mudança climática (MC), Depleção de recursos abióticos (DCO), Toxicidade humana (TH), Ecotoxicidade de água doce (ECA), Ecotoxicidade terrestre (ECT), Acidificação terrestre (AT) e Eutrofização (EUT). Para a AICV foi utilizada a abordagem “*gate to gate*” dos dois diferentes processos de tratamento do biogás.

A unidade funcional escolhida, ou a base para a comparação entre tratamentos e respectivas rotas, foi o metro cúbico de esgoto a ser tratado. Todas as emissões, materiais e consumo de energia foram então referidas a esta unidade funcional.

6.2.2 Avaliação do inventário do ciclo de vida

A construção dos inventários de ciclo de vida (ICV) em ambas as tecnologias seguiu os princípios da série de normas ISO 14.040 e foi desenvolvida em planilhas (Excel) a partir de aspectos ambientais relativos aos sistemas.

As emissões para a água de ambos os sistemas correspondem ao próprio efluente final e as emissões atmosféricas também estão apresentadas como dados de saída.

6.2.3 Descrição dos cenários

Os experimentos foram conduzidos em escala de laboratório, e os dados coletados para o estudo comparativo nos dois cenários de operação do reator foram monitorados por dois meses e obtidos por meio da coleta de amostras simples analisadas nas dependências do Laboratório de Saneamento da UFC (Labosan). O reator em estudo foi operado a priori sob condições anaeróbias e, em seguida, foi posto sob condições de microaeração. O sistema foi alimentado em fluxo contínuo, com volume total de 4,0 L (volume útil de 3,7 L) e confeccionado em PVC, com tempo de detenção hidráulica (TDH) de cerca de 6 h e carga orgânica volumétrica de 3,8 kg DQO $\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$.

Para avaliação comparativa do ciclo de vida dos sistemas de tratamento anaeróbio e microaeróbio, foi realizado um estudo de aumento de escala (*scale-up*), em que o reator operado em laboratório foi extrapolado para um sistema com volume total de 432 m^3 e volume útil de 346 m^3 , altura de 5,5 m e diâmetro 10 m. Portanto, os resultados apresentados, nesta pesquisa, trazem dados de aumento de escala (*scale-up*), com o intuito de prever a abrangência dos possíveis impactos. Nessa configuração, os sistemas de tratamento atendem a uma população de 7.500 habitantes. As características de cada cenário em *scale-up* estão descritas na Tabela 6.1. Já os fluxogramas das fronteiras dos sistemas estudados estão representados nas Figuras 6.1 e 6.2.

O Cenário 1 (Figura 6.1) consistiu no tratamento do esgoto doméstico utilizando um reator UASB convencional, ou seja, sob condições anaeróbias, com conversão da matéria orgânica em metano e CO_2 .

O Cenário 2 (Figura 6.2) consistiu no tratamento do esgoto sanitário utilizando um reator UASB submetido a microaeração, o qual foi suplementado com

baixas concentrações de oxigênio na forma de ar sintético ($1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), mantendo a relação Q_{AR}/Q_{AF} de 0,1, diretamente junto a alimentação do reator.

A partir dos dados obtidos em *scale up*, realizou-se uma nova análise comparativa dos dois cenários em estudo, sendo que, para o reator microaerado foi simulado um cenário alternativo, operando com 100% de aproveitamento energético do biogás e não foram realizadas modificações no Cenário 1, afim de se comparar cenários com ausência de consumo de energia elétrica (Tabela 6.1).

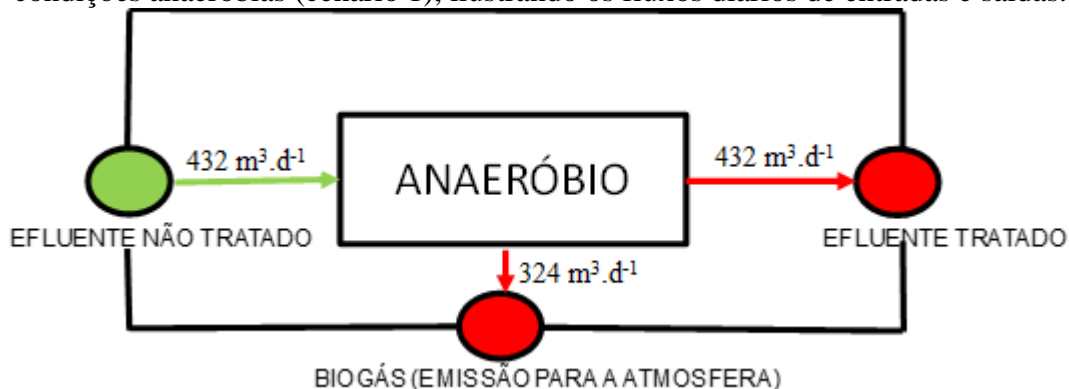
Tabela 6.1 – Dados dos cenários estudados para o tratamento de esgotos sanitários.

Parâmetro	Anaeróbio	Microaeróbio	Alternativo
Volume do reator m^3	432	432	432
TDH (h)	11	11	11
População (hab)	7.500	7.500	7.500
Vazão afluyente ($\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$)	945	945	945
DQO afluyente ($\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$)	34	51,9	51,9
Produção de Biogás ($\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$)	324	394	394
Concentração de CH_4 (%)	82	63,5	-
Energia *	-	$17.784 \text{ kWh}\cdot\text{d}^{-1**}$	-

Nota: * Energia elétrica utilizada para a microaeração; ** Valor obtido por meio do dimensionamento de um sistema em escala real com as características operacionais citadas na tabela.

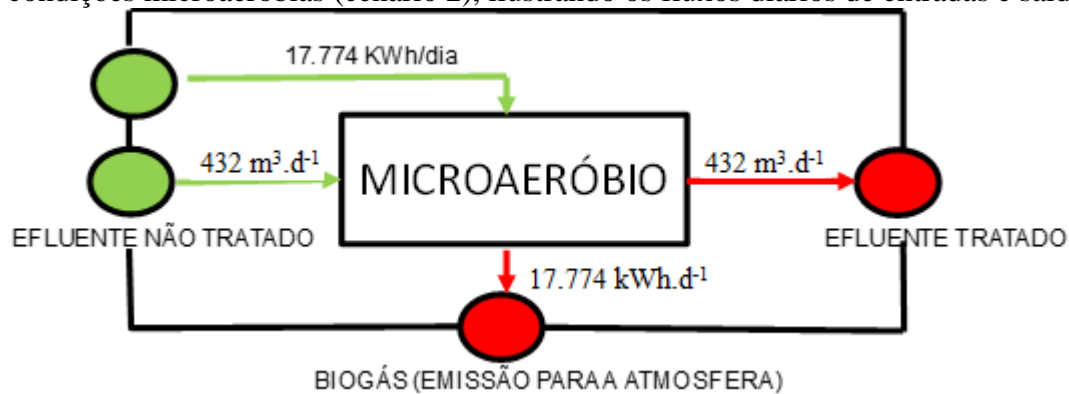
Fonte: Autora (2017).

Figura 6.1 – Fluxograma do processo de tratamento de esgotos domésticos sob condições anaeróbias (cenário 1), ilustrando os fluxos diários de entradas e saídas.



Fonte: Autora (2017).

Figura 6.2 – Fluxograma do processo de tratamento de esgotos domésticos sob condições microaeróbias (cenário 2), ilustrando os fluxos diários de entradas e saídas.



Fonte: Autora (2017).

6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Avaliação dos impactos do ciclo de vida comparativa nos Cenários 1 e 2.

Os dados brutos utilizados para obtenção do ICV na fase de operação do sistema sob condições anaeróbias estão descritos na Tabela 6.2 (cenário 1). Para esse sistema, os dados de entrada correspondem apenas ao afluente ao sistema. Na Tabela 6.3 (cenário 2) estão os dados de inventário do sistema sob condições microaeróbias. Agora, os dados de entrada correspondem ao afluente e energia elétrica utilizada no funcionamento das bombas de aeração.

Os resultados obtidos para os dois cenários (anaeróbio e microaeróbio) são mostrados nas figuras abaixo, destacando a importância relativa entre o afluente, efluente e reagente/energia quando necessário. O potencial de impacto de cada uma das categorias é apresentado no eixo vertical, sendo que 100% representa o sistema mais impactante dentro de cada categoria analisada e os demais sendo relativizados a esse.

Tabela 6.2 – Dados brutos utilizados no inventário do ciclo de vida do sistema de tratamento anaeróbio.

Saída conhecida para a esfera tecnológica. Produtos e co-produtos		Unidade Funcional		
Efluente final		1 m ³		
Entradas conhecidas da esfera tecnológica (afluente)	Nomenclatura SimaPro®	Volume		Origem
Afluente	-	432	m ³ .d ⁻¹	Projeto
Emissões para a água		Carga		Origem
Nomenclatura SimaPro®				
DQO (Demanda Química de Oxigênio)	COD	34,2	kg.d ⁻¹	Análises físico-químicas
Nitrogênio Amoniacal (N-NH ₃)	Ammonia, as N	64,9	kg.d ⁻¹	Análises físico-químicas
Nitrito (N-NO ₂ ⁻)	Nitrite, as N	1,9	kg.d ⁻¹	Análises físico-químicas
Nitrato (N-NO ₃ ⁻)	Nitrate, as N	0,3	kg.d ⁻¹	Análises físico-químicas
Estrona	Estrone	0,23	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Ethinylestradiol	Ethinylestradiol	0,23	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Estradiol	Estradiol	0,24	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Sulfametoxazol	Sulfamethoxazole	0,20	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Trimetoprima	Trimethoprim	0,22	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Bisfenol - A	Bisphenol – A	0,25	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Diclofenaco	Diclofenac	0,24	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Emissões atmosféricas		Carga		Origem
Nomenclatura SimaPro®				
Metano	Methane	190,5	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Dióxido de carbono	Carbon Dioxide	46,76	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Sulfeto	Sulfite	0,03	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas

Nota: não existem as substâncias “Sulfamethoxazole”, “Diclofenac”, e, o “Sulfite” na biblioteca do SimaPro. Por isso, essas substâncias não foram consideradas na análise do ciclo de vida, embora tenham sido caracterizadas pelas análises laboratoriais.
Fonte: Autora (2017).

Realizando uma análise comparativa entre os cenários 1 e 2 (Figura 6.3), observou-se que o cenário 2, UASB submetido a microaeração, apesar das baixíssimas vazões de oxigênio aplicadas, apresentou pior desempenho que o sistema UASB convencional (cenário 1) em seis das sete categorias de impactos ambientais avaliadas: DCO, TH, ECA, ECT, AT e EUT.

Tabela 6.3 – Dados brutos utilizados no inventário do ciclo de vida do sistema de tratamento microaeróbio.

Saída conhecida para a esfera tecnológica. Produtos e co-produtos		Unidade Funcional		
Efluente final/Microaeração		1 m ³		
Entradas conhecidas da esfera tecnológica (afluente)	Nomenclatura SimaPro®	Volume		Origem
Afluente	-	432	m ³ .d ⁻¹	Projeto
Entradas conhecidas da esfera tecnológica (eletricidade)	Nomenclatura SimaPro®	Massa		Origem
Eletricidade	Electricity, low voltage	17.784	kWh.d ⁻¹	Projeto
Emissões para a água	Nomenclatura SimaPro®	Carga		Origem
DQO (Demanda Química de Oxigênio)	COD	52,0	kg.d ⁻¹	Análises físico-químicas
Nitrogênio Amoniacal (N-NH ₃)	Ammonia, as N	66,9	kg.d ⁻¹	Análises físico-químicas
Nitrito (N-NO ₂ ⁻)	Nitrite, as N	0,12	kg.d ⁻¹	Análises físico-químicas
Nitrato (N-NO ₃ ⁻)	Nitrate, as N	1,5	kg.d ⁻¹	Análises físico-químicas
Estrona	Estrone	0,11	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Ethinylestradiol	Ethinylestradiol	0,09	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Estradiol	Estradiol	0,10	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Sulfametoxazol	Sulfamethoxazole	0,12	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Trimetoprima	Trimethoprim	0,11	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Bisfenol - A	Bisphenol – A	0,09	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Diclofenaco	Diclofenac	0,13	kg.d ⁻¹	Análises cromatográficas
Emissões atmosféricas	Nomenclatura SimaPro®	Carga		Origem
Oxigênio	Oxygen	0,68	kg.d ⁻¹	Análises
Metano	Methane	190,4	kg.d ⁻¹	Análises
Nitrogênio	Nitrogen	0,10	kg.d ⁻¹	Análises
Dióxido de carbono	Carbon Dioxide	35,8	kg.d ⁻¹	Análises

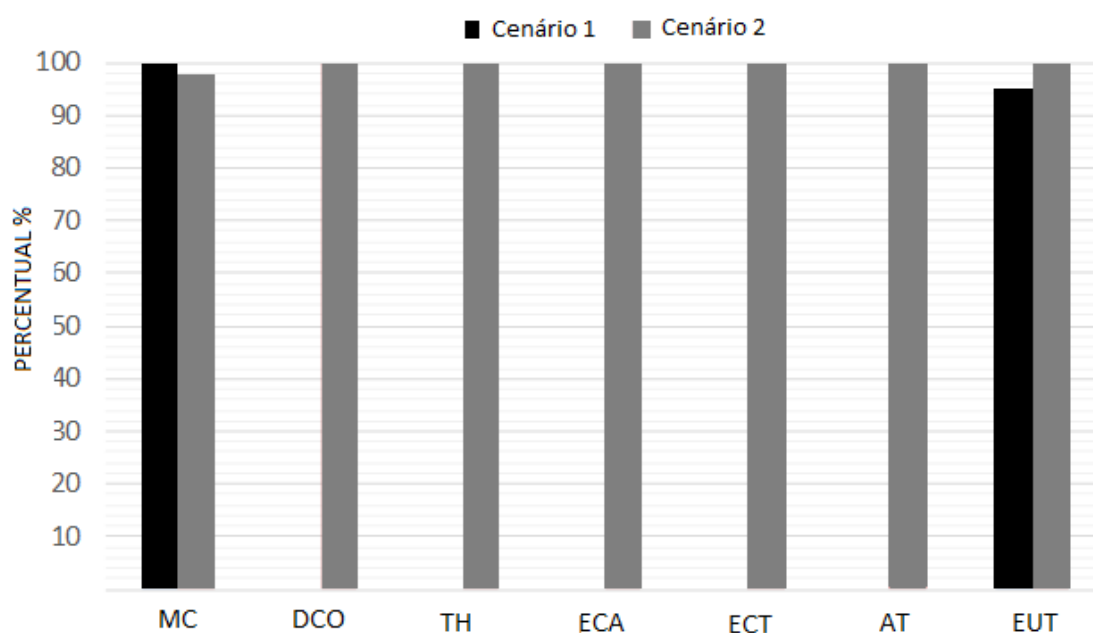
Nota: não existem as substâncias “Sulfamethoxazole” e “Diclofenac” na biblioteca do SimaPro. Por isso, essas substâncias não foram consideradas na análise do ciclo de vida, embora tenham sido caracterizadas pelas análises laboratoriais.

Fonte: Autora (2017).

Ainda observando o gráfico da Figura 6.3, constatou-se que o cenário 1 foi bastante relevante para os seguintes impactos ambientais: MC e EUT, apresentando uma contribuição de 100% e 95%, respectivamente, para ambos os impactos. Essa forte contribuição sobre MC poderá ser atribuída a uma maior concentração de gases do efeito estufa, decorrente da queima do biogás no sistema anaeróbio, quando comparado ao

processo microaeróbio, ver tabelas 6.2 e 6.3. Neste último, há uma diluição do biogás produzido, e conseqüente redução dos gases do efeito estufa (e.g. CH_4 e CO_2), devido a inserção de oxigênio no biorreator. Já com relação ao impacto EUT, conforme descrito na Tabela 6.3, há ainda a presença de nutrientes no efluente final, podendo contribuir sobremaneira para a eutrofização dos ecossistemas aquáticos.

Figura 6.3 – Comparação dos impactos ambientais observados nos cenários 1 e 2.



Nota - As unidades de referência utilizadas para cada impacto foram: MC (kg de CO_2 eq.); DCO (kg de CFC-11eq); TH (kg de 1,4-DB eq.); ECA (kg de 1,4-DB eq.); ECT (kg de 1,4-DB eq.); AT (kg de SO_2 eq.); EUT (kg de NO_3^- eq.).

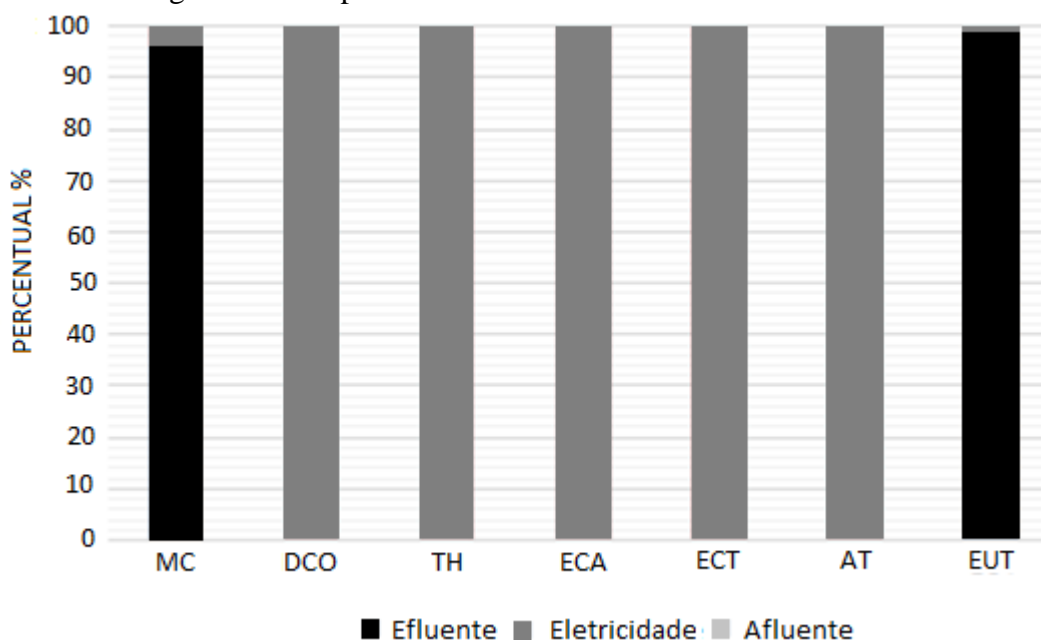
Fonte: Autora (2017).

Avaliando as causas mais relevantes para o incremento dos impactos gerados no cenário 2 (Figura 6.4), confirmou-se que tal comportamento está relacionado principalmente a grande contribuição acerca da utilização de energia elétrica para promover o fornecimento de oxigênio dentro do sistema microaeróbio, com uma contribuição de 100%, para cinco categorias, das sete estudadas.

Segundo Piekarski (2013), o potencial de impacto observado com a matriz elétrica é decorrente da utilização de combustíveis de origem fóssil para a produção de energia elétrica, entre eles, os derivados de petróleo e o gás natural. Em geral, os

potenciais de impacto dessa categoria acontecem em razão da combustão de recursos fósseis que emitem compostos que causam depleção na camada de ozônio, com destaque ao óxido nítrico e óxidos de enxofre. Esses produtos químicos produzidos, por conseguinte, podem se unir a outros poluentes liberados na atmosfera e causar chuvas ácidas, alteração nos ciclos do nitrogênio, incremento de nutrientes nos corpos hídricos, floração de algas e outros efeitos danosos à saúde humana, fauna e flora (MIRLEAN *et al.*, 2000). Assim, influenciam também de forma direta e bastante impactante nas demais categorias avaliadas, TH, ECA, ECT, AT e EUT.

Figura 6.4 – Impactos ambientais observados no cenário 2.



Nota - As unidades de referência utilizadas para cada impacto foram: MC (Kg de CO₂ eq.); DCO (Kg de CFC-11 eq.); TH (Kg de 1,4-DB eq.); ECA (Kg de 1,4-DB eq.); ECT (Kg de 1,4-DB eq.); AT (Kg de SO₂ eq.); EUT (Kg de NO₃⁻ eq.).

Fonte: Autora (2017).

Conquanto, Scherer (2015), afirmou que a produção/consumo de energia elétrica são as etapas do ciclo de vida que mais contribuem para impacto, assim como o consumo de combustíveis fósseis para acidificação, depleção da camada de ozônio e potencial de aquecimento global, devido, principalmente ao dióxido de carbono (CO₂). Assim, esses autores reforçam o impacto promovido pelo uso da energia elétrica, o que justifica os impactos associados ao Cenário 2.

A contribuição devido ao lançamento do efluente tratado e à emissão de gases para a atmosfera no cenário 2, como mostra o ICV da Tabela 6.3, também corrobora para o incremento nos impactos gerados por esse cenário, haja vista que ainda há a emissão de

poluentes orgânicos (e.g. DQO - $52,0 \text{ kg.d}^{-1}$) e nutrientes (e.g. N-NH_3 - $66,9 \text{ kg.d}^{-1}$) em corpos receptores, podendo causar possíveis eutrofização, redução do oxigênio dissolvido e aumento do pH, bem como a liberação de gases que favorecem o efeito estufa (e.g. CH_4 - $190,4 \text{ kg.d}^{-1}$ e CO_2 - $35,8 \text{ kg.d}^{-1}$), contribuindo com os impactos relacionados à mudanças climáticas (MC) e eutrofização (EUT). Tais impactos recebem maior contribuição da carga efluente, ou seja, emissões para água e para atmosfera, decorrentes dos subprodutos oriundos do tratamento biológico e queima do biogás, respectivamente, conforme Figura 6.4.

Embora a microaeração tenha se mostrado menos atrativa no que diz respeito aos impactos avaliados pela ACV, a suplementação de oxigênio em baixas concentrações tem se mostrado uma excelente estratégia na remoção de compostos recalcitrantes e tóxicos (FIRMINO, 2013; SOUSA *et al.*, 2014). Tais resultados se devem ao fato de que os atuais modelos de caracterização utilizados na ACV não conseguem avaliar grande parte dos parâmetros analisados para verificar a eficiência dos tratamentos, explicando o desempenho inferior do UASB microaeróbio, que possui como inputs a energia, enquanto o UASB anaeróbio possui como input somente o afluente que entra com carga ambiental zero.

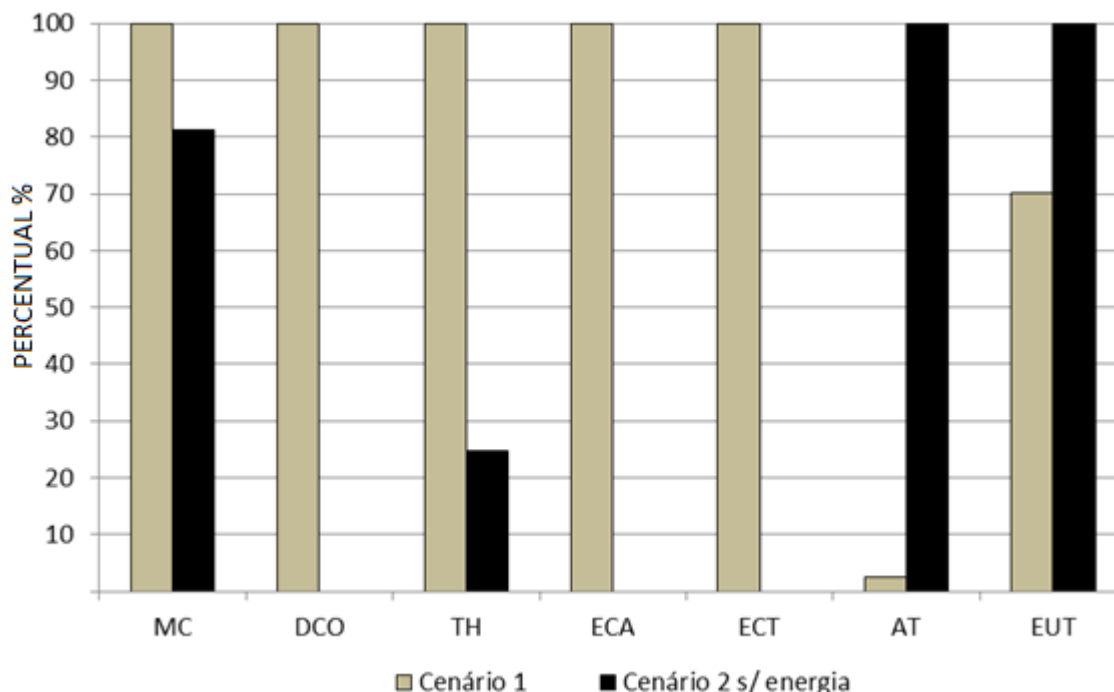
Quando comparado a outros sistemas de tratamento biológico, como os sistemas de lodos ativados, a microaeração ainda se torna mais atrativa, haja vista que o consumo energético é cerca de três vezes maior ao valor obtido nesse estudo. Gutierrez (2014) ao avaliar o desempenho ambiental em uma ETE convencional por lodos ativados, observou que o tratamento biológico contribuiu com 100% para todos os impactos associados às sete categorias avaliadas: MC, DCO, TH, ECA, ECT, AT e EUT. Apresentando, portanto, um pior desempenho ambiental associado à operação desse sistema, em comparação ao reator microaerado, cujas vantagens também incluem elevadas remoções para os micropoluentes presentes nos sistemas avaliados, os quais são desreguladores endócrinos, recalcitrantes e de elevada toxicidade aquática.

6.3.2 Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) comparativo (Cenário 1 e Cenário 2 com aproveitamento energético do biogás)

A ACV para o Cenário 1 e Cenário 2 alternativo é apresentada na Figura 6.5. Em comparação com o Cenário 1, o Cenário 2 alternativo apresentou uma redução significativa para os parâmetros de impacto estudados. O aproveitamento energético do biogás, simulado nesse novo cenário, excluiu todos os impactos trazidos na ACV da energia elétrica, da emissão de metano para a atmosfera: DCO, ECA e ECT, bem como a redução dos parâmetros MC e TH.

Desse modo, a possibilidade de limitar o aquecimento global, por meio do aproveitamento energético do biogás, está estritamente ligada à economia de combustíveis fósseis e redução das emissões de gases de efeito estufa. O reaproveitamento energético não influenciou na redução dos parâmetros AT e EUT, visto que esses impactos são decorrentes dos despejos líquidos no corpo receptor.

Figura 6.5 – Avaliação dos impactos do Cenário 1 e Cenário 2 alternativo.



Nota - As unidades de referência utilizadas para cada impacto foram: MC (Kg de CO₂ eq.); DCO (Kg de CFC-11eq); TH (Kg de 1,4-DB eq.); ECA (Kg de 1,4-DB eq.); ECT (Kg de 1,4-DB eq.); AT (Kg de SO₂ eq.); EUT (Kg de P eq.).

Fonte: Autora (2017).

6.4 Conclusões

Os dados apresentados nos inventários sinalizaram de maneira objetiva as emissões associadas a cada tecnologia de tratamento de biogás estudada. Observou-se que a maior emissão atmosférica de gases do efeito estufa observada no cenário 1 caracterizou esta tecnologia como a de maior impacto ambiental associado as mudanças climáticas, por exemplo, e o consumo de energia elétrica observado no cenário 2, a toxicidade humana e terrestre. Tal fato, levou a necessidade da simulação de um cenário 2 alternativo operado com 100% de aproveitamento energético para o sistema microaerado, sendo este apontado como o cenário de tratamento de efluentes de menor impacto.

7. CONSIDERAÇÕES GERAIS E IMPLICAÇÕES DA PESQUISA

De forma geral, quando o reator UASB operou sob condições anaeróbias restritas, não se mostrou eficiente na remoção dos micropoluentes emergentes (ME) investigados, demonstrando a recalcitrância dos mesmos. No entanto, a microaeração aumentou cerca de 5 vezes a remoção dos ME, revelando que tal incorporação em novas ETE ou mesmo nas existentes, pode representar a um baixo custo, um grande avanço no tocante ao tratamento de esgotos, inclusive tendo impacto positivo nos demais parâmetros operacionais e de eficiência do sistema.

Um outro aspecto importante, muito embora não investigado no presente trabalho, é que a microaeração ainda impactaria na remoção de H_2S do biogás, e um pouco do sulfeto dissolvido, ajudando no controle de odor e na qualidade do biogás produzido.

Verificou-se que a remoção de ME em reator UASB operado em condições anaeróbias seguido de FBP com aeração natural, ocorria principalmente no FBP. Contudo, a inserção da coluna de absorção intensificou a remoção dos ME, uma vez que a disponibilidade de oxigênio foi maior nessas condições, apresentando remoções acima de 80% (e.g. BPA).

Em relação à remoção de nitrogênio, a inserção da coluna de absorção a montante do FBP se mostrou uma estratégia interessante para os sistemas combinados UASB-FBP, tanto no tocante à eficiência quanto à estabilidade operacional. Os problemas de elevadas taxas de nitrificação incompleta, verificados com o uso de aeração natural, foram significativamente melhorados com a inserção da coluna de absorção, alcançando-se valores próximos a 100%, com cerca de 60% da amônia convertida em nitrato. Tal estratégia, ainda se mostrou mais interessante para a remoção do nitrogênio total, a partir da recirculação do efluente nitrificado com maiores concentrações de nitrato para subsequente desnitrificação no reator UASB.

O estudo de ciclo de vida, comparando o sistema anaeróbio com a microaeração, indicou que os impactos associados a utilização da tecnologia anaeróbia são mais relacionados a emissão de gases do efeito estufa, enquanto os impactos da utilização da microaeração estão relacionados ao uso de energia elétrica. No entanto, se esse sistema for operado com 100% de aproveitamento energético, há uma considerável redução de impactos para o meio ambiente, sendo o processo apontado como o tratamento de efluentes de menor impacto.

REFERÊNCIAS

- AIYUK, S. *et al.* Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates - A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 17, p. 2225-2241, 2006.
- AKUNNA, J.C.; BIZEAU, C.; MOLETTA, R. Denitrification in anaerobic digesters: possibilities and influence of wastewater COD/N-NO_x ratio. **Environmental Technology**, v.13, p. 825-836, 1992.
- ALLISON SD, MARTINY JBH Resistance, resilience, and redundancy in microbial communities. **Proceedings of the National Academy of Sciences USA**, v. 105, p.11512–11519, 2008.
- ALMEIDA, P. G. S. **Efeito de diferentes tipos de meio suporte no desempenho de filtros biológicos percoladores aplicados ao pós-tratamento de efluentes de reatores UASB, com ênfase na nitrificação**. 2007. 116f. Dissertação (Mestrado em Saneamento) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- ALMEIDA, P.G.S.; CHERNICHARO, C.A.L.; SOUZA, C.L. Development of compact UASB/trickling filter systems for the treatment of domestic wastewater in small communities in Brazil. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 7, p. 1431-1439, 2009.
- ALMEIDA, P. G. S.; OLIVEIRA, S. C.; CHERNICHARO, C. A. L. O peração de filtros biológicos percoladores pós-reatores UASB sem a etapa de decantação secundária. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Belo Horizonte, v. 16, n. 3, p. 271-280, 2011.
- ALMEIDA, P.G.S. **Remoção de matéria orgânica e nitrogênio em filtros biológicos percoladores aplicados ao pós-tratamento de efluentes de reatores UASB**. 2012. 204 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos - Escola de Engenharia). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- ALMEIDA, P.G.S; MARCUS, A.K.; RITTMANN, B.E.; CHERNICHARO, C.A.L. Performance of plastic- and sponge-based trickling filters treating effluents from an UASB reactor. **Water Science Technology**, v. 67, n.5, p.1034-42, 2013.
- ALMSTRAND, R.; LYDMARK, P.; SÖRENSSON, F.; HERMANSSON, M. Nitrification potential and population dynamics of nitrifying bacterial biofilms in response to controlled shifts of ammonium concentrations in wastewater trickling filters. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7685–7691, 2011.
- ALVARINO, T.; SUÁREZ, S. J.; 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.; SUÁREZ, S.; GARRIDO, M. J.; LEMA, 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.
- APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária Ambiental**, vol. 18, no. 3, p. 187-204, 2013.

ARAÚJO, A. B. **Avaliação da microaeração como técnica in-situ de dessulfurização em um reator uasb operando em escala real**. 96 f. 2016. Trabalho de conclusão de curso. (Engenheiro Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

BARBOSA JÚNIOR, A. F. *et al.* Conceitos e Aplicações de ACV no Brasil. In: Encontro nacional de engenharia de produção, 27., 2007, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABEPRO, 2007.

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

BILA, D.M. E DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v.30, n.3, p.651-666, 2007.

BIRKETT, J.W., LESTER, J.N. **Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes**. 1st ed. USA: IWA Publishing, Lewis Publishers CRC Press LLC, 2003.

BRANDT, E.M.F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de póstratamento)**. Belo Horizonte, 2012. Dissertação (Curso de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

BRENNER, C. G. B. **Antimicrobiais sulfametoxazol e trimetroprima em efluente hospitalar: determinação, degradação através de eletrocoagulação e identificação de subprodutos e metabólicos**. 131f. 2009. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

BUTKOVSKYI, A.; NI, A.; HERNANDEZ LEAL, L.; RIJNAARTSA, H. H. M.; ZEEMAN, G. Mitigation of micropollutants for black water application in agriculture via composting of anaerobic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 303, p. 41–47, 2016.

CABEZAS, M. C.; FORNASINI, M.; DARDENNE, N.; BARMETTLER, D.; BORJA, T.; ALBERT, A. A cross-sectional study to evaluate factors related to condom use with commercial sexual partners in workers from Ecuadorian companies. **BMC Public Health**, v. 15, p. 856-866, 2015.

CABRERA-LAFAURIE, W. A., ROMÁN, F. R., HERNÁNDEZMALDONADO, A. J. Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clay fixed beds. **Journal of Hazardous Materials**, v.282, p.174–182, 2015.

CAO, S. M. Z. **Remoção biológica de matéria orgânica e nitrogênio de um efluente industrial em sistema de leito móvel com biofilme de dois estágios**. 140p. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

CARBALLA, M.; FINK, G.; OMIL, F.; LEMA, J.M.; TERNES, T. Determination of the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. **Water Research**, v. 42, p. 287-295, 2008.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JARES, C.; RODRÍGUEZ, I.; GÓMEZ, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, v. 38, p. 2918–2926, 2004.

CARNEIRO, P. M. **Remoção de btx em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas**. 2012. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental), Universidade Federal do Ceará Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Fortaleza, 2012.

CARRERA, J., VICENT, T., LAFUENTE, J. Effect of influent COD:N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater. **Process Biochemical**, v. 39, n. 12, p. 2035-2041, 2004.

CAVALCANTI, F. F.; VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. Polishing ponds for post-treatment of digested sewage Part 1: flow-through ponds. **Water Science and Technology**, v. 44, p. 237-245, 2001.

CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSEL, D. G. A view on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. **Chemical Engineering Journal**, vol. 155, p. 1-18, 2009.

CHANG, H.; WAN, Y.; WU, S.; FAN, Z.; HU, J. Occurrence of androgens and progestogens in wastewater treatment plants and receiving river waters: Comparison to estrogens. **Water Research**, v. 45, p. 732-740, 2011.

CHEN, J.; HUANG, X.; LEE, D. Bisphenol A removal by a membrane bioreactor. **Process Biochemistry**, v. 43, p. 451–456, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios Princípios do tratamento biológico de águas residuárias** v. 5, 2a ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental UFMG, 2007. 380p.

CHERNICHARO, C. A. L.; LOBATO, L. S.; PAIVA JUNIOR, C.A.; BARBOSA, C. A.; ALMEIDA, P.G.S.; GONCALVES, T. C. F.; VAZ, E.; SOUZA, J. R.; SILVA, L. R.; JUDICE, M. A. M.; MORAES, O. J. Secondary sludge return for thickening and digestion in UASB reactors: case study of Onça STP - Brazil. **Water Practice and Technology**, 2015.

CHERNICHARO, C. A. L.; NASCIMENTO, M. C. P. Feasibility of a pilot-scale UASB/trickling filter system for domestic sewage treatment. **Water Science and Technology**, v. 44, n° 4, p. 221-228, 2001.

CHERNICHARO, C.A.L. Post-treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater. **Reviews in Environment Science and Bio/Tecnology**, v. 5, p. 73-92, 2006.

CHOUBERT, J.M.; RUEL, S.M.; ESPERANZA, M.; BUDZINSKI, H.; MIÈGE, C.; LAGARRIGUE, C.; COQUERY, M. Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? **Water Science and Technology**, v. 63, p. 57-65, 2011.

CLARA, M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 39, p. 4797-4807, 2005.

COLEMAN, H. M.; LE-MINH, N.; KHAN, S. J.; SHORT, M. D.; CHERNICHARO, C.; STUETZ, R. M. Fate and levels of steroid oestrogens and androgens in waste stabilisation ponds: quantification by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Water Science and Technology**, v. 61, p. 677–84, 2010.

CONAMA. Resolução nº. 357/2005 Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. **Ministério do Meio Ambiente**, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília, 2005.

CONAMA. Resolução nº. 430/2011 - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. **Ministério do Meio Ambiente**, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasília, 2011.

CONKLE, J.; WHITE, J.R.; METCALF, C.D. Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana. **Chemosphere**, v. 73, n. 11, p. 1.741-1.748, 2008.

CRUZ, L. H., HENNING, F. G., DOS SANTOS, A. B., PERALTA-ZAMORA, P. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, p. 1270-1274, 2010.

CRUZ, N., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S., GRANDJEAN, D., ALENCASTRO, L. F., PULGARÍN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photofenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, 1947-1957, 2012.

CZAJKA, C. P.; LONDRY, K. L. Anaerobic biotransformation of estrogens. **Science of the Total Environment**, v. 367, p. 932–941, 2006.

DATTA, T.; RACZ, L.; KOTAY, S.M.; GOEL, R. Seasonal variations of nitrifying community in trickling filter-solids contact (TF/SC) activated sludge systems. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2272-2279, 2011.

DEEN, N.G.; MUDDE, R.F.; KUIPERS, J.A.M. ZEHNER, P.; KRAUME, M. Bubble Columns. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, p. 1-34, 2010.

DIAZ, I. *et al.* Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, 2010.

DIAZ, I.; DONOSO-BRAVO, A.; FDZ-POLANCO, M. Effect of microaerobic conditions on the degradation kinetics of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 21, p. 10139-42, 2011.

DOS SANTOS, A. B. **Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos**. Banco do Nordeste, Fortaleza, 206 p., 2007.

DUDA, R. M. **Desempenho de sistema composto por reatores anaeróbios em série seguido de filtro biológico percolador no tratamento de águas residuárias de suinocultura**. 2010. 241p. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias e Veterinárias) Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2010.

DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reator UASB e filtro anaeróbio em série seguidos de filtro biológico percolador. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 1, p. 91-100, 2011.

EDING, E. H.; KAMSTRA, A.; VERRETH, J.A.J.; HUISMAN, E.A. Design and operation of nitrifying trickling filters in recirculating aquaculture: A review. **Aquacultural Engineering**, v. 34; p. 234–260, 2006.

FALAS, P.; WICK, A.; CASTRONOVO, S.; Habermacher, J.; TERNES, A. T.; Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. **Water Research**, v. 95, p. 240-249, 2016.

FDZ-POLANCO, M. *et al.* Hydrogen sulphide removal in the anaerobic digestion of sludge by micro-aerobic processes: pilot plant experience. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 12, p. 3045-50, 2009.

FIRMINO, P. I. M.; FARIAS, R. S.; BARROS, A. N.; BUARQUE, P. M. C.; RODRIGUEZ, E.; LOPES, A. C.; DOS SANTOS, A. B. Understanding the anaerobic BTEX removal in continuous-flow bioreactors for ex situ bioremediation purposes. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 272-280, 2015.

FIRMINO, P. I. M.; SILVA, M. E. R.; CERVANTES, F. J.; SANTOS, A. B. Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems. **Bioresource Technology**, v. 101, p.7773–7779, 2010.

FIRMINO, P.I.M. **Tratamento Anaeróbio e Microaeróbio de Águas Sintéticas Contaminadas com BTEX**. 2013. 183f. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

FLERE, J. M.; ZHANG, T. C. Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes. **Journal of Environment Engineering**, v. 8, n. 125, p. 721 – 729, 1999.

FORESTI, E.; ZAIAT, M.; VALLERO, M. Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 5, p. 3-19, 2006.

FORREZ, I.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. Biodegradation of Micropollutants and Prospects for Water and Wastewater Biotreatment. **Municipal Wastes**, p. 485-494, 2011.

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K.S.; AISSE, M.M. Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 216, p. 463-471, 2011.

FRADE, C. E. **Concepção e avaliação de desempenho de um sistema compacto reator UASB/filtro biológico percolador utilizado para o tratamento de esgotos sanitários**. 2003.107 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

FRANCE, **Monitoring micropollutants in French aquatic environments: recent advances**. *La Gestion de L'Eau en France*, v. 13, 2016.

GALLETTI, A.; AL AUKIDI, M.; VERLICCHI, P.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Pharmaceuticals removal in a H-SSF treating a secondary domestic wastewater – an experimental investigation. Proceedings of the International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, 12th, **Anais...** Venice: IWA, 2010.

GARBOSSA, L. H. P. **Avaliação de sistemas anaeróbio - aeróbio com biomassa imobilizada para remoção de matéria carbonácea e nitrogênio de esgoto sanitário e uso do biogás na desnitrificação**. 125 f, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 2006.

GHISELLI, G. **Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoas (PFHP)**. 2006. 190 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GIL, E. S.; MATHIAS, R. O. Classificação e riscos associados aos resíduos químicos – farmacêuticos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v.2, p. 87-93, 2005.

GIROTTO, G., NOGUEIRA, K.L., MOURA, J.A.; SOUZA, J.B., GIACOMETTI, L.L., MARCHI, M.R.R., TOGNOLLI, J.O. Estrógenos em água: otimização da extração em fase sólida utilizando ferramentas quimiométricas. **Eclética Química**, v.32, n.2, p.61-67, 2007.

GÖBEL, A.; THOMSEN, A.; McARDELL, C.S.; JOSS, A.; GIGER, W. Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in conventional activated sludge treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 11, p. 3981-3989, 2005.

GODSOE **W I can't define the niche but I know it when I see it: a formal link between statistical theory and the ecological niche**. *Oikos*, v. 119, n. 1, p. 53-60, 2010.

GOYAL, N.; BARMAN, S.; BULASARA, V. K. Efficient removal of bisphenol S from aqueous solution by synthesized nano-zeolite secony mobil-5. **Microporous and Mesoporous Materials**, In Press, 2017.

GONÇALVES, R.F.; VERONEZ, F. A.; BERNARDES, C. F.; KISSLING, D. M. S.; CASSINI, S. T. A. Desempenho de um reator UASB na digestão de esgoto sanitário e lodo aeróbio descartado de biofiltros aerados submersos - escala 1000 habitantes. **In: Anais Congresso Associação Brasileira de Engenharia Sanitária - ABES**, João Pessoa - Brasil, 2001.

GRAAFF, M.S.; VIENO, N.M.; KUJAWA-ROELEVELD, K.; ZEEMAN, G.; TEMMINK, H.; BUISMAN, C.J.N. Fate of hormones and pharmaceuticals during combined anaerobic treatment and nitrogen removal by partial nitrification anammox in vacuum collected black water. **Water Research**, v. 45, p. 375-383, 2011.

GULKOWSKA, A.; LEUNG, H.W.; SO, M.K.; TANIYASU, S.; YAMASHITA, N.; YEUNG, L.W.Y.; RICHARDSON, B.J.; LEI, A.P.; GIESY, J.P.; LAM, P.K.S. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. **Water Research**, v. 42, p. 395-403, 2008.

GURR, C.J. & REINHARD, M. Harnessing natural attenuation of pharmaceuticals and hormones in rivers. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 9, p. 2.872-2.876, 2006.

GUTIERREZ, K. G. **Análise e gerenciamento de impactos ambientais no tratamento de esgoto doméstico mediante avaliação de ciclo de vida**. 139 p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

HAI, F.I., TESSMER, K., NGUYEN, L.N., KANG, J., PRICE, W.E., NGHIEM, L.D. Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation. **Journal of Membrane Science**, 383, 144-151, 2011.

HALLING-SØRENSEN, B.; NIELSEN, S.N.; LANZKY, P.F.; INGERSLEV, F.; LUTZHEFT, H.C.H.; JØRGENSEN S.E. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment – A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HÃNE, B. G.; JÄGER, K.; DREXLER, H. G. The Pearson product-moment correlation coefficient is better suited for identification of DNA fingerprint profiles than band matching algorithms. **Electrophoresis**, v. 14, p. 967-972, 1993.

HARB, M.; WEI, C.; WANG, N.; 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.

HEBERER, T.; REDDERSEN, K.; MECHLINSKI, A. From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. **Water Science and Technology**, v. 46, n. 3, p. 81–88, 2002.

HOSPIDO, A.; MOREIRA, M. T.; FEIJOO, G. A comparison of municipal wastewater treatment plants for big centres of population in Galicia (Spain). **International Journal LCA**, V. 13, N. 1, pp. 57–64, 2008.

ISOLDI, L. A.; KOETZ, P. R.; ISOLDI, L. A. Pós-tratamento de efluente nitrificado da parbolização de arroz utilizando desnitrificação em reator UASB. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 4, p. 271-277, 2005.

JANSSEN, A.J.H; SLEYSER, R.; VAN DER KAA, C.; JOCHEMSEN, A.; BONTSEMA, J.; LETTINGA, G. Biological sulphide oxidation in a fed-batch reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 47, n. 3, p. 327–333, 1995.

JELIC, A.; GROS, M.; GINEBRED, A.; CESPEDES-SÁNCHEZ, R.; VENTURA, F.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals

in sewage water and sludge during wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p. 1165-1176, 2011.

JENICEK, P. *et al.* Advantages of anaerobic digestion of sludge in microaerobic conditions. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 427-34, 2010.

JENICEK, P. *et al.* Improving products of anaerobic sludge digestion by microaeration. **Water Science and Technology**, p. 803-809, 2014.

JENÍČEK, P.; HOREJŠ, J.; POKORNÁ-KRAYZELOVÁ, L.; BINDZAR, J.; BARTÁČEK, J. Simple biogas desulfurization by microaeration – Full scale experience. **Anaerobe**, (*In press*), 2017.

JIANG, J. Q.; ZHOU, V.; SHARMA, Z. K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 292-300, 2013.

JIANG, J.Q.; YIN, Q.; ZHOU, J.L.; PEARCE, P. Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in wastewaters. **Chemosphere**, v. 61, p. 544-550, 2005.

JOHNSON, D.R., HELBLING, D.E., LEE, T.K., PARK, J., FENNER, K., KOHLER, H. P. E., ACKERMANN, M. Association of biodiversity with the rates of micropollutant biotransformations among 649 full-scale wastewater treatment plant communities. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 81, n. 2 p. 666–675, 2015.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6^a ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011.

JOSEPH, L., HEO, J., PARK, Y.G., FLORA, J.R.V., YOON, Y. Adsorption of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water. **Desalination**, v.281, p.68–74, 2011.

JOSS, A.; ANDERSEN, H.; TERNES, T.; RICHLE, P. R.; SIEGRIST, H. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimisation. **Environment Science & Technology**. v. 38, p. 3047–3055, 2004.

JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GO, A. *et al.* Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. **Water Research**, v. 40, p. 1686 – 1696, 2006.

JÜRGENS, M.D.; HOLTHAUS, K.I.E.; JOHNSON, A.C.; SMITH, J.J.L.; HETHERIDGE, M.; WILLIAMS, R.J. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. **Environmental Toxicology & Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 480-488, 2002.

KANG JH, KONDO F. Bisphenol A degradation by bacteria isolated from river water. **Archiv Environment Contaminants Toxicology**, v. 43, n. 3, p. 265–9, 2006.

KARTHIKEYAN, K.G. & MEYER, M.T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. **Science of the Total Environment**, v. 361, p. 196-207, 2006.

KASSOTIS, C. D.; ALVAREZC, D. A.; TAYLOR, J. A.; F. S. VOM SAAL; S. C. NAGEL; D. E. TILLITT. Characterization of Missouri surface waters near point sources of pollution reveals potential novel atmospheric route of exposure for bisphenol A and wastewater hormonal activity pattern. **Science of the Total Environment**, v. 524–525, p. 384–393, 2015.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALEB R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, v. 43, p. 363-380, 2009.

KHAN, A. A.; GAUA, R. Z.; TYAGIA, V.K.; KHURSHEED, A.; LEW, B.; MEHROTRA, I.; KAZMIA, A. A. Sustainable options of post treatment of UASB effluent treating sewage: A review. **Resources Conservation and Recycling**, v. 55, p. 1232-1251, 2011.

KHANAL, S. K.; HUANG, J. C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater. **Water Research** v. 37, n. 9, p. 2053-2062, 2003.

KIM, D. J., LEE, D. I., KELLER, J. Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 3, p. 459–468, 2006.

KIM, S.; AGA, D.S. Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, v. 10, n. 8, p. 559-573, 2007.

KIM, M. K.; ZOH, K. D. Occurrence and removals of micropollutants in water environment. **Environment Engineering Research**, v. 21, n. 4, p. 319-332, 2016.

KRAYZELOVA, L. *et al.* Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 172, p. 297-302, 2014.

KRAYZELOVA, L. *et al.* Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. **Review in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 14, p. 703-725, 2015.

KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment. **The Annual Review of Environment and Resources**, v. 35, p. 57-75, 2010.

KUNST, S.; KLOTZ, G.; TERNES, T.; WENZEL, A. **Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen**. Hennef: GFA, German, 2002.

LAHTI; M.; OIKARI, A. Microbial Transformation of Pharmaceuticals Naproxen, Bisoprolol, and Diclofenac in Aerobic and Anaerobic Environments. **Arch Environ Contam Toxicol**, v. 61, p:202–210, 2011.

LANGER SG, AHMED S, EINFALT D, BENGELSDORF FR, KAZDA M. Functionally redundant but dissimilar microbial communities within biogas reactors treating maize silage in co-fermentation with sugar beet silage. **Microbial Biotechnology**, v. 8, n. 5, p. 828-836, 2015.

LEBRERO, R., RODRIGUEZ, E., PEREZ, R., GARCIA-ENCINA, P. A., MUNOZ, R. Abatement of odorant compounds in one- and two-phase biotrickling filters under steady and transient conditions. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, p. 4627–4638, 2013.

LEE, H. B.; PEART, T. E. Determination of bisphenol A in sewage effluent and sludge by solid-phase and supercritical fluid extraction and gas chromatography/mass spectrometry. **Journal AOAC International**, v. 83, p.290–297, 2000.

LETTINGA, G. Towards feasible and sustainable environmental protection for all. **Aquat Ecosyst Health Manage**, v. 11, n° 1, p. 116-124, 2008.

LETTINGA, G. UASB geen succesverhaal over rioolwater(voor) behandeling in ontwikkelingslanden voor adviesbureaus. In: H₂O Informatiebron voor professionals in de waterbranche. **Anais...**n. 23, 2010.

LI, B. & ZHANG, T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 3468-3473, 2010.

LINARES, R. V.; YANGALI-QUINTANILLA, V.; Li, Z.; AMY, G. Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane. **Water Research**, v. 45, p. 6737-6744, 2011.

LINDBERG, R.H., WENNERBERG, P., JOHANSSON, M.I. Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden. *Environ.* **Water Science and Technology**, v. 39, p. 3421 3429, 2005.

LISHMAN, L.; SMYTH, S. A.; SARAFIN, K.; KLEYWEGT, S.; TOITO, J.; PEART, T.; LEE, B.; SERVOS, M.; BELAND, M.; SETO, P. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. **Science of the Total Environment**, v. 367, p.544-558, 2006.

LIU Y, WHITMAN WB Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic Archaea. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1125, p. 171–189, 2008.

LOBOS J. H.; LEIB, T.K.; SU, T. M. Biodegradation of bisphenol A and other bisphenols by a gram-negative aerobic bacterium. **Applied and Environment Microbiology**, v. 58, n. 6, p.1823–31, 1992.

LOCATELLI MAF, SODRÉ FF, JARDIM WF. Determination of antibiotics in brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385-93, 2011.

LOPES, A. C. **Tratamento anaeróbio e microaeróbias e esgoto rico em sulfato.** (Tese de doutorado). Departamento de Engenharia Química e Tecnologia do meio Ambiente, Universidade de Valladolid, 2010.

LUNDIE, S.; PETERS, G. M.; BEAVIS, P. C. Life Cycle Assessment for Sustainable Metropolitan Water Systems Planning. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 13, p.3465-3473, 2004.

MAC CONELL, E. F. A. **Caracterização da comunidade bacteriana de filtros biológicos percoladores tratando efluente anaeróbio**. 143p. 2014. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Belo Horizonte, 2014.

MACHDAR, I.; SEKIGUCHI, Y.; SUMINO, H.; HARADA, H. a novel and cost-effective sewage treatment system consisting of UASB pre-treatment and aerobic post-treatment units for developing countries. **Water Science and Technology**, v. 36, n° 12, p. 189-197, 1997.

MACHDAR I.; SEKIGUCHI, Y.; SUMINO, H.; OHASHI, A.; HARADA, H. Combination of a UASB reactor and a curtain type DHS (downflow hanging sponge) reactor as a cost-effective sewage treatment system for developing countries. **Water Science and Technology**, v. 42, p. 83–88, 2000.

MADUREIRA, T.V., ROCHA, M.J., CASS, Q.B., TIRITAN, M.E. Development and Optimization of a HPLC–DAD Method for the Determination of Diverse Pharmaceuticals in Estuarine Surface waters. **Journal of Chromatographic Science**, v. 48, p.176-182, 2010.

MANSUR AISSE, MIGUEL. **Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. 2002. 284 f. tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

MARTÍNEZ, S., CUERVO-LÓPEZ, F.M., GOMEZ, J. Toluene mineralization by denitrification in an up flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, n° 9, p. 1717–1723, 2007.

MARZORATI, M., WITTEBOLLE, L., BOON, N., DAFFONCHIO, D., VERSTRAETE, W. How to get more out of molecular fingerprints: practical tools for microbial ecology. **Environmental Microbiology**, v. 10, p. 1571–1581, 2008.

MATAMOROS, V. & BAYONA, J.M. Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 5811-5816, 2006.

MATAMOROS, V.; ARIAS, C.; BRIX, H.; BAYONA, J.M. Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. **Water Research**, v. 43, p. 55-62, 2009.

MATAMOROS, V.; GARCÍA, J.; BAYONA, J.M. Organic micropollutant removal in a full scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. **Water Research**, v. 42, p. 653-660, 2008.

MATHEWS, R.; WINSON, M.; SCULLION, J. Treating landfill leachate using passive aeration trickling filters; effects of leachate characteristics and temperature on rates and process dynamics. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2557-2264, 2009.

MC DONALD, G. Biogeography: introduction to space, time, and life. **The Professional Geographer**, v. 55, p. 283–285, 2003.

MCADAM, E.J.; BAGNALL, J.P.; SOARES, A.; KOH, Y.K.K.; CHIU, T. Y.; SCRIMSHAW, M.D.; LESTER, J.N.; CARTMELL, E. Fate of Alkylphenolic

Compounds during Activated Sludge Treatment: Impact of Loading and Organic Composition, **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 248-254, 2011.

MCCARTY PL Anaerobic waste treatment fundamentals. Part three: toxic materials and their control. **Public Work**, v. 95, p. 91–94, 1964.

MELO, S. A. S., TROVÓ, A. G., BAUTITZ, I. R., NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, 188-197, 2009.

MES, T. Z. D.; KUJAWA-ROELEVELD, K.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. Fate of oestrogens during anaerobic blackwater treatment with micro-aerobic post-treatment. **Water Science and Technology**, v. 56, n.5, p 15–23, 2007.

MIÈGE, C.; CHOUBERT, J.M.; RIBEIRO, L.; EUSÈBE, M.; COQUERY, M. Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions – conception of a database and first results. **Water Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 49-56, 2008.

METCALF & EDDY. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5ª ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MIRLEAN, N.; VANZ, A.; BAISCH, P. Níveis e origem da acidificação das chuvas na região do Rio Grande, RS. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 590-593, 2000.

MISSAGIA, B. **Estudo das comunidades bacterianas em filtros biológicos percoladores utilizados para o pós-tratamento de efluentes de um reator UASB**. 2010. 113 f. (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

MOAWAD, A.; MAHMOUD, U.F.; EL-KHATEEB, M.A.; EL-MOLLA, E. Coupling of sequencing batch reactor and UASB reactor for domestic wastewater treatment. **Desalination**, v. 242, p. 325–335, 2009.

MONTAGNER, C.C.; JARDIM, W.F. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo 141 State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 22, p. 1452-1462, 2011.

MOONS, K.; BRUGGEN, B. V. Removal of micropollutants during drinking water production from surface water with nanofiltration. **Desalination**, v. 199, p. 245-247, 2006.

MOTA, F. S.; VON SPERLING, M. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 428 p.

NAKADA, N.; TANISHIMA, T.; SHINOHARA, H.; KIRI, K.; TAKADA, H. Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. **Water Research**, v. 40, p. 3297-3303, 2006.

NASCIMENTO, M.C. P.; CHERNICHARO, C. A. L.; BEJAR, D. O. Filtros biológicos aplicados ao pós-tratamento de efluentes de reatores UASB. **Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. João Pessoa: ABES, 2001.II – 194.

NOLTING, M. **Einfluß des Salzgehaltes auf die Nitrifikationsleistung von Biofiltern einer experimentellen Kreislaufanlage bei annähernd gleicher Biomassa der Fische (*Oreochromis niloticus*)**. 2000. 199f. Dissertation, Institut für Meereskunde an der Christian-Albrechts-Universität Kiel, 2000.

NOYOLA, A.; PADILLA-RIVERA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; GÜERECA, L. P.; HERNÁNDEZ-PADILLA, F. Typology of municipal wastewater treatment technologies in Latin America. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 40, n. 9, p. 926-932, 2012.

OKUBO, T.; ONODERA, T.; UEMURA, S.; YAMAGUCHI, T.; OHASHI, A.; HARADA, H. On-site evaluation of the performance of a full-scale down-flow hanging-sponge reactor as a post-treatment process of an up-flow anaerobic sludge blanket reactor for treating sewage in India. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 156-164, 2015.

PACHECO, J. R. **Avaliação de um sistema de ozonização baseado em coluna de absorção**. 2012, 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2012.

PEDROUZO, M.; BORRULL, F.; POCURULL, E.; MARCÉ, R.M. Presence of pharmaceuticals and hormones in waters from sewage treatment plants. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 217, n. 1-4, p. 267-281, 2011.

PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M.; MONTTERAN, F. Effects of pH, acidity and alkalinity on the microbiota activity of an anaerobic sludge blanket reactor (UASB) treating pig manure effluents. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 35, p. 477-483, 2013.

PERON, K. A. **Validação da metodologia analítica para a determinação do diclofenaco sódico em amostras de esgoto da estação de tratamento da cidade de Araraquara-SP**, 2007, 77p. Dissertação (Mestrado em Química com área de concentração em analítica) Universidade Federal de São Carlos, UFSC, 2007.

PESSOA, G. P. **Avaliação de desreguladores endócrinos e do micropoluentes colesterol em estações de tratamento de esgoto sanitário**. 2012. Tese (Doutorado) Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, 2012.

PESSOA, G. P., SOUZA, N. C., VIDAL, C. B., ALVES, J. A. C., FIRMINO, I. M., NASCIMENTO, R. F., SANTOS, A. B. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 490, p. 288–295, 2014.

PIEKARSKI, C. M. **Proposta de melhoria do desempenho ambiental associado ao ciclo de vida da produção do painel de madeira mdf**. 2013. 147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, PR.

PLÓSZ, B.G., LEKNES, H., THOMAS, K. V. Impacts of competitive inhibition, parent compound 695 formation and partitioning behavior on the removal of antibiotics in municipal wastewater 696 treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 734–42, 2010.

POKORNA-KRAYZELOVA, L.; MAMPAEY, K. E.; VANNECKE, T. P. W.; BARTACEK, J.; JENICEK, P. VOLCKE, E. I. P. Model-based optimization of microaeration for biogas desulfurization in UASB reactors. **Biochemical Engineering Journal**, (*In press*), 2017.

PONTES P. P.; CHERNICHARO CA, FRADE EC, PORTO MT. Performance evaluation of an UASB reactor used for combined treatment of domestic sewage and excess aerobic sludge from a trickling filter. **Water Science and Technology**, v. 48, nº 6, p. 227–234, 2003.

PONTES, P. P.; CHERNICHARO, C. A. L. Avaliação de desempenho de um sistema reator UASB–filtro biológico percolador operando com e sem decantador secundário (Performance evaluation of a UASB-trickling filter system operating with and without secondary settler). **In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental–AIDIS**. Punta del Leste, Uruguai, 2006.

PRAKASH, K.J.; TYAGI, V. K.; KAZMI, A. A.; KUMAR, A. Post-treatment of UASB reactor effluent by coagulation and flocculation process. **Aiche Environ Prog**, v. 26, nº 2, p. 164-168, 2007.

QUAN, X. *et al.* Continuous removal of aromatic hydrocarbons by an AF reactor under denitrifying conditions. **World Journal Microbiology Biotechnology**, v. 23, p. 1711–1717, 2007.

QUEIROZ, F.B.; BRANDT, E.M.F.; AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L.; AFONSO, R.J.C.F. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. **Water Science and Technology**, v. 6612, p. 2562-2569, 2012.

QUINTANAA, J. B.; WEISSB, S.; REEMTSMA, T. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. **Water Research**, v. 39, p. 2654–2664, 2005.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. 2009. 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, p. 831–841, 2009.

RAHMAN, S. M. *et al.* Life-Cycle Assessment of Advanced Nutrient Removal Technologies for Wastewater. **Environment Science & Technology**. V. 50 N. 6, pp. 3020–3030, 2016.

RAMOS, I.; FDZ-POLANCO, M. The potential of oxygen to improve the stability of anaerobic reactors during unbalanced conditions: results from a pilot-scale digester treating sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 80-5, 2013.

RAMOS, I. *et al.* Microaerobic digestion of sewage sludge on an industrial-pilot scale: the efficiency of biogas desulphurisation under different configurations and the impact of O₂ on the microbial communities. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 338-46, 2014.

REYES, C.; MATAMOROS, V.; CRUJEIRAS, B.; RUIZ, I.; SOTO, M.; BAYONA, J. M. Evaluation of an aerobic digester (UASB) followed by a hybrid constructed wetland for the removal of PPCPs in urban wastewater: A pilot study. **In: 12th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Proceedings**. Venice: International Water Association, 2010.

RIBAS, M. M. F.; MORAES, E. M.; FORESTI, E. Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, nº. 3, p. 240-246, 2007.

RIBEIRO, J. T. Controle de odores em sistemas de esgoto sanitário. In: NUVOLARI, A. (.). **Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reúso agrícola**. São Paulo: Blucher, 2011. p. 529-548.

RIBEIRO, T. B. **Sistema UASB/FBP submetido a hidrograma típico de vazão: avaliação do uso de meio suporte baseado em espuma de poliuretano e operação sem decantadores secundários**. 2015. 145p. Dissertação (Mestre em Engenharia Hidráulica e Ambiental), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

RIBEIRO, T.B.; BRANDT, E. M. F.; DÍAZ, C. A.; ALMEIDA, P. G. S.; CHERNICHARO, C. A. L. Chernicharo Technological improvements in compact UASB/SBTF systems for decentralized sewage treatment in developing countries. **Desalination and Water Treatment**. (print), 2017.

RODGERS, M.; PAOR de D.; CLIFFORD, E. Dairy wastewater treatment using a horizontal flow biofilm system. **Journal of Environmental Management**, v. 86, p. 114 – 120, 2008.

RODRÍGUEZ VICTORIA, J. A. **Filtro biológico aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores UASB**. 160f. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, SP, 2006.

ROSTRON, W. M.; STUCKEY, D. C.; YOUNG, A. A. Nitrification of high strength ammonia wastewaters: comparative study of immobilisation media. **Water Research**, v. 35, p. 1169-1178, 2001.

RUBIN, B. S. Bisphenol A: an endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. **The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, v.127, p.27-34, 2011.

SANTOS, A.S.P. **Avaliação de desempenho de um filtro biológico percolador com diferentes meios suportes plásticos**. 2005. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SANTOS, L. H. M. L. M. *et al.* Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 157, p. 45-95, 2010.

SCHERER, M. D. **Avaliação do ciclo de vida (ACV) da produção de biodiesel de microalgas cultivadas em fotobiorreatores compactos industriais**. 2015. 161f. Tese (Doutorado em Engenharia e ciência dos materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

SEMACE. Portaria nº 154, de 2002 - Padrões e Condições Para Lançamento de Efluentes Líquidos Gerados Por Fontes Poluidoras. **Superintendência Estadual do Meio Ambiente**, 2002.

SERVOS, M.R.; BENNIE, D.T.; BURNISON, B.K.; JURKOVIC, A.; McINNIS, R.; NEHELI, T.; SCHNELL, A.; SETO, P.; SMYTH, S.A.; TERNES, T.A. Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. **Science of The Total Environment**, v. 336, n. 1-3, p. 155-170, 2005.

SILVA, C. G. A, COLLINS C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v.34, p.665-676, 2011.

SILVA, D. F.; VIDAL, C. M. S.; CAVALLINI, G. S.; LESS, F. R.; BONFIM, L. T. Avaliação da potencialidade do uso de ácido peracético e peróxido de hidrogênio na desinfecção de esgoto sanitário. Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais, 8, 2013, Ponta Grossa/PR. **Anais...** Ponta Grossa: Associação dos Engenheiros e Arquitetos de Ponta Grossa, 2013.

SILVA, G. M. **Estudo de viabilidade de pós-tratamento de efluentes de UASB através de filtros biológicos percoladores sem etapa de clarificação**. 2005. 162f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

SILVA, G. M.; GONÇALVES, R. F. Desempenho de um sistema UASB + filtro biológico percolador sem etapa de decantação tratando esgoto sanitário. **In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2005, Campo Grande/MS. Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - CBESA. Campo Grande: ABES, 2005.

SIM, J-W; LEE, J-W. *et al.* Occurrence and fate pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. **Environment Pollutants**, v. 158, p. 1938-1947, 2010.

SIM, W.J; LEE, J.W.; SHIN, S.K.; SONG, K.B.; OH, J.E. Assessment of fates of estrogens in wastewater and sludge from various types of wastewater treatment plants. **Chemosphere**, v.82, n°10, p.1448-1453, 2011.

SMITH, A. L.; STADLER, L. B.; CAO, L.; LOVE, N. G.; RASKIN, L.; SKERLOS, S. NAVIGATING, J. Wastewater Energy Recovery Strategies: A Life Cycle Comparison of Anaerobic Membrane Bioreactor and Conventional Treatment Systems with Anaerobic Digestion **Environment Science & Technology**. 2014, 48, 5972– 5981, 2014.

SOUSA, J. T.; VAN HAANDEL, A. C.; GUIMARÃES, A. A. V. Posttreatment of anaerobic effluents in constructed wetland system. *Water Sci. Technol*, v. 44, n° 4, p. 213–219, 2001.

SOUSA, M. R. **Análise integrada da tecnologia microaeróbia como estratégia de dessulfurização in-situ**. 2016. 150p. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SOUSA, M. R.; *et al.* Anaerobic versus microaerobic processes for sulfide removal from biogas: engineering and microbiological aspects. **In 16th International Biotechnology Symposium and Exhibition (IBS)**, Fortaleza, Ceará, Brasil, 2014.

SOUSA, M. R.; OLIVEIRA, C. J. S.; LOPES, A. C.; RODRIGUEZ, E.; HOLANDA, G. B. M.; LANDIM, P. G. C.; FIRMINO, P. I. M.; DOS SANTOS, A. B. Technical, economical, and microbiological aspects of the microaerobic process on H₂S removal for

low sulfate concentration wastewaters. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 180, p. 1386-1400, 2016.

SOUZA, N.C. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. 2011, 183f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SPENGLER, P.; KÖRNER, W.; METZGER, J. substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern Germany. Chemical analysis. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, n. 10, p. 2133-2141, 2001.

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, 2009.

STADLER, L.B., LOVE, N.G. Impact of microbial physiology and microbial community structure on pharmaceutical fate driven by dissolved oxygen concentration in nitrifying bioreactors. **Water Research**, v.104, p. 189–199, 2016.

SU, L.; AGA, D.; CHANDRAN, K.; KHUNJAR, W.O. Factors impacting biotransformation kinetics of trace organic compounds in lab-scale activated sludge systems performing nitrification and denitrification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 116-124, 2015.

SUÁREZ, S., LEMA, J.M., OMIL, F. Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (723 PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 3214–3224, 2010.

TAMBOSI, J.L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TAMBOSI, J.L.; YAMANAKA, L.Y.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M. (2010) Recent Research data on removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). **Química Nova**, v. 33, p. 411-420, 2010.

TANDUKAR, M.; UEMURA, S.; MACHDAR, I.; OHASHI, A.; HARADA, H. A low-cost municipal sewage treatment system with a combination of UASB and the “fourth-generation” downflow hanging sponge reactors. **Water Science and Technology**, v. 52, n° 1-2, p.323-329, 2005.

TANDUKAR, M.; AKIYOSHI, O.; HIDEKI, H. Nitrogen removal from domestic sewage by Down-flow Hanging Sponge (DHS) reactor. In: **11th IWA World Congress on Anaerobic Digestion**. Proceedings: Brisbane, IWA, 2007.

TAWFIK, A.; SOBHEY, M.; BADAWY, M. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in an up – flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS System). **Desalination**, v. 227, n. 1/3, p. 167 – 177, 2006.

EKERLEKOPOULAR, A. G.; VAYENAS, D. V. Ammonia, iron and manganese removal from potable water using trickling filters. **Desalination**, v. 210, p. 225–235, 2007.

TERNES, T.A.; HERRMANN, N.; BONERZ, M.; KNACKER, T.; SIEGRIST, H. JOSS, A. A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. **Water Research**, v. 38, p. 4075-4084, 2004.

TERNES, T.A.; JOSS, A. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances The challenge of micro pollutants in urban water management. **London-Seattle: IWA Publishing**, 2006, 453p.

TILLEY, E.; ULRICH, L.; LUETHI, C.; REYMOND, P.; ZURBRUEGG, C. **Compendium of Sanitation Systems and Technologies**. 2nd Revised Edition. Duebendorf: Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, 2014.

TORRESI, E. *et al.* Impact of external carbon dose on the removal of micropollutants using methanol and ethanol in post-denitrifying moving bed biofilm reactors. **Water Reserach**, v. 108, p. 95-105, 2017.

TRAVIESO, L.; SANCHEZ, E.; BORJA, R.; BENÍTEZ, F.; RAPOSO, F.; RINCON, B.; JIMÉNEZ, A.M. Evaluation of a laboratory-scale stabilization pond for tertiary treatment of distillery waste previously treated by a combined anaerobic filter–aerobic trickling system. **Ecological Engineering**, v. 27, p. 100–108, 2006.

USEPA. Integrated Science Assessment (ISA) for Particulate Matter. **U.S. Environmental Protection Agency**, Washington, DC, EPA/600/R-08/139F, 2009.

VAN DER ZEE, F. P. *et al.* Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 518-24, 2007.

VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgoto. Um manual para regiões de clima quente**. Ed. Campina Grande, Brasil: Universidade Federal da Paraíba, 1994.

VAN HANDELL, A.C., KATO, M.T., CAVALCANTI, P.F.F., FLORENCIO. Anaerobic reactor design concepts for the treatment of domestic wastewater, Reviews in: **Environment Science and Bio/Technol.** v. 5, p. 21-38, 2006.

VANDENBERG, L. N.; CHAHOUD, I.; HEINDEL, J. J.; PADMANABHAN, V.; PAUMGARTTEN, F.J.R.; SCHOENFELDER, G. Urinary, Circulating, and Tissue Biomonitoring Studies Indicate Widespread Exposure to Bisphenol A. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 8, p.1055-1070, 2010.

VANDENBERG, L. N.; HAUSER, R.; MARCUS, M.; OLEA, N.; WELSHONS, W. V. Human exposure to bisphenol A (BPA). **Reproductive Toxicology**, v. 24, p. 139-177, 2007.

VASCONCELOS, E.A.F., LEITÃO, R.C. SANTAELLA, S.T. Factors that affect bacterial ecology in hydrogen-producing anaerobic reactors. **Bioenergy Research**, v. 9, n. 4, p. 1260–1271, 2016.

VEGA-MORALES, T.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. Development and optimisation of an on-line solid phase extraction coupled to ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry methodology for the

simultaneous determination of endocrine disrupting compounds in wastewater samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1230, p. 66–76, 2012.

VERLICCHI, P.; GALLETI, A.; AL AUKIDI, M.; PASTI, L.; MARCHETTI, N. (2010) Evaluation of sulphametoxazole, ciprofloxacin and trimethoprim removal in a H-SSF system: An experimental investigation. **In: 12th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Proceedings**. Venice: IWA, 2010.

VERLIEFDE, A.R.D.; CORNELISSEN, E.; AMY, G.; BRUGGEN, B.V.D.; DIJK, H.V. Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. **Environment Pollutant**, 146, 281–289, 2007.

VESILIND, P. A. **Wastewater Treatment Plant Design**. Water Environment Federation, 453 f, 2003.

VIANNA, M. R. **Utilização do fruto seco descascado da luffa cylindrica como meio suporte para filtros percoladores**. 2003. Qualificação (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais – Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2003.

VIDAL, C. B. **Desreguladores endócrinos presentes em matrizes ambientais: análise por spe-hplc e remoção com argila pilarizada**. 2015, 195p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

VIDAL, C.B., PESSOA, G.P., FEITOSA, A.V., RAULINO, G.S.C., OLIVEIRA, A.G., SANTOS, A.B., NASCIMENTO, R.F. Polymeric and sílica sorbents on endocrine disruptors determination. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 1, p. 156-165, 2015.

VIRKUTYTE, J.; ROKHINA, E.; JEGATHEESAN, V. Optimisation of Electro-Fenton denitrification of a model wastewater using a response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 101, p.1440-1446, 2010.

VIRKUTYTE, J.; VARMA, R.S.; JEGATHEESAN, V. **Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater**. (Eds.). London. 483p. IWA, International Water Association, 2010.

VON SPERLING, M.; FREIRE, V. H.; CHERNICHARO, C. A. L. Performance evaluation of a UASB—activated sludge system treating municipal wastewater. **Water Science Technology**, v. 43, n° 11, p. 323-328, 2001.

VON SPERLING, M.; MASCARENHAS, L. C. A. M. Performance of very shallow ponds treating effluents from UASB reactors. **Water Science and Technology**, v. 51, n° 12, p. 83-90, 2005.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3ª ed. Belo Horizonte: Segrac, 2005. 452 p.

WANDA, E.M.M.; NYONI, H.; MAMBA, B.B.; MSAGATI, T.A.M. Occurrence of Emerging Micropollutants in Water Systems in Gauteng, Mpumalanga, and North West

Provinces, South Africa. **International Journal Environment Research**, Public Health v. 14, n. 79, 2017.

WANG, Y., HU, W., CAO, Z., FU, X., e ZHU, T. Occurrence of endocrinedisrupting compounds in reclaimed water from Tianjin, China. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.383, p.857–863, 2005.

WEF. **Operation of municipal wastewater treatment plants**. Water Enviroment Federation. V. III, 15th Edition, 1996.

WEIJMA J, LETTINGA G, GUBBELS F. Competition for H₂ between sulfate reducers, methanogens and homoacetogens in a gaslift reactor. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p.75-80, 2002.

WHITTAKER RH A consideration of climax theory: the climax as a population and pattern. **Ecology Monogr**, v. 23, p. 41–78, 1953.

WIJEYEKOON, S.; MINO, T.; SATOH, H.; MATSUO, T. Effects of substrate loading rate on biofilm structure. **Water Research.**, 38:2479–2488, 2004.

WIK, T. Trickling filter and biofilm reactor modeling. **Reviews in Environmental Science Bio/Technology**, v. 2, p. 193–212, 2003.

WINTGENS T, GALLENKEMPER M, MELIN T. Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. **Desalination**, v. 146, p. 387–91, 2002.

WINTGENS T, GALLENKEMPER M, MELIN T. Occurrence and removal of endocrine disrupters in landfill leachate treatment plants. **Water Science and Technology**, v.48, p.127–34, 2003.

WITTEBOLLE, L., MARZORATI, M., CLEMENT, L., BALLOI, A., DAFFONCHIO, D., HEYLEN, K., DE VOS, P., VERSTRAETE,W., & BOON, N. Initial community evenness favours functionality under selective stress. **Nature**, p. 1–4, 2009.

YING, G.; KOOKANA, R.S.; KUMAR, R. Fate of estrogens and xenoestrogens in four sewage treatment plants with different technologies. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 87-94, 2008.

ZHANG, Z.; FENG, Y.; GAO, P.; WANG, C.; REN, N. Occurrence and removal efficiencies of eight EDCs and estrogenicity in a STP. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 5, p. 1366-1373, 2011.

ZHAO Y.G.; WANG AJ, REN N.Q. Effect of carbon sources on sulfidogenic bacterial communities during the starting-up of acidogenic sulfate-reducing bioreactors. **Bioresourse Technology**, v. 101, p. 2952–2959, 2010.

ZITOMER, D.H.ESHROUT, J.D. High-Sulfate, High-Chemical Oxygen Demand Wastewater Treatment Using Aerated Methanogenic Fluidized Beds. **Water Environment Research** v. 72, n. 1, p. 90-97, 2000.