



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

RICARDO BRUNO PINHEIRO DE LIMA

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES  
POR UM SISTEMA COMBINADO UASB-FBP

FORTALEZA

2017

RICARDO BRUNO PINHEIRO DE LIMA

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES  
POR UM SISTEMA COMBINADO UASB-FBP

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

Co-orientadora: Profa. Ms. Patrícia Marques Carneiro Buarque.

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)

---

L71e Lima, Ricardo Bruno Pinheiro de.  
Estudo da eficiência de remoção de micropoluentes emergentes por um sistema combinado UASB-FBP / Ricardo Bruno Pinheiro de Lima. – 2017.  
55 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Ambiental, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

Coorientação: Prof. Me. Patrícia Marques Carneiro Buarque.

1. UASB-FBP. 2. tratamento biológico. 3. micropoluentes emergentes. I. Título.

CDD 628

---




**RICARDO BRUNO PINHEIRO DE LIMA**

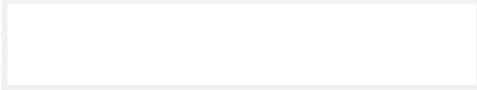
**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES  
POR UM SISTEMA COMBINADO UASB-FBP**

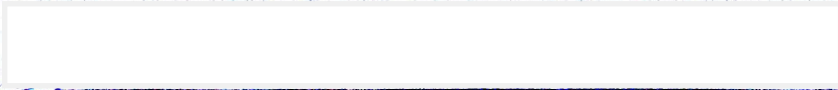
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Engenharia Ambiental da  
Universidade Federal do Ceará, como requisito  
parcial para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Ambiental.

Aprovado em: 09/10/17

**BANCA EXAMINADORA**

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

  
Prof. Ms. Patrícia Marques Carneiro Buarque (Co-orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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



## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

Aos meus amigos e colegas de curso que tornaram essa caminhada mais leve, divertida e que, nesse momento, já deixa uma incrível sensação de nostalgia. Yuri (Mangaletto) pela parceria musical; Rhennara pelas conversas e incontáveis parcerias nos trabalhos; Thayana pelos conselhos, sensatez e carinho; Karol pela casa mais frequentada em tempos de FT; Breno pelo seu primo Habakim; Grazi pela doçura; Gabriel pela sinceridade e melhores comentários nas aulas; Jucá por ser essa figura; Lucas pela Abreu's House, Cida pelo incentivo, Tais pela inspiração, Walter pela amizade e a todos que de alguma forma dividiram as angústias, dúvidas e felicidades da universidade; foi uma honra pra mim.

Aos companheiros do LABOSAN: Daniel, Gilmar (Gilmolas), Luciane (Lu), João Paulo (JP), Andrey, Victória (Vic), Yasmin, Cícero, Amanda, Diego (Did's), Simone, Dayane e Jéssyca por tornar o laboratório um ambiente tão agradável e com tantas estórias pra contar.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus bons professores pela dedicação, aprendizado e inspiração. Aos não tão bons assim; agradeço pelo incentivo a me tornar um profissional digno e nunca deixar apagar a chama do conhecimento.

Ao professor Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva por aceitar o convite para compor a banca examinadora.

Ao professor Dr. André Bezerra dos Santos pela orientação, ensinamentos compartilhados, dentro e fora da sala de aula, paciência, confiança, apoio e pela oportunidade de ter feito parte desta pesquisa.

À amiga e Professora Ms. Patrícia Marques Carneiro Buarque, pela enorme ajuda e disponibilidade, pelos ensinamentos, confiança, apoio e amizade. A quem admiro e desejo todo o sucesso tanto na carreira acadêmica como no crescimento pessoal.

Aos meus companheiros de estágio: Nicole, Amanda, Carla, Emanuel e Naassom por alegrarem o ambiente de trabalho e serem exemplo de competência, ética e comprometimento.

Aos amigos com os quais sempre divido minhas aventuras, inquietações, alegrias e tristezas; com os quais praticamente não se pode ter uma conversa séria, mas nas raras ocasiões que consigo, é sempre muito valorosa: Werley (Bodinho), Lucas (Pililico), Otacílio (Tatá), Dinamon (Dinas), Felipe, Caio (Caiuska), Átila (Bêdê), Adriano, Wallace e Cronemberger (Cronem).

À minha namorada Yanne Mesquita, pelo incentivo, apoio, carinho, cuidado e amor. Por ser um exemplo de profissional, de pessoa, de filha e de irmã. Por acreditar em mim e fazer com que eu sinta a necessidade de manifestar sempre o meu melhor. Te amo!

Aos meus irmãos, Felipe e Renato, com os quais sempre poderei contar.

Aos meus pais Ana Valéria e Francisco Wellington pelo apoio, carinho e amor incondicional; minha inspiração maior e a quem dedico esta vitória.

## RESUMO

O estudo dos micropoluentes emergentes (ME) (e.g. fármacos, hormônios naturais e seus subprodutos, produtos de limpeza e higiene pessoal) vem ganhando grande interesse pela comunidade científica, haja vista que seus efeitos (e.g. toxicidade aquática, seleção de bactérias patogênicas, desregulação endócrina e genotoxicidade) podem ser bastante danosos à saúde humana e ao equilíbrio da fauna e da flora. A principal via de contaminação desses compostos é o descarte inadequado, nas instalações sanitárias, de medicamentos não usados ou com prazos de validade expirado e lançamento de efluentes domésticos, derivadas dos chuveiros, lavatórios, lavanderias e excretas de indivíduos que podem conter medicamentos de uso oral e hormônios naturais. 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. Diante do exposto, surgiu-se a necessidade de desenvolver sistemas de tratamento eficientes e de baixo custo, capazes de reduzir os impactos ambientais causados associados à presença desses compostos. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de remoção de alguns ME (Estrona – E1, Estradiol – E2, 17 $\alpha$  – Etinilestradiol – EE2, Trimetoprima – TMP, Sulfametoxazol – SFX, Diclofenaco – DCF e Bisfenol A – BPA) utilizando um sistema combinado anaeróbio – microaeróbio (reator de manta de lodo e fluxo ascendente – UASB) e aeróbio, com aeração natural e forçada (filtro biológico percolador – FBP). O reator UASB, com volume útil de 3,7 L, operou com TDH de 7 h e COV de 3,7 kg/m<sup>3</sup>.dia. Já o FBP, com 38 L de volume útil e aparas de conduítes como meio suporte, trabalhou com um TDH de 72 h, COV de 0,03 kg DQO/m<sup>3</sup>.dia e TAS de 0,32 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia, caracterizando-se como um sistema de baixa taxa. A pesquisa foi realizada em seis fases distintas, envolvendo aclimação (Fase I); inserção dos micropoluentes (Fase II); implementação da microaeração no reator UASB, utilizando ar sintético (20% mol de O<sub>2</sub>), a partir de um controlador de fluxo de mássico de gás com vazão de 1,0 mL/min (Fase III); adição de uma coluna de borbulhamento (volume útil de 4 L e TDH de 5 h) a montante do FBP (Fase IV), visando aumentar a disponibilidade de oxigênio dissolvido no meio; desligamento e reativação da aeração na coluna (Fases V e VI), respectivamente, para avaliar a eficácia desse sistema de aeração. 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 maior parte sendo removida ainda no reator UASB. Este se mostrou pouco eficiente na remoção de micropoluentes quando operou sob condições anaeróbias estritas, apresentando

média de eficiência de remoção máxima de 58,03% para o Bisfenol A – fase III e mínima de 1,11 % para Diclofenaco – fase VII. Entretanto, a microaeração (fase III) melhorou sobremaneira a remoção desses micropoluentes, com eficiências entre 51,59% e 58,03% para todos os compostos avaliados: BPA – 58,03%; para DCF – 53,0%; para o E2, 17 $\alpha$  – 52,59%; para a E1 – 51,59%; para o EE2 – 55,2%; para o SFX – 56,73% e para a TMP – 52,55%. Em todas as etapas de operação, a remoção desses compostos no FBP foi bastante eficiente apresentando uma média máxima de remoção de 82,88% para Sulfametoxazol na fase V, principalmente com o incremento na concentração de oxigênio dissolvido no meio, realizado por meio de aeração forçada com o auxílio de uma coluna de borbulhamento, reforçando que a disponibilidade de oxigênio contribui efetivamente para o aumento na remoção de micropoluentes emergentes. Assim, concluiu-se que o sistema em estudo se apresentou como uma ótima alternativa ao tratamento de fármacos e hormônios de esgotos sanitários.

**PALAVRAS-CHAVE:** UASB-FBP, tratamento biológico, micropoluentes emergentes.



## ABSTRACT

The study of the emergent micropollutants (EM) (e.g. drugs, natural hormones and their by-products, cleaning and personal hygiene products) has been gaining great interest in the scientific community since their effects (e.g. aquatic toxicity, selection of pathogenic bacteria, endocrine disruption and genotoxicity) can be very harmful to human health and to the balance of fauna and flora. The main route of contamination of these compounds is the inadequate disposal, in the sanitary facilities, of unused or expired medicines and the release of domestic effluents, derived from showers, lavatories, laundries and excreta of individuals who may contain oral medications and natural hormones. Investigations regarding the removal of EM in wastewater treatment plants have been conducted in high-cost technologies such as activated sludge, membranes etc., installed in developed countries. In view of the above, there was the necessity of the development of efficient and low cost treatments systems capable of reducing the environmental impacts caused by the presence of these compounds. So the aim of this study was to evaluate the efficiency of removal of some micropollutants (Estrone - E1, Estradiol - E2,  $17\alpha$  - Ethinylestradiol - EE2, Trimethoprim - TMP, Sulfamethoxazole - SMX, Diclofenac - DCF and Bisphenol A - BPA) using a combined anaerobic-microaerobic system (up-flow anaerobic sludge blanket reactor - UASB) and aerobic, with natural and forced aeration (biological trickling filter - BTF). The UASB reactor, with a useful volume of 3.7 L, operated with hydraulic retention time (HRT) of 7 h and organic loading rate (OLR) of 3.7 kg / m<sup>3</sup>.day. On the other hand, the FBP, with 38 L of useful volume and conduit shavings as filter media, worked with a HRT of 72 h, OLR of 0.03 kg COD / m<sup>2</sup>.day and superficial application rate (SAR) of 0.32 m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>.day, characterizing as a low-rate system. The research was carried out in six distinct phases, involving acclimatization (Phase I); Insertion of the micropollutants (Phase II). Implementation of the microaeration in the UASB reactor, using synthetic air (20% mol O<sub>2</sub>), from a gas mass flow controller with flow rate of 1.0 mL / min (Phase III); Addition of a bubbling column (4 L of useful volume and HRT of 5 h) upstream of the FBP (Phase IV), aiming to increase the availability of dissolved oxygen in the stream and the column aeration desactivation and reactivation (Phases V and VI), respectively, to evaluate the effectiveness of the aeration system. The UASB-FBP system showed a great operational stability during all operation phases, with removal of organic matter in the form of COD, higher than 90%, with most of it being removed still in the UASB reactor. This was shown to be inefficient in the removal of micropollutants when operated under restricted anaerobic conditions, with

maximum removal efficiency of 58.03% for Bisphenol A - phase III and a minimum of 1,11% for Diclofenac - phase VII. However, the microaeration (phase III) has greatly improved the removal of these micropollutants, with efficiencies between 51.59% and 58.03% for all evaluated compounds: BPA - 58.03%; For DCF - 53.0%; For E2, 17 $\alpha$  - 52.59%; For E1 - 51.59%; For EE2 - 55.2%; For SFX - 56.73% and for TMP - 52.55%. In all stages of operation, the removal of these compounds in the FBP was very efficient, presenting a maximum average removal of 82.88% for Sulfamethoxazole in phase V, mainly with the increase in dissolved oxygen concentration in the medium, carried out by forced aeration with the aid of a bubbling column, reinforcing the fact that the availability of oxygen contributes effectively to the increase in the emergent micropollutants removal. Thus, it was concluded that the system under study is presented as a great alternative to the treatment of drugs and hormones in sanitary sewage.

**KEYWORDS:** UASB-FBP, biological treatment, emergent micropollutants.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>AF</b>	Afluente
<b>AGV</b>	Ácidos graxos voláteis
<b>AT</b>	Alcalinidade Total
<b>BPA</b>	Bisfenol A
<b>BTEX</b>	Hidrocarbonetos: benzeno, tolueno, etil-benzeno e os xilenos
<b>CG</b>	Cromatografia gasosa
<b>CL</b>	Cromatografia líquida
<b>CLAE</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência
<b>CONAMA</b>	Conselho nacional do meio ambiente
<b>COV</b>	Carga orgânica volumétrica
<b>DAD</b>	Detector arranjo diôdo
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de oxigênio
<b>DCF</b>	Diclofenaco
<b>DE</b>	Desregulador endócrino
<b>DEHA</b>	Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental
<b>DQO</b>	Demanda bioquímica de oxigênio
<b>e.g.</b>	Por exemplo;
<b>E1</b>	Estrona
<b>E2</b>	Estradiol
<b>EE2</b>	17 $\alpha$ – Etinilestradiol
<b>EF</b>	Efluente
<b>EM</b>	Espectrometria de Massa
<b>ETA</b>	Estação de tratamento de água
<b>ETE</b>	Estação de tratamento de esgoto
<b>FBP</b>	Filtro biológico percolador
<b>HPLC</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência
<b>IC</b>	Circulação interna
<b>LABOSAN</b>	Laboratório de Saneamento Ambiental
<b>PHP</b>	Produtos de higiene pessoal
<b>PVC</b>	Policloreto de polivinila
<b>SEMACE</b>	Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Ceará

<b>SFX</b>	Sulfametoxazol
<b>APHA</b>	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
<b>SPE</b>	Extração em fase sólida
<b>SS</b>	Sólidos em suspensão
<b>SSV</b>	Sólidos suspensos voláteis
<b>ST</b>	Sólidos totais
<b>TAS</b>	Taxa de aplicação superficial
<b>TDH</b>	Tempo de detenção hidráulica
<b>TMP</b>	Trimetoprima
<b>TR</b>	Taxa de recirculação
<b>UASB</b>	Reator de manta de lodo e fluxo ascendente
<b>UFC</b>	Universidade Federal do Ceará
<b>USEPA</b>	United States of Environmental Protection Agency



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Micropoluentes emergentes e suas características químicas. ....	20
Tabela 2 – Eficiências de remoção de micropoluentes para diferentes sistemas de tratamento. .....	27
Tabela 3 – Dimensões dos sistemas reacionais utilizados nos experimentos.....	28
Tabela 4 – Caracterização do meio suporte.....	31
Tabela 5 – Solução de macronutrientes (10 mL de solução/L de alimentação).....	33
Tabela 6 – Solução de micronutriente - elementos traços (1mL de solução/L de alimentação). .....	33
Tabela 7 – Parâmetros operacionais dos sistemas experimentais. ....	35
Tabela 8 – Parâmetros físico-químicos, frequência e métodos de análise. ....	37
Tabela 9 – Parâmetros operacionais do sistema UASB-FBP durante a etapa de aclimação.	39
Tabela 10 – Percentual de metano, gás carbônico e ar presentes no biogás.....	41
Tabela 11 – Concentrações afluentes e efluentes médias e eficiências de remoção de DQO. .	42
Tabela 12 – Médias das concentrações afluentes, efluentes e eficiências de remoção de micropoluentes. ....	50

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Funcionamento dos desreguladores endócrinos.....	19
Figura 2 – Vias de contaminação por micropoluentes emergentes. ....	21
Figura 3 – Configuração do sistema experimental utilizado. ....	29
Figura 4 – Sistemas reacionais utilizados: UASB, Coluna de Borbulhamento e FBP.....	30
Figura 5 – Medidor de fluxo mássico utilizado na microaeração. ....	31
Figura 6 – Inoculação do Filtro Biológico Percolador. ....	32
Figura 7 – Extração em fase sólida (SPE). ....	36
Figura 8 – Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC). ....	37
Figura 9 – Variação das vazões molares de metano, dióxido de carbono e nitrogênio durante os experimentos. ....	40
Figura 10 – 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. ....	43
Figura 11 – Eficiências de remoção de micropoluentes no Reator UASB.....	45
Figura 12 – Eficiências de remoção de micropoluentes no Sistema Coluna-FBP. ....	46
Figura 13 – Eficiências de remoção de micropoluentes na Coluna de borbulhamento.....	48
Figura 14 – Eficiências de remoção de micropoluentes no Sistema UASB-FBP. ....	49

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	<b>16</b>
2.1	Objetivo Geral.....	16
2.2	Objetivos Específicos.....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
3.1	Micropoluentes Emergentes.....	17
3.2	Funcionamento dos desreguladores endócrinos.....	18
3.3	Ocorrência de micropoluentes em matrizes ambientais.....	21
3.4	Determinação dos micropoluentes emergentes.....	22
3.5	Métodos não biológicos de remoção de micropoluentes emergentes.....	22
3.6	Métodos biológicos de remoção de micropoluentes emergentes.....	24
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>28</b>
4.1	Construção e operação dos sistemas experimentais.....	28
4.2	Inóculos.....	31
4.3	Afluente Sintético .....	32
4.4	Procedimento Experimental.....	33
4.5	Análises Químicas.....	36
4.6	Métodos Estatísticos .....	38
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>39</b>
5.1	Desempenho dos sistemas na fase de aclimação.....	39
5.2	Produção de metano e remoção de DQO .....	40
5.2.1	<i>Avaliação do Biogás</i> .....	40
5.2.2	<i>Remoção de DQO</i> .....	42
5.3	Remoção de Micropoluentes.....	44
5.3.1	<i>Remoção de Micropoluentes no reator UASB</i> .....	44
5.3.2	<i>Remoção de Micropoluentes no FBP</i> .....	46
5.3.3	<i>Remoção de Micropoluentes no sistema combinado UASB-FBP</i> .....	48
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>51</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>52</b>

## 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), 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 ( $\text{ng. L}^{-1}$  e  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) 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 (HIGNITE & AZARNOFF, 1977; AHERNE; ENGLISH; MARKS, 1985), 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 disso temos os 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, alguns métodos não destroem os contaminantes, mas apenas os transportam de



fase, produzindo um acúmulo de resíduos tóxicos (AQUINO *et al.*, 2013; BRANDT, 2012; GURR e 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 *et al.* (2009); MCADAM *et al.* (2011), PEDROUZO *et al.* (2011); RADJENOVIC *et al.* (2009), ZHANG *et al.* (2011).

De acordo com Van Handeel e Lettinga (1994) apud da 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; DA SILVA 2005; DUDA, OLIVEIRA, 2011; MACHDAR *et al.*, 2000; MOAWAD *et al.*, 2009; PRAKASH *et al.*, 2007; SOUSA *et al.*, 2001; VON SPERLING *et al.*, 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 CO<sub>2</sub> e água (BRANDT, 2012; CHERNICHARO, 2006; KHAN *et al.*, 2011; KASPRZYK-HORDERNA, DINSDALEB, GUWY, 2009).

No entanto, alguns estudos relatam que o oxigênio presente nos FBP pode ser pouco eficiente na remoção de nutrientes e compostos microcontaminantes, fazendo-se necessária a inserção de sistemas de aeração forçada (NOLTING, 200; WIK, 2003).

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a remoção de micropoluentes emergentes em um sistema combinado UASB seguido de filtro biológico percolador (FBP).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- ✓ Avaliar a eficiência de remoção dos micropoluentes emergentes Estrona – E1, Estradiol – E2, 17 $\alpha$  – Etinilestradiol – EE2, Trimetoprima – TMP, Sulfametoxazol – SFX, Diclofenaco – DCF e Bisfenol A – BPA em UASB sob condições anaeróbias e microaeróbias;
- ✓ Avaliar o uso de uma coluna de aeração pré FBP na eficiência de remoção dos micropoluentes emergentes;
- ✓ Avaliar a remoção no sistema combinado UASB seguido de FBP com aeração natural.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Micropoluentes Emergentes

Os resíduos farmacêuticos, hormônios, produtos de higiene pessoal (PHP) e Químicos perturbadores (e.g. composição de plásticos) são classificados como micropoluentes emergentes. 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.*, 2005).

Esses compostos geralmente se encontram em matrizes ambientais aquosas em uma faixa de concentração muito baixa (e.g.  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ ), entretanto, mesmo em baixas concentrações, podem ter efeitos adversos sobre o meio ambiente e à saúde humana (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;LEE *et al.*, 2010).

Este 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, se destaca 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 e COLLINS, 2011). Estimativas atuais apontam que cerca de 100 toneladas desse composto são liberadas na atmosfera a cada ano (VANDENBERG *et al.*, 2010; RUBIN, 2011).

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

Dentre os desreguladores endócrinos, também estão os hormônios naturais e sintéticos (e.g. estrona,  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol), cujos efeitos associados à sua exposição tem 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), e outros são utilizados na formulação de anticoncepcionais ( $17\alpha$ -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; THOMPE *et al.*, 2001).

Em linhas gerais os micropoluentes emergentes são um grupo de características distintas, que os tornam ambientalmente relevantes por terem um nível crescente de utilização e contaminação (FILHO;LUVIZOTTO-SANTOS *et al.*, 2007).

Esses compostos abrangem um leque de substâncias que estão presentes em medicamentos, desinfetantes, detergentes, pesticidas, conservantes, aditivos alimentares, produtos para higiene pessoal etc., que podem ser encontrados no meio ambiente, em corpos receptores, lodo biológico, esgoto, sedimentos etc. Tais substâncias podem causar sérios impactos ao meio ambiente e à saúde humana, como por exemplo desregulação endócrina (SOUZA, 2011).

Segundo Souza (2011), no município de Fortaleza o poder público desconhece as concentrações dos micropoluentes emergentes nos esgotos brutos (tanto em esgotos sanitários, como em industriais ou hospitalares). Até então não existem estudos que tratem sobre a permanência desses compostos em corpos hídricos importantes na capital, assim como faltam dados sobre a remoção dos mesmos em ETEs de baixo custo, como por exemplo sistemas de lagoas de estabilização, aeróbios/anaeróbios etc.

### **3.2 Funcionamento dos desreguladores endócrinos**

Segundo Ghiselli e Jardim (2007), um DE pode ser definido com base nos seus efeitos, que dependem da maneira com que esses compostos interagem com os receptores hormonais. Estes receptores possuem alta afinidade por hormônios específicos produzidos no organismo, por isso, uma determinada substância química, que tem a capacidade de se ligar a estes receptores, pode gerar uma resposta, mesmo com concentrações extremamente baixas.

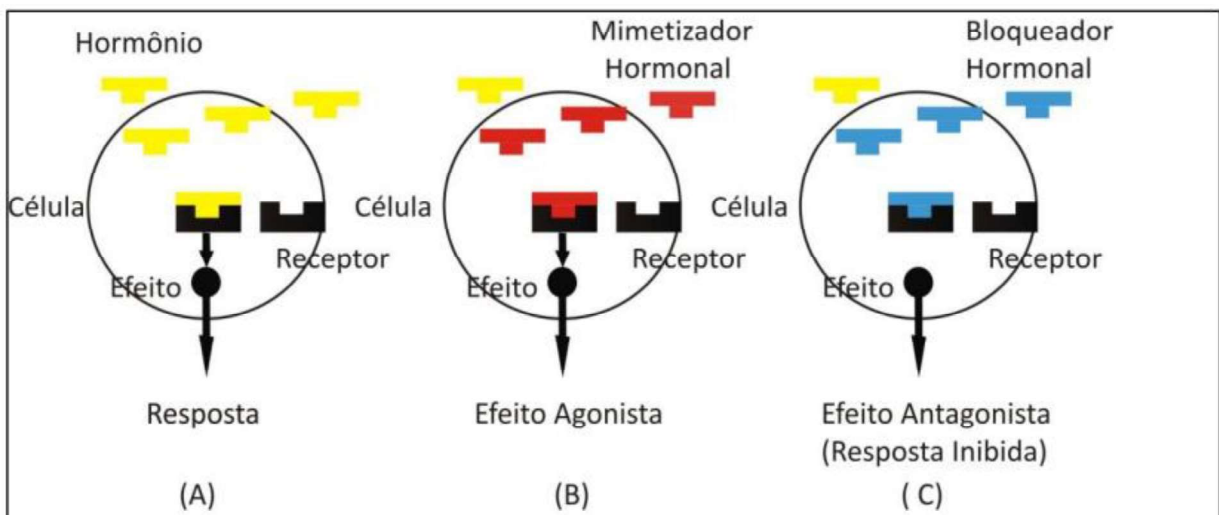


O interferente endócrino pode interagir com os receptores alterando a sua resposta natural de basicamente três maneiras:

- A substância pode atuar como um mimetizador, se ligando ao receptor hormonal e imitando a ação de um determinado hormônio. Esse processo é chamado de efeito agonista.
- A substância pode se ligar ao receptor impedido que o seu hormônio natural faça essa conexão, bloqueando assim a sua resposta natural. Este é o efeito antagonista.
- As substâncias podem causar ainda alterações na síntese e na remoção dos hormônios de seus respectivos receptores além de interações com sistemas multi-hormonais.

A interação do tipo de composto químico com os receptores hormonais é representada abaixo (Figura 1).

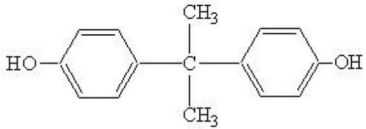
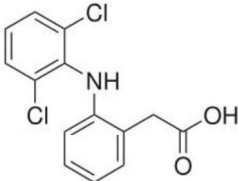
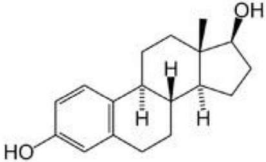
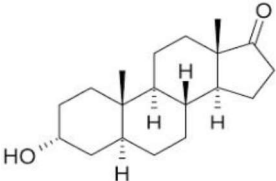
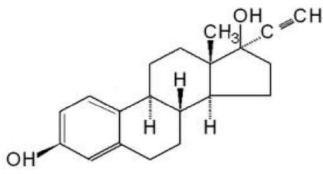
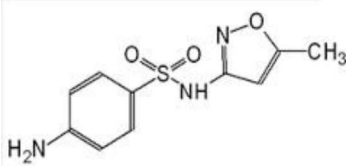
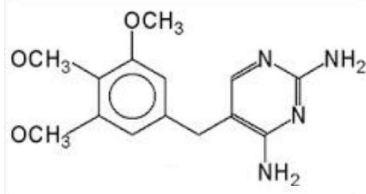
Figura 1 – Funcionamento dos desreguladores endócrinos.



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 1).

Tabela 1 – Micropoluentes emergentes e suas características químicas.

Micropoluente	Tipo	Fórmula Molecular	Massa Molar ( $g.mol^{-1}$ )	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	

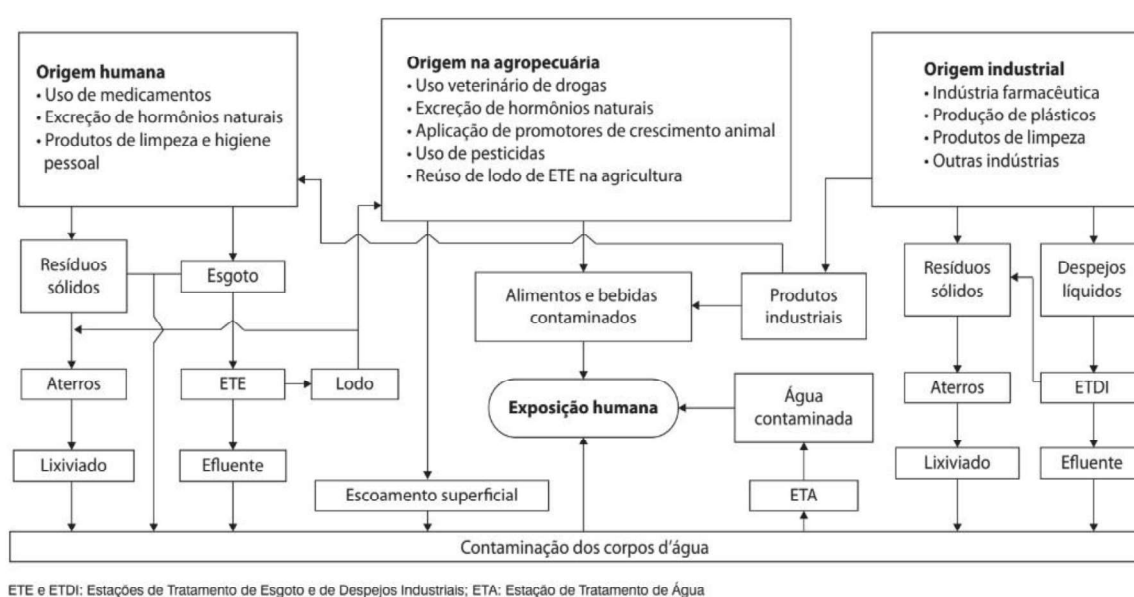
Fonte: Adaptado de Vidal (2015).

### 3.3 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).

Figura 2 – Vias de contaminação por micropoluentes emergentes.



Fonte: Santos (2010)

Na Figura 2 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, este fato somado à outras propriedades físico-químicas, lhes conferem uma alta tendência à bio-acumulação. Sabe-se que cerca de 30% dos fármacos desenvolvidos é lipofílico, 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.

### 3.4 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  $\text{ng/L}$ ), 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, 2005; PESSOA *et al.*, 2015).

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 desta 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 diódos (CLAE-DAD), cuja separação e determinação tem se mostrado bastante efetiva (DA SILVA, COLLINS, 2011; VIDAL, 2015).

Como as concentrações de analitos em matrizes ambientais geralmente são muito baixas, se faz 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 (GIROTTI *et al.*, 2007; PESSOA *et al.*, 2012).

### 3.5 Métodos não biológicos de remoção de micropoluentes emergentes

Nos últimos anos, 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.

Mesmo assim algumas tecnologias de tratamento apresentam a possibilidade de remoção de vários micropoluentes em ETEs, como por exemplo: transformações químicas, fotodegradação e volatilização, os quais irão depender da tecnologia de tratamento empregada (SOUZA, 2011).

A **degradação química** pode ocorrer, por exemplo, no processo de hidrólise de substâncias conjugadas dos fármacos e DE. Contudo, é desprezível na maior parte dos casos, já que os processos biológicos são muito mais importantes no fenômeno da desconjugação (CIRJA *et al.*, 2008). Muitas vezes, a ação dos microrganismos na hidrólise de conjugados se inicia antes mesmo da entrada do esgoto na ETE (AQUINO *et al.* 2013).

A **fotodegradação** ou fotólise pode ocorrer de forma direta ou indireta. A fotodegradação direta é observada quando a molécula do microcontaminante possui uma ligação química que é clivada quando exposta e excitada pela luz (GURR e REINHARD, 2006). Na fotodegradação indireta, algumas moléculas presentes no meio são excitadas pela luz da mesma forma e, após a clivagem dessas moléculas, são formados radicais livres que podem reagir degradando os DE (GURR e REINHARD, 2006). Alguns estudos abordam a fotodegradação em águas superficiais ou em escala laboratorial com o uso de lâmpadas para simular a luz solar natural (LEECH; SNYDER; WETZEL, 2009; CHOWDHURY; CHARPENTIER; RAY, 2010, 2011). Porém, na maioria das vezes a fotodegradação é um mecanismo desprezível para a remoção de DE em ETE devido principalmente às configurações das unidades de tratamento (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

Na **Volatilização** deve-se considerar que a maioria dos DE possuem estruturas moleculares muito grandes e, por consequência, são pouco voláteis. Por esse motivo, o mecanismo de remoção desses compostos em ETE via volatilização é desprezado em praticamente todas as pesquisas no tema (AQUINO *et al.*, 2013; SUÁREZ *et al.*, 2008).

Técnicas fundamentadas em processos de **nanofiltração e osmose reversa** costumam apresentar uma elevada eficiência na remoção de fármacos. Infelizmente, o elevado custo operacional envolvido dificulta o desenvolvimento de rotinas orientadas ao tratamento de grandes volumes de resíduos (CRUZ;HENNING *et al.*, 2010).

Outra opção são os sistemas fundamentados em processos de adsorção, que têm sido propostos como técnica promissora de remoção desses compostos em ambientes aquáticos devido ao baixo custo e elevada seletividade para adsorção de compostos específicos (FUKAHORI *et al.*, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014), dentre os adsorventes comumente utilizados para remoção de micropoluentes podemos citar o carbono ativado (VIDAL *et al.*, 2015c). Outros materiais comumente utilizados como adsorventes na remoção de

desreguladores endócrinos são as zeólitas sintéticas (CABRERA-LAFAURIE *et al.*, 2014), materiais poliméricos (JOSEPH *et al.* 2011), argilas (WANG *et al.* 2015) e argilas pilarizadas (VIDAL *et al.* 2015b; CABRERA-LAFAURIE *et al.* 2015). Diversas vantagens como disponibilidade abundante, baixa toxicidade, alto potencial de troca iônica, além de baixo custo, proporcionam que argilas naturais sejam utilizadas como adsorvente alternativo no tratamento de águas residuárias (SANTOS, 1989).

Entretanto, processos adsortivos, apesar de viabilizar a depuração dos resíduos, 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 (SOUSA, 2011).

Como nas ETE convencionais é pouco viável a utilização das tecnologias já supramencionadas, torna-se importante avaliar a remoção de fármacos e DE em sistemas de tratamento de esgoto convencionais, que utilizam reatores biológicos (AQUINO *et al.*, 2013).

### **3.6 Métodos biológicos de remoção de micropoluentes emergentes**

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. Estas enzimas são excretadas das células em solução ou são liberadas quando células envelhecidas sofrem lise em condições de baixo crescimento. 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  $\log K_{ow}$ , 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 se faz 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 (SERVOS *et al.*, 2008; QUEIROZ *et al.*, 2012). Dentre esses, 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, visto que possui 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 não possui eficiência na remoção de nutrientes e patógenos, se faz 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 além de 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.*, 1999).

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).



Tabela 2 – Eficiências de remoção de micropoluentes para diferentes sistemas de tratamento.

Sistema de tratamento	Eficiência de remoção (mín./máx. %)								Referência
	E1	E2	EE2	BPA	DCF	SMX	TMP		
FBP	50/67	81/92	64	65/91	-85/54	-21/98	-39/40		(1) Brandt (2012); (2) Ternes et al., 1999; (3) Kasprzyk-Hordern, Dinsdale e Guwy 2009; (4) Spengler et al., 2001; (5) Jiang et al., 2005
Lagoas de estabilização	1/100	32/98	25/99	20/100	70	28/78	66/94		(1) Brandt (2012); (6) Froehner et al., 2011; (7) Ying, Kookana e Kumar 2008; (8) Servos et al., 2005; (9) Karthikeyan et al., 2006; (10) Conkle, White e Metcalfe 2008; (23) Coleman et al., 2010;
Lodos ativados	15/81	17/100	13/100	/	17/60	67	/		(19) Ghiselli, 2006; (20) Jelic et al., 2011; (21) Carballa et al., 2004; (22) Vega-Morales et al., 2010; (24) Chang et al., 2011; (25) Sim et al., 2011.
Wetlands	/	/	/	/	0/96	15/66	36/56		(1) Brandt (2012); (10) Conkle, White e Metcalfe 2008; (11) Matamoros et al., 2006; (12) Matamoros et al., 2008; (13) Matamoros et al., 2009; (14) Vericchi et al., 2010; (15) Galletti et al., 2010;
Lagoas Anaeróbias	96	98	/	/	/	/	/		(8) Servos et al., 2005
UASB	/	/	/	-87/-5	-41/22	-37/60	45/100		(16) Queiroz et al., 2012; (17) Reyes et al., 2010; (18) Graaff et al., 2011; (26) 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.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Construção e operação dos sistemas experimentais

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 borbulhamento e um Filtro Biológico Percolador – FBP. Os sistemas experimentais avaliados foram confeccionados a partir de tubos e conexões de PVC para esgoto, cujas dimensões se encontram apresentadas abaixo (Tabela 3) e a configuração conforme Figuras 3 e 4.

Tabela 3 – Dimensões dos sistemas reacionais utilizados nos experimentos.

<b>Características</b>	<b>UASB</b>	<b>Coluna</b>	<b>FBP</b>
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 <sup>2</sup> )	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: Do autor (2017).

O reator UASB possuía um mecanismo de recirculação do efluente, em média 0,7 L/dia, utilizando uma bomba dosadora, 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.

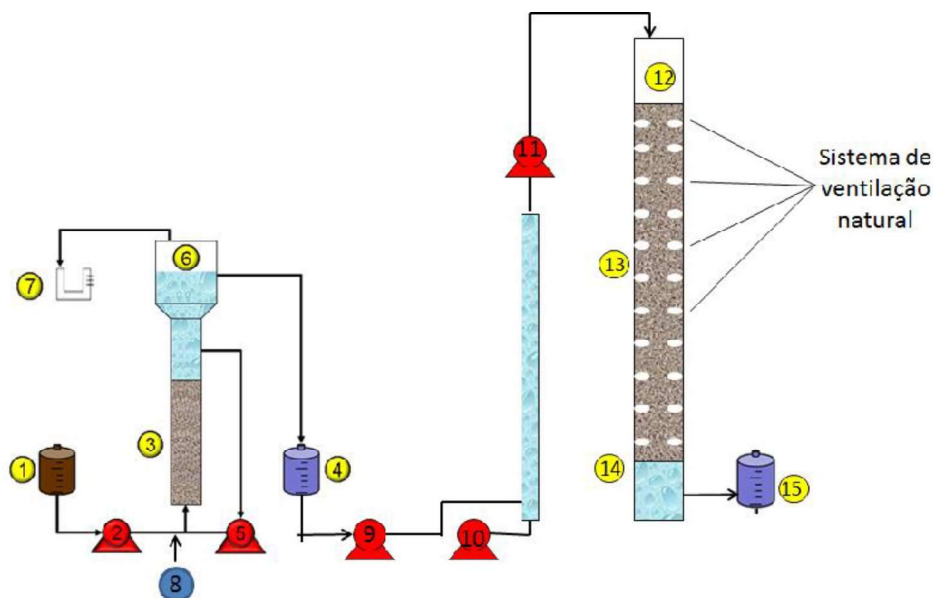
O afluente UASB foi mantido sob refrigeração, durante todo o experimento, a uma temperatura de aproximadamente 5°C, a fim de evitar a proliferação de microrganismos e, portanto, sua degradação prematura (Figura 4). A alimentação do reator anaeróbio e da coluna de borbulhamento, quando utilizada, foi realizada através de bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) utilizando tubos flexíveis de Tygon® Fuel and Lubricant (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  $28^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Vale salientar que ambos operavam em fluxo contínuo.

O biogás gerado pelo reator UASB era coletado e quantificado pelo método de deslocamento de líquido utilizando medidores de gás automáticos, e posteriormente caracterizado por cromatografia gasosa (Firmino *et al*, 2015).

Na fase III do experimento o reator anaeróbio foi submetido à microaeração, aplicada de forma simplificada, inserindo-se pequenas quantidades de ar sintético (20 % mol de  $\text{O}_2$ ) no reator, junto a alimentação, a partir de um controlador de fluxo de mássico de gás (Cole Parmer, USA) com vazão de 1,0 mL/min (Figura 5).

Figura 3 – Configuração do sistema experimental utilizado.



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 borbulhamento; 10 – Aeração da coluna; Alimentação do FBP; 12 - Sistema de distribuição do afluente utilizando um chuveiro; 13 – Apêndices como meio suporte; 14 – Sistema de drenagem de fundo de acrílico; 15 – Efluente final.

Fonte: Do autor (2017).

A coluna de borbulhamento foi adicionada na etapa IV do procedimento experimental, localizada a montante do FBP (Figuras 3 e 4), 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 O<sub>2</sub>/L.

O FBP foi o último sistema reacional de tratamento avaliado, era alimentado com o efluente UASB ou proveniente da coluna de borbulhamento, após a sua inserção (etapa IV), utilizando uma bomba dosadora (marca Hanna, modelo HL-20), com uma vazão média de 10 L/dia (TDH ~ 3 dias), taxa de aplicação superficial de 0,32 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.dia e COV em torno de 0,03 kgDQO/m<sup>3</sup>.dia, classificando-se como um FBP de baixa taxa. O mecanismo de distribuição afluente era fixo, no qual utilizou-se um chuveiro, de mesmo diâmetro (Tabela 3), posicionado na parte superior do filtro, conforme Figura 3. A Figura 5 apresenta o medidor de fluxo mássico utilizado na microaeração.

Figura 4 – Sistemas reacionais utilizados: UASB, Coluna de Borbulhamento e FBP.



Fonte: Do autor (2017).

Figura 5 – Medidor de fluxo mássico utilizado na microaeração.



Fonte: Do autor (2017).

O filtro biológico percolador possuía aberturas ao longo de seu comprimento, 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 aparadas de eletrodutos em PVC ou aparas de conduítes, cujas características físicas e propriedades se encontram dispostas na Tabela 4. 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 – Caracterização do meio suporte.

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

Fonte: Do autor (2017).

## 4.2 Inóculos

Os lodos foram caracterizados por meio da análise em relação aos sólidos em suspensão (SS) e sólidos suspensos voláteis (SSV), de acordo com *Standard Methods for the*

*Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). O reator UASB foi inoculado com aproximadamente 1 litro de lodo a uma concentração aproximada de 65 g SSV/L, coletado de um reator anaeróbio de circulação interna (IC) da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de cerveja localizada no município de Horizonte, Ceará.

O FBP foi inoculado com uma biomassa proveniente de um sistema de lodo ativado de uma cervejaria localizada no município de Pacatuba, Ceará. Para a inoculação, o meio suporte foi posto em contato com aproximadamente 18 L de lodo, numa concentração de 2,4 g SSV/L, por um período de 24 horas, e sob condições de aeração, conforme demonstrado na Figura 6. Após esse período, o meio suporte e o lodo eram inseridos no filtro.

Figura 6 – Inoculação do Filtro Biológico Percolador.



Fonte: Do autor (2017).

### 4.3 Afluente Sintético

O afluente sintético foi preparado utilizando água potável, contendo uma mistura dos micropoluentes avaliados, ou seja, Estrona (99,0%, Sigma-Aldrich, EUA),  $\beta$ -Estradiol (98,0%, Sigma-Aldrich, EUA),  $17\alpha$ -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), etanol (46,07%, Dinâmica, Brasil). Estes micropoluentes foram dissolvidos em etanol por meio de banho ultrassônico (90 segundos). O etanol funcionou como doador de elétrons, meio basal constituído de macronutrientes (Tabela 5), e micronutrientes (Tabela 6), o qual foi preparado de acordo com Firmino *et al.* (2010).

Procurando manter o pH próximo à neutralidade, pH 7, a solução foi tamponada com bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) na proporção de 1 g de  $\text{NaHCO}_3$  para cada 1 g de DQO contida no substrato afluente (DOS SANTOS, 2005).

Tabela 5 – Solução de macronutrientes (10 mL de solução/L de alimentação).

<b>Nutriente</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
$\text{NH}_4\text{Cl}$	280
$\text{K}_2\text{PO}_4$	250
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10

Fonte: Dos Santos (2005).

Tabela 6 – Solução de micronutriente - elementos traços (1mL de solução/L de alimentação).

<b>Nutriente</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
$\text{H}_3\text{BO}_3$	50
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2000
$\text{ZnCl}_2$	50
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2000
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	92
$\text{NaSeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	162
EDTA	1000

Fonte: Dos Santos (2005).

#### 4.4 Procedimento Experimental

Os experimentos com afluente sintético foram executados em seis fases distintas, incluindo a fase de aclimatação (etapa I), e os principais parâmetros operacionais monitorados nestas fases estão relacionados na Tabela 7. 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 aclimatação, os micropoluentes emergentes estudados (etapa II), foram adicionados ao afluente sintético de alimentação.

Mais uma vez após a estabilização dos sistemas, o reator UASB foi suplementado com baixas concentrações de ar sintético, a uma vazão de 1,0 mL/min, fase 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.

Em seguida, para avaliar a necessidade de suplementação de oxigênio no FBP, a fim de melhorar a disponibilidade de oxigênio no meio, e a conseqüente remoção de fármacos e hormônios, uma coluna de borbulhamento foi adicionada para aerar o afluente ao FBP (etapa IV). Posteriormente, 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.

Vale salientar que a transição entre as etapas foi feita após a verificação da estabilidade da concentração efluente (variação de até 10%) das concentrações dos desreguladores endócrinos estudados.

Na Tabela 7 estão elencados os valores das concentrações afluentes para os sistemas reacionais e suas respectivas etapas.



Tabela 7 – Parâmetros operacionais dos sistemas experimentais.

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

Fonte: Do autor (2017).

#### 4.5 Análises Químicas

Os parâmetros avaliados nas amostras afluentes e efluentes dos reatores, durante o período de operação, bem como os métodos utilizados para avaliação desses parâmetros e as frequências de análise estão dispostos de forma sintetizada na Tabela 8.

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 do filtrado (Figura 7) e posterior identificação e quantificação dos compostos pela análise do eluído (extrato obtido após eluição do cartucho de SPE).

Figura 7 – Extração em fase sólida (SPE).



Fonte: Do autor (2017).

Para isso, utilizou-se um cromatógrafo líquido Shimadzu (20A Prominence) (Figura 8) com detector por arranjo de diodo (SPD-M20A) (215 nm), duas bombas (LC-20AT), forno (CTO-20A), degaseificador (DGU-20A3), coluna Hichrom5 C18 (25 cm x 4,6 mm D.I, 0,4  $\mu$ m), 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 mL/min e após 5 minutos de corrida o fluxo foi aumentado para 2,0 mL/min. A temperatura do forno foi mantida em 35 °C e o volume de injeção de 20  $\mu$ L.

Figura 8 – Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC).



Fonte: Do autor (2017).

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 (CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) era lido no cromatógrafo gasoso (*Gas Chromatograph, Shimadzu – GC 17A*) e o pH foi medido em um phmetro da marca Digimed modelo DM 20.

Na Tabela 8 está expressa a frequência e os métodos de análise utilizadas nos experimentos.

Tabela 8 – Parâmetros físico-químicos, frequência e métodos de análise.

<b>Parâmetros</b>	<b>Frequência</b>	<b>Método</b>	<b>Referência</b>
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 <sup>2-</sup>	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: Do autor (2017).

#### 4.6 Métodos Estatísticos

A análise dos dados foi realizada utilizando as rotinas estatísticas do programa computacional *SPSS 22.0 for Windows*, sendo aplicados os testes não paramétricos de Mann-Whitney e Kruskal-Wallis, os quais são menos restritivo ao tipo de distribuição e homogeneidade dos dados, a fim de comparar o desempenho dos sistemas reacionais durante as diferentes etapas experimentais. Os resultados foram avaliados de acordo com o valor de  $p$ . Se  $p \leq 0,050$ , a hipótese nula é rejeitada, ou seja, os grupos de dados são considerados estatisticamente diferentes.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Desempenho dos sistemas na fase de aclimação

Os parâmetros descritos na seção 4.5 foram periodicamente monitorados na fase de aclimação. Os valores médios e os desvios padrão para as variáveis que caracterizam o desempenho do sistema de tratamento avaliado durante esta fase de aclimação (Etapa I) estão apresentados abaixo (Tabela 9).

Tabela 9 – Parâmetros operacionais do sistema UASB-FBP durante a etapa de aclimação.

Reator	DQO <sub>a</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	Remoção de DQO (%)	pH <sub>e</sub>	AB <sub>e</sub> (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	AGV <sub>e</sub> (mg CaCO <sub>3</sub> /L)
UASB	888 [96]	95 [1]	7,0 – 7,7	705,8 [114]	52,8 [27]
FBP	41 [13]	20 [18]	7,8 – 8,9	487 [95]	72,0 [32]

Fonte: Do autor (2017).

Notas: DQO, demanda química de oxigênio; AB, alcalinidade a bicarbonato; AGV, ácidos graxos voláteis; os subscritos *a* e *e* significam, respectivamente, afluente e efluente.

O sistema UASB-FBP apresentou excelente estabilidade operacional durante a fase de aclimação, com remoções de DQO médias globais variando de 94% a 98%, sendo o reator anaeróbio o principal responsável pela remoção da matéria orgânica presente no meio, com percentual de remoção médio superior a 95%, como descrito na Tabela 9. Assim, as concentrações de DQO já chegavam baixas no Filtro Biológico Percolador, o que fez com que o FBP não atuasse de forma significativa na remoção da matéria orgânica, apresentando também, devido a esta condição, grande variação na concentração afluente e percentual de remoção (Tabela 9).

Segundo Behling *et al.* (1997), um bom indicador da estabilidade operacional em reatores anaeróbios é a relação AGV/AT, cujo valor ideal deve ser inferior a 0,4. No sistema em estudo, a relação AGV/AT 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.

O pH do efluente ao reator UASB corrobora com tal observação, haja vista que se mantiveram praticamente constantes e próximos do valor neutro, dentro da faixa de 6,7 a 7,4, recomendada para sistemas anaeróbios (CHERNICHARO, 2007), indicando, assim, um

metabolismo ativo dos microrganismos metanogênicos (SOMASIRI *et al.*, 2008).

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 CaCO<sub>3</sub>/L (EPA, 1993) e o pH sofreu pouca variação, permanecendo próximo a faixa de neutralidade, conforme visto na Tabela 9.

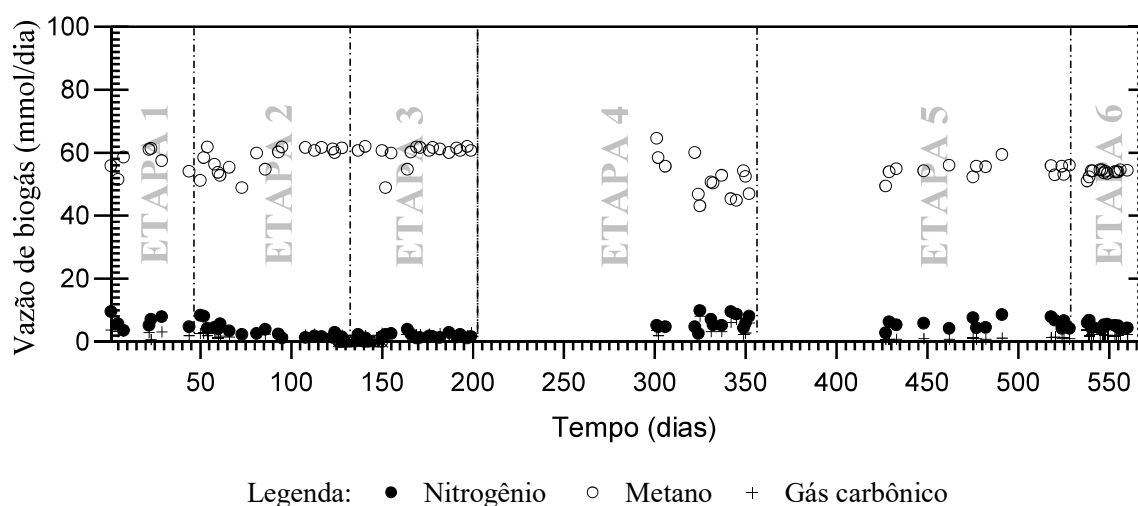
Por fim, o bom funcionamento dos sistemas reacionais também pode ser observado pela alta concentração de metano no reator UASB, observado na caracterização do biogás, com valores superiores a 87%, indicando também o satisfatório metabolismo da comunidade microbiana no processo de degradação da matéria orgânica.

## 5.2 Produção de metano e remoção de DQO

### 5.2.1 Avaliação do Biogás

A vazão molar de metano (CH<sub>4</sub>) na fase de aclimação do reator anaeróbio variou entre 56,4 [3,4] mmol/d, com percentual de metano de aproximadamente 87%, como pode ser observado na Figura 9 e Tabela 10.

Figura 9 – Variação das vazões molares de metano, dióxido de carbono e nitrogênio durante os experimentos.



Fonte: Do autor (2017).

Tabela 10 – Percentual médio de metano, gás carbônico e ar presentes no biogás.

Variáveis	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV	Etapa V	Etapa VI
%Ar (N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> )	9 [0,03]	3,2 [0,01]	22,7 [0,04]	9,2 [0,03]	8,1 [0,01]	1,5 [0,01]
%CH <sub>4</sub>	87,4 [0,04]	93,3 [0,02]	69,1 [0,04]	89,2 [0,03]	88,1 [0,02]	90,6 [0,01]
% CO <sub>2</sub>	3,6 [0,01]	3,5 [0,01]	8,2 [0,03]	1,7 [0,003]	3,8 [0,01]	7,9 [0,001]

Fonte: Autor (2017).

Com relação ao dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), foram obtidas baixas vazões molares (Figura 9) principalmente na primeira fase dos experimentos, com valores de 2,3 [0,9] mmol/d. Tal valor poderia estar sendo subestimado devido aos problemas de medição do biogás e também pelo menor período de operação dos reatores no qual o consórcio ainda estava em fase de adaptação. Nas fases seguintes, tanto as vazões, como os percentuais de dióxido de carbono variaram discretamente, mantendo-se entre 1,7% e 8,2% de CO<sub>2</sub> (Tabela 10). No entanto, o percentual deste gás manteve-se baixo, como esperado para os tipos de sistemas avaliados, em que a degradação da matéria orgânica tende a gerar como metabólitos um percentual maior de metano.

Já que não se dispunha de uma metodologia para a medição de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> separadamente, a quantificação desses compostos foi em termos de ar (N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>). Observou-se que o percentual de ar presente no meio (Tabela 10) se manteve bem reduzido para as etapas I, II, IV, V e VI, variando entre 1,5% e 9,2%, se apresentado bastante estável. Tal fato contribui para a manutenção anaeróbia do meio, reduzindo também o desprendimento de lodo e posterior aumento dos sólidos no efluente. Na etapa III do experimento houve um acréscimo significativo nas vazões e percentuais dessa mistura gasosa, conforme mostrado na Tabela 10 e Figura 9.

Esse aumento na concentração de ar sintético na etapa III dos experimentos foi atribuído à suplementação de oxigênio no reator UASB, por meio do ar atmosférico, na fase de microaeração. Mesmo em baixas concentrações, a inserção de ar sintético ao meio aumentou sobremaneira o percentual de ar quantificado nessa etapa, passando de 3,2% para 22,7%, um incremento de mais de 600% (Tabela 10).

Em nenhuma fase dos experimentos foi observado incremento de sulfeto ou amônia no biogás. Uma possível explicação para os baixos valores de sulfeto no biogás, além das baixas concentrações de sulfato no esgoto sintético, é o valor de pH próximo à neutralidade, que não favorece a presença de sulfeto na forma de H<sub>2</sub>S, a qual se dá em baixos valores de pH. O valor de pH próximo à neutralidade também desfavorece a formação de amônia na forma gasosa, haja

vista que o nitrato presente no meio estava sendo possivelmente convertido a nitrogênio gasoso, não ocorrendo, assim, a sua redução dissimilativa (nitrato → amônia).

### 5.2.2 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 11 são apresentados os valores médios, na Figura 10 observa-se a variação das componentes ao longo do tempo.

Tabela 11 – Concentrações afluentes e efluentes médias e eficiências de remoção de DQO.

Fases de operação	Concentração média DQO (mg O <sub>2</sub> /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 [77]	57 [21]	94 [2]
	V	952 [188]	74 [21]	91 [6]
	VI	989 [34]	85 [14]	91 [1]
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]
FBP	I	41 [13]	33 [14]	20 [18]
	II	35 [13]	28 [13]	17 [34]
	III	60 [32]	37 [20]	30 [35]
	IV	39 [13]	35 [21]	31 [24]
	V	62 [22]	48 [30]	29 [28]
	VI	59 [21]	43 [28]	31 [30]

Fonte: Do autor (2017).

Notas: 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 e 16 amostras, respectivamente, para as fases I, II, III, IV, V e VI.

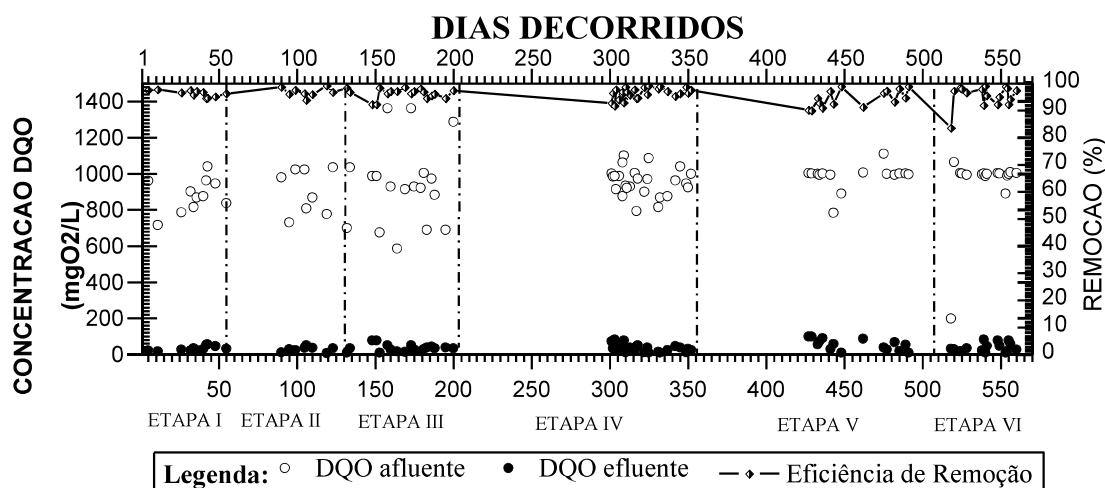
As remoções globais de DQO variaram entre 95% e 97%, com média de 96% em todas as fases de operação. Observa-se na Tabela 11 que a maior parte da matéria orgânica removida foi ainda no reator UASB, primeira etapa do processo, com eficiências de remoção superiores a 90% em todas as fases de operação, corroborando com os estudos realizados por Almeida *et al.* (2009) e Porto *et al.* (2006). Alguns autores relatam que sistemas anaeróbios possuem certa limitação ao atendimento das concentrações de matéria orgânica efluente exigida



pelas legislações ambientais vigentes, principalmente se o corpo receptor possuir baixa capacidade de autodepuração (CHERNICHARO *et al.*, 2001; CHERNICHARO, 2006).

É importante observar que os valores médios de DQO afluente obtidos mantiveram-se inferiores ao valor teórico de 1.000 mg O<sub>2</sub>/L, esperado para as soluções preparadas (Tabela 11). Nota-se também um valor de DQO abaixo da DQO teórica na Fase I, o que provavelmente foi 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 sistema UASB-FBP não sofreu influência perceptível de tal problema (Figura 10).

Figura 10 – 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.



Fonte: Do autor (2017).

Observou-se que a inserção da microaeração (Etapa 3) no reator UASB não alterou de forma significativa os percentuais de remoção global de DQO no sistema ( $p > 0,05$ ), quando comparados aos períodos anteriores de aclimação e inserção dos micropoluentes; etapas 1 e 2. Entretanto, houve um leve decréscimo na eficiência de remoção de DQO, de 97% para 96%, corroborando com os estudos de Barros (2016) e Oliveira (2013), as quais utilizaram microaeração em reatores UASB, tratando esgoto sintético, utilizando etanol como fonte 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.

Porém, em outros estudos (ZITOMER; SHROUT, 2000 *apud* OLIVEIRA, 2013; KHANAL; HUANG, 2003; DÍAZ *et al.*, 2010; JENICEK *et al.*, 2010) a adição da microaeração aumentou ligeiramente a remoção de DQO. Os autores atribuem esse efeito não só à complementação dos processos de oxirredução como também ao aumento da diversidade microbiana quando comparada a atividades estritamente anaeróbia. Contudo, os referidos trabalhos foram realizados com resíduos líquidos ou sólidos de natureza mais complexa e com concentrações afluentes bem superiores às utilizadas no presente trabalho, mascarando assim um pouco o efeito da microaeração.

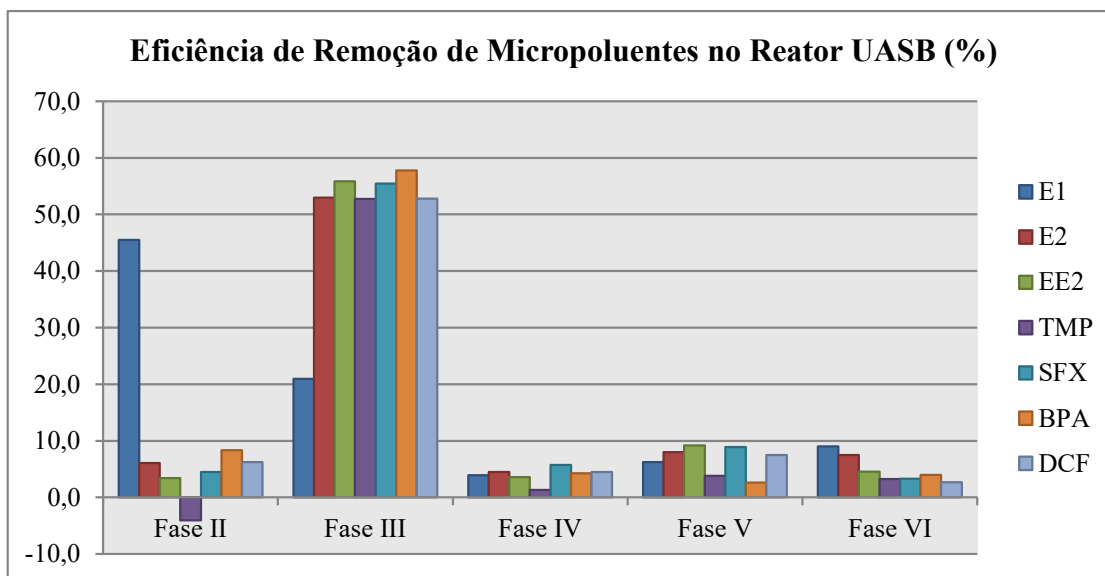
Os resultados obtidos a partir da etapa III apresentam médias efluentes mais elevadas, o que pode ser justificado também pelo acréscimo das concentrações afluentes. Entretanto, tal fato não comprometeu a eficiência de remoção de DQO, cujos valores mantiveram-se elevados, mantendo-se também em torno de 96%. Vale salientar que o principal objetivo da inserção da coluna de borbulhamento foi de suprir as necessidades de oxigenação no FBP. Assim, a presença desse novo aparato ao sistema UASB-FBP contribuiu sobremaneira para um incremento nas eficiências de remoção de DQO global nas demais etapas que se seguiram, cujos valores foram 96%, 95% e 96%, respectivamente, para as etapas IV, V e VI.

### **5.3 Remoção de Micropoluentes**

#### **5.3.1 Remoção de Micropoluentes no reator UASB**

As eficiências de remoção de micropoluentes no Reator UASB são apresentadas na Figura 11. Percebe-se para a fase II um pico de remoção de E1, sendo o motivo provavelmente associado ao potencial de adsorção desse composto no lodo anaeróbio do reator. De Mes *et al.* (2008) verificaram que, para a Estrona, a adsorção é responsável por cerca de 32-35% da remoção da fase líquida em reatores UASB. Além disso, seus estudos mostraram que, sob condições anaeróbias, a E1 pode ser reduzida a E2, porém essa redução depende do tipo de inóculo utilizado, podendo esta ser outra causa para o pico de remoção apresentado.

Figura 11 – Eficiências de remoção de micropoluentes no Reator UASB.



Fonte: Do autor (2017).

Além disso, na Figura 11, 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 a remoção negativa se dão por:

- Desconjugação dos metabólitos conjugados durante o processo de tratamento (Mia *et al.*, 2002);
- 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).

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 bactérias metanotróficas e poderia ser um sistema ideal para manutenção de um consórcio composto de microrganismos metanogênicos e metanotróficos. Por isso, ao ser utilizada a microaeração (fase III), verifica-se uma remoção média superior a 50%; uma melhora evidente se comparada à fase anterior, onde as remoções não chegavam à 10% (com exceção da Estrona). Por meio de testes estatísticos, comparou-se as médias de remoção de todos os micropoluentes estudados, verificando que houve uma diferença significativa entre as seis fases avaliadas (e.g. estrona -  $p < 0,001$  e Sulfametoxazol -  $p < 0,001$ ). Estudos de post-hoc, a fim de avaliar a interação entre

as fases, mostrou que quando o sistema encontrava-se sob condições anaeróbias, não havia diferença significativa na remoção dos compostos avaliados (e.g. remoção de Trimetoprima nas fases II e IV, em que  $p = 0,248$ ). Portanto, a etapa III difere de todas as demais devido a uma melhora significativa na remoção dos compostos durante a microaeração do UASB.

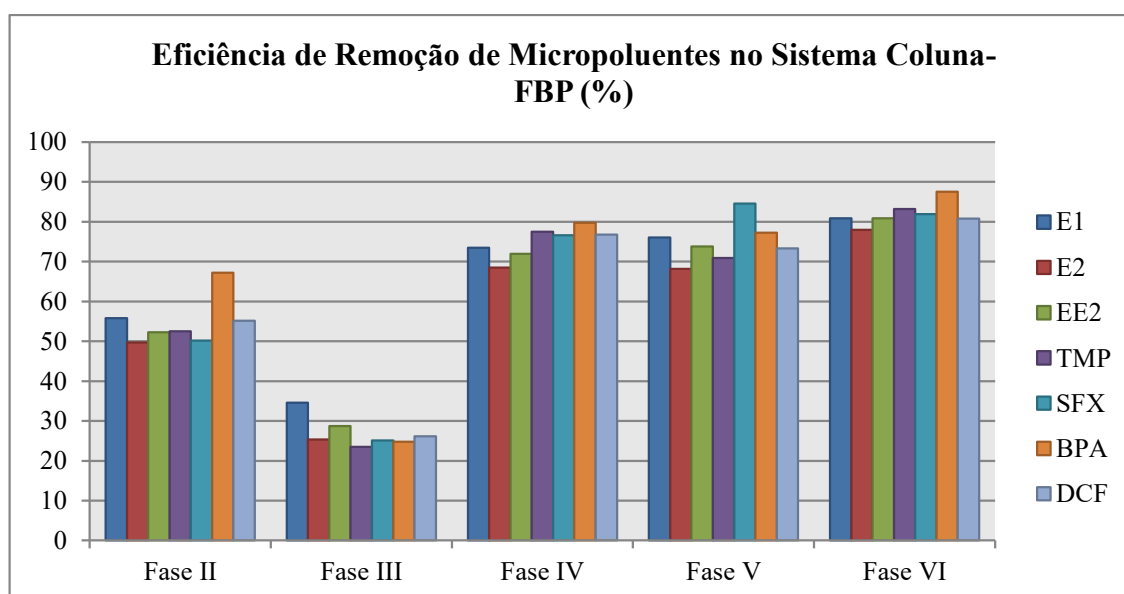
Esse fato é corroborado pelas verificações feitas por Firmino (2013), que aplicou a microaeração para melhorar as eficiências no tratamento de águas residuais contaminadas com BTEX. Segundo Firmino (2013), as pequenas quantidades de oxigênio no meio fazem com que as bactérias tenham mais facilidade em iniciar o processo de degradação desses compostos orgânicos, continuando a etapa seguinte de degradação em regime anaeróbio.

Na Figura 11 não é possível visualizar variações relevantes nas fases IV, V e VI, pois a adição da coluna de borbulhamento, assim como a desativação e reativação da sua aeração, impacta somente nas concentrações a jusante do reator UASB.

### 5.3.2 Remoção de Micropoluentes no FBP

As eficiências de remoção do sistema coluna de borbulhamento-FBP são mostradas na Figura 12.

Figura 12 – Eficiências de remoção de micropoluentes no Sistema Coluna-FBP.



Fonte: Do autor (2017).

No FBP percebe-se já na fase II uma melhora substancial na remoção dos micropoluentes comparada à mesma fase no reator UASB. Esse fato se dá pela própria

característica dos compostos estudados, que são bem mais facilmente removidos por rotas de degradação aeróbias. Segundo Aquino *et al.* (2013) a baixa biodegradabilidade anaeróbia dos DE provavelmente decorre da presença dos anéis aromáticos fenólicos em suas estruturas, que são mais dificilmente degradados na ausência de oxigênio dissolvido.

Na fase III (Figura 12) é possível observar uma baixa eficiência de remoção, se comparada às outras fases do mesmo sistema, havendo uma diferença significativa entre as fases ( $p = 0,004$ ), embora o sistema FBP estivesse operando sob as mesmas condições. Esse fato provavelmente aconteceu pois, na etapa de microaeração boa parte dos fármacos e hormônios foram removidos à montante, no reator UASB. Segundo Joss *et al.* (2006), a maior parte dos micropoluentes apresenta cinética de degradação de pseudo-primeira ordem, o que significa que a taxa de transformação biológica é diretamente proporcional à concentração dos compostos presentes na fase líquida, ou seja: é provável que a menor remoção apresentada no FBP, na fase de microaeração (fase III) tenha ocorrido em função do desfavorecimento dos mecanismos de biodegradação devido às menores concentrações dos micropoluentes afluentes ao FBP durante esta mesma fase.

A concentração de oxigênio dissolvido no ambiente é um importante fator na remoção biológica dos fármacos e DE, notadamente para o caso dos DE, que são mais facilmente degradados em condições aeróbias quando comparadas às condições anaeróbias (IWA, 2010). Essas verificações corroboram com os resultados encontrados na fase IV (figura 12) onde as eficiências de remoção de todos os micropoluentes cresceram ao ser adicionada a coluna de borbulhamento no sistema, evidenciando assim, o impacto positivo da aeração na remoção desses compostos. Tal impacto pode ser observado pelos dados estatísticos, cujos valores apresentaram dados que justificaram a diferença estatísticas entre as etapas ( $p < 0,001$ ).

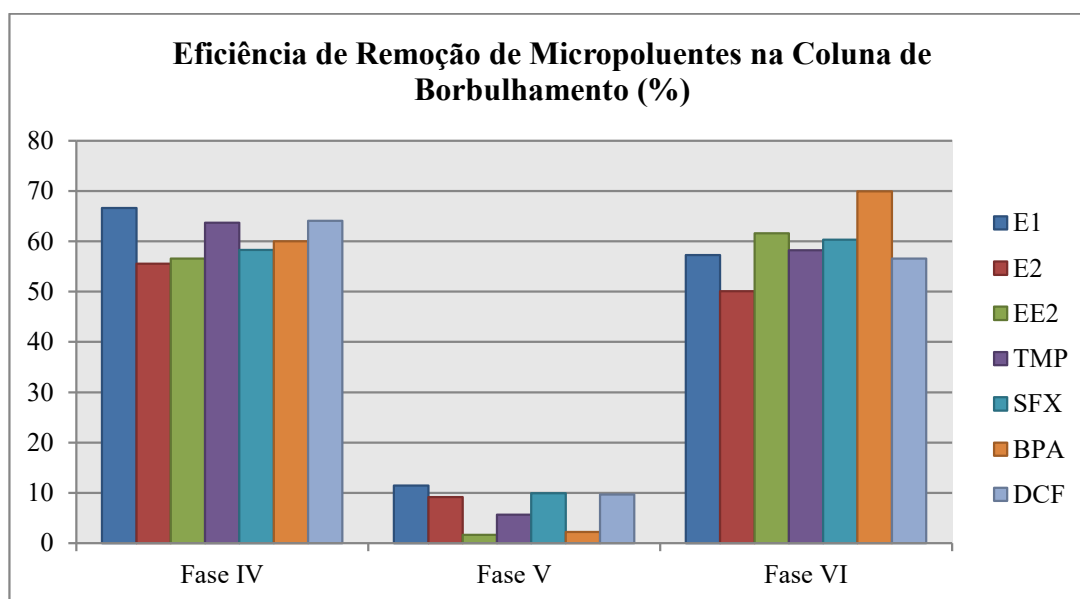
Após o desligamento da aeração na coluna de borbulhamento (fase V) observa-se uma certa estabilidade na remoção média dos compostos. Nessa fase a coluna se comporta como uma segunda unidade de tratamento anaeróbio. As bactérias facultativas presentes no meio passam a utilizar o nitrato ou nitrito como acceptor de elétrons para degradar os compostos presentes. Apesar de não serem tão eficientes, em termos de energia, no transporte de elétrons como o oxigênio, é suficiente para que as bactérias continuem degradando os microcontaminantes. A pequena queda na eficiência de remoção (TMP – 7%; BPA – 3% e DCF – 4%) aconteceu provavelmente pelo fato já discutido desses compostos serem mais facilmente degradados em condições aeróbias.

Na fase VI todos os micropoluentes apresentaram aumento na sua eficiência de remoção, variando entre 4% (DCF) e 10% (E2) comparados a fase IV quando também havia

aeração na coluna. Esta observação pode ser confirmada pelo próprio comportamento dos microrganismos presentes, que após um período de restrição no suprimento de oxigênio, ficam ávidos para degradar os compostos que conseguiram degradar mais facilmente na presença do oxigênio, assim quando encontram novamente, oxigênio disponível no meio a tendência é que tenham um maior potencial de degradação. Além disso também existe a probabilidade, principalmente em meios recalcitrantes, dos microrganismos terem se especializado em degradar esse tipo de composto. Assim, ao se retornar com a aeração os microrganismos degradariam mais rapidamente os DE, não só voltando estabilidade da fase anterior, mas por vezes, executando essa tarefa de maneira ainda mais eficiente.

Os valores de remoção dos compostos somente na coluna de borbulhamento são apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Eficiências de remoção de micropoluentes na Coluna de borbulhamento.



Fonte: Do autor (2017).

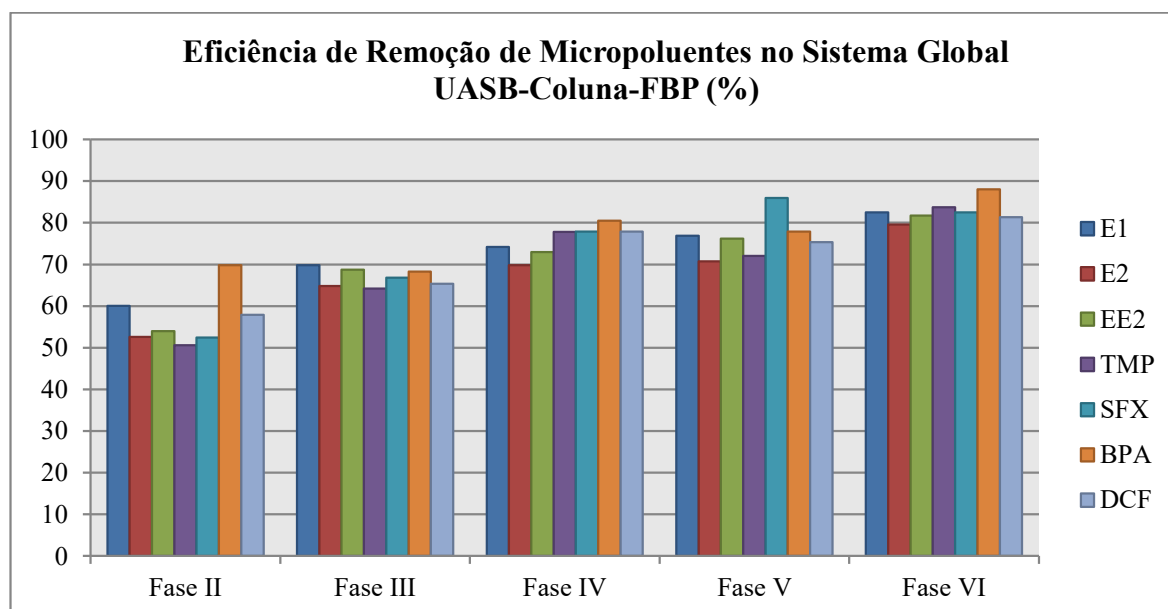
Sem a influência do tratamento do FBP fica nítido a importância da aeração para a remoção desses compostos. Remoções estas que nas fases com aeração (IV e VI) chegam a mais de 60% e na fase onde a aeração foi interrompida (V) não ultrapassam 11%.

### 5.3.3 Remoção de Micropoluentes no sistema combinado UASB-FBP

As eficiências de remoção de micropoluentes no Sistema UASB-FBP são apresentadas na Figura 14. Pode-se notar um aumento gradual nas remoções médias dos micropoluentes do sistema combinado com o passar do tempo, através das fases de operação.

Na fase V nota-se um pico de remoção do Sulfametoxazol. Segundo Brandt (2012) o reator anaeróbio contribui na hidrólise dos conjugados desse antibiótico para a subsequente biodegradação aeróbia do composto nas unidades de pós-tratamento. Essa observação é uma explicação para o que aconteceu no sistema estudado, já que na fase V o sistema combinado passa a ter praticamente duas unidades de tratamento anaeróbio (reator UASB e coluna de borbulhamento, com a pausa no fornecimento de oxigênio), favorecendo assim a hidrólise dos conjugados e consequentemente a degradação aeróbia do SMX em seguida.

Figura 14 – Eficiências de remoção de micropoluentes no Sistema UASB-FBP.



Fonte: Do autor (2017).

Os valores das médias das concentrações afluentes, efluentes e eficiências de remoção com seus respectivos desvios padrão, para cada sistema reacional, estão elencados na Tabela 12.

Tabela 12 – Médias das concentrações afluentes, efluentes e eficiências de remoção de micropoluentes.

	Etapas	I			II			III			IV			V			VI		
		AF	EF	R%	AF	EF	R%	AF	EF	R%	AF	EF	R%	AF	EF	R%	AF	EF	R%
Reator UASB	Micropoluentes (µg/L)	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]		
		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]		
		E1	264 [28]	239 [27]	9 [11]	239 [17]	111 [25]	54 [10]	230 [6]	223 [6]	3 [3]	197 [13]	190 [15]	4 [2]	226 [7]	206 [11]	9 [4]		
		E2	260 [40]	243 [30]	6 [5]	232 [14]	109 [17]	53 [8]	221 [6]	211 [7]	5 [4]	213 [9]	196 [6]	8 [4]	216 [11]	200 [10]	7 [4]		
		EE2	228 [31]	220 [24]	3 [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]		
		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]		
		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]		
Coluna	Micropoluentes (µg/L)	BPA	250 [28]	-	-	94 [9]	-	-	234 [9]	94 [8]	60 [4]	203 [6]	198 [6]	2 [1]	226 [8]	68 [8]	70 [3]		
		DCF	236 [24]	-	-	110 [19]	-	-	219 [7]	79 [7]	64 [3]	199 [12]	179 [12]	10 [2]	206 [9]	89 [7]	57 [3]		
		E1	239 [27]	-	-	111 [25]	-	-	223 [5]	74 [4]	67 [2]	190 [15]	168 [15]	11 [2]	206 [11]	88 [8]	57 [3]		
		E2	243 [30]	-	-	109 [17]	-	-	209 [6]	93 [9]	56 [5]	196 [6]	178 [6]	9 [1]	200 [10]	100 [7]	50 [3]		
		EE2	220 [24]	-	-	101 [14]	-	-	220 [6]	95 [9]	57 [4]	205 [6]	201 [7]	2 [1]	207 [10]	79 [8]	62 [3]		
		SMX	206 [23]	-	-	101 [13]	-	-	233 [4]	97 [8]	58 [3]	204 [7]	184 [12]	10 [5]	217 [9]	86 [7]	60 [3]		
		TMP	233 [34]	-	-	112 [15]	-	-	228 [5]	83 [9]	64 [4]	207 [10]	195 [11]	6 [2]	211 [11]	88 [9]	58 [4]		
Filtro Biológico Percolador	Micropoluentes (µg/L)	BPA	250 [28]	82 [20]	67 [7]	94 [9]	71 [9]	25 [7]	148 [64]	45 [20]	69 [7]	198 [6]	46 [5]	77 [3]	68 [8]	28 [4]	58 [8]		
		DCF	236 [24]	105 [20]	55 [9]	110 [19]	81 [11]	26 [7]	140 [71]	51 [17]	60 [8]	179 [12]	53 [6]	71 [4]	89 [7]	39 [7]	56 [6]		
		E1	239 [27]	105 [16]	56 [6]	111 [25]	72 [17]	35 [8]	140 [75]	59 [26]	54 [11]	168 [15]	46 [8]	73 [3]	88 [8]	40 [6]	55 [5]		
		E2	243 [30]	120 [22]	50 [12]	109 [17]	81 [15]	25 [7]	146 [62]	67 [20]	50 [13]	178 [6]	62 [5]	65 [3]	100 [7]	44 [7]	56 [7]		
		EE2	220 [24]	105 [26]	52 [9]	101 [14]	72 [14]	29 [12]	143 [56]	59 [14]	55 [11]	201 [7]	54 [5]	73 [3]	79 [8]	40 [7]	50 [8]		
		SMX	206 [23]	102 [13]	50 [8]	101 [13]	75 [10]	25 [8]	151 [62]	53 [9]	60 [14]	184 [12]	32 [3]	83 [1]	86 [7]	39 [7]	55 [6]		
		TMP	233 [34]	110 [31]	52 [13]	112 [15]	85 [13]	24 [11]	143 [70]	51 [10]	57 [18]	195 [11]	60 [6]	69 [3]	88 [9]	35 [7]	60 [5]		

Fonte: Do autor (2017).

Nota: valores entre colchetes “[ ]” representam o desvio padrão.



## 6 CONCLUSÃO

Em condições anaeróbias totais (Fase II) as remoções dos micropoluentes são as mais baixas se comparadas às remoções dos mesmos compostos nas outras fases do experimento. Este comportamento é esperado, devido à dificuldade dos microrganismos capturarem a pequena quantidade de oxigênio que precisam para iniciar a degradação dos micropoluentes.

Na fase III a remoção dos micropoluentes aumentou de maneira evidente. Disponibilizando apenas pequenas quantidades de oxigênio para os microrganismos, facilita-se o início do processo de degradação e o restante da rota de degradação é feita em condições de anaerobiose.

Na etapa IV, com a incorporação da coluna de borbulhamento ao sistema de tratamento, as eficiências de remoção dos DE estudados continuam a crescer. Com a maior disponibilidade de oxigênio no meio reacional tanto na coluna como, por consequência, no afluente do FBP, os microrganismos presentes degradam mais facilmente os compostos.

Quando a aeração da coluna é interrompida ela passa a favorecer a degradação anaeróbia. Apesar dessa rota de degradação não ser tão eficiente quanto a aeróbia, os microrganismos conseguem manter a remoção em uma faixa satisfatória, com pequenas reduções de eficiência.

Quando a aeração da coluna de borbulhamento é reativada (fase VI), as eficiências de remoção dos micropoluentes voltam a crescer ainda mais do que na fase IV, mostrando uma possível especialização dos microrganismos presentes que, ao receberem novamente uma maior disponibilidade de oxigênio, degradaram os compostos de maneira mais rápida e eficiente.

Assim o sistema combinado UASB-FBP se mostrou uma alternativa viável e eficiente com relação a remoção de micropoluentes, em que na fase mais eficiente (fase VI), o valor mínimo de remoção foi de 80% (Estradiol) e o máximo de 87% (Bisfenol A).

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. (2013). 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.
- AKAR, S.T.; GORGULU, A.; KAYNAK, Z.; ANILAN, B. and AKAR, T. (2009). Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones. *Chemical Engineering Journal*, vol. 148, no. 1, p. 26-34.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 997-1026, 2005.
- BILA, D.M. E DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v.30, n.3, p.651-666, 2007.
- BOTHEJU, D.EBAKKE, R. (2011) Oxygen Effects in Anaerobic Digestion – A Review. *The Open Waste Management Journal* 4(1), 1-19.
- BRANDT, E.M.F. Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de pós-tratamento). Belo Horizonte, 2012. Dissertação (Curso de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- CARNEIRO, P.M. Remoção de BTEX em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas. 2012, 130f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- 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.
- 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.
- CIRNE, D.G., ZEE, F.P., FERNANDEZ-POLANCO, M.EFERNANDEZ-POLANCO, F. (2008) Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 7(2), 93-105.
- 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 stabilization

ponds: quantification by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Water Science & Technology*, v. 61, n. 3, p. 677-684, 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 – Padrões de lançamento de efluentes. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília, 2011.
- DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 214, p.442– 448, 2011.
- DE MES, T.; KUJAWA-ROELEVELD, K.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. Anaerobic biodegradation of estrogens — hard to digest. *Water Sci Technol*, 57 (2008), p. 1177–1182
- DURAN, U., MONROY, O., GOMEZ, J. e RAMIREZ, F. (2008) Biological wastewater treatment for removal of polymeric resins in UASB reactor: influence of oxygen. *Water Science & Technology* 57(7), 1047-1052.
- FIELD, J.A. *et al.* Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek*, v. 97, n. 1, p. 47-77, 1995.
- FIRMINO, P.I.M. Tratamento Anaeróbio e Microaeróbio de Águas Sintéticas Contaminadas com Btex. 2011. 183p. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*, vol. 30, nº 3, p. 695-706, 2007.
- GULKOWSKA, A.; Leunga, H.W.; Soa, M.K.; Taniyasub, S.; Yamashitab, N.; Yeunga, W.Y.; Bruce J. Richardson; Leic, A.P.; Giesya, 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
- HULSHOFF POL, L.W., LENS, P.N.L., STAMS, A.J.M.ELETTINGA, G. (1998) Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation* 9(3/4), 213-224.
- IWA, International Water Association. (2010) Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater. VIRKUTYTE, J.; VARMA, R.S.; JEGATHEESAN, V. (Eds.). London. 483p.
- JOHANSEN, J.E.e BAKKE, R. (2006) Enhancing hydrolysis with microaeration. *Water Science & Technology* 53(8), 43.
- KHANAL, S.K.e HUANG, J.-C. (2003) ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater. *Water Research* 37(9), 2053-2062.

- LIM, J. W.; WANG, J. (2013) Enhanced hydrolysis and methane yield by applying microaeration pretreatment to the anaerobic co-digestion of brown water and food waste. *Waste Management*, Vol. 33, Issue 4, p. 813-819.
- LINDBERG, R.H., Wennberg, P., Johansson, M.I., 2005. Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 39 (10), 3421–3429.
- MIAO, X.S., Koenig, B.G., Metcalfe, C.D., 2002. Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 952 (1–2), 139–147.
- OLIVEIRA, Carla Jamile Sobreira de. Avaliação da Microaeração na Eficiência, Estabilidade Operacional, Qualidade do Biogás e Controle de Odor em Sistemas Anaeróbios de Tratamento. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- PESSOA, G. P. Avaliação de desreguladores endócrinos e do micropoluente colesterol em estações de tratamento de esgoto sanitário. 2012. Tese (Doutorado) – Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, 2012.
- PORPATHAM, E., RAMESH, A. ENAGALINGAM, B. (2008) Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as a fuel for a spark ignition engine. *Fuel* 87(8-9), 1651-1659.
- ROBERTS, P.H., Thomas, K.V., 2006. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci. Total Environ.* 356 (1–3), 143–153.
- SEMACE. Portaria nº 154, de 2002 - Padrões e Condições Para Lançamento de Efluentes Líquidos Gerados Por Fontes Poluidoras. Superintendência Estadual do Meio Ambiente, 2002.
- 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, nº10, p.1448-1453, 2011.
- 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 (2010), p. 45-95.
- 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
- TANG, Y., SHIGEMATSU, T., IKBAL, MORIMURA, S. EKIDA, K. (2004) The effects of micro-aeration on the phylogenetic diversity of microorganisms in a thermophilic anaerobic municipal solid-waste digester. *Water Research* 38(10), 2537-2550.

- 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.
- VAN DER ZEE, F.P., VILLAVERDE, S., GARCIA, P.A.EFDZ-POLANCO, F. (2007) Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. *Bioresource Technology* 98(3), 518-524.
- VIDAL, C. B. Desreguladores endócrinos presentes em matrizes ambientais: análise por SPE-HPLC e remoção com argila pilarizada. Tese (Doutorado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- ZITOMER, D.H.ESHROUT, J.D. (2000) High-Sulfate, High-Chemical Oxygen Demand Wastewater Treatment Using Aerated Methanogenic Fluidized Beds. *Water Environment Research* 72(1), 90-97.