

CAIO MINORU MUKAEDA

**Influência do tempo de detenção hidráulica sobre a remoção do antibiótico  
sulfametoxazol em biorreatores anaeróbios de leito fixo ordenado e empacotado com  
espuma de poliuretano como material suporte**

Monografia apresentada à Escola de  
Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de Graduado em Engenharia  
Ambiental.

Orientador: Dr. Rodrigo Braz Carneiro

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

M941i Mukaeda, Caio Minoru  
Influência do tempo de detenção hidráulica sobre a remoção do antibiótico sulfametoxazol em biorreatores anaeróbios de leito fixo ordenado e empacotado com espuma de poliuretano como material suporte / Caio Minoru Mukaeda; orientador Rodrigo Braz Carneiro; coorientador Marcelo Zaiat. São Carlos, 2021.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2021.

1. Biodegradação. 2. Cinética. 3. Tempo de Detenção Hidráulica. 4. Tempo de Retenção Celular. 5. Carga Orgânica Volumétrica. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

# FOLHA DE JULGAMENTO

---

Candidato(a): Caio Minoru Mukaeda

Data da Defesa: 30/11/2021

Comissão Julgadora:

Resultado:

Rodrigo Braz Carneiro (Orientador(a))


APROVADO

Álvaro José dos Santos Neto

APROVADO

Guilherme Henrique Duarte de Oliveira

APROVADO



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de Graduação



Dedico este trabalho à minha família e amigos,  
por tornarem tudo mais leve.



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço à minha mãe, Ivete, meu pai, Akira e meus irmãos, Luiza e Satoru, pela presença em minha vida e pelo apoio, tornando possível tudo o que fiz até hoje.

À Universidade de São Paulo e à Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de graduação em Engenharia Ambiental.

Aos meus orientadores Rodrigo Braz Carneiro e Marcelo Zaiat, que tornaram possível a realização deste trabalho e confiaram em mim para fazer parte desta pesquisa.

À equipe técnica do Laboratório de Processos Biológicos, pela paciência ao me auxiliar com os procedimentos da pesquisa.

Aos meus amigos de graduação, em especial Flávia, Max e Psy, por transformarem esse período muito melhor do que seria.

À minha amiga Báh que, com as incontáveis horas jogando juntos, me ajudou em todos os obstáculos da graduação.

Aos meus amigos da República Feudo, por me aceitarem como membro dessa família e por me proporcionarem os melhores momentos da minha vida.





## RESUMO

MUKAEDA, C. M. **Influência do tempo de detenção hidráulica sobre a remoção do antibiótico sulfametoxazol em biorreatores anaeróbios de leito fixo ordenado e empacotado com espuma de poliuretano como material suporte.** 2021. Trabalho de Graduação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

O antibiótico sulfametoxazol (SMX), fármaco amplamente utilizado na medicina veterinária e humana, é considerado um contaminante emergente uma vez que a sua degradação parcial ou não-degradação nos sistemas de tratamento de esgoto tem agravado a poluição hídrica, além de possuir potencial para o desenvolvimento de microrganismos resistentes no meio ambiente. Dessa forma, torna-se importante o estudo de tecnologias para a remoção adequada do antibiótico SMX e de outros fármacos do esgoto. Diante do exposto, esse trabalho buscou avaliar a influência de parâmetros operacionais de reatores, com foco no tempo de detenção hidráulica (TDH), sobre a remoção do SMX de esgoto *lab-made* em reatores anaeróbios de leito fixo empacotado (RALFE) e ordenado (RALFO) utilizando espuma de poliuretano como material suporte. A parte experimental foi dividida em três fases com aplicação de diferentes TDHs (12, 8 e 4 horas). No caso do RALFE, os valores de remoção de DQO e SMX obtidos, respectivamente, foram de  $93 \pm 2\%$  e  $93 \pm 4\%$  para TDH de 12 horas,  $93 \pm 2\%$  e  $88 \pm 3\%$  para TDH de 8 horas e  $79 \pm 6\%$  e  $69 \pm 7\%$  para o TDH de 4 horas. Para o RALFO, os valores de remoção de DQO e SMX obtidos, respectivamente, foram de  $93 \pm 2\%$  e  $93 \pm 4\%$  para TDH de 12 horas,  $95 \pm 2\%$  e  $92 \pm 3\%$  para TDH de 8 horas e  $87 \pm 5\%$  e  $81 \pm 7\%$  para o TDH de 4 horas. Com a diminuição do TDH para 4 horas, foi observada uma queda significativa na eficiência de remoção de DQO e SMX nos dois reatores causada pela diminuição do tempo de contato entre a biomassa e o substrato. Essa queda de eficiência está associada também ao aumento da carga orgânica volumétrica (RALFE:  $0,59 \pm 0,05 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  para TDH de 12 horas,  $0,86 \pm 0,08 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  para TDH de 8 horas e  $2,01 \pm 0,17 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  para TDH de 4 horas; RALFO:  $0,58 \pm 0,05 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  para TDH de 12 horas,  $0,85 \pm 0,10 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  para TDH de 8 horas e  $1,99 \pm 0,14 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  para TDH de 4 horas) e à diminuição do tempo de retenção celular (RALFE:  $230 \pm 70 \text{ d}$  para TDH de 12 horas,  $133 \pm 56 \text{ d}$  para TDH de 8 horas e  $65 \pm 20 \text{ d}$  para TDH de 4 horas; RALFO:  $201 \pm 80$  para TDH de 12 horas,  $128 \pm 34 \text{ d}$  para TDH de 8 horas e  $55 \pm 23 \text{ d}$  para TDH de 4 horas) ao longo das três fases, o que possivelmente impactou a atividade metabólica e a diversidade da comunidade de microrganismos. Com os perfis cinéticos espaciais de remoção de DQO e SMX, observou-se que o modelo cinético de primeira ordem se ajustou aos dados, sendo possível notar também que a diminuição do TDH favoreceu mais o leito ordenado possivelmente devido a maior transferência de massa na fase líquida no RALFO. Dessa forma, com a presente pesquisa foi possível constatar a influência de parâmetros operacionais de reatores sobre a remoção de matéria orgânica e do antibiótico SMX do esgoto *lab-made*, denotando a importância dos estudos desses parâmetros.

Palavras-chave: Biodegradação. Cinética. Tempo de Detenção Hidráulica. Tempo de Retenção Celular. Carga Orgânica Volumétrica.



## ABSTRACT

MUKAEDA, C. M. **Influence of hydraulic retention time on antibiotic sulfamethoxazole removal in anaerobic structured and packed bed bioreactors with polyurethane foam as support material.** 2021. Trabalho de Graduação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

The antibiotic sulfamethoxazole (SMX), a drug widely used in veterinary and human medicine, is considered an emerging contaminant since its partial degradation or non-degradation in wastewater treatment systems has aggravated water pollution, in addition to having potential for development of resistant microorganisms in the environment. Therefore, it is important to study technologies for the proper removal of antibiotic SMX and other drugs from wastewater. In this context, this study aimed to evaluate the influence of operational parameters reactors, with focus on the hydraulic retention time (HRT), on the removal of SMX from lab-made sewage in anaerobic fixed bed reactors – packed (APBR) and structured (ASBR) – using polyurethane foam as support material. The experimental part was divided into three phases with different HRT application (12, 8 and 4 hours). In the case of APBR, the values of COD and SMX removal obtained were, respectively,  $93 \pm 2\%$  and  $93 \pm 4\%$  for HRT of 12 hours,  $93 \pm 2\%$  and  $88 \pm 3\%$  for HRT of 8 hours, and  $79 \pm 6\%$  and  $69 \pm 7\%$  for HRT of 4 hours. For the ASBR, the values of COD and SMX removal obtained were, respectively,  $93 \pm 2\%$  and  $93 \pm 4\%$  for HRT of 12 hours,  $95 \pm 2\%$  and  $92 \pm 3\%$  for HRT of 8 hours, and  $87 \pm 5\%$  and  $81 \pm 7\%$  for HRT of 4 hours. With HRT reduction to 4 hours, it was observed a significant decrease on the removal efficiency of COD and SMX in the reactors caused by the contact reduction between substrate and biomass. This efficiency decrease is also related to the increase of organic load rate (APBR:  $0,59 \pm 0,05 \text{ kgCOD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  for HRT of 12 hours,  $0,86 \pm 0,08 \text{ kgCOD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  for HRT of 8 hours, and  $2,01 \pm 0,17 \text{ kgCOD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  for HRT of 4 hours; ASBR:  $0,58 \pm 0,05 \text{ kgCOD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  for HRT of 12 hours,  $0,85 \pm 0,10 \text{ kgCOD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  for HRT of 8 hours, and  $1,99 \pm 0,14 \text{ kgCOD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  for HRT of 4 hours), and to the decrease of sludge retention time (APBR:  $230 \pm 70 \text{ d}$  for HRT of 12 hours,  $133 \pm 56 \text{ d}$  for HRT of 8 hours, and  $65 \pm 20 \text{ d}$  for HRT of 4 hours; ASBR:  $201 \pm 80$  for HRT of 12 hours,  $128 \pm 34 \text{ d}$  for HRT of 12 hours, and  $55 \pm 23 \text{ d}$  for HRT of 4 hours) over the three phases, which possibly affected metabolic activity and diversity of the microbial community. With the kinetics spatial profiles for COD and SMX biodegradation, it was observed that the first-order kinetic model adjusted to the data, being also possible to notice that the HRT reduction favored the structured bed possibly due to the bigger liquid-phase mass transfer in ASBR. Therefore, this study was possible to ascertain the influence of operational parameters reactors on organic matter and antibiotic SMX removal from lab-made sewage, confirming the importance of studies about these parameters.

Keywords: Biodegradation. Kinetics. Hydraulic Retention Time. Sludge Retention Time. Organic Load Rate.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Origem e principais rotas de contaminação de antibióticos de uso humano e veterinário .....	29
Figura 2 - Estrutura química do Sulfametoxazol (SMX) .....	32
Figura 3 - Configurações dos reatores anaeróbios de leito fixo ordenado (RALFO) e empacotado (RALFE).....	42
Figura 4 - Variação temporal da concentração de DQO do afluente e efluente e eficiência de remoção no RALFE e no RALFO .....	56
Figura 5 - Variação temporal da concentração de SMX no afluente e efluente e eficiência de remoção no RALFE.....	57
Figura 6 - Gráfico de boxplot para remoção de DQO e SMX no RALFE e RALFO para cada TDH aplicado .....	62
Figura 7 - Perfis cinéticos espaciais de remoção de DQO e SMX no RALFE e RALFO para cada TDH aplicado. A linha corresponde ao ajuste do modelo cinético de primeira ordem e os pontos correspondem aos dados experimentais.....	63
Figura 8 - Variação temporal do pH no afluente e efluente do RALFE e RALFO para cada TDH aplicado.....	66
Figura 9 - Variação temporal da relação alcalinidade intermediária e parcial nos efluentes do RALFE e RALFO para cada TDH aplicado.....	67
Figura 10 - Variação temporal da composição do biogás no RALFE e RALFO para cada TDH aplicado.....	68
Figura 11 - Variação temporal da produção volumétrica (a); vazão molar de CH <sub>4</sub> (b) e rendimento de CH <sub>4</sub> (c) nos reatores RALFE e RALFO em cada TDH aplicado .....	70
Figura 12 - Gráfico de boxplot da produção volumétrica (a); vazão molar de CH <sub>4</sub> (b) e rendimento de CH <sub>4</sub> (c) nos reatores RALFE e RALFO em cada TDH aplicado .....	73



## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios .....	34
--	----





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de concentração de antibióticos encontrados nos compartimentos ambientais ao redor do mundo .....	30
Tabela 2 - Valores de concentração e eficiência de remoção encontrados na literatura acerca da presença de sulfametoxazol no afluente e efluente de esgoto de sistemas de tratamento biológico .....	33
Tabela 3 - Condições operacionais dos reatores ao longo das fases avaliadas.....	43
Tabela 4 - Composição do meio sintético .....	44
Tabela 5 - Análises físico-químicas realizadas na pesquisa .....	45
Tabela 6 - Valores médios e desvios-padrão da concentração de DQO e SMX no afluente e efluente e da remoção nos reatores em cada TDH aplicado .....	58
Tabela 7 - Valores médios e desvios-padrão dos parâmetros operacionais dos reatores em cada THD aplicado .....	60
Tabela 8 - Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem estimado para remoção de DQO e SMX no RALFE e no RALFO para cada fase operacional .....	64
Tabela 9 - Valores médios e desvios padrões de pH do afluente e efluente nos reatores para cada TDH aplicado .....	65
Tabela 10 - Valores médios e desvios-padrão da alcalinidade e da relação AI/AP no afluente e efluente dos reatores para cada TDH aplicado .....	67
Tabela 11 - Composição do biogás.....	68
Tabela 12 - Valores médios e desvios-padrão de produção volumétrica, vazão molar e rendimento de CH <sub>4</sub> no RALFE e RALFO em cada TDH aplicado .....	69
Tabela 13 - Valores específicos médios e desvios-padrão de produção volumétrica, vazão molar e rendimento de CH <sub>4</sub> nos reatores em cada TDH aplicado.....	72
Tabela 14 - Valores médios e desvios-padrão da concentração de ácidos e produtos intermediários no afluente (AE e AO) e efluente (E e O) do RALFE e RALFO para cada TDH .....	74
Tabela 15 - Valores médios e desvios padrões da concentração de sólidos no efluente do RALFE e RALFO em cada TDH aplicado.....	75
Tabela 16 - Eficiências de remoção do antibiótico SMX encontradas na literatura com os valores de TDH, TRC e COV utilizados para cada tipo de reator .....	77



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área
AE	Afluentes Empacotado
AI	Alcalinidade Intermediária
AO	Afluentes Ordenado
AP	Alcalinidade Parcial
AVT	Ácidos voláteis totais
COV	Carga Orgânica Volumétrica
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E	Efluentes Empacotado
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FID	Flame Ionization Detector
GC	Gas chromatography
LAS	Linear alquilbenzeno sulfonado
LC	Liquid chromatography
pH	Potencial hidrogeniônico
PVC	Policloreto de vinila
PV <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Produção volumétrica de metano
PV <sub>CH<sub>4</sub>(SSV)</sub>	Produção volumétrica de metano específica
Q	Vazão
O	Efluentes Ordenado
RAHLF	Reator Anaeróbico Horizontal de Leito Fixo
RALFE	Reator Anaeróbico de Leito Fixo Empacotado
RALFO	Reator Anaeróbico de Leito Fixo Ordenado
SDT	Sólidos dissolvidos totais
SMX	Sulfametoxazol
SP	São Paulo
SSF	Sólidos suspensos fixos
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
TCD	Thermal conductivity detector
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
TRC	Tempo de Retenção Celular

UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
USA	United States of America
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração
$C_0$	Concentração Inicial
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de cálcio diidratado
$\text{CaCO}_3$	Carbonato de cálcio
$\text{CH}_4$	Metano
cm	Centímetro
$\text{CO}_2$	Gás carbônico
$C_r$	Concentração residual
d	Dia
e	Exponencial
g	Grama
h	Hora
$\text{H}_2$	Gás hidrogênio
$\text{H}_2\text{S}$	Gás sulfídrico
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ácido sulfúrico
$k_1$	Constante cinética de primeira ordem
$k^{\text{app}}$	Constante cinética aparente
$k^{\text{app}}_{(\text{SSV})}$	Constante cinética aparente específica
$k_s$	Constante de transferência de massa na fase líquida
kg	Quilograma
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Fosfato de potássio monobásico
L	Litro
M	Molar
m	Metro
mg	Miligrama
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de magnésio hexahidratado
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mmol	Milimol
NaCl	Cloreto de sódio
ng	Nanograma
$\text{NaHCO}_3$	Bicarbonato de sódio

NH <sub>2</sub>	Grupo amina
O <sub>2</sub>	Gás oxigênio
R	Grupo radical
r <sup>2</sup>	Coeficiente de determinação
SO <sub>2</sub> NH	Grupo sulfonamida
v/v	Relação volume/volume
V <sub>a</sub>	Velocidade Ascensional
V	Volume
V <sub>u</sub>	Volume útil
XCH <sub>4</sub>	Fração molar de CH <sub>4</sub>
XCO <sub>2</sub>	Fração molar de CO <sub>2</sub>
α	Nível de significância
η <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Rendimento de metano
η <sub>CH<sub>4</sub>(SSV)</sub>	Rendimento de metano específico
v <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Vazão molar de metano
v <sub>CH<sub>4</sub>(SSV)</sub>	Vazão molar de metano específica
θ <sub>h</sub>	TDH
ε	Porosidade
%	Por cento
=	Igual
±	Mais ou menos
°C	Graus Celsius
μg	Micrograma
μm	Micrômetro
μL	Microlitro

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>28</b>
2.1. Objetivo geral.....	28
2.2. Objetivos específicos .....	28
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>29</b>
3.1. Antibióticos e seus efeitos no meio ambiente .....	29
3.2. Grupo das sulfonamidas e o antibiótico sulfametoxazol .....	31
3.3. Digestão anaeróbia e reatores anaeróbios de leito fixo.....	33
3.4. Aplicação de espuma de poliuretano como material suporte.....	36
3.5. Influência de parâmetros operacionais na remoção de microcontaminantes.....	36
3.5.1. Tempo de detenção hidráulica.....	37
3.5.2. Tempo de retenção celular .....	38
3.5.3. Carga Orgânica Volumétrica.....	39
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
4.1. Configurações dos reatores empregados.....	41
4.2. Estratégia experimental e condições operacionais dos reatores .....	42
4.3. Preparo e composição da água residuária sintética.....	43
4.4. Métodos analíticos .....	45
4.4.1. Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	46
4.4.2. Determinação de sulfametoxazol .....	46
4.4.3. Alcalinidade .....	47
4.4.4. Biogás.....	48
4.4.5. Ácidos orgânicos e solventes da fermentação.....	49
4.4.6. Série de sólidos.....	49
4.5. Perfis cinéticos espaciais de DQO e SMX.....	51
4.6. Cálculo dos parâmetros operacionais.....	52
4.7. Testes estatísticos.....	53
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
5.1. Remoção de DQO e do antibiótico sulfametoxazol.....	55
5.2. Perfis cinéticos espaciais de remoção de DQO e SMX .....	62
5.3. Alcalinidade e pH .....	65
5.4. Biogás .....	68

5.5. Ácidos orgânicos e solventes da fermentação.....	74
5.6. Sólidos.....	75
5.7. Análise de parâmetros operacionais da literatura.....	75
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>79</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>81</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A busca pelo aumento do bem estar e da expectativa de vida tem levado ao desenvolvimento nas principais atividades humanas (indústria, transporte, agricultura, etc.). Entretanto, devido a esse aumento no padrão de vida e no consumo, tem-se observado também a amplificação da poluição de diversos compartimentos ambientais devido às emissões de gases de efeito estufa e efluentes líquidos e à disposição inadequada de materiais não-biodegradáveis e de resíduos sólidos (GAVRILESCU, 2010). Apenas na última década, foi estimado um descarte anual em águas naturais de 300 milhões de toneladas de compostos sintéticos utilizados em produtos industriais e de consumo, tendo se tornado, atualmente, uma preocupação crescente entre os pesquisadores a contaminação de recursos hídricos por efluentes contendo compostos químicos (QUESADA et al., 2019; SCHWARZENBACH et al., 2006; WILKINSON et al., 2017). Dentre esses compostos, a contaminação pelos chamados contaminantes emergentes tem sido estudada em diversos ambientes, principalmente nos corpos hídricos (LIU et al., 2020a; PENG et al., 2017; PINTADO-HERRERA et al., 2017).

Os contaminantes emergentes são produtos novos ou químicos sem regulamentação, os quais seus efeitos no meio ambiente e na saúde humana são desconhecidos (DEBLONDE et al., 2011) abrangem uma grande variedade de compostos sintéticos que incluem fármacos, cosméticos, pesticidas, produtos veterinários, aditivos alimentares, entre outros (LAPWORTH et al., 2012). Dentre eles, os fármacos são amplamente utilizados para a prevenção e tratamento de doenças de humanos e animais (BOXALL et al., 2012). Eventualmente, esses produtos farmacêuticos são lançados no sistema de esgoto através da excreção via urina e fezes, atingindo os corpos d'água superficiais, resultando em concentrações na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$  (BILA; DEZOTTI, 2003).

Os antibióticos estão entre os contaminantes emergentes mais encontrados em ambientes aquáticos devido a sua não-degradação ou degradação parcial em estações de tratamento de esgotos e a sua persistência no ambiente (BASTOS, 2012). A presença desses antibióticos pode causar o desequilíbrio da ecologia microbiana e o aumento da proliferação de patógenos humanos resistentes (KAIRIGO et al., 2020; ZHANG et al., 2009).

A sulfonamida, classe de antibiótico largamente utilizada na medicina humana e veterinária (SEGURA et al., 2009), está entre as mais persistentes no ambiente (HUANG et al., 2001). Dentro dessa classe, o antibiótico sulfametoxazol (SMX), altamente utilizado na medicina veterinária e humana, pode afetar o crescimento e a reprodução de animais quando lançado em águas naturais ou até mesmo causar uma pressão seletiva em comunidades

microbianas, tendo atualmente uma preocupação especial no desenvolvimento de bactérias resistentes e na propagação de genes resistentes no meio ambiente (GRENNI et al., 2019; LIU et al., 2020b; SINGH et al., 2019).

As estações de tratamento de águas residuárias são planejadas para diminuir quantidades de poluentes do esgoto sanitário. Entretanto, no caso específico de antibióticos, os processos biológicos de tratamento convencionais não conseguem remover integralmente alguns desses compostos farmacêuticos. Dessa forma, tratamentos alternativos com biorreatores de membrana, reatores anaeróbios e aeróbios têm sido estudados para remoção dos fármacos (HOU et al., 2019; MÜLLER et al., 2013; TAMBOSI et al., 2010). Uma vez que esses processos requerem operação sofisticada e os estudos visando remover esses compostos por processos biológicos anaeróbios se mostram incipientes, é de suma importância conhecer e aprimorar os mecanismos que podem levar a degradação de contaminantes por via biológica.

No Brasil, os reatores anaeróbios são muito utilizados devido às condições climáticas favoráveis e ao bom desempenho na redução de carga orgânica das águas residuárias domésticas e industriais, gerando biogás que pode ser utilizado como fonte energética. Alguns estudos têm utilizado reatores anaeróbios para remoção de antibióticos (sulfametoxazol, trimetoprim, etc.) tais como o reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) (QUEIROZ et al., 2012) e reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) (CHATILA et al., 2016). Nesses reatores, a retenção de biomassa ativa no interior é uma condição decisiva para o sucesso do tratamento, sendo que o reator anaeróbio de leito fixo apresenta a vantagem de evitar o arraste de biomassa para o efluente, devido à formação de biofilme, por meio da imobilização em material suporte. Ademais, obtêm-se nesse tipo de reator maiores concentrações de biomassa devido ao maior tempo de retenção celular, podendo-se ainda trabalhar com baixos tempos de detenção hidráulica (MOCKAITIS et al., 2014; NETTO, 2007).

Os sistemas de tratamento possuem diferentes tipos de parâmetros operacionais que são determinados considerando principalmente as características da água residuária tratada. Alguns estudos têm demonstrado que parâmetros como tempo de detenção hidráulica (TDH), tempo de retenção celular (TRC) e carga orgânica volumétrica (COV) podem ter influência sobre a remoção de contaminantes emergentes. Enquanto que o TDH pode implicar em um maior tempo de biodegradação dos compostos presentes nas águas residuárias, o TRC e a COV podem influenciar na diversidade microbiana da biomassa ou nas atividades metabólicas, sendo parâmetros importantes de serem estudados e avaliados para viabilizar a utilização de sistemas de tratamento de águas residuárias (VIRKUTYTE et al., 2010).

Diante do exposto acima, o presente projeto de pesquisa teve como objetivo o estudo e a avaliação da influência dos parâmetros operacionais de sistemas de tratamento, com destaque ao tempo de detenção hidráulica, sobre a remoção do antibiótico sulfametoxazol em duas configurações de reatores anaeróbios de leito fixo ordenado e empacotado com a finalidade de atingir uma maior eficiência e viabilidade na utilização desses sistemas para o tratamento de efluentes contendo microcontaminantes.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

A presente pesquisa teve como objetivo principal a análise da influência da aplicação de diferentes tempos de detenção hidráulica sobre a remoção do antibiótico sulfametoxazol em duas configurações de reatores anaeróbios de leito fixo – ordenado e empacotado.

### **2.2. Objetivos específicos**

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

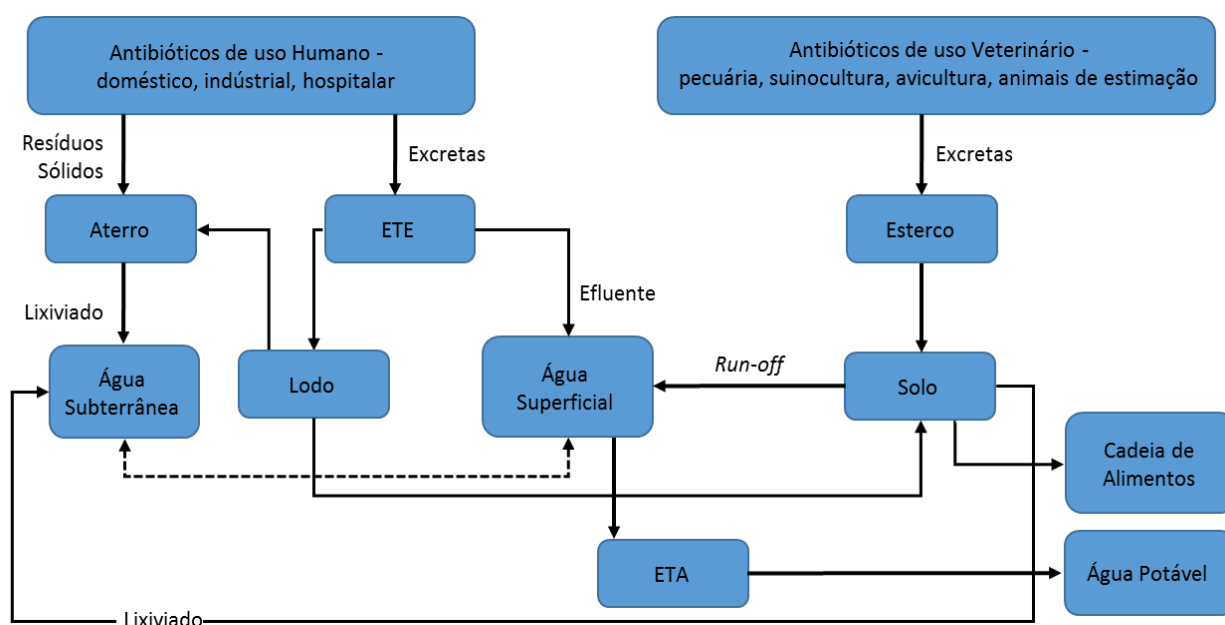
- Avaliação dos perfis cinéticos espaciais de remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e SMX ao longo dos reatores;
- Avaliação da influência da carga orgânica volumétrica e do tempo de retenção celular sobre a degradação da matéria orgânica e do antibiótico;
- Avaliação da influência da aplicação de diferentes tempos de detenção hidráulica sobre a cinética de remoção do antibiótico.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Antibióticos e seus efeitos no meio ambiente

Compostos farmacologicamente ativos são desenvolvidos e utilizados com a finalidade de promover efeitos biológicos específicos no organismo, sendo constituídos por moléculas complexas com diferentes funcionalidades e propriedades físico-químicas e biológicas (KÜMMERER, 2009). Os antibióticos, por exemplo, são compostos naturais, sintéticos ou semissintéticos que possuem a capacidade de inibir o crescimento ou as atividades metabólicas de microrganismos por meio de moléculas ativas biologicamente com propriedades bactericidas, fungicidas ou parasiticidas, sendo utilizados para tratar e prevenir infecções bacterianas em animais e humanos, bem como aditivo alimentar (KOVALAKOVA et al., 2020). Após a utilização dessas substâncias, os fármacos chegam aos corpos hídricos de forma direta ou indireta devido às diversas atividades humanas que incluem descarga de esgoto, lixiviação de aterro e fertilização de plantações (LINDBERG et al., 2014; SUI et al., 2015). Na Figura 1, observa-se as principais rotas de contaminação de antibióticos no meio ambiente.

Figura 1 - Origem e principais rotas de contaminação de antibióticos de uso humano e veterinário



Fonte: Adaptado de Homem e Santos (2011, apud CARNEIRO, 2019a, p. 50).

Segundo Bila e Dezotti (2003), o monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente vem ganhando grande interesse devido à presença dessas substâncias em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e em águas naturais, em concentrações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ . Além disso, a importância de estudar os fármacos tem elevado também devido ao grande aumento de detecção desses compostos em diversos compartimentos ambientais no mundo todo, tendo relatos da presença dessas substâncias em corpos hídricos em diversos países. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de valores de concentração de fármacos encontrados em corpos hídricos no mundo.

Tabela 1 - Valores de concentração de antibióticos encontrados nos compartimentos ambientais ao redor do mundo

País	Compartimento Ambiental	Antibiótico	Concentração ( $\text{ng L}^{-1}$ )	Referência
Estados Unidos	Rio Hudson	Sulfametoxazol	616,6	Cantwell et al. (2018)
		Trimetoprim	250,0	
Alemanha	Rios Elba, Peene e Oder	Sulfametoxazol	42,5	Kötke et al. (2019)
		Sulfadimetoxina	0,49	
		Sulfametazina	1,74	
		Tiamulina	0,11	
		Lincomicina	0,54	
Coreia do Sul	Rio Yeongsan	Sulfametoxazol	2.017,0	Na et al. (2019)
		Sulfametazina	76,8	
		Trimetoprim	1.085,2	
Portugal	Rio Lis	Sulfametoxazol	43,0	Paíga et al. (2016)
		Sulfametazina	123,0	
		Ciprofloxacina	88,7	
China	Rio Hai	Sulfametoxazol	4.870,0	Chen et al. (2018)
		Tetraciclina	25.500,0	
		Ciprofloxacina	551,0	
Quênia	Bacia do Rio Nairobi	Sulfametoxazol	13.765,0	Ngumba et al. (2016)
		Trimetoprim	2.650,0	

Fonte: Elaborada pelo autor.

A contaminação por antibiótico nos ambientes aquáticos é considerada uma poluição ambiental emergente devido aos seus potenciais efeitos adversos no ecossistema e na saúde humana (HUANG et al., 2001; KÜMMERER, 2009). Uma das principais preocupações da presença de antibióticos no meio ambiente é a contribuição para o desenvolvimento de bactérias resistentes, assunto que tem sido amplamente pesquisado (BILA; DEZOTTI, 2003; MANAIA et al., 2018; VOIGT et al., 2020).

Uma correlação positiva tem sido encontrada entre a concentração de antibiótico e ocorrência de bactérias resistentes (HOA et al., 2011). Alguns estudos indicam que as próprias ETEs têm contribuído para a disseminação de resistência ao antibiótico no meio ambiente, uma vez que possuem condições para a proliferação de bactérias resistentes e para a transferência de genes de resistência ao antibiótico entre microrganismos (PAZDA et al., 2019; XU et al., 2015).

Essas bactérias resistentes podem se tornar uma ameaça à saúde humana, uma vez que podem aumentar os casos de infecções entre as pessoas que utilizam água contendo antibióticos ou patógenos resistentes (BEN et al., 2019; SOLOMON; OLIVER, 2014). Além disso, a presença desses tipos de fármacos poderia gerar efeitos genotóxicos na biota aquática, alterando não só a estrutura da comunidade microbiana como afetando também a cadeia alimentar (DAUGHTON; TERNES, 1999).

### **3.2. Grupo das sulfonamidas e o antibiótico sulfametoxazol**

As sulfonamidas, grupo de antibióticos de baixo custo e de atividade de amplo espectro em prevenir e tratar infecções bacterianas, são extensivamente utilizadas pela medicina veterinária e humana, sendo prescritas para o tratamento de diversas doenças (BIAŁK-BIELIŃSKA et al., 2011). Devido às suas atividades multifuncionais que incluem propriedades antibacterianas, antifúngicas, anticânceres, antitumorais, diurética e anti-HIV, as sulfonamidas ainda possuem uma posição relevante no mercado atual de drogas desde o descobrimento da primeira droga sulfonamida em 1932 (MONDAL; MALAKAR, 2020).

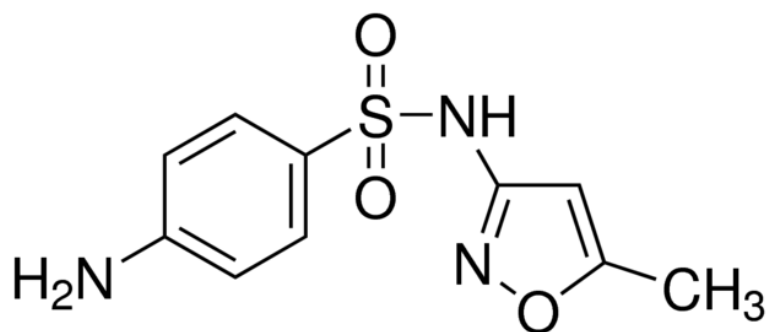
Apesar dos fármacos do grupo das sulfonamidas serem desenvolvidos com a finalidade de atingir vias metabólicas específicas, inibindo a via biossintética do ácido fólico (molécula essencial para todos os organismos), as sulfonamidas podem causar efeitos desconhecidos em organismos não-alvo, tornando-se um objeto de estudo importante para a área ambiental (GARCÍA-GALÁN et al., 2009).

A molécula das sulfonamida é constituída por um anel de benzeno, um grupamento amina (-NH<sub>2</sub>) e um grupamento sulfonamida (-SO<sub>2</sub>NH) conectado a um radical orgânico (-R).

Os grupos amina e sulfonamida precisam estar conectados ao anel de benzeno na conformação *para* para que a molécula possua propriedade antibacteriana (SARMAH et al., 2006).

Dentro dessa classe, o antibiótico sulfametoxazol ainda é utilizado na terapêutica. Entretanto, devido ao desenvolvimento de resistência bacteriana aos efeitos desse medicamento (HUSSAIN et al., 2015), tal fármaco é administrado em associação com o trimetoprim, para o tratamento de pacientes com infecções no trato urinário e também para pacientes portadores do vírus HIV que apresentam infecções por *Pneumocystis carinii* (GUIMARÃES et al., 2010). Na Figura 2, é possível visualizar a estrutura química do sulfametoxazol, objeto de estudo deste trabalho.

Figura 2 - Estrutura química do Sulfametoxazol (SMX)



Fonte: Sigma-Aldrich (2021).

Uma vez que o antibiótico sulfametoxazol ainda é encontrado nos efluentes de tratamentos convencionais de água residuária, tal medicamento é considerado um poluente persistente nos ambientes aquáticos (CARVALHO; SANTOS, 2016; PARK et al., 2020), sendo necessário o desenvolvimento de tecnologias de tratamento adequadas do esgoto visando sua eliminação. A Tabela 2 apresenta valores encontrados na literatura de concentração de sulfametoxazol no afluente e efluente de estações de tratamento de esgoto e as eficiências de remoção.



Tabela 2 - Valores de concentração e eficiência de remoção encontrados na literatura acerca da presença de sulfametoxazol no afluente e efluente de esgoto de sistemas de tratamento biológico

SMX <sub>Afluente</sub> (ng L <sup>-1</sup> )	SMX <sub>Efluente</sub> (ng L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Sistema de tratamento	País	Referência
<LD* - 343,0	<LD - 73,4	-	Lodo Ativado	Portugal	Paíga et al. (2016)
<LD - 290,0	<LD - 67,5	-	Lodo Ativado		
-	<LD - 97,0	-	Lodo Ativado	Itália	Al Aukidy et al. (2012)
-	35,0 - 185,0	-	Lodo Ativado		
<LD - 939,0	<LD - 3234,0	-170 - 100	Lodo Ativado	Índia	Prabhasankar et al. (2016)
	<LD - 160,9	22	UASB** (TDH*** = 5,4 horas)	Brasil	Brandt et al. (2013)
<LD - 150,8	<LD - 123,3	-20	UASB (TDH = 8,7 horas)		
	<LD - 49,4	53	UASB (TDH = 11 horas)		
893,4 - 1389,4	301,5 - 463,4	63 - 78	Lodo Ativado	Singapura	Tran et al. (2016)
	290,2 - 562,0	54 - 75	Biorreator de membrana		
79,0 - 216,0	20,0 - 162,0	52	Lodo Ativado	Coreia do Sul	Behera et al. (2011)

\* Limite de detecção;

\*\* *Upflow anaerobic sludge blanket*;

\*\*\* Tempo de detenção hidráulica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.3. Digestão anaeróbia e reatores anaeróbios de leito fixo

A digestão anaeróbia é um processo ecológico balanceado, no qual diferentes populações de microrganismos trabalham interativamente na conversão de matéria orgânica complexa em produtos finais (metano, dióxido de carbono, água, etc.). Normalmente, o consumo desses compostos orgânicos ocorre em um processo de dois estágios. No primeiro estágio, um grupo de bactérias anaeróbias converte moléculas orgânicas complexas (carboidratos, proteínas e lipídios) em materiais orgânicos mais simples (ácidos graxos voláteis), dióxido de carbono e gás hidrogênio por hidrólise e fermentação. Já no segundo

estágio, os ácidos orgânicos e hidrogênio são convertidos em metano e dióxido de carbono por microrganismos metanogênicos (CHERNICHARO, 2015).

Ainda segundo Chernicharo (2015), esses dois estágios podem ser subdivididos nas seguintes etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. A hidrólise consiste na conversão do material particulado complexo (polímeros) em moléculas menores, que podem atravessar a membrana dos microrganismos fermentativos. No interior das bactérias fermentativas, no processo de acidogênese, as moléculas resultantes da primeira etapa são convertidas em ácidos graxos voláteis, álcoois, dióxido de carbono, etc. Esses produtos são oxidados pelas bactérias acetogênicas no processo de acetogênese, transformando-os em ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono. Na última etapa, denominada metanogênese, os produtos restantes são convertidos em metano e dióxido de carbono pelas arqueias metanogênicas.

O Quadro 1 apresenta algumas vantagens e desvantagens da utilização dos processos anaeróbios.

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Baixa produção de sólidos	Microrganismos anaeróbios são suscetíveis à inibição por diversos compostos
Baixo consumo de energia	Necessidade de pós-tratamento
Produção de metano	Possível geração de mau odor
Tolerância a elevadas cargas orgânicas	Remoção não satisfatória de nitrogênio, fósforo e patógenos
Baixo consumo de nutrientes	Bioquímica e microbiologia do processo de digestão anaeróbia são complexas

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2015).

Os primeiros reatores anaeróbios de leito fixo foram denominados filtros anaeróbios. Os estudos sobre este tipo de reator iniciaram-se com Young & McCarty (1969) ao operarem um filtro utilizando esgoto sintético como alimentação.

Os filtros anaeróbios são caracterizados pela presença de um material suporte (disposto em conformações diversas), no qual os microrganismos podem se aderir na forma de biofilme, aumentando o tempo de retenção celular e facilitando a degradação dos substratos presentes no esgoto. O reator pode ser operado em fluxo ascendente ou descendente (CHERNICHARO, 2015).

A aplicabilidade e a utilização de reatores de leito fixo têm aumentado devido à capacidade desses reatores de manterem um alto tempo de retenção de biomassa com baixos tempos de detenção hidráulica, além de possuírem um alto desempenho e estabilidade operacional (CUEL et al., 2011). Tais reatores ainda possuem a vantagem de manter baixo o teor de sólidos suspensos no efluente (MOCKAITIS et al., 2014), entretanto possuem uma limitação devido à possível obstrução do leito pelos sólidos (CHERNICHARO, 2015).

A conformação dos reatores de leito empacotado é tradicionalmente usada para a configuração desses reatores no tratamento de águas residuárias. Desde o seu desenvolvimento, essa configuração convencional dos filtros anaeróbios tem sido aperfeiçoada com a finalidade de melhorar a eficiência desses reatores, uma vez que o preenchimento randômico do leito reacional pode causar problemas hidrodinâmicos devido à presença de canais preferenciais e à obstrução de vias causadas pelo crescimento da biomassa e pelo acúmulo de sólidos e polímeros (LIMA et al., 2005; MOCKAITIS et al., 2014). Uma das configurações desenvolvidas para evitar esses canais preferenciais e obstruções é o leito ordenado que, por meio de uma disposição do material suporte paralela ao fluxo, pode ordenar o escoamento (CAMILOTI et al., 2014). Além disso, o leito ordenado pode associar uma alta retenção de biomassa em material suporte com uma manutenção de uma área livre na seção transversal do reator, minimizando o processo de colmatação do leito devido à autorregulação do biofilme pela velocidade superficial do escoamento (MOCKAITIS, 2011).

Os reatores anaeróbios de leito fixo têm sido utilizados para diversas aplicações, como, por exemplo, produção de hidrogênio e metano, tratamento de efluentes industriais, remoção de fármacos de efluentes e desinfecção de água (AYABE, 2013; CHATILA, 2013; GODOI, 2010; NOWAK et al., 2019; OLIVEIRA, 2015; OZER et al., 2020; SIVAGURUNATHAN et al., 2017; SU et al., 2020).

### **3.4. Aplicação de espuma de poliuretano como material suporte**

Um fator decisivo para o sucesso do processo de tratamento é a retenção de biomassa ativa no interior de reatores anaeróbios, que depende de vários fatores operacionais e ambientais. A perda da biomassa com o efluente influencia negativamente o desempenho do tratamento, podendo ser evitada com a imobilização das células em material suporte através da formação do biofilme. Dessa forma, ocorre uma maior permanência dos microrganismos no reator, uma vez que o tempo de retenção celular e o tempo de detenção hidráulica não estão mais vinculados (ABREU; ZAIAT, 2008).

A imobilização da biomassa com material suporte nos reatores de leito fixo, além de aumentar o tempo de retenção celular, pode reduzir os estresses ambientais criando um microambiente mais favorável para o crescimento de microrganismos dentro da matriz suporte em termos de pH, substrato, etc. Além disso, tal mecanismo pode aumentar as atividades metabólicas, como também pode facilitar a coexistência de diferentes microrganismos (GIRIJAN; KUMAR, 2019). Entretanto, a escolha do tipo de suporte usado para imobilização de biomassa anaeróbia pode afetar a eficiência de um biorreator, uma vez que diferentes suportes podem ser empregados para diferentes aplicações (SILVA et al., 2006).

A espuma de poliuretano tem sido bastante utilizada como material suporte para imobilização de biomassa em estudos de desenvolvimento de configurações de reatores (BARATPOUR; MOUSSAVI, 2018; CHATILA et al., 2016b; CORREA et al., 2018; LI et al., 2016; MOCKAITIS et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2017; ZAIAT et al., 1996). Gijzen et al. (1988) e Varesche et al. (1997) constataram que as matrizes de espuma de poliuretano propiciam excelentes condições para crescimento e adesão da biomassa anaeróbia. Além disso, o material é de baixo custo e inerte ao processo.

### **3.5. Influência de parâmetros operacionais na remoção de microcontaminantes**

O desenvolvimento de um projeto de reator requer conhecimento sobre os fatores que podem influenciar na remoção de um determinado composto. No caso dos processos biológicos, é importante analisar parâmetros operacionais e a configuração do reator para entender a interferência que podem causar na dinâmica do processo de remoção de microcontaminantes.

Segundo Virkutyte et al. (2010), a estação do ano, a temperatura, a intensidade solar, o tempo de detenção hidráulica, o tempo de retenção celular e até mesmo a localização das estações de tratamento de esgoto estão entre os fatores que podem afetar a eficiência de remoção

de microcontaminantes. Dessa forma, os estudos dos parâmetros operacionais que podem aumentar a remoção desses compostos do esgoto têm se tornado relevantes para o desenvolvimento dos sistemas de tratamento, uma vez que os contaminantes emergentes são parcialmente removidos pelos tratamentos convencionais (BRANDT et al., 2013; HU et al., 2020; QUEIROZ et al., 2012). Os parâmetros de tempo de detenção hidráulica, tempo de retenção celular e carga orgânica volumétrica são descritos nas seções seguintes.

### 3.5.1. Tempo de detenção hidráulica

O tempo de detenção hidráulica pode ser definido como o período médio em que um determinado líquido permanece no interior do reator, sendo um fator influente na dinâmica de remoção dos compostos e no metabolismo dos microrganismos (SPEECE, 1983; VIRKUTYTE et al., 2010). Com o aumento do TDH, espera-se que ocorra um favorecimento na biodegradação dos compostos (IŞIK; SPONZA, 2008).

Liu et al. (2020c) estudaram a influência do TDH na remoção de SMX de água residuária sintética simulando efluente doméstico em *wetland* com sistema integrado de eletrólise. No experimento, verificou-se um aumento de 42% para 87% na eficiência de remoção de SMX com o aumento do TDH de 6 horas para 48 horas. Além disso, observou-se também um aumento significativo dessa remoção quando operado em um TDH de 12 horas, atingindo 60% de eficiência e estabilizando após a aplicação do TDH de 24 horas até 48 horas.

Em um estudo sobre o comportamento de fármacos e disruptores endócrinos em reatores UASB, Queiroz et al. (2012) observaram uma relação entre a eficiência de remoção de SMX e TDH. Utilizando três reatores UASB operados em diferentes TDHs para tratar esgoto bruto, observou-se que, para um TDH de 5,4 horas, a concentração de SMX no efluente do reator foi próxima da concentração do esgoto bruto e, para um TDH de 8,7 horas, a concentração de SMX no efluente aumentou em relação à concentração presente no esgoto bruto devido à possível hidrólise ou degradação parcial dos conjugados de SMX presentes no esgoto original. A remoção de SMX ocorreu apenas quando se aplicou um TDH de 11 horas. Além da análise do SMX, observou-se também um aumento na eficiência de remoção do antibiótico trimetoprim com o aumento do TDH.

Oliveira (2016) estudou a influência da aplicação de diferentes TDHs em diferentes configurações de reatores anaeróbios, utilizando o antibiótico sulfametazina (grupo das sulfonamidas) como objeto de estudo. Tratando água residuária sintética simulando efluente de suinocultura com Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo, Reator Anaeróbio de Mistura e

Biomassa Imobilizada e Reator UASB, observou-se uma queda na eficiência de remoção da sulfametazina ao reduzir o TDH de 24 horas para 8 horas. Na fase com TDH de 24 horas, a remoção de sulfametazina era maior ou igual a 55% para os três reatores, enquanto que, ao diminuir o TDH para 8 horas, essa remoção reduziu para um valor próximo de 20%.

Em um estudo realizado sobre a eficiência de remoção de diversos microcontaminantes (sulfonamidas, anti-histamínicos, fluoroquinolonas, trimetoprim, macrólídeos, etc.) em seis ETEs com sistemas de lodos ativados aplicados a diferentes TDHs, constatou-se a importância desse parâmetro sobre a remoção dos micropoluentes (GROS et al., 2007). De forma geral, observou-se que as ETEs com maiores valores de TDHs (32 e 25 horas) apresentaram maior eficiência de remoção dos microcontaminantes, enquanto que as ETEs com valores de TDHs de 10 e 8 horas apresentaram menor ou nenhuma remoção desses compostos. Em relação aos antibióticos do grupo sulfonamida, a maior eficiência de remoção obtida foi de 55% para a ETE com TDH de 32 horas, enquanto que para o TDH de 8 horas não ocorreu remoção dos antibióticos.

### **3.5.2. Tempo de retenção celular**

O tempo de retenção celular indica o tempo médio em que a biomassa permanece no interior do reator, sendo um parâmetro operacional relevante para o projeto de sistemas de tratamento. A importância da análise de tal parâmetro deve-se ao fato da sua possível interferência na estrutura da comunidade microbiana em processos biológicos (GERRITY; NEYESTANI, 2019), podendo influenciar na eficiência de degradação de certos compostos como fármacos e estrogênios (MAENG et al., 2013). Com o aumento do TRC, espera-se uma maior degradação de microcontaminantes. Isso estaria atrelado possivelmente a uma maior diversidade e/ou a uma variação na atividade metabólica da comunidade microbiana com o aumento do TRC (TERNES et al., 2004). Altos valores de TRC permitem o enriquecimento de bactérias de crescimento lento, enquanto que, em baixos valores de TRC, tais bactérias seriam removidas do sistema (VIRKUTYTE et al., 2010).

Lesjean et al. (2005) analisaram a remoção de fármacos e esteroides de águas residuárias por biorreatores de membrana. Com o estudo, observou-se que a eficiência de remoção dos fármacos variava de 10% a 70% e dos esteroides de 75% a quase 100%, ocorrendo os maiores valores de eficiência em TRC de 26 dias em contraste ao TRC de 8 dias. Ainda com biorreatores de membrana, essa relação também foi observada por Clara et al. (2005) ao verificarem que os fármacos ibuprofeno, benzotiazol, diclofenaco e carbamazepina não eram eliminados com um

TRC de 2 dias, porém poderiam atingir eficiência de remoção de 80% ao aumentar o TRC para 82 dias.

Ao estudar a remoção de compostos farmacologicamente ativos no lodo de esgoto durante a digestão anaeróbia em condições mesofílicas, Zhou et al. (2017) observaram um aumento na eficiência de remoção dos fármacos ácido clofíbrico (de 57% para 63%), diclofenaco (de 51% para 66%) e triclosan (de 44% para 74%) ao alterar o TRC de 10 dias para 20 dias.

### 3.5.3. Carga Orgânica Volumétrica

A carga orgânica volumétrica é a quantidade de matéria orgânica aplicada ao reator por unidade de volume e tempo, sendo diretamente influenciada pela concentração da matéria orgânica e pela vazão afluente do reator. Uma vez que esse parâmetro pode influenciar na dinâmica de comunidades microbianas e alterar as atividades metabólicas, é necessário estudar os efeitos da COV sobre a remoção de microcontaminantes (FERGUSON et al., 2016; QIU et al., 2013). Segundo Virkutyte et al. (2010), valores baixos de carga orgânica específica (COE), em relação à biomassa, podem forçar microrganismos a consumirem compostos dificilmente degradáveis.

Oliveira et al. (2017) estudaram a remoção do antibiótico sulfametazina de esgoto sintético simulando efluente de suinocultura com reator anaeróbio horizontal com biomassa imobilizada aplicado a diferentes COVs. Com o experimento, foi possível observar a alteração da remoção do antibiótico ao longo da aplicação de diferentes COVs (faixa de 1,0 a 6,0 kgDQO  $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ ), ocorrendo uma variação da eficiência de remoção do micropoluente entre 48% e 75%. Dessa forma, constatou-se a importância desse parâmetro sendo um fator capaz de influenciar a atividade metabólica da biomassa em um ambiente anaeróbio.

Huang et al. (2018) avaliaram a remoção de quatro antibióticos (amoxicilina, ceftriaxona, cefoperazona e ampicilina) de efluente de indústria farmacêutica em biorreator de membrana. Diferentes COVs foram aplicadas ao longo do estudo (2,36 a 4,46 kgDQO  $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ ) e foi observada uma queda na eficiência de remoção dos fármacos ao aumentar a COV (73% a 62% para a amoxicilina, 47% a 42% para a ceftriaxona, 79% a 70% para a cefoperazona e 35% a 31% para a ampicilina), denotando que COVs excessivas também podem interferir no processo de remoção de microcontaminantes.

Azimi et al. (2017) estudaram a remoção de SMX de esgoto sintético em condições aeróbias em reator biológico rotativo de contato. Com o aumento da COV de 1,3 a 21,3 kgDQO

$\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ , observou-se uma melhora na eficiência de remoção do antibiótico de cerca de 40% a 80%.

Alguns estudos têm sido realizados a fim de avaliar a influência dos parâmetros operacionais citados na remoção do antibiótico sulfametoxazol de águas residuárias, porém tais estudos ainda se encontram incipientes para determinados tipos de tratamento biológico. Diante do exposto acima, estudos sobre a influência desses parâmetros na remoção de microcontaminantes em processos biológicos se tornam relevantes para viabilizar e aprimorar sistemas de tratamento, sendo esse o objetivo da presente pesquisa.



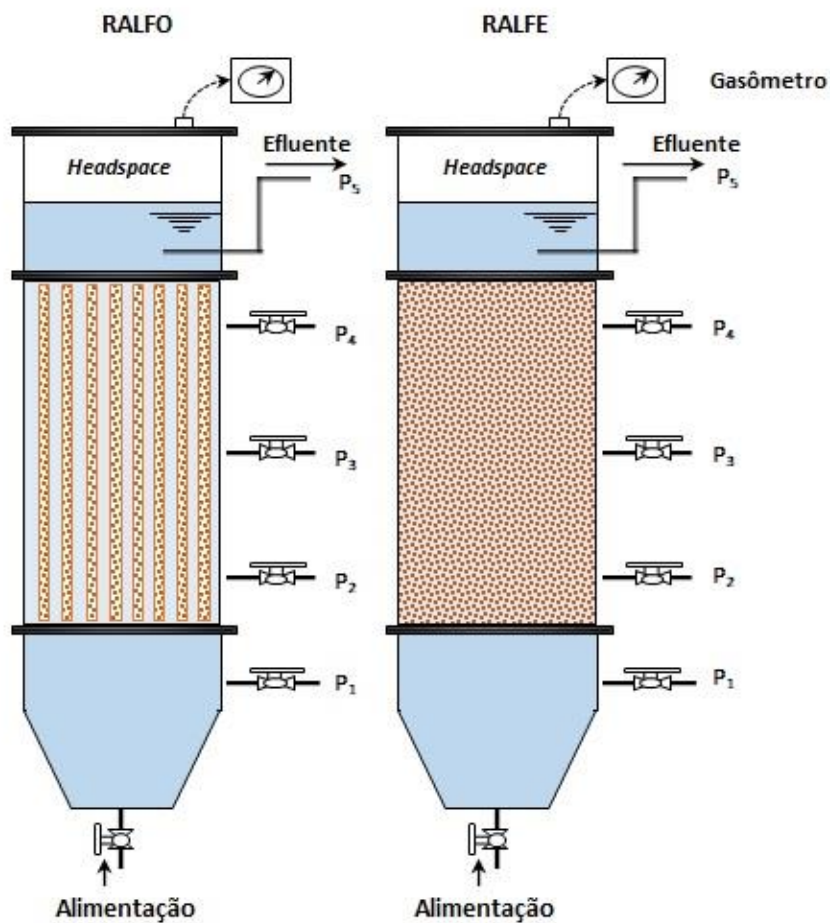
## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. Configurações dos reatores empregados**

O estudo foi realizado em duas configurações de reatores anaeróbios de leito fixo em fluxo ascendente: empacotado (RALFE) e ordenado (RALFO). Os reatores são tubulares e construídos em acrílicos transparentes, apresentando um diâmetro interno de 8 cm, altura do leito reacional de 30 cm e um volume total de 2,69 L se considerado o volume na base cônica e no cabeçote do reator. Entretanto, devido à diferença na disposição do material suporte em cada reator, o volume útil real descontando o material suporte também diferia (RALFE: 2,09 L; RALFO: 2,51 L). A base cônica facilita a retirada de biomassa acumulada, caso haja a necessidade.

O material suporte utilizado foi a espuma de poliuretano, sendo que na configuração de leito ordenado foram utilizadas tiras prismáticas dispostas verticalmente com 10 mm de aresta e no leito empacotado foram utilizadas matrizes cilíndricas de aproximadamente 8 mm de diâmetro e 12 mm de altura. As matrizes cilíndricas no RALFE foram envoltas em espiral plástica de PVC semirrígido para impedir que as espumas ficassem compactadas. O leito foi separado por telas perfuradas de aço inoxidável para que não ocorresse uma movimentação do material suporte. Na Figura 3, pode-se observar a configuração dos reatores anaeróbios de leito fixo ordenado e empacotado.

Figura 3 – Configurações dos reatores anaeróbios de leito fixo ordenado (RALFO) e empacotado (RALFE)



Fonte: Adaptado de Carneiro et al. (2020).

Um selo hídrico conectado ao medidor de biogás foi utilizado para manter o nível da água dentro do reator, controlando o nível do *headspace* e permitindo o acúmulo e a saída do biogás na parte superior do tubo acima do nível d'água. Os reatores foram submetidos à temperatura constante em câmara mesofílica, climatizada em 30°C.

#### 4.2. Estratégia experimental e condições operacionais dos reatores

Antes do início deste trabalho, os reatores já se encontravam em operação por 352 dias, sendo operados com TDH de 12 horas e já submetidos ao antibiótico sulfametoxazol. Para o presente estudo, a etapa experimental foi dividida em três diferentes fases operacionais citadas abaixo. Com a finalidade de avaliar o efeito da diminuição do TDH sobre a remoção do

antibiótico, adotou-se um TDH inicial de 12 horas com base nos resultados obtidos por Chatila et al. (2016).

Portanto, dividiu-se o projeto da seguinte forma:

- Fase 1: TDH de 12 horas (tempo de operação de 70 dias);
- Fase 2: TDH de 8 horas (tempo de operação de 98 dias);
- Fase 3: TDH de 4 horas (tempo de operação de 56 dias).

O procedimento de inoculação já havia sido realizado. Entretanto, para elucidar o desenvolvimento dos reatores, utilizou-se a biomassa proveniente de um reator UASB em operação tratando água residuária de abatedouro de aves (Avícola Dacar S.A.), localizado na cidade de Tietê – SP, para a inoculação. Para imobilização da biomassa nas espumas de poliuretano, seguiu-se metodologia proposta por Zaiat et al. (1994). A Tabela 3 apresenta as condições operacionais dos reatores durante as fases do projeto.

Tabela 3 - Condições operacionais dos reatores ao longo das fases avaliadas

Parâmetro (Unidade)	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO
COV* (kgDQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	0,59 ± 0,05	0,58 ± 0,05	0,86 ± 0,08	0,85 ± 0,10	2,01 ± 0,17	1,99 ± 0,14
TDH** (h)	12	12	8	8	4	4
Tempo de operação (d)	70	70	98	98	56	56
Q <sub>Alimentação</sub> *** (L d <sup>-1</sup> )	4,2	5,0	6,3	7,5	12,5	15,1
Velocidade ascensional (m h <sup>-1</sup> )	0,035	0,042	0,052	0,062	0,104	0,125
pH <sub>Afluente</sub>	7,56 ± 0,15	7,55 ± 0,17	7,64 ± 0,14	7,62 ± 0,15	7,38 ± 0,18	7,37 ± 0,15

\* Carga orgânica volumétrica;

\*\* Tempo de detenção hidráulica;

\*\*\* Vazão da alimentação do reator.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.3. Preparo e composição da água residuária sintética

Para simular a fração solúvel do esgoto sanitário, utilizou-se na alimentação do reator um substrato sintético com a seguinte composição: 50% de proteína (extrato de carne), 40% de

carboidratos (20% de sacarose, 60% de amido e 20% de celulose) e 10% de lipídeo (óleo de soja emulsionado com solução de detergente). A composição do meio, apresentada na Tabela 4, é baseada em Torres (1992) e modificada por Mockaitis et al. (2014) e Lima Gomes et al. (2015). O substrato sintético possui uma DQO teórica total de 500 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 4 - Composição do meio sintético

Componente	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
Sacarose	43,0
Amido	135,0
Celulose	42,5
Extrato de Carne	219,0
Óleo de Soja	31,1
Bicarbonato de Sódio (NaHCO <sub>3</sub> )	300,0
Fosfato de Potássio Monobásico (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	15,0
Cloreto de Sódio (NaCl)	250,0
Cloreto de Cálcio Diidratado (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O)	7,0
Cloreto de Magnésio Hexaidratado (MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	4,5
LAS (Surfactante Aniônico)	15,0

Fonte: Adaptado de Lima Gomes et al. (2015) e Mockaitis et al. (2014).

O meio de alimentação foi preparado em balde plástico, à temperatura ambiente, através da dissolução dos componentes em água do sistema de abastecimento. Após o preparo, a alimentação foi armazenada sob refrigeração a 4°C, evitando sua fermentação. A solução de bicarbonato de sódio foi adicionada para o tamponamento do meio.

A emulsificação do óleo de soja foi feita através do preparo de uma solução de detergente comercial (1 mL para cada litro do meio) na concentração de 50 mL L<sup>-1</sup> com a adição do óleo (35 µL para cada litro do meio).

Durante o preparo das alimentações, verificou-se que a dissolução dos componentes não ocorria integralmente, sobretudo devido ao amido. Dessa forma, foram coletadas amostras da alimentação na entrada de cada reator a fim de verificar a DQO total real de entrada nos biorreatores.

Para o sulfametoxazol, foram preparadas soluções estoque do antibiótico a partir do composto original, dissolvido em metanol. Com as concentrações conhecidas dessas soluções,

preparou-se uma solução diluída na faixa de 50 a 100 mg L<sup>-1</sup> em água ultrapura acidificada com ácido fórmico (0,1% v/v) até pH 3. Essa solução foi diluída no meio de alimentação, resultando em uma concentração no meio de aproximadamente 400 ng L<sup>-1</sup>, valor próximo encontrado nos esgotos domésticos como descrito por Carneiro et al. (2019b) e Lima Gomes et al. (2015).

#### 4.4. Métodos analíticos

O monitoramento do desempenho dos reatores foi realizado por meio de análises físico-químicas das amostras do afluente e do efluente do RALFE e do RALFO conforme metodologias e frequência analítica descritas na Tabela 5. As análises são descritas nas seções seguintes.

Tabela 5 - Análises físico-químicas realizadas na pesquisa

Parâmetro (Unidade)	Método	Frequência (por semana)	Referência
pH	Potenciométrico	2 vezes	APHA (2005)
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	2 vezes	Ripley et al. (1986)
Ácidos Orgânicos Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	Cromatografia Gasosa – GC	1 vez	Adorno et al. (2014)
DQO (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Espectrofotométrico	2 vezes	APHA (2005)
Série de Sólidos (mg L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	Mensal	APHA (2005)
Composição do biogás (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> )	Cromatografia Gasosa – GC	2 vezes	APHA (2005)
Antibiótico SMX (ng L <sup>-1</sup> )	Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas – LC- MS/MS	2 vezes	Lima Gomes et al. (2015)

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.4.1. Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para a determinação da matéria orgânica do meio em  $\text{mg L}^{-1}$ , pipetava-se 1,25 mL das amostras coletadas em um tubo HACH junto com 0,75 mL de solução de dicromato de potássio e 1,75 mL de solução de ácido sulfúrico. Em seguida, os tubos eram aquecidos em um digestor HACH 45600 por 120 minutos, em uma temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ . Após a digestão completa das amostras, realizava-se a leitura da absorbância da amostra com o auxílio do espectrofotômetro HACH DR/4000U.

Para a leitura, era necessário realizar um branco, preparado com água destilada, dicromato de potássio e ácido sulfúrico nas mesmas proporções utilizadas para as amostras de interesse. O procedimento foi realizado tanto para o afluente quanto para o efluente dos reatores em duplicata.

Dessa forma, pôde-se calcular a eficiência de remoção pela Equação 1 descrita a seguir.

$$E_{\text{DQO}}(\%) = \frac{\text{DQO}_{\text{afluente}} - \text{DQO}_{\text{efluente}}}{\text{DQO}_{\text{afluente}}} \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

$\text{DQO}_{\text{afluente}}$  é o valor de DQO em  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  no afluente;

$\text{DQO}_{\text{efluente}}$  é o valor de DQO em  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  no efluente.

#### 4.4.2. Determinação de sulfametoxazol

A determinação de sulfametoxazol nas amostras do afluente e do efluente dos reatores foi realizada por meio de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, utilizando um cromatógrafo líquido 1200 Infinity (Agilent, EUA) e um espectrômetro de massas QTRAP 5500 (ABSCIEX, Canadá). O método analítico foi baseado em Lima Gomes et al. (2015) e realizado conforme descrito por Carneiro et al. (2020).

Para as análises, as amostras do afluente e do efluente dos reatores eram coletadas e filtradas em membrana com  $1,2 \mu\text{m}$  seguida de  $0,2 \mu\text{m}$ . Após a filtração, a amostra era acidificada com ácido fórmico (98% v/v) até pH de 3. Dessa forma, preparava-se uma solução com 1,46 mL da amostra, acrescida de  $20 \mu\text{L}$  de padrão interno do antibiótico SMX (concentração de  $3 \mu\text{g L}^{-1}$ ) com a finalidade de minimizar erros devido aos efeitos de matriz e

do preparo de amostra, sendo levada então para leitura. Com os valores de concentração de SMX no afluente e no efluente, calculou-se a eficiência de remoção a partir da Equação 2 descrita a seguir. O limite de detecção obtido para o SMX foi de 4,3 ng L<sup>-1</sup>.

$$E_{SMX}(\%) = \frac{SMX_{\text{afluente}} - SMX_{\text{efluente}}}{SMX_{\text{afluente}}} \cdot 100 \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

SMX<sub>afluente</sub> é o valor da concentração de SMX no afluente;

SMX<sub>efluente</sub> é o valor da concentração de SMX no efluente.

#### 4.4.3. Alcalinidade

Para análise de alcalinidade, primeiramente, separava-se 25 mL das amostras do afluente e do efluente dos reatores para a titulação com ácido sulfúrico 0,05 M.

Em seguida, a amostra era titulada, com auxílio de um pHmetro Qualxtron 8010, até o pH baixar para aproximadamente 5,75 e 4,30, obtendo-se os volumes necessários na determinação da alcalinidade parcial e total, respectivamente. Por meio dos volumes obtidos e da molaridade da solução de ácido sulfúrico 0,05 M (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), obteve-se os valores para alcalinidade parcial, intermediária e total em mgCaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> a partir das Equações 3 a 5 descritas a seguir. Com os resultados obtidos, calculou-se também a relação entre a alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP).

$$\text{Alcalinidade Parcial} = \frac{V_{\text{pH}5,75} \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{MassaMolar}_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{Alcalinidade Total} = \frac{V_{\text{pH}4,3} \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{MassaMolar}_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{Alcalinidade Total} = \text{Al. Parcial} + \text{Al. Intermediária} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

$V_{pH5,75}$  é o volume de ácido utilizado para atingir o pH de 5,75;

$V_{pH4,3}$  é o volume de ácido utilizado para atingir o pH de 4,3;

$MassaMolar_{CaCO_3}$  é a massa molar do carbonato de cálcio ( $100000 \text{ mg mol}^{-1}$ )

$V_{amostra}$  é o volume da amostra utilizado (25 mL);

$M_{H_2SO_4}$  é a molaridade da solução de ácido sulfúrico utilizado (0,05 M).

#### 4.4.4. Biogás

O monitoramento da produção de biogás nos reatores (em  $\text{mL d}^{-1}$ ) foi realizado por meio da técnica de deslocamento líquido, utilizando gasômetro modelo MGC-1 V30 (Ritter). Na determinação de sua composição ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ), utilizou-se cromatógrafo de gases Shimadzu GC 2014AT equipado com detector de condutividade térmica (GC/TCD) e coluna HP-PLOT Q. Foi utilizado hidrogênio como gás de arraste.

A partir dos resultados de vazão e composição do biogás, calculou-se algumas variáveis-respostas acerca do desempenho da metanogênese nos reatores, sendo elas a vazão molar de metano ( $v_{CH_4}$ , em  $\text{mmolCH}_4 \text{ d}^{-1}$ ), a produção volumétrica de metano ( $PV_{CH_4}$ , em  $\text{mLCH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) e o rendimento de metano ( $\eta_{CH_4}$  em  $\text{mLCH}_4 \text{ gDQO}_{\text{Removida}}^{-1}$ ). Considerou-se a temperatura de  $30^\circ\text{C}$  e pressão atmosférica da cidade de São Carlos (0,908816 atm). O rendimento teórico máximo calculado foi de  $433 \text{ mLCH}_4 \text{ gDQO}_{\text{Removida}}^{-1}$ . Para o cálculo dessas variáveis, foram utilizados as Equações 6 a 8 descritas a seguir.

$$v_{CH_4} = \frac{Q_{\text{biogás}} \cdot n_{CH_4}}{V_i} \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

$Q_{\text{biogás}}$  é a vazão de biogás medida por meio do gasômetro em  $\text{mL d}^{-1}$ ;

$n_{CH_4}$  é o número de mols de metano em  $\mu\text{mol}$  obtido pela curva de calibração do cromatógrafo;

$V_i$  é o volume de biogás injetado no cromatógrafo ( $500 \mu\text{L}$ ).

$$PV_{CH_4} = \frac{Q_{\text{biogás}} \cdot X_{CH_4}}{V_u} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:



$X_{CH_4}$  é a fração molar de  $CH_4$  - número de mols de metano pelo número de mols total no biogás;

$V_u$  é o volume útil do reator em L.

$$\eta_{CH_4} = \frac{Q_{biogás} \cdot X_{CH_4}}{Q_{afluente} (DQO_{afluente} - DQO_{efluente})} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

$Q_{afluente}$  é a vazão de alimentação do reator em  $L \, d^{-1}$ ;

$DQO_{afluente} - DQO_{efluente}$  é a DQO removida do reator por via metanogênica em  $g \, L^{-1}$ .

#### 4.4.5. Ácidos orgânicos e solventes da fermentação

Para o monitoramento de ácidos orgânicos voláteis, utilizou-se o cromatógrafo GC-2010 Shimadzu com detector de ionização de chama (GC/FID), com coluna HP INNOWAX de 30 m x 0,25 mm (diâmetro interno) x 0,25  $\mu m$  (espessura do filme), tendo como referência o método desenvolvido por Adorno et al. (2014) que abrange os ácidos acético, propiônico, butírico, isobutírico, valérico, isovalérico e capróico, além dos solventes acetona, etanol, metanol e n-butanol.

Primeiramente, eram coletadas 3,5 mL das amostras do afluente e do efluente dos reatores. Para a leitura no cromatógrafo, preparava-se uma solução utilizando 2,00 mL da amostra acidificada com ácido sulfúrico e 1,00 g de cloreto de sódio previamente seco. Além disso, adicionava-se soluções de padrão interno, sendo 70  $\mu L$  de isobutanol e 100  $\mu L$  de ácido crotônico.

#### 4.4.6. Série de sólidos

Para a determinação de sólidos totais, calcinava-se uma cápsula de porcelana em mufla a 550 °C durante 15 minutos. Após resfriamento, pesava-se a cápsula em balança analítica para determinação de sua massa  $P_0$  em mg. Dessa forma, transferia-se um volume da amostra para a cápsula de massa conhecida, secando a amostra em estufa a 100 °C durante 24 horas.

Após a estufa, a cápsula era resfriada em dessecador para a determinação da massa  $P_1$  do conjunto em mg. Com os valores obtidos, calculava-se o valor de sólidos totais em  $\text{mg L}^{-1}$  conforme Equação 9.

$$\text{Sólidos Totais} = \frac{P_1 - P_0}{V_{\text{amostra}}} \cdot 1000 \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

$P_0$  é a massa da cápsula de porcelana em mg;

$P_1$  é a massa do conjunto cápsula e amostra em mg após secagem em estufa a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

$V_{\text{amostra}}$  é o volume da amostra utilizado em mL.

Após a determinação da concentração de sólidos totais, a cápsula era calcinada em mufla a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 15 minutos. Após resfriado, o conjunto era pesado para determinação da massa  $P_2$  em mg. Dessa forma, determinava-se o valor de sólidos totais fixos e voláteis em  $\text{mg L}^{-1}$  conforme as Equações 10 e 11.

$$\text{Sólidos Totais Fixos} = \frac{P_2 - P_0}{V_{\text{amostra}}} \cdot 1000 \quad \text{Equação 10}$$

$$\text{Sólidos Totais Voláteis} = \frac{P_1 - P_2}{V_{\text{amostra}}} \cdot 1000 \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

$P_2$  é a massa do conjunto cápsula e amostra em mg após calcinação em mufla a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Além da determinação de sólidos totais, foram realizadas análises para a determinação de sólidos suspensos totais. Primeiramente, calcinava-se a membrana filtrante (micro-fibra de vidro de  $1,20\text{ }\mu\text{m}$ ) em mufla a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 15 minutos. Após o resfriamento, pesava-se a membrana em balança analítica para determinar a massa  $P_3$  em mg.

Dessa forma, filtrava-se um volume conhecido da amostra utilizando a membrana em sistema de filtração a vácuo. A membrana contendo os sólidos retidos era levada para secagem

em estufa a 100 °C. Após 24 horas, o conjunto era retirado da estufa e colocado no dessecador para resfriar. O conjunto era pesado para determinação da massa  $P_4$  em mg e levado para calcinação em mufla a 550 °C, sendo novamente resfriado e pesado para determinação da massa  $P_5$  em mg. Os valores de concentração de sólidos suspensos totais, fixos e voláteis em  $\text{mg L}^{-1}$  foram calculados a partir das Equações 12 a 14 descritas a seguir.

$$\text{Sólidos Suspensos Totais} = \frac{P_4 - P_3}{V_{\text{amostra}}} \cdot 1000 \quad \text{Equação 12}$$

$$\text{Sólidos Suspensos Fixos} = \frac{P_5 - P_3}{V_{\text{amostra}}} \cdot 1000 \quad \text{Equação 13}$$

$$\text{Sólidos Suspensos Voláteis} = \frac{P_4 - P_5}{V_{\text{amostra}}} \cdot 1000 \quad \text{Equação 14}$$

Em que:

$P_3$  é a massa da membrana filtrante em mg;

$P_4$  é a massa do conjunto membrana e amostra após secagem em estufa a 100 °C;

$P_5$  é a massa do conjunto membrana e amostra após calcinação em mufla a 550 °C;

$V_{\text{amostra}}$  é o volume da amostra utilizado em mL.

#### 4.5. Perfis cinéticos espaciais de DQO e SMX

Para avaliar a cinética de remoção de DQO e SMX ao longo dos reatores, foram realizados perfis espaciais por meio da análise de amostras coletadas nos pontos laterais de cada reator. Os perfis foram realizados após um tempo de adaptação ao TDH aplicado. Uma vez que os reatores possuem perfil de escoamento pistonado (CARNEIRO, 2019a), a remoção de DQO e de SMX ao longo do comprimento do reator pode ser modelada pela Equação 15 descrita por Camargo et al. (2002), seguindo uma cinética de primeira ordem com concentração residual. Os ajustes do modelo exponencial foram calculados com o auxílio do *software* OriginPro 9.75.

$$C = C_R + (C_0 - C_R) \cdot e^{(-k_1^{app} \cdot \theta_h)} \quad \text{Equação 15}$$

Em que:

C é a concentração de DQO e SMX;

$C_R$  é a concentração residual de DQO e SMX;

$C_0$  é a concentração inicial de DQO e SMX;

$k_1^{app}$  é a constante cinética de primeira ordem;

$\theta_h$  é o tempo de detenção hidráulica.

#### 4.6. Cálculo dos parâmetros operacionais

Para o cálculo dos parâmetros operacionais como COV, COE, TRC e Velocidade Ascensional, foram utilizadas as Equações de 16 a 19. Os valores calculados de sólidos suspensos voláteis presentes nos reatores foram de 15.920 mg e 12.770 mg para o leito empacotado e ordenado, respectivamente (CARNEIRO, 2019a).

$$COV = \frac{DQO_{afluente} \cdot Q_{afluente}}{V_{reator}} \quad \text{Equação 16}$$

Em que:

COV é a carga orgânica volumétrica em  $\text{kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ;

$DQO_{afluente}$  é o valor de DQO em  $\text{kgO}_2 \text{ m}^{-3}$  no afluente;

$Q_{afluente}$  é a vazão do afluente em  $\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$ ;

$V_{reator}$  é o volume do reator em  $\text{m}^3$ .

$$COE = \frac{DQO_{afluente} \cdot Q_{afluente}}{SSV_{reator}} \quad \text{Equação 17}$$

Em que:

COE é a carga orgânica específica em  $\text{kgDQO kgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ;

$SSV_{reator}$  é a massa de sólidos suspensos voláteis presente no reator em g.

$$TRC = \frac{SSV_{\text{reator}}}{Q_{\text{efluente}} \cdot SSV_{\text{efluente}}} \quad \text{Equação 18}$$

Em que:

TRC é o tempo de retenção celular em d;

$Q_{\text{efluente}}$  é a vazão do efluente em  $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ ;

$SSV_{\text{efluente}}$  é a concentração da biomassa no efluente do reator em g.

$$\text{Velocidade Ascensional} = \frac{Q_{\text{afluente}}}{A} \quad \text{Equação 19}$$

Em que:

Velocidade Ascensional do substrato em  $\text{m h}^{-1}$ ;

A é a área transversal do reator em  $\text{m}^2$ .

#### 4.7. Testes estatísticos

Para comparar os resultados obtidos por meio das análises e constatar se havia diferença significativa entre as fases com diferentes TDHs aplicados e entre os reatores, foi aplicado Análise de Variância (Anova: fator único) e Teste de Tukey-Kramer a nível de significância ( $\alpha$ ) de 5% para comparação de médias duas a duas. Os testes foram aplicados com auxílio de programa computacional Microsoft Excel 2016.

Dessa forma, para aplicação dos testes estatísticos, as hipóteses consideradas foram:

- Hipótese nula: os parâmetros das fases e dos reatores comparados são iguais;
- Hipótese alternativa: os parâmetros das fases e dos reatores comparados são diferentes.

Caso o módulo da diferença da média dos parâmetros de cada fase seja menor que a diferença mínima significativa calculada pelo Teste de Tukey-Kramer, representada pela Equação 20, considerou-se que não ocorria diferença significativa entre as fases.

$$\Delta = q \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_{i'}} \right) \cdot QMRes}$$

Equação 20

Em que:

$\Delta$  é a diferença mínima significativa;

$q$  é a amplitude total estudentizada obtida em tabela;

$n_i$  e  $n_{i'}$  representam a quantidade de amostra de cada fase;

$QMRes$  é o quadrado médio do resíduo obtido na tabela de Análise de Variância.

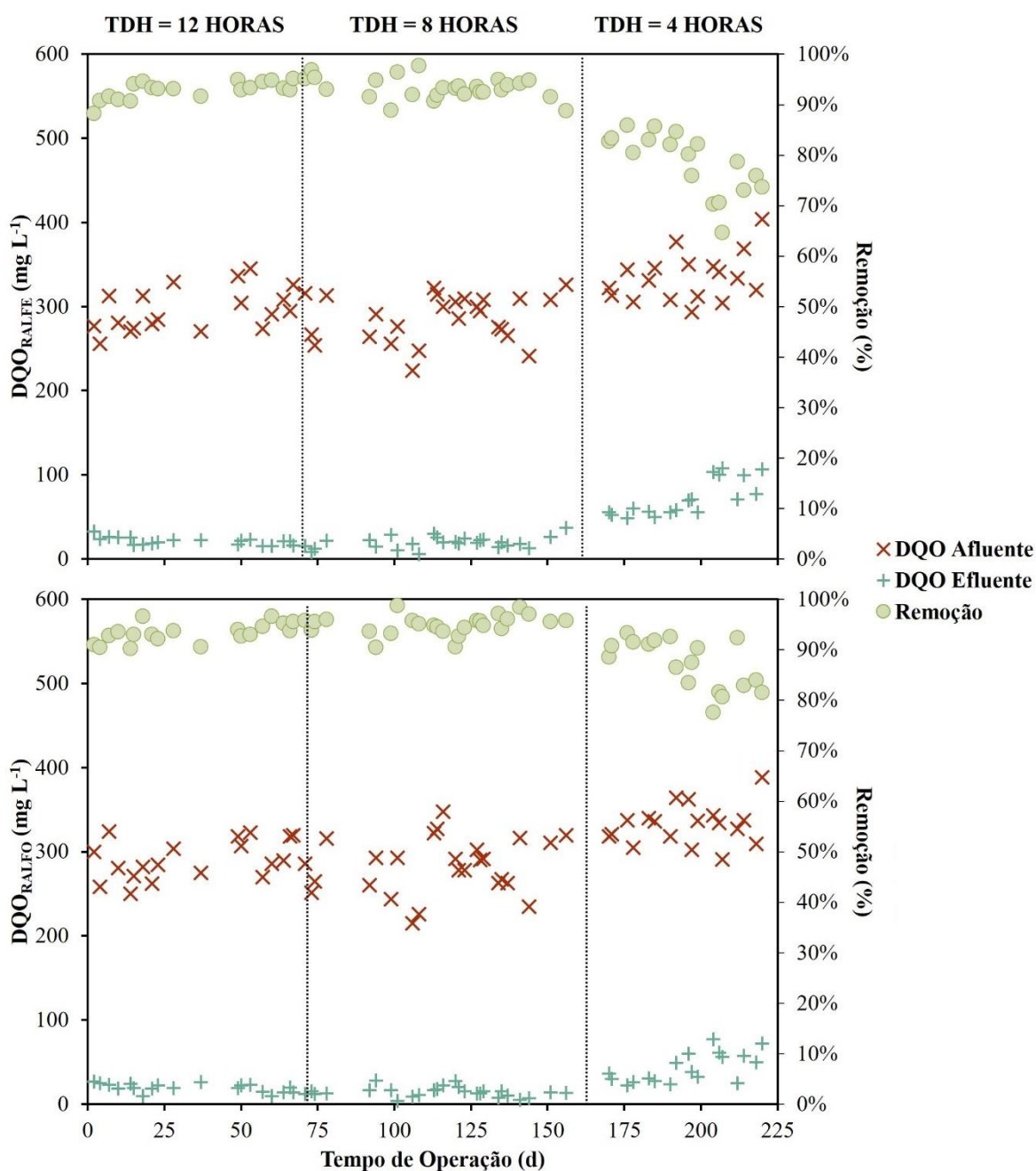
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Remoção de DQO e do antibiótico sulfametoxazol

Pelos gráficos apresentados na Figura 4, pode-se verificar a variação temporal da concentração de DQO no afluente e efluente, assim como também a remoção de DQO nos dois reatores para cada TDH aplicado. Durante os 220 dias de operação dos reatores, de modo geral, observou-se que os reatores obtiveram altas eficiências médias de remoção de DQO.

No RALFE, obteve-se uma eficiência de remoção de DQO de  $93 \pm 2\%$  e  $93 \pm 2\%$  para os TDHs de 12 e 8 horas, respectivamente. Entretanto, para o TDH de 4 horas, observou-se uma queda significativa na eficiência da degradação da matéria orgânica, atingindo uma remoção de  $78 \pm 6\%$ . No caso do RALFO, foi possível observar um padrão de remoção de DQO entre os TDHs semelhante ao do RALFE. Para os TDHs de 12 e 8 horas, obteve-se uma remoção de  $93 \pm 2\%$  e  $95 \pm 2\%$ , respectivamente. Entretanto, para o TDH de 4 horas, observou-se também uma queda significativa dessa remoção, atingindo um valor de  $87 \pm 5\%$ . Por meio de Análise de Variância e Teste de Tukey-Kramer a nível de significância ( $\alpha$ ) de 5%, a diferença significativa entre os valores de remoção ocorre apenas para as últimas fases com TDH de 4 horas nos dois reatores.

Figura 4 - Variação temporal da concentração de DQO do afluente e efluente e eficiência de remoção no RALFE e no RALFO



Fonte: Elaborada pelo autor.

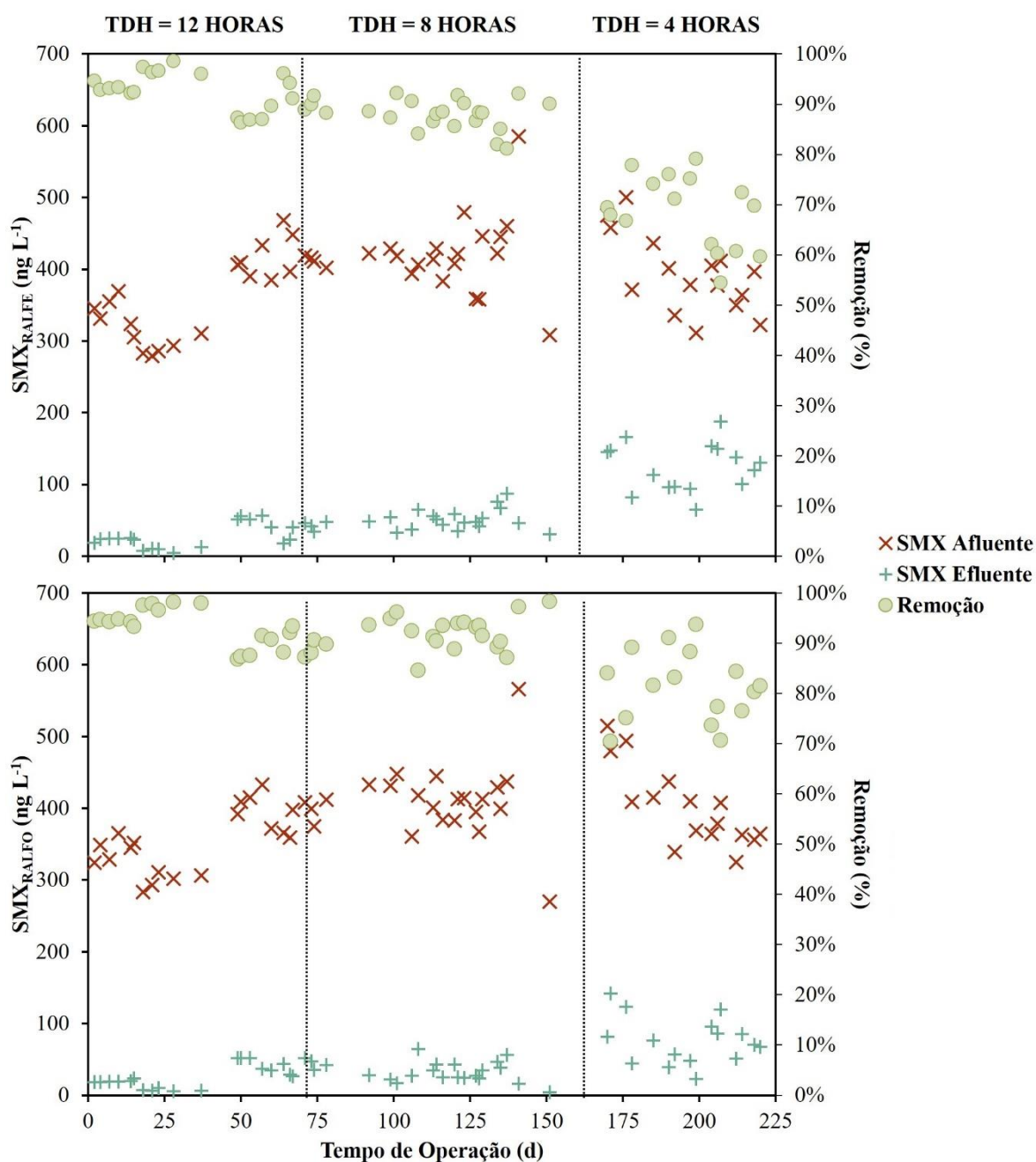
Pelos gráficos apresentados na Figura 5, pode-se verificar a variação temporal da concentração de SMX no afluente e efluente, bem como a remoção de SMX nos dois reatores em cada TDH aplicado.

No RALFE, obteve-se uma remoção de SMX de  $93 \pm 4\%$  e  $88 \pm 3\%$  para os TDHs de 12 e 8 horas, respectivamente. Entretanto, para o TDH de 4 horas, observou-se uma queda na remoção de SMX, atingindo uma eficiência de  $69 \pm 7\%$ . No caso do RALFO, observou-se uma



remoção de SMX de  $93 \pm 4\%$  e  $92 \pm 3\%$  para os TDHs de 12 e 8 horas, respectivamente, decaindo ao valor de  $81 \pm 7\%$  para o TDH de 4 horas, assim como observado para o RALFE. Por Análise de Variância e Teste de Tukey-Kramer a nível de significância ( $\alpha$ ) de 5%, não ocorreu diferença significativa entre as remoções das primeiras fases, apontando um decaimento significativo na remoção para o TDH de 4 horas.

Figura 5 - Variação temporal da concentração de SMX no afluente e efluente e eficiência de remoção no RALFE



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 6 apresenta os valores médios da concentração de DQO e SMX no afluente e efluente e da remoção nos dois reatores em cada TDH aplicado.

Tabela 6 - Valores médios e desvios-padrão da concentração de DQO e SMX no afluente e efluente e da remoção nos reatores em cada TDH aplicado

Parâmetro (Unidade)	TDH					
	12 HORAS		8 HORAS		4 HORAS	
	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO
DQO <sub>Afluente</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	296,1 ± 25,4	290,6 ± 23,5	286,4 ± 27,7	282,6 ± 33,2	334,4 ± 28,7	331,9 ± 23,9
DQO <sub>Efluente</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	21,0 ± 4,5	19,3 ± 5,1	19,3 ± 7,0	14,2 ± 5,9	71,9 ± 21,5	42,9 ± 17,6
REMOÇÃO <sub>DQO</sub> (%)	92,8 ± 1,8	93,3 ± 1,9	93,3 ± 2,2	95 ± 2	78,5 ± 6,1	87,1 ± 4,9
SMX <sub>Afluente</sub> (ng L <sup>-1</sup> )	358,7 ± 59,0	352,8 ± 43,6	418,9 ± 50,8	408,7 ± 50,5	393,2 ± 53,8	401,7 ± 55,9
SMX <sub>Efluente</sub> (ng L <sup>-1</sup> )	27,3 ± 16,9	25,1 ± 15,8	49,9 ± 13,8	33,7 ± 14,2	124,0 ± 33,5	75,6 ± 32,8
REMOÇÃO <sub>SMX</sub> (%)	92,7 ± 3,8	93,3 ± 3,7	88,1 ± 3,0	91,8 ± 3,4	68,6 ± 7,3	81,3 ± 7,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

O decaimento da remoção de DQO e SMX nos dois reatores na etapa com TDH de 4 horas pode ser explicado pelo fato de que a alimentação teve maior tempo de contato com a biomassa nos TDHs de 12 e 8 horas. Dessa forma, a estabilização da matéria orgânica ocorre com maior eficiência em TDHs maiores, como esperado. Essa menor eficiência pode estar relacionada também às alterações nas atividades metabólicas das comunidades microbianas decorrentes das maiores velocidades ascensionais (VA), apresentadas na Tabela 7, com TDH mais baixo.

Oliveira (2016) avaliou a influência da diminuição do TDH na remoção do antibiótico sulfametazina de água residuária sintética simulando efluente de suinocultura por meio de três tipos de reatores anaeróbios de configurações diferentes. Enquanto que, para um TDH de 24 horas, os reatores obtiveram uma eficiência de sulfametazina de cerca de 60%, para os TDHs de 16 e 8 horas, essa eficiência caiu para cerca de 30 e 20%, respectivamente. Brandt et al. (2013) avaliaram também a influência do TDH na remoção de microcontaminantes em reator

UASB tratando esgoto municipal. Foi observada um aumento na eficiência de remoção de SMX de 22% para 53% ao aumentar o TDH de 5,4 horas para 11 horas, indicando a importância desse parâmetro para o controle de remoção de microcontaminantes menos biodegradáveis como o SMX. Em experimento realizado com reator anaeróbio de fluxo ascendente tratando efluente industrial com o antibiótico tilosina, Chelliapan et al. (2011a) observaram uma queda de remoção de DQO de 92% para 77% ao reduzirem o TDH de 4 dias para 1 dia sem alterar a COV.

Paula (2007) estudou a influência da velocidade ascensional na remoção de matéria orgânica de esgoto doméstico utilizando reator UASB. Foi possível observar uma piora significativa da qualidade do efluente, representada pelo decaimento de remoção de DQO de 67% para 31%, ao aumentar a velocidade ascensional da alimentação de 0,7 a 1,1 m h<sup>-1</sup> com a diminuição do TDH de 7 para 5 horas.

Essa diminuição na eficiência de remoção de SMX e DQO em TDHs mais baixos, além de estar associada ao aumento das velocidades ascensionais e à diminuição do tempo de contato entre a alimentação e a biomassa, como já citado anteriormente, pode estar relacionada também ao aumento da carga orgânica volumétrica e da carga orgânica específica, apresentadas na Tabela 7.

As alterações nas COVs podem causar possíveis pressões seletivas sobre as comunidades microbianas que, além de alterarem sua diversidade de microrganismos, podem também alterar suas atividades metabólicas, favorecendo microrganismos não associados à degradação de SMX e da DQO. Segundo Nachaiyasit e Stuckey (1997), a diminuição do TDH com o consequente aumento de COV poderia influenciar o grau de mistura do reator, as forças de cisalhamento e até mesmo a transferência de elétrons interespecies alterando a distribuição espacial da comunidade microbiana. Além disso, os valores baixos da COE nos TDHs de 12 e 8 horas podem ter forçado os microrganismos a consumirem o antibiótico SMX nessas fases, resultando na maior degradação do antibiótico. Enquanto que no TDH de 4 horas, os valores mais altos da COE podem indicar um possível aumento da população de bactérias resistentes a antibióticos e a ocorrência de lavagem de microrganismos que biodegradam compostos farmacêuticos conforme apontam Yuan et al. (2015).

Chelliapan et al. (2011b) estudaram a influência de variação de COV na remoção de DQO ao tratar efluente de cervejaria e fármacos utilizando reator anaeróbio. Observou-se que, com o aumento da COV de 1,86 para 3,73 kgDQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, a eficiência de remoção de DQO decaiu de 75% para 45%.

Outro parâmetro operacional avaliado que pode ter influenciado na degradação da

matéria orgânica e do SMX é o tempo de retenção celular, uma vez que tal parâmetro pode influenciar na composição e na diversidade da comunidade microbiana responsável pela degradação de microcontaminantes (CLARA et al., 2005). Foi observada estatisticamente uma redução significativa dos valores de TRC (Tabela 7) nos dois reatores causada pela diminuição do TDH e decorrente aumento da carga de biomassa suspensa no efluente dos reatores. Dessa forma, com os valores de TRC mais altos para o TDH de 12 e 8 horas, ocorreu um favorecimento na degradação da matéria orgânica e do antibiótico nessas fases. Entretanto, ressalta-se que os valores de TRC calculados para as fases ainda são elevados quando comparados a outros tipos de tratamento encontrados na literatura (QUEIROZ et al., 2012; KANG et al., 2018).

Estrada-Arriaga e Mijaylova (2011) avaliaram a remoção de estrogênios naturais de esgoto sintético com biorreatores de membrana, variando o TDH de 7 horas para 12 horas e o TRC de 35 dias para 95 dias. Observou-se que o aumento do TDH e do TRC melhorou o desempenho do processo de biodegradação, atingindo quase 100% de remoção dos estrogênios com TDH de 12 horas e TRC de 60 dias.

Tabela 7 - Valores médios e desvios-padrão dos parâmetros operacionais dos reatores em cada TDH aplicado

Parâmetro (Unidade)	TDH					
	12 HORAS		8 HORAS		4 HORAS	
	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO
Velocidade ascensional (m h <sup>-1</sup> )	0,035	0,042	0,052	0,062	0,104	0,125
COV aplicada (kgDQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	0,59 ± 0,05	0,58 ± 0,05	0,86 ± 0,08	0,85 ± 0,10	2,01 ± 0,17	1,99 ± 0,14
COE* (kgDQO kgSSV <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	0,078 ± 0,007	0,114 ± 0,009	0,113 ± 0,011	0,167 ± 0,020	0,263 ± 0,023	0,391 ± 0,028
TRC (d)	230 ± 70	201 ± 80	133 ± 56	128 ± 34	65 ± 20	55 ± 23

\* Carga orgânica específica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

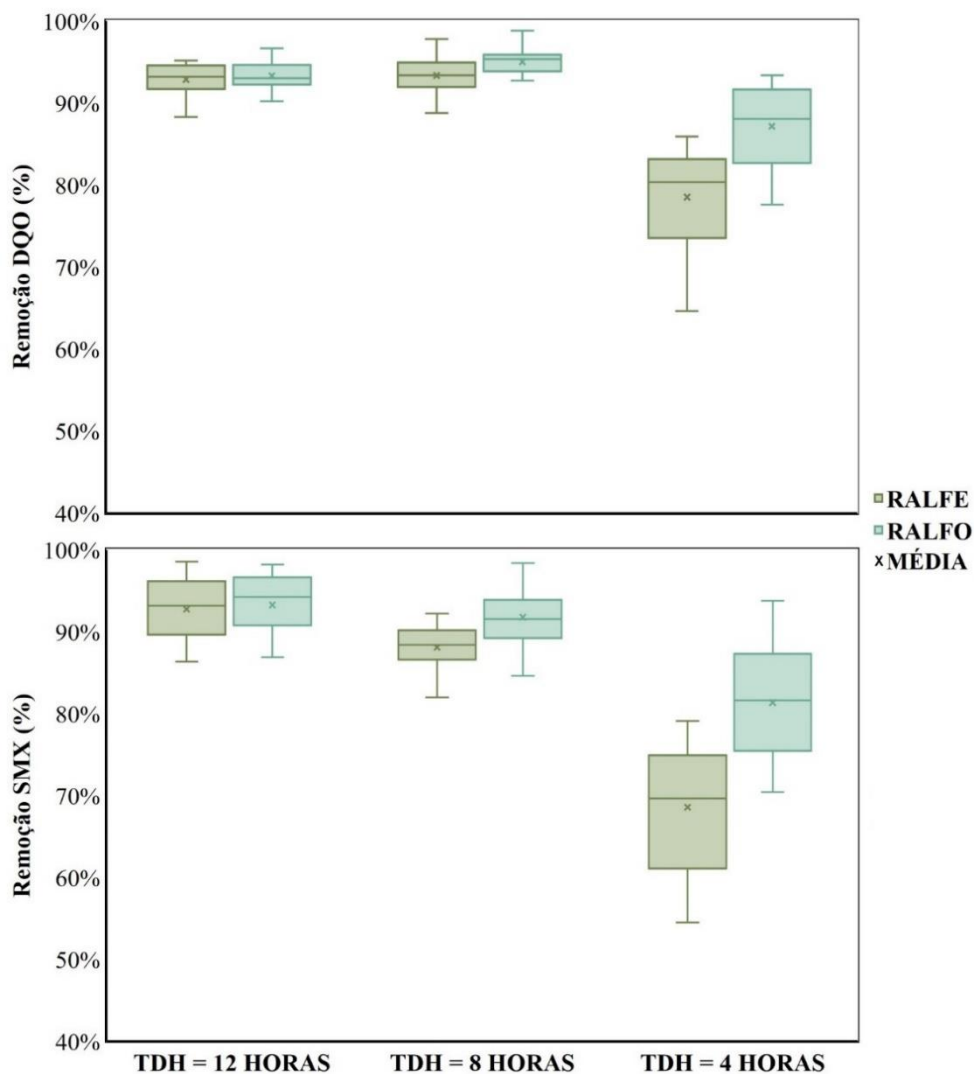
Comparando a remoção de DQO e SMX entre o RALFE e o RALFO, observou-se que não ocorreu diferença significativa entre os reatores para as duas primeiras fases com TDHs de 12 e 8 horas, entretanto, para o TDH de 4 horas, o leito ordenado apresentou uma eficiência

melhor na degradação da matéria orgânica e de SMX quando comparado ao leito empacotado. Esse melhor desempenho do leito ordenado pode ser explicado porque tal configuração pode ter favorecido a transferência de massa na fase líquida.

Por meio de uma relação entre os processos de transferência de massa na fase líquida e reações bioquímicas, pode-se obter o coeficiente de transferência de massa na fase líquida ( $k_s$ ) para cada velocidade superficial do líquido. O aumento do coeficiente  $k_s$  com o aumento da velocidade superficial pode indicar uma menor resistência da transferência de massa na fase líquida (SARTI et al., 2001). Para o RALFE, o coeficiente  $k_s$  foi de  $0,01 \text{ cm h}^{-1}$  para a primeira fase,  $0,03 \text{ cm h}^{-1}$  para a segunda fase e  $0,05 \text{ cm h}^{-1}$  para a terceira fase. Para o RALFO, o coeficiente  $k_s$  foi de  $0,07 \text{ cm h}^{-1}$  para a primeira fase,  $0,08 \text{ cm h}^{-1}$  para a segunda fase e  $0,24 \text{ cm h}^{-1}$  para a terceira fase. Dessa forma, observou-se que o aumento da velocidade superficial com a diminuição do TDH favoreceu um maior aumento do coeficiente  $k_s$  para o RALFO, indicando uma maior transferência de massa na fase líquida no TDH de 4 horas para o leito ordenado. Os coeficiente  $k_s$  foram calculados conforme Carneiro et al. (2020).

Na Figura 6, encontra-se o gráfico de *boxplot* com a remoção de DQO e SMX no RALFE e RALFO para cada fase operacional.

Figura 6 - Gráfico de *boxplot* para remoção de DQO e SMX no RALFE e RALFO para cada TDH aplicado

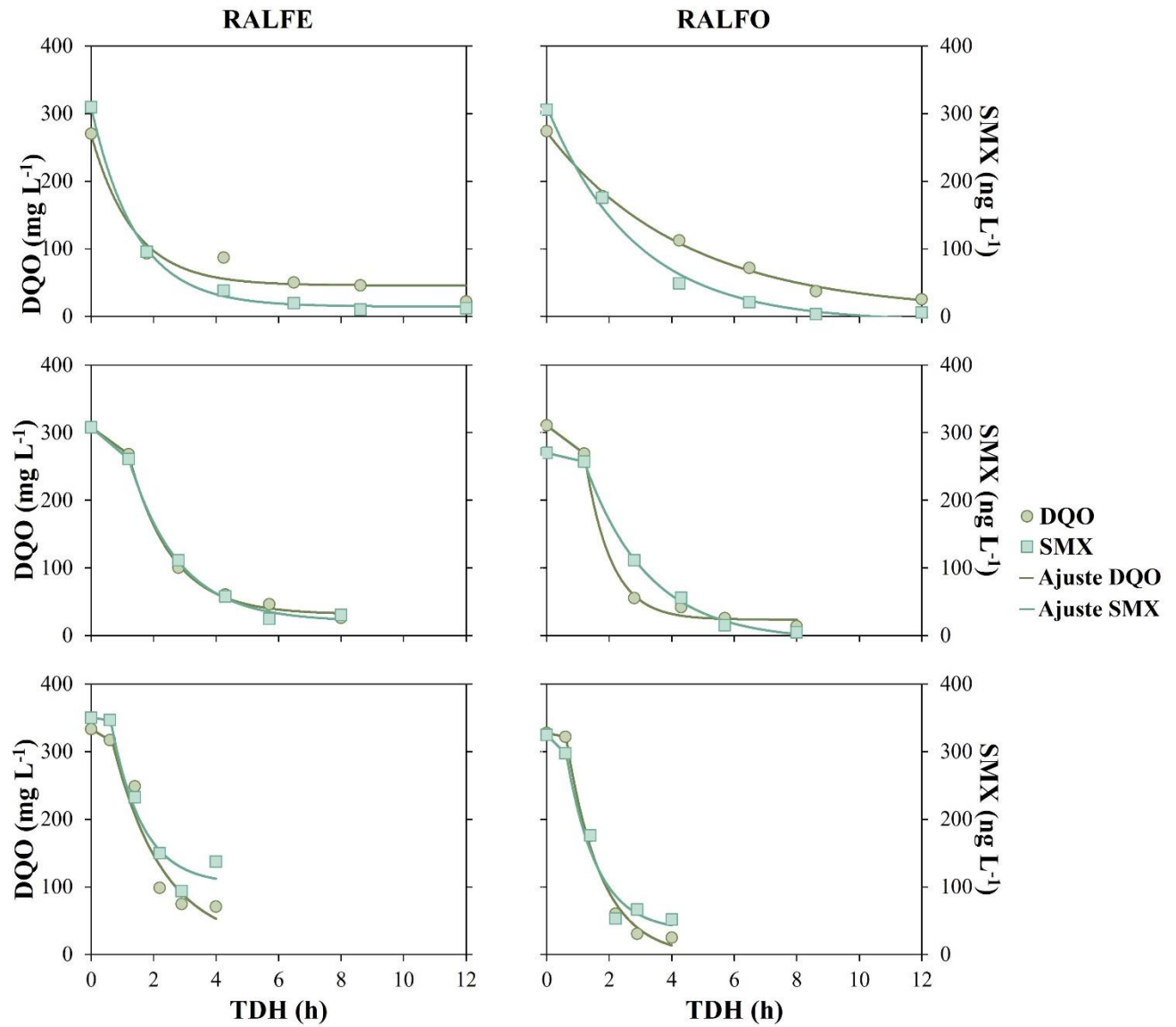


Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.2. Perfis cinéticos espaciais de remoção de DQO e SMX

A Figura 7 apresenta os perfis espaciais de remoção de DQO e SMX nos dois reatores para as três fases e a Tabela 8 apresenta os parâmetros de ajuste do modelo cinético de primeira ordem estimado, conforme Equação 15.

Figura 7 - Perfis cinéticos espaciais de remoção de DQO e SMX no RALFE e RALFO para cada TDH aplicado. A linha corresponde ao ajuste do modelo cinético de primeira ordem e os pontos correspondem aos dados experimentais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 8 - Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem estimado para remoção de DQO e SMX no RALFE e no RALFO para cada fase operacional

Reator	Perfil	C <sub>0</sub> *	C <sub>r</sub> *	k <sup>app</sup> **	r <sup>2</sup>
RALFE	DQO Fase 1	269	46	0,74	0,929
	DQO Fase 2	598	31	0,73	0,993
	DQO Fase 3	470	14	0,62	0,860
	SMX Fase 1	310	15	0,70	0,997
	SMX Fase 2	531	21	0,63	0,992
	SMX Fase 3	556	104	1,00	0,891
RALFO	DQO Fase 1	273	7	0,23	0,995
	DQO Fase 2	1.061	23	1,20	0,988
	DQO Fase 3	560	<LD***	0,90	0,976
	SMX Fase 1	311	<LD	0,36	0,988
	SMX Fase 2	471	<LD	0,49	0,996
	SMX Fase 3	458	35	1,02	0,920

\* Unidades de C<sub>0</sub> e C<sub>r</sub> em mg L<sup>-1</sup> para DQO e ng L<sup>-1</sup> para SMX;

\*\* Unidades de k<sup>app</sup> em h<sup>-1</sup>;

\*\*\* Limite de detecção.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O modelo cinético de primeira ordem se ajustou muito bem aos dados, com r<sup>2</sup>>0,9. Com a diminuição do TDH e o aumento das velocidades ascensionais, observou-se que a biomassa presente na base cônica do reator não representou influência significativa na degradação de DQO e SMX, ocorrendo um decaimento de ordem zero nessa seção do reator. Dessa forma, os ajustes de primeira ordem foram feitos a partir do primeiro ponto de amostragem do reator.

Por meio dos resultados de concentrações de DQO e SMX obtidos e do perfil cinético realizado, observou-se que a diminuição do TDH foi mais favorável para o leito ordenado do que para o leito empacotado, uma vez que as constantes cinéticas de primeira ordem de



decaimento de DQO e SMX do RALFE não se alteraram nas duas primeiras fases, enquanto que, para o RALFO, foi observado um aumento dessas constantes cinéticas para as duas últimas fases em relação à primeira fase. Além disso, é possível observar também uma maior concentração residual de matéria orgânica e antibiótico no RALFE. Como citado anteriormente, esse comportamento pode ser explicado pela menor resistência de transferência de massa na fase líquida que o leito ordenado oferece, resultando no melhor desempenho na degradação da matéria orgânica e do antibiótico.

### 5.3. Alcalinidade e pH

Para garantir que a rota metabólica durante todo o tempo de operação dos reatores esteja direcionada para a metanogênese, é muito importante que haja um acompanhamento da variação do pH no afluente e efluente dos reatores. Com o monitoramento do pH, verificou-se que o pH no afluente e no efluente esteve entre 7,00 e 8,00 em todas as três fases, sendo uma faixa de valores ideais, visto que o pH do esgoto varia entre 6,50 e 7,50 (JORDÃO e PESSOA, 2009). Além disso, segundo Chernicharo (2015), o controle do pH tem como objetivo, principalmente, a eliminação de risco de inibição de microrganismos metanogênicos, uma vez que as bactérias fermentativas são menos sensíveis à variação do pH. Tais microrganismos metanogênicos possuem ótimo crescimento em valor de pH entre 6,6 e 7,4, sendo possível ainda se desenvolverem entre valores de 6,0 e 8,0. Entretanto, valores de pH menores que 6,0 e maiores que 8,3 devem ser evitados, uma vez que podem inibir a metanogênese. A Tabela 9 apresenta as médias de pH do afluente e efluente nos reatores em cada uma das fases.

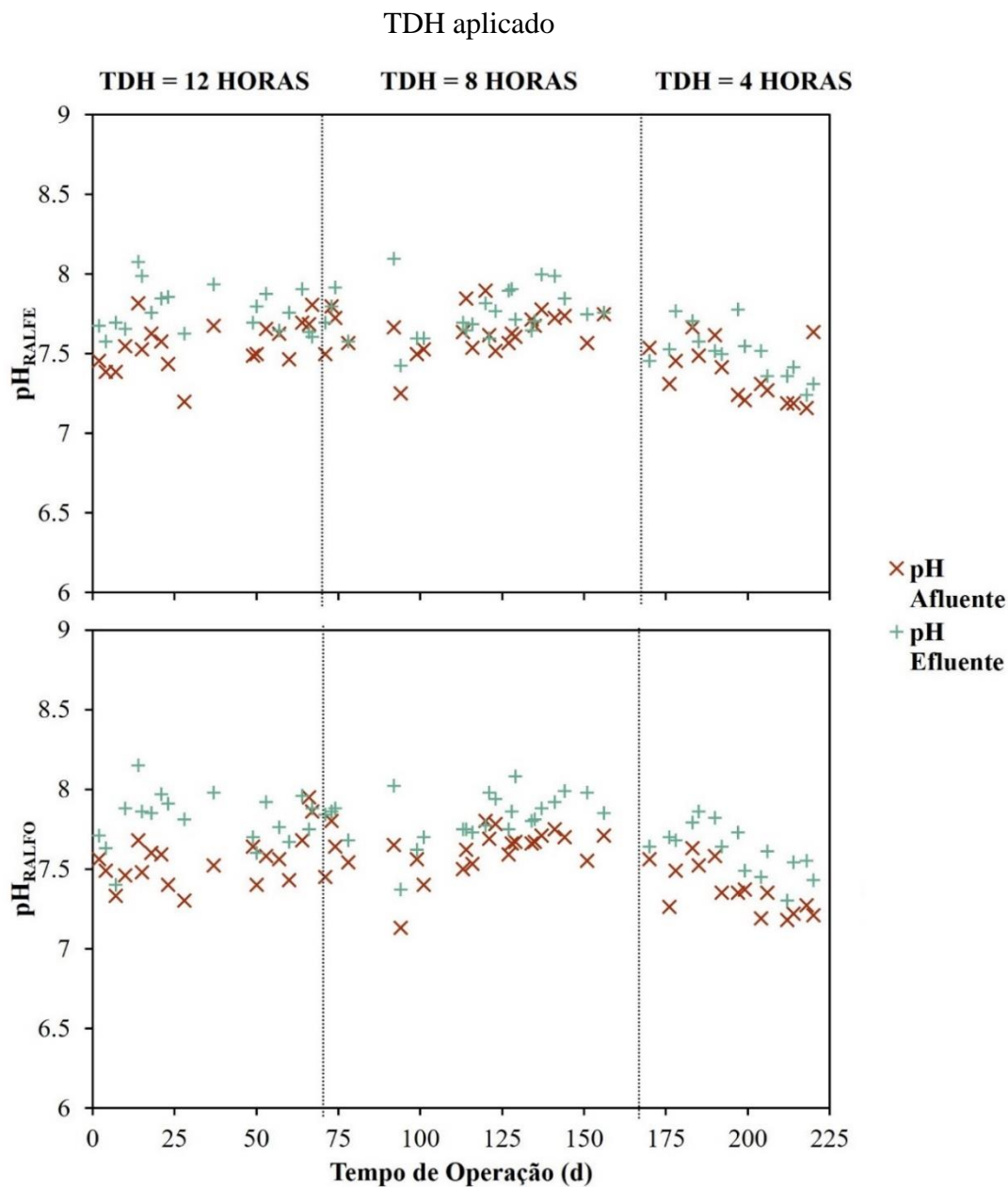
Tabela 9 - Valores médios e desvios padrões de pH do afluente e efluente nos reatores para cada TDH aplicado

Parâmetro	TDH					
	12 HORAS		8 HORAS		4 HORAS	
	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO
pH <sub>Afluente</sub>	7,56 ± 0,15	7,55 ± 0,17	7,64 ± 0,14	7,62 ± 0,15	7,38 ± 0,18	7,37 ± 0,15
pH <sub>Efluente</sub>	7,77 ± 0,14	7,81 ± 0,17	7,76 ± 0,16	7,83 ± 0,15	7,51 ± 0,16	7,62 ± 0,16

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 8 apresenta a variação temporal do pH no afluente e efluente do RALFE e RALFO para cada fase operacional.

Figura 8 - Variação temporal do pH no afluente e efluente do RALFE e RALFO para cada



Fonte: Elaborada pelo autor.

A alcalinidade é outro parâmetro de extrema importância a ser monitorado, visto que indica a capacidade de tamponamento do meio, ou seja, a resistência que o meio possui para evitar quedas bruscas de pH. A partir dos valores de alcalinidade obtidos pela análise do afluente (AE para o RALFE e AO para o RALFO) e do efluente (E para o RALFE e O para o RALFO), apresentados na Tabela 10, observou-se que houve uma produção de alcalinidade no

sistema, denotando uma estabilidade no processo anaeróbio para todos os TDHs aplicados.

Segundo Ripley et al. (1986, apud CHERNICHARO, 2015, p. 33), é possível que ocorra distúrbios no processo de digestão anaeróbia quando os valores da relação alcalinidade intermediária / alcalinidade parcial (AI/AP) são maiores que 0,3. Observou-se que essa relação foi respeitada nos dois reatores, visto que os valores obtidos nos efluentes dos reatores, apresentados na Tabela 10, mantiveram-se próximos de 0,3.

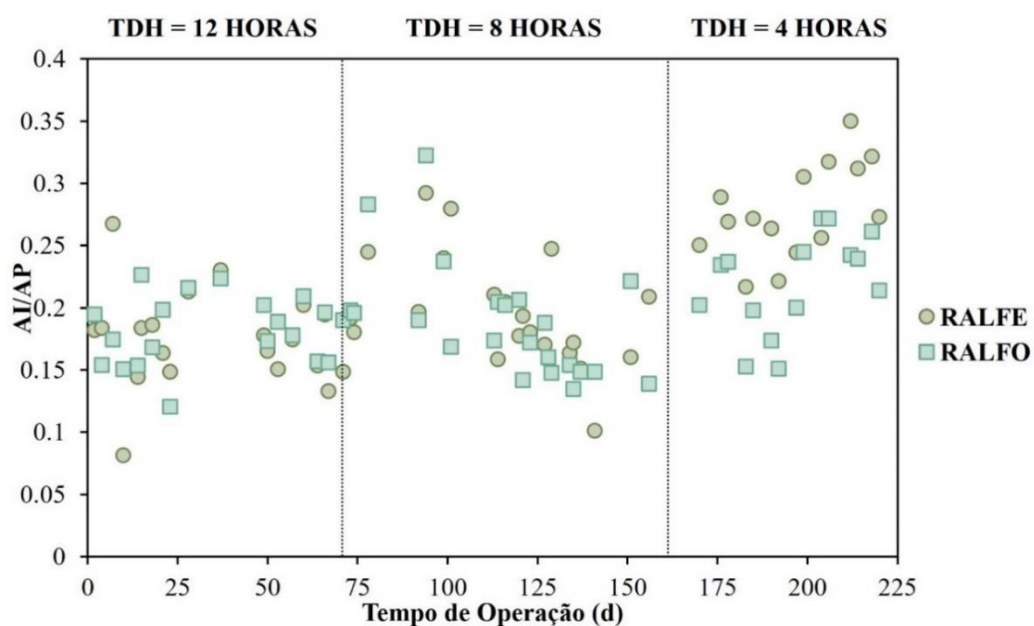
Tabela 10 - Valores médios e desvios-padrão da alcalinidade e da relação AI/AP no afluente e efluente dos reatores para cada TDH aplicado

Parâmetro (Unidade)	TDH											
	12 HORAS				8 HORAS				4 HORAS			
	AE	AO	E	O	AE	AO	E	O	AE	AO	E	O
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	246 ± 15	247 ± 22	292 ± 18	290 ± 18	235 ± 13	243 ± 16	296 ± 19	293 ± 12	227 ± 16	223 ± 13	278 ± 16	288 ± 13
AI/AP	0,48 ± 0,08	0,49 ± 0,06	0,18 ± 0,04	0,18 ± 0,03	0,38 ± 0,06	0,43 ± 0,07	0,19 ± 0,04	0,19 ± 0,05	0,40 ± 0,05	0,37 ± 0,07	0,28 ± 0,04	0,22 ± 0,04

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 9 apresenta a variação temporal da relação AI/AP nos efluentes do RALFE e RALFO para cada fase operacional.

Figura 9 - Variação temporal da relação alcalinidade intermediária e parcial nos efluentes do RALFE e RALFO para cada TDH aplicado



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.4. Biogás

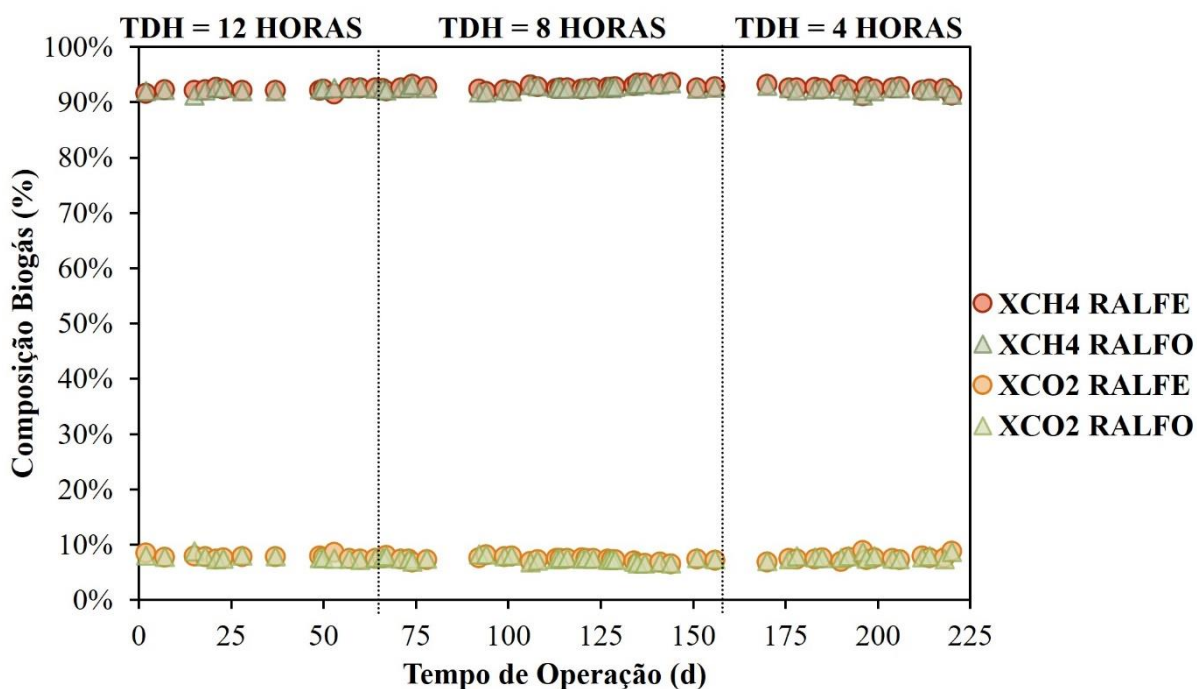
Os reatores apresentaram uma alta porcentagem de  $\text{CH}_4$  no biogás que se manteve estável ao longo das três fases, não apresentando alterações com a diferença de TDH. Uma vez que não foram detectadas quantidades de  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás, considerou-se o biogás constituído somente pelas parcelas de  $\text{CH}_{4(g)}$  e  $\text{CO}_{2(g)}$ . A Tabela 11 apresenta a quantidade de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  que compõem o biogás. Na Figura 10, encontra-se a variação temporal da composição do biogás nos dois reatores para cada fase operacional.

Tabela 11 - Composição do biogás

Parâmetro (Unidade)	TDH					
	12 HORAS		8 HORAS		4 HORAS	
	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO
$\text{CH}_4$ (%)	$92,2 \pm 0,3$	$92,3 \pm 0,4$	$92,7 \pm 0,4$	$92,7 \pm 0,4$	$92,4 \pm 0,6$	$92,3 \pm 0,4$
$\text{CO}_2$ (%)	$7,8 \pm 0,3$	$7,7 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,4$	$7,6 \pm 0,6$	$7,7 \pm 0,4$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 10 - Variação temporal da composição do biogás no RALFE e RALFO para cada TDH aplicado



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com a diminuição do TDH nos reatores, observou-se um aumento da vazão de biogás, acompanhado do aumento da produção volumétrica, da vazão molar e do rendimento de  $\text{CH}_4$  nos dois reatores ao longo das fases operacionais, como pode ser visto na Tabela 12. Esse aumento nos parâmetros observados pode ter ocorrido devido ao aumento da vazão de biogás e da carga orgânica aplicada ao diminuir o TDH ao longo das fases, o que pode ter causado menor resistência de transferência gasosa para o *headspace*.

Xu et al. (2019) estudaram a influência da carga orgânica nos parâmetros relacionados ao biogás tratando efluente de cervejaria em um sistema de duas fases com reator anaeróbio operado em batelada sequencial e reator UASB. Os autores observaram que, ao aumentar a carga orgânica de 3,4 para 8,6  $\text{kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , ocorreu um aumento da concentração de  $\text{CH}_4$  no biogás de 72% para 83% e da produção volumétrica de 192 para 498  $\text{mLCH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Esse aumento foi explicado pelo aumento dos ácidos acético e butírico. Entretanto, com o aumento da carga orgânica para 10,3  $\text{kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , observou-se também um decaimento na produção volumétrica de  $\text{CH}_4$  para 82,1  $\text{mLCH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ .

Lucas (2015) avaliou a influência da variação de TDH na produção de metano em RAHLF tratando efluente de fecularia de mandioca. Observou-se que com a diminuição do TDH de 5 para 1 dia, obteve-se um aumento da carga orgânica de 1,54 para 6  $\text{kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Essa diminuição do TDH e aumento da carga orgânica possibilitaram um aumento de produção volumétrica de  $\text{CH}_4$  de 0,20 para 0,36  $\text{LCH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , ocorrendo aumento também no rendimento de  $\text{CH}_4$ .

Tabela 12 - Valores médios e desvios-padrão de produção volumétrica, vazão molar e rendimento de  $\text{CH}_4$  no RALFE e RALFO em cada TDH aplicado

Parâmetro (Unidade)	TDH					
	12 HORAS		8 HORAS		4 HORAS	
	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO
$\text{PV}_{\text{CH}_4}^*$ ( $\text{mLCH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ )	107 ± 6	95 ± 11	151 ± 15	145 ± 20	193 ± 24	221 ± 42
$\text{PV}_{\text{CH}_4}$ ( $\text{mLCH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ )	138 ± 8	102 ± 11	194 ± 19	155 ± 22	248 ± 31	237 ± 45
$v_{\text{CH}_4}$ ( $\text{mmolCH}_4 \text{ d}^{-1}$ )	10,5 ± 0,6	9,4 ± 1,0	14,9 ± 1,5	14,2 ± 2,0	19,0 ± 2,4	21,8 ± 4,1
$\eta_{\text{CH}_4}^{**}$	247 ± 29	186 ± 28	366 ± 44	292 ± 49	406 ± 23	361 ± 35
$\text{Q}_{\text{Biogás}}$ ( $\text{mL d}^{-1}$ )	319 ± 23	285 ± 40	438 ± 44	420 ± 58	562 ± 70	646 ± 122

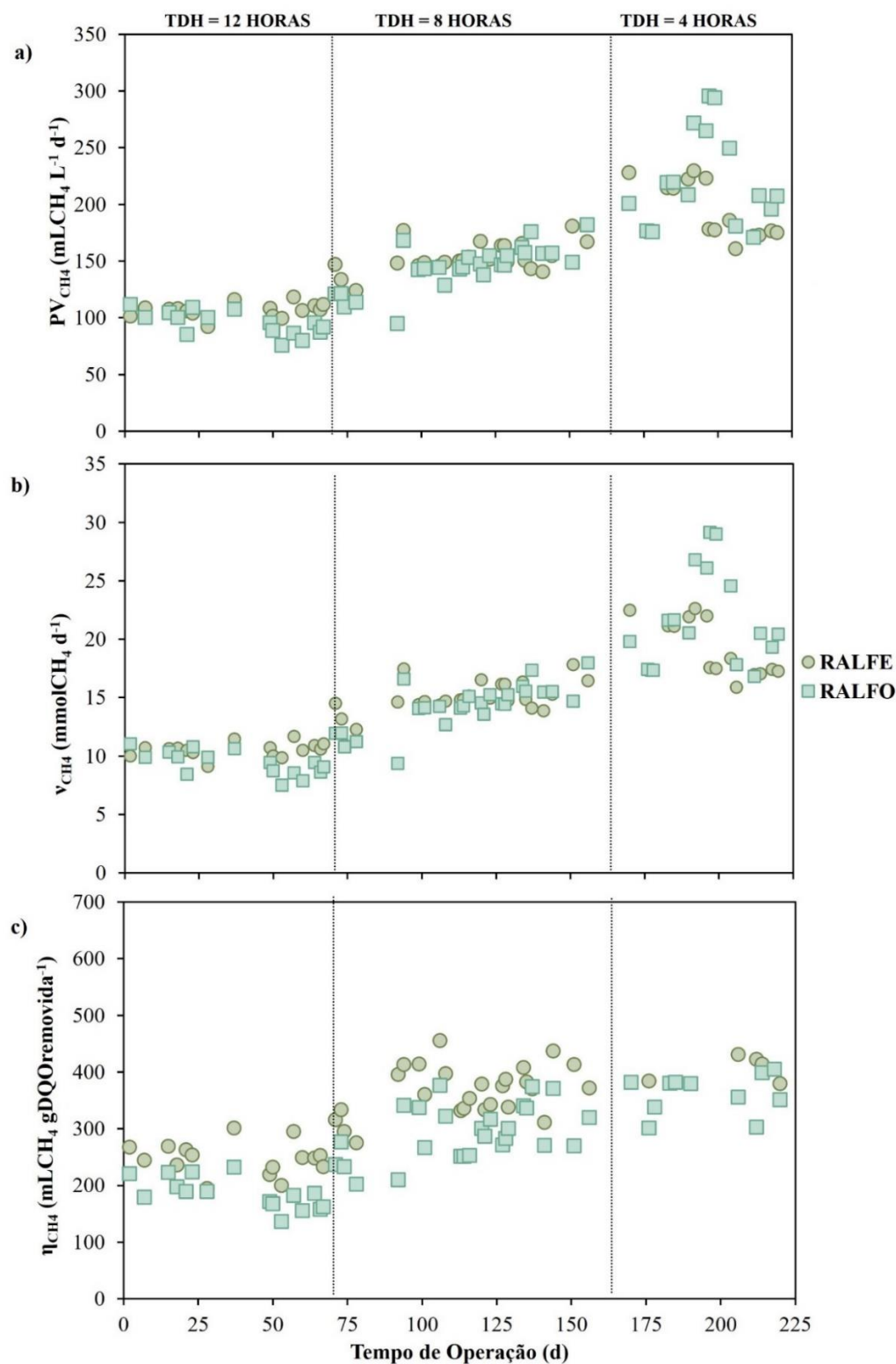
\* Produção volumétrica considerando o volume total do reator sem material suporte;

\*\* Unidade em  $\text{mLCH}_4 \text{ gDQOremovida}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 11 apresenta a variação temporal da produção volumétrica (a), vazão molar (b) e rendimento de  $\text{CH}_4$  (c) ao longo das fases operacionais.

Figura 11 - Variação temporal da produção volumétrica (a); vazão molar de  $\text{CH}_4$  (b) e rendimento de  $\text{CH}_4$  (c) nos reatores RALFE e RALFO em cada TDH aplicado



Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando-se os dois reatores, constatou-se por meio de Análise de Variância e Teste de Tukey-Kramer a nível de significância ( $\alpha$ ) de 5% que não ocorreu diferença significativa entre os valores de produção volumétrica e vazão molar de  $\text{CH}_4$  dos reatores para os TDHs de 12 e 8 horas. Entretanto, para o TDH de 4 horas, o RALFO apresentou um desempenho melhor, uma vez que a remoção de DQO foi maior nessa última fase do que do RALFE. Entretanto, o RALFE obteve melhor rendimento de  $\text{CH}_4$  em todas fases, uma vez que a DQO removida foi menor.

Em relação aos valores específicos (considerando os SSV) de produção volumétrica, vazão molar e rendimento de  $\text{CH}_4$ , apresentados na Tabela 13, observou-se estatisticamente que ocorreu um aumento significativo dos três parâmetros ao diminuir o TDH nos dois reatores. Comparando-se os leitos, não ocorreu diferença significativa entre os reatores para a fase com TDH de 12 horas em nenhum dos três parâmetros analisados. Já para as fases com TDH de 8 e 4 horas, o RALFO obteve um desempenho melhor na produção volumétrica e na vazão molar específica de  $\text{CH}_4$ . Quanto ao rendimento específico, não ocorreu diferença significativa entre os reatores em nenhuma das fases. Esse maior desempenho do RALFO pode estar associado ao menor acúmulo de biomassa (expressa em SSV) dentro do reator, uma vez que para o RALFE a biomassa total atingiu um valor de 15.920 mg de SSV e, para o RALFO, 12.770 mg de SSV. Além disso, deve-se considerar que houve uma maior remoção de DQO no RALFO para o TDH de 4 horas, resultando em uma maior produção volumétrica e vazão molar de  $\text{CH}_4$ .

Chelliapan et al. (2011b), além de observarem a influência da COV sobre a remoção da matéria orgânica como citado anteriormente, também avaliaram a influência de tal parâmetro sobre a produção de biogás ao tratar efluente de cervejaria e de fármacos com reator anaeróbio. Com o aumento da COV de 0,86 para 1,86  $\text{kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , o pH do meio se manteve próximo de 7 (neutro) e ocorreu aumento de produção de metano de 1,5 para 3,4  $\text{L d}^{-1}$ . Entretanto, ao aumentar a COV para 3,73  $\text{kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , o meio acidificou, atingindo valores de pH menores que 7. Essa acidificação ocorreu devido a maior concentração de ácidos graxos voláteis, o que pode indicar menor ocorrência do processo de metanogênese da digestão anaeróbia. Isso pôde ser evidenciado pela queda na produção de metano de 3,4 para 0,27  $\text{L d}^{-1}$  ao aumentar COV de 1,86 para 3,73  $\text{kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ .

Tabela 13 - Valores específicos médios e desvios-padrão de produção volumétrica, vazão molar e rendimento de CH<sub>4</sub> nos reatores em cada TDH aplicado

Parâmetro (Unidade)	TDH					
	12 HORAS		8 HORAS		4 HORAS	
	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO
$PV_{CH_4(SSV)}^*$ (mLCH <sub>4</sub> L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> gSSV <sup>-1</sup> )	6,7 ± 0,4	7,5 ± 0,8	9,5 ± 0,9	11,3 ± 1,6	12,1 ± 1,5	17,3 ± 3,3
$v_{CH_4(SSV)}$ (mmolCH <sub>4</sub> d <sup>-1</sup> gSSV <sup>-1</sup> )	0,66 ± 0,04	0,73 ± 0,08	0,93 ± 0,09	1,11 ± 0,15	1,19 ± 0,15	1,71 ± 0,32
$\eta_{CH_4(SSV)}^{**}$	15,5 ± 1,8	14,5 ± 2,2	23,0 ± 2,8	22,9 ± 3,8	29,3 ± 3,4	31,9 ± 6,4

\* Produção volumétrica específica considerando o volume total do reator sem material suporte;

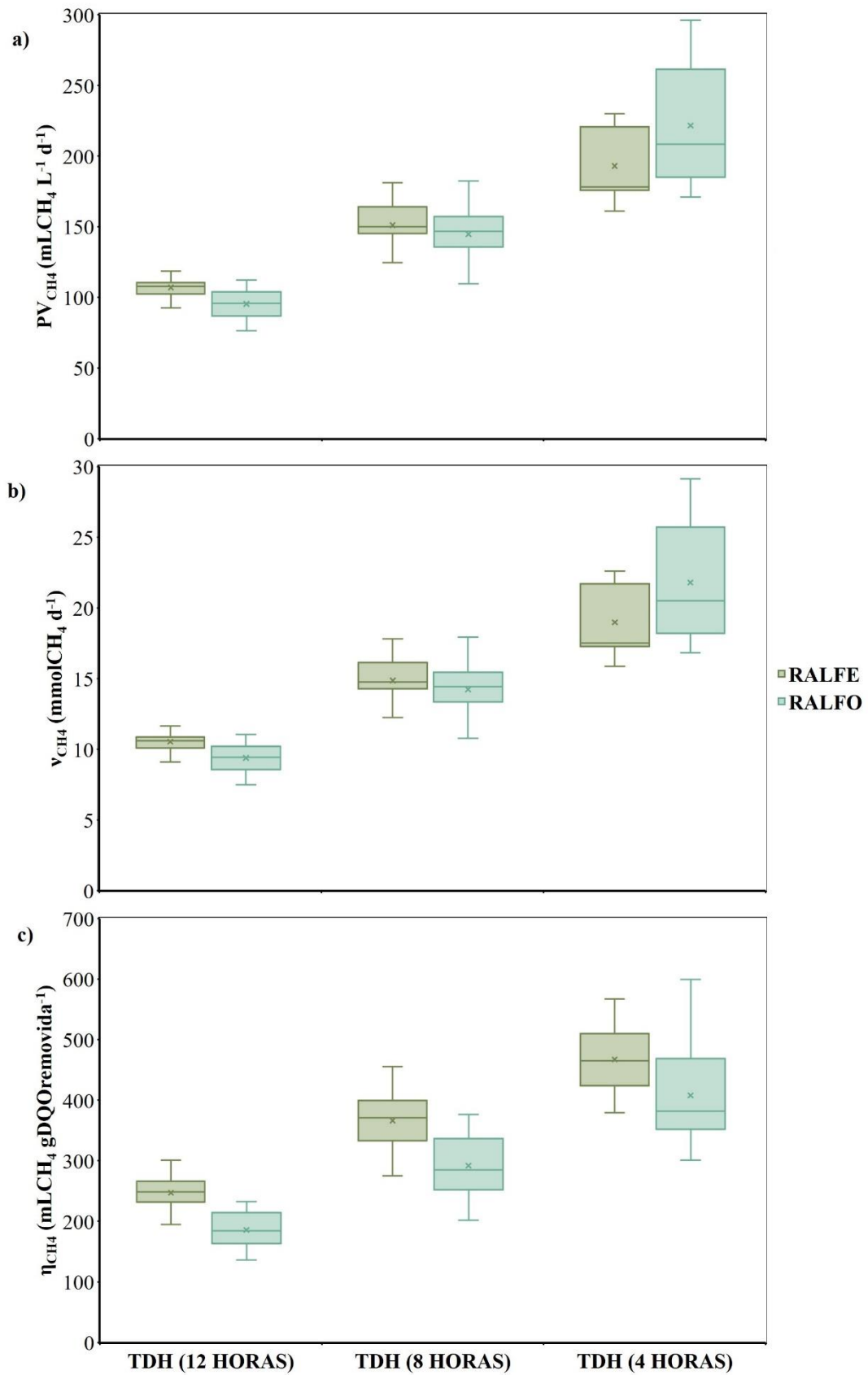
\*\* Unidade em mLCH<sub>4</sub> gDQOremovida<sup>-1</sup> gSSV<sup>-1</sup>.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 12 apresenta o gráfico de *boxplot* da produção volumétrica (a), da vazão molar (b) e do rendimento de CH<sub>4</sub> nos dois reatores em cada fase operacional.



Figura 12 - Gráfico de boxplot da produção volumétrica (a); vazão molar de  $\text{CH}_4$  (b) e rendimento de  $\text{CH}_4$  (c) nos reatores RALFE e RALFO em cada TDH aplicado



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.5. Ácidos orgânicos e solventes da fermentação

Na Tabela 14, encontram-se os valores médios de concentração de ácidos no afluente e efluente do RALFE e RALFO em cada fase operacional. Esses ácidos orgânicos são compostos precursores e necessários para que ocorra a etapa final de metanogênese da digestão anaeróbia, porém a presença excessiva desses ácidos nos reatores também podem prejudicar as atividades metabólicas das comunidades microbiana, afetando a degradação dos compostos na alimentação (MEEGODA et al., 2018).

Para o TDH de 12 horas, observou-se uma média maior da concentração desses ácidos nos afluentes devido ao maior tempo de fermentação da alimentação quando comparadas às médias das outras fases. Entretanto, com os valores irrisórios de ácidos nos efluentes das três fases, de forma geral, concluiu-se que ocorreu a degradação desses ácidos orgânicos sem a alteração significativa do pH no meio, denotando a ocorrência da etapa da metanogênese na produção de CH<sub>4</sub> e, conseqüentemente, a eficiência dos reatores na degradação do substrato de alimentação. Valores irrisórios de etanol, produto intermediário da digestão anaeróbia, também foi encontrado em algumas das amostras. Os demais produtos da fermentação que não foram citados na Tabela 15 (ácido valérico, ácido capróico, metanol, n-butanol, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido isovalérico e acetona) não foram detectados nas amostras analisadas.

Tabela 14 - Valores médios e desvios-padrão da concentração de ácidos e produtos intermediários no afluente (AE e AO) e efluente (E e O) do RALFE e RALFO para cada TDH

Parâmetro (Unidade)	TDH											
	12 HORAS				8 HORAS				4 HORAS			
	AE	AO	E	O	AE	AO	E	O	AE	AO	E	O
Ácido Acético (mg L <sup>-1</sup> )	52,2 ± 16,3	36,3 ± 33,3	3,5 ± 4,4	ND*	22,1 ± 18,0	25,4 ± 23,9	13,2 ± 3,7	ND	22,5 ± 22,9	23,5 ± 17,4	25,5 ± 13,1	7,5 ± 4,4
Ácido Propiônico (mg L <sup>-1</sup> )	ND	10,0 ± 7,1	ND	ND	0,2 ± 0,4	0,8 ± 1,8	ND	ND	1,2 ± 1,8	2,1 ± 3,8	ND	ND
AVT (mg L <sup>-1</sup> )	52,2 ± 16,3	46,3 ± 26,2	3,5 ± 4,4	ND	22,3 ± 18,3	26,2 ± 25,0	13,2 ± 3,7	ND	23,7 ± 24,1	25,6 ± 19,9	25,5 ± 13,1	7,5 ± 4,4
Etanol (mg L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,2	ND	ND	ND	2,0	ND

\*Não detectado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.6. Sólidos

As análises de sólidos, apresentadas na Tabela 15, foram realizadas com a finalidade de monitorar a possível ocorrência de arraste expressivo da biomassa causada pela diminuição do TDH e consequente aumento da velocidade ascensional. Entretanto, observou-se que, com a diminuição do TDH, não ocorreu o aumento da concentração desses sólidos no efluente ao longo das fases.

Uma vez que a vazão do afluente aumenta, há consequentemente um aumento na vazão mássica de saída de sólidos, o que pode explicar a diminuição no TRC ao longo das fases. Entretanto, como foi citado anteriormente, observou-se que os valores de TRC ainda permaneceram elevados para o TDH de 4 horas.

Tabela 15 - Valores médios e desvios padrões da concentração de sólidos no efluente do RALFE e RALFO em cada TDH aplicado

Parâmetro (Unidade)	TDH					
	12 HORAS		8 HORAS		4 HORAS	
	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO	RALFE	RALFO
SST (mg L <sup>-1</sup> )	27 ± 16	33 ± 21	33 ± 15	25 ± 8	27 ± 4	30 ± 5
SSF (mg L <sup>-1</sup> )	9 ± 12	17 ± 12	16 ± 10	12 ± 9	7 ± 6	11 ± 6
SSV (mg L <sup>-1</sup> )	18 ± 6	16 ± 10	17 ± 9	13 ± 3	18 ± 7	16 ± 6
SDT (mg L <sup>-1</sup> )	647 ± 164	613 ± 122	550 ± 221	497 ± 150	514 ± 40	487 ± 10
ST (mg L <sup>-1</sup> )	673 ± 152	645 ± 108	583 ± 208	522 ± 151	540 ± 35	515 ± 5

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.7. Análise de parâmetros operacionais da literatura

A Tabela 16 apresenta estudos que analisaram a remoção do antibiótico sulfametoxazol com o valor do TDH, TRC e COV utilizados em cada tipo de reator.

Comparando os parâmetros operacionais do RALFE e do RALFO com alguns dados da literatura, observou-se que o TDH é um fator importante a ser considerado no desenvolvimento de sistemas de tratamento para remoção do antibiótico SMX, uma vez que a variação de tal parâmetro influencia na eficiência de remoção. Pela literatura, notou-se que valores altos de TDH implicam em melhor remoção do composto, como também foi observado nessa pesquisa. Além disso, é importante pontuar que, pela literatura, as maiores remoções ocorrem principalmente em TDHs maiores que 12 horas, atingindo até TDH de 4 dias com 100% de

remoção de SMX (WIJEKOON et al., 2015). Isso poderia indicar uma vantagem da utilização do reator anaeróbio de leito fixo, uma vez que mesmo com o TDH de 8 horas, o antibiótico foi removido de forma eficiente.

Essa vantagem do leito ordenado pode estar associada ao TRC. Observou-se pela literatura que normalmente o aumento do TRC pode melhorar a remoção do SMX. Nesse sentido, o reator anaeróbio de leito fixo se apresenta como uma boa alternativa na remoção de microcontaminantes, uma vez que, mesmo com a diminuição do TDH, a imobilização de biomassa permitiu valores de TRC mais altos que alguns encontrados na literatura.

Em relação à COV, observou-se que as cargas orgânicas aplicadas nos estudos estão próximas da faixa observada nessa pesquisa (0,6 a 2,0 kgDQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>). Alguns estudos avaliaram a influência de valores maiores de carga orgânica, entretanto é importante ressaltar que a influência dessa variação depende do tipo de reator utilizado para a remoção do antibiótico.

Uma vez que os estudos dos parâmetros operacionais ainda se encontram incipientes, é importante ressaltar que mais estudos devem ser realizados a fim de entender melhor as variações desses parâmetros operacionais e aprimorar os diferentes tipos de sistema de tratamento.

Tabela 16 - Eficiências de remoção do antibiótico SMX encontradas na literatura com os valores de TDH, TRC e COV utilizados para cada tipo de reator

(Continua)

Tipo de reator	TDH (h)	TRC (d)	COV (kg DQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	Eficiência (%)	Referência
Digestor anaeróbio escala laboratorial	-	10	5,9	99	Carballa et al. (2007)
		20	2,1		
		30	2,6		
		6	12,8		
		10	4,3		
		20	3,8		
Digestor anaeróbio escala laboratorial	-	20	2,3	79 (Condições mesofílicas) 91 (Condições termofílicas)	Gonzalez-Gil et al. (2016)
Lodo ativado escala laboratorial	24	190 - 215	-	45	Alvarino et al. (2014)
UASB* escala laboratorial		>100	-	90	
UASB com MBR*** escala piloto	17	-	1,7	>90	Alvarino et al. (2016)
UASB escala laboratorial	5,4	32	-	Remoção apenas no TDH de 11 horas	Queiroz et al. (2012)
	8,7	47			
	11	57			
UBES** escala laboratorial	48	-	2,02	23 - 36	Hu et al. (2020)
			3,05	30 - 69	
			4,02	66	
			5,09	74	
			6,09	60	

Tabela 16 - Eficiências de remoção do antibiótico SMX encontradas na literatura com os valores de TDH, TRC e COV utilizados para cada tipo de reator

(Conclusão)

Tipo de reator	TDH (h)	TRC (d)	COV (kg DQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	Eficiência (%)	Referência
<i>Wetland</i> construído com eletrólise	6	-	-	42	Liu et al. (2020c)
	48			87	
AnMBR**** escala laboratorial	24	700	-	88 - 97	Wei et al. (2019)
AnMBR escala laboratorial	6	213	-	68	Xiao et al. (2017)
	12			92	
AnMBR escala laboratorial	96	180	1,3	100	Wijekoon et al. (2015)
AnMBR acoplado à osmose reversa escala piloto	12,5	45	-	69	Dolar et al. (2012)
Batelada sequencial com lodo granular	12	23 - 28	-	84	Kang et al. (2018)
Batelada sequencial com biomassa suspensa		10	-	73	
Reator de fluxo ascendente com bactérias redutoras de sulfato	6	-	-	34	Jia et al. (2017)

\* *Upflow anaerobic sludge blanket*;

\*\* *Upflow anaerobic bio-electrochemical system*;

\*\*\* *Membrane bioreactor*;

\*\*\*\* *Anaerobic membrane bioreactor*.

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discussões apresentadas para as análises realizadas nos reatores anaeróbios, foi possível concluir com base nos objetivos:

- O tempo de detenção hidráulico influenciou o desempenho de remoção do antibiótico sulfametoxazol de esgoto *lab-made* nos reatores anaeróbios de leito fixo empacotado e ordenado. Essa influência foi principalmente observada ao reduzir o TDH para 4 horas, uma vez que as eficiências de remoção de SMX para os TDHs de 12 e 8 horas foram próximas de 90% nos dois reatores e, ao diminuir o TDH para 4 horas, essa eficiência decaiu para 69% e 81% para o RALFE e RALFO, respectivamente. Portanto, os TDHs de 12 e 8 horas se mostraram mais eficientes na remoção de SMX. Além disso, com as mudanças nesse parâmetro operacional, observou-se também seus efeitos nas velocidades ascensionais, carga orgânica e tempo de retenção celular. Enquanto que o aumento nas VAs (RALFE: de 0,035 para 0,104 m h<sup>-1</sup>; RALFO: de 0,042 para 0,125 m h<sup>-1</sup>) causado pela diminuição do TDH favorece a transferência de massa na fase líquida no reator, o aumento nas COVs (RALFE: de 0,59 para 2,01 kgDQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>; RALFO: de 0,58 para 1,99 kgDQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>) pode ter afetado as atividades metabólicas da comunidade microbiana, afetando assim o desempenho na remoção do SMX. Em relação ao TRC, observou-se uma queda nesses valores com a diminuição do TDH (RALFE: de 230 para 65 dias; RALFO: de 201 para 55 dias), afetando possivelmente a diversidade da comunidade microbiana e, conseqüentemente, o consumo de SMX. Dessa forma, denotou-se a importância do TDH no desenvolvimento desses tipos de reatores para remoção do antibiótico SMX;
- A influência do TDH sobre a remoção da matéria orgânica também foi observada. Com a diminuição do TDH de 12 para 4 horas, ocorreu uma queda na eficiência de remoção de DQO de 93% para 78% no RALFE e de 93% para 87% no RALFO;
- Os parâmetros em relação ao biogás também podem sofrer influência com a diminuição do TDH. Ocorreu um aumento na produção volumétrica de CH<sub>4</sub> (RALFE: de 107 para 193 mLCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>; RALFO: de 95 para 221 mLCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>), na vazão molar de CH<sub>4</sub> (RALFE: de 10,5 para 19,0 mmolCH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>; RALFO: de 9,4 para 21,8 mmolCH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>) e no rendimento de CH<sub>4</sub> (RALFE: de 247 para 406 mLCH<sub>4</sub> gDQO<sub>Removida</sub><sup>-1</sup>; RALFO: de 186 para 361 mLCH<sub>4</sub> gDQO<sub>Removida</sub><sup>-1</sup>). Esse aumento também foi observado nos valores específicos de produção volumétrica (RALFE: de 6,7 para 12,1 mLCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> gSSV<sup>-1</sup>; RALFO: de 7,5 para 17,3 mLCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> gSSV<sup>-1</sup>), de vazão molar (RALFE: de 0,66

para  $1,19 \text{ mmolCH}_4 \text{ d}^{-1} \text{ gSSV}^{-1}$ ; RALFO: de 0,73 para  $1,71 \text{ mmolCH}_4 \text{ d}^{-1} \text{ gSSV}^{-1}$ ) e de rendimento de  $\text{CH}_4$  (RALFE: de 15,5 para  $29,3 \text{ mLCH}_4 \text{ gDQO}_{\text{Removida}}^{-1} \text{ gSSV}^{-1}$ ; RALFO: de 14,5 para  $31,9 \text{ mLCH}_4 \text{ gDQO}_{\text{Removida}}^{-1} \text{ gSSV}^{-1}$ ). Esse aumento pode ser explicado pela maior vazão do biogás e remoção de carga orgânica decorrente da diminuição do TDH;

- Comparando-se os dois reatores, apesar de não ocorrer diferença significativa entre os valores de remoção de DQO e SMX nos TDHs de 12 e 8 horas, constatou-se uma vantagem na utilização do leite ordenado, uma vez que, com a diminuição do TDH para 4 horas, o RALFO apresentou parâmetros melhores de eficiência de DQO e SMX. Nessa última fase, enquanto que o RALFE obteve remoção de 69% e 78% de SMX e DQO, respectivamente, o RALFO obteve 81% e 87%. Além disso, observou-se também maiores valores específicos de produção volumétrica (RALFE:  $12,1 \text{ mLCH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ gSSV}^{-1}$ ; RALFO:  $17,3 \text{ mLCH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ gSSV}^{-1}$ ) e de vazão molar de  $\text{CH}_4$  (RALFE:  $1,19 \text{ mmolCH}_4 \text{ d}^{-1} \text{ gSSV}^{-1}$ ; RALFO:  $1,71 \text{ mmolCH}_4 \text{ d}^{-1} \text{ gSSV}^{-1}$ ) para o leite ordenado. O melhor desempenho do RALFO pode ser explicado porque sua configuração permitiu uma maior transferência de massa na fase líquida, observada com o aumento do coeficiente  $k_s$  ao diminuir o TDH (RALFE: de 0,01 para  $0,05 \text{ cm h}^{-1}$ ; RALFO: de 0,07 para  $0,24 \text{ cm h}^{-1}$ ).



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. B.; ZAIAT, M. Desempenho de reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo no tratamento de esgoto sanitário. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 13, n. 2, p. 181–188, 2008.

ADORNO, M. A. T.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B. A. Development and Validation of Two Methods to Quantify Volatile Acids (C2-C6) by GC/FID: Headspace (Automatic and Manual) and Liquid-Liquid Extraction (LLE). **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 05, n. 07, p. 406–414, 2014.

AL AUKIDY, M.; VERLICCHI, O.; JELIC, A.; PETROVIC, M.; BARCELÒ, D. Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. **Science of the Total Environment**, v. 438, p. 15–25, 2012.

APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association; WEF – Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st. Edition. Washington D.C., 1600 p, 2005.

ALVARINO, T.; SUAREZ, S.; LEMA, J. M.; OMIL, F. Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 506–513, 2014.

ALVARINO, T.; SUAREZ, S.; GARRIDO, M.; LEMA, J. M.; OMIL, F. A UASB reactor coupled to a hybrid aerobic MBR as innovative plant configuration to enhance the removal of organic micropollutants. **Chemosphere**, v. 144, p. 452–458, 2016.

AYABE, D. N. **Avaliação da produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbios de leito fixo e fluxo ascendente tratando efluente de indústria cervejeira**. Monografia (Graduação) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

AZIMI, N.; HASSANI, A. H.; DARZI, G. N.; BORGHEI, S. M. Biodegradation of wastewater containing high concentration of sulfamethoxazole by antibiotic adopted biofilm in attached growth bioreactor. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 6, p. 2463–2469, 2017.

BARATPOUR, P.; MOUSSAVI, G. The accelerated biodegradation and mineralization of acetaminophen in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-stimulated upflow fixed-bed bioreactor (UFBR). **Chemosphere**, v. 210, p. 1115–1123, 2018.

BASTOS, R. V. Estudo da Degradação do Antibiótico Sulfametoxazol Em Solução Aquosa Por Fotólise. p. 98, 2012. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química.

BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J.; PARK, H. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4351–4360, 2011.

BEN, Y.; FU, C.; HU, M.; LIU, L.; WONG, M. H.; ZHENG, C. Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review. **Environmental Research**, v. 169, n. November 2018, p. 483–493, 2019.

BIALK-BIELIŃSKA, A.; SOLTE, S.; ARNING, J.; UEBERS, U.; BOSCHEN, A.; STEPNOWSKI, P.; MATZKE, M. Ecotoxicity evaluation of selected sulfonamides. **Chemosphere**, v. 85, n. 6, p. 928–933, 2011.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.

BOXALL, A. B. A.; RUDD, M. A.; BROOKS, B. W.; CALDWELL, D. J.; CHOI, K.; HICKMANN, S.; INNES, E.; OSTAPYK, K.; STAVELEY, J. P.; VERSLYCKE, T.; ANKLEY, G. T.; BEAZLEY, K. F.; BELANGER, S. E.; BERNINGER, J. P.; CARRIQUIRIBORDE, P.; COORS, A.; DELEO, P. C.; DYER, S. D.; ERICSON, J. F.; GAGNÉ, F.; GIESY, J. P.; GOUIN, T.; HALLSTROM, L.; KARLSSON, M. V.; LARSSON, D. G. J.; LAZORCHAK, J. M.; MASTROCCO, F.; MCLAUGHLIN, A.; MCMASTER, M. E.; MEYERHOFF, R. D.; MOORE, R.; PARROTT, J. L.; SNAPE, J. R.; MURRAY-SMITH, R.; SERVOS, M. R.; SIBLEY, P. K.; STRAUB, J. O.; SZABO, N. D.; TOPP, E.; TETREAULT, G. R.; TRUDEAU, V. L.; KRAAK, G. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: What are the big questions? **Environmental Health Perspectives**, v. 120, n. 9, p. 1221–1229, 2012.

BRANDT, E. M. F.; QUEIROZ, F. B.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 718–726, 2013.

CAMARGO, E. F. M.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. Treatment of low-strength wastewater using immobilized biomass in a sequencing batch external loop reactor: Influence of the medium superficial velocity on the stability and performance. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 3, p. 267–275, 2002.

CAMILOTI, P. R.; MOCKAITIS, G.; DOMINGUES RODRIGUES, J. A.; RISSATO ZAMARIOLLI DAMIANOVIC, M. H.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Innovative anaerobic bioreactor with fixed-structured bed (ABFSB) for simultaneous sulfate reduction and organic matter removal. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 7, p. 1044–1050, 2014.

CANTWELL, M. G.; KATZ, D. R.; SULLIVAN, J. C.; SHAPLEY, D.; LIPSCOMB, J.; EPSTEIN, J. Spatial patterns of pharmaceuticals and wastewater tracers in the Hudson River Estuary. **Water Research**, v. 137, p. 335–343, 2018.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; TERNES, T.; LEMA, J. M. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. **Water Research**, v. 41, n. 10, p. 2139–2150, 2007.

CARNEIRO, R. B. Avaliação do desempenho de biorreatores anaeróbios de leito fixo ordenado e empacotado para remoção dos antibióticos sulfametoxazol e ciprofloxacina. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos (Universidade de São Paulo), 2019a.

CARNEIRO, R. B.; SABATINI, C. A.; SANTOS-NETO, A. J. S.; ZAIAT, M. Feasibility of anaerobic packed and structured-bed reactors for sulfamethoxazole and ciprofloxacin removal from domestic sewage. **Science of the Total Environment**, v. 678, p. 419–429, 2019b.

CARNEIRO, R. B.; MUKAEDA, C. M.; SABATINI, C. A.; SANTOS-NETO, A. J. Influence of organic loading rate on ciprofloxacin and sulfamethoxazole biodegradation in anaerobic fixed bed biofilm reactors. **Journal of Environmental Management**, v. 273, May, 2020.

CARVALHO, I. T.; SANTOS, L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. **Environment International**, v. 94, p. 736–757, 2016.

CHATILA, S. Biodegradação de sulfametoxazol e ciprofloxacino em reator anaeróbio horizontal de leito fixo. 42 p. 2013. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

CHATILA, S.; AMPARO, M. R.; CARVALHO, L. S.; PENTEADO, E. D.; TOMITA, I. N.; SANTOS-NETO, A. J.; LIMA GOMES, P. C. F.; ZAIAT, M. Sulfamethoxazole and ciprofloxacin removal using a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 37, n. 7, p. 847–853, 2016.

CHELLIAPAN, S.; WILBY, T.; SALLIS, P. J. Effect of hydraulic retention time on up-flow anaerobic stage reactor performance at constant loading in the presence of antibiotic Tylosin. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 1, p. 51–61, 2011a.

CHELLIAPAN, S.; WILBY, T.; YUZIR, A.; SALLIS, P. J. Influence of organic loading on the performance and microbial community structure of an anaerobic stage reactor treating pharmaceutical wastewater. **Desalination**, v. 271, n. 1–3, p. 257–264, 2011b.

CHEN, H.; JING, L.; TENG, Y.; WANG, J. Characterization of antibiotics in a large-scale river system of China: Occurrence pattern, spatiotemporal distribution and environmental risks. **Science of the Total Environment**, v. 618, p. 409–418, 2018.

CHERNICHARO, C. A. L. Anaerobic Reactors. **Biological Wastewater Treatment Series**, v. 4, 2015.

CLARA, M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 39, n. 19, p. 4797–4807, 2005.

CORREA, C. Z.; PRATES, K. V. M. C.; OLIVEIRA, E. F.; LOPES, D. D.; BARANA, A. C. Nitrification/denitrification of real municipal wastewater in an intermittently aerated structured bed reactor. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, n. September 2017, p. 134–141, 2018.

CUEL, M. F.; KWONG, W. H.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Solution of a heterogeneous modeling of a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (HAIB) reactor by the sequencing method. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 38, n. 2, p. 415–421, 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.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the

environment: Agents of subtle change? **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n. SUPPL. 6, p. 907–938, 1999.

DOLAR, D.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; MORENO, J.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I.; BARCELO, D. Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR-RO. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239–240, p. 64–69, 2012.

ESTRADA-ARRIAGA, E. B.; MIJAYLOVA, P. N. Influence of operational parameters (sludge retention time and hydraulic residence time) on the removal of estrogens by membrane bioreactor. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 18, n. 7, p. 1121–1128, 2011.

FERGUSON, R. M. W.; COULON, F.; VILLA, R. Organic loading rate: A promising microbial management tool in anaerobic digestion. **Water Research**, v. 100, p. 348–356, 2016.

GARCÍA-GALÁN, M. J.; SILVIA DÍAZ-CRUZ, M.; BARCELÓ, D. Combining chemical analysis and ecotoxicity to determine environmental exposure and to assess risk from sulfonamides. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 6, p. 804–819, 2009.

GAVRILESCU, M. Environmental Biotechnology: Achievements, Opportunities and Challenges. **Dynamic Biochemistry, Process Biotechnology and Molecular Biology**, v. 4, n. May, p. 1–36, 2010.

GERRITY, D.; NEYESTANI, M. Impacts of solids retention time and antibiotic loading in activated sludge systems on secondary effluent water quality and microbial community structure. **Water Environment Research**, v. 91, n. 6, p. 546–560, 2019.

GIJZEN, H. J.; SCHOENMAKERS, T. J. M.; CAERTELING, C. G. M.; VOGELS, G. D. Anaerobic degradation of papermill sludge in a two-phase digester containing rumen microorganisms and colonized polyurethane foam. **Biotechnology Letters**, v. 10, n. 1, p. 61–66, 1988.

GIRIJAN, S.; KUMAR, M. Immobilized biomass systems: an approach for trace organics removal from wastewater and environmental remediation. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, v. 12, p. 18–29, 2019.

GODOI, L. A. G. Produção de hidrogênio a partir de sacarose em reator anaeróbio de leito fixo ordenado tendo espuma de poliuretano como material suporte. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010.

GONZALEZ-GIL, L.; PAPA, M.; FERETTI, D.; CERETTI, E.; MAZZOLENI, G.; STEIMBERG, N.; PEDRAZZANI, R.; BERTANZA, G.; LEMA, J. M.; CARBALLA, M. Is anaerobic digestion effective for the removal of organic micropollutants and biological activities from sewage sludge? **Water Research**, v. 102, p. 211–220, 2016.

GRENNI, P.; PATROLECCO, L.; RAUSEO, J.; SPATARO, F.; DI LENOLA, M.; AIMOLA, G.; ZACCHINI, M.; PIETRINI, F.; DI BACCIO, D.; STANTON, I. C.; GAZE, W. H.; CARACCILO, A. B. Sulfamethoxazole persistence in a river water ecosystem and its effects on the natural microbial community and *Lemna minor* plant. **Microchemical Journal**, v. 149,

n. May, p. 103999, 2019.

GROS, M.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Wastewater Treatment Plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro River Basin (Northeast Spain). **Environmental Toxicology**, v. 26, n. 8, p. 1553–1562, 2007.

GUIMARÃES, D. O.; DA SILVA MOMESSO, L.; PUPO, M. T. Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 667–679, 2010.

HOA, P. T. P.; MANAGAKI, S.; NAKADA, N.; TAKADA, H.; SHIMIZU, A.; ANH, D. H.; VIET, P. H.; SUZUKI, S. Antibiotic contamination and occurrence of antibiotic-resistant bacteria in aquatic environments of northern Vietnam. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 15, p. 2894–2901, 2011.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2304–2347, 2011.

HOU, J.; CHEN, Z.; GAO, J.; XIE, Y.; LI, L.; QIN, S.; WANG, Q.; MAO, D.; LUO, Y. Simultaneous removal of antibiotics and antibiotic resistance genes from pharmaceutical wastewater using the combinations of up-flow anaerobic sludge bed, anoxic-oxic tank, and advanced oxidation technologies. **Water Research**, v. 159, p. 511–520, 2019.

HU, D.; MIN, H.; WANG, H.; ZHAO, Y.; CUI, Y.; WU, P.; GE, H.; LUO, K.; ZHANG, L.; LIU, W.; WANG, A. Performance of an up-flow anaerobic bio-electrochemical system (UBES) for treating sulfamethoxazole (SMX) antibiotic wastewater. **Bioresource Technology**, v. 305, n. February, p. 123070, 2020.

HUANG, B.; WANG, H.; CUI, D.; ZHANG, B.; CHEN, Z.; WANG, A. Treatment of pharmaceutical wastewater containing B-lactams antibiotics by a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR). **Chemical Engineering Journal**, v. 341, n. November 2017, p. 238–247, 2018.

HUANG, C.-H.; RENEW, J. E.; SMEBY, K. L.; PINKSTON, K.; SEDLAK, D. L. Assessment of Potential Antibiotic Contaminants in. **Journal of Contemporary Water Research and Education**, v. 120, n. 1, p. 30–40, 2001.

HUSSAIN, S.; GUL, S.; STETER, J. R.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. Route of electrochemical oxidation of the antibiotic sulfamethoxazole on a mixed oxide anode. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 19, p. 15004–15015, 2015.

IŞIK, M.; SPONZA, D. T. Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 60, n. 1, p. 64–72, 2008.

JIA, Y.; KHANAL, S. K.; ZHANG, H.; CHEN, G.; LU, H. Sulfamethoxazole degradation in anaerobic sulfate-reducing bacteria sludge system. **Water Research**, v. 119, p. 12–20, 2017.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. Tratamento de esgotos domésticos, 4. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

KAIRIGO, P.; NGUMBA, E.; SUNDBEG, L.; GACHANJA, A.; TUHKANEN. Occurrence of antibiotics and risk of antibiotic resistance evolution in selected Kenyan wastewaters, surface waters and sediments. **Science of the Total Environment**, v. 720, p. 137580, 2020.

KANG, A. J.; BROWN, A. K.; WONG, C. S.; YUAN, Q. Removal of antibiotic sulfamethoxazole by anoxic/anaerobic/oxic granular and suspended activated sludge processes. **Bioresource Technology**, v. 251, n. October 2017, p. 151–157, 2018.

KÖTKE, D.; GANDRASS, J.; XIE, Z.; EBINGHAUS, R. Prioritised pharmaceuticals in German estuaries and coastal waters: Occurrence and environmental risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 255, 2019.

KOVALAKOVA, P.; CIZMAS, L.; MCDONALD, T. J.; MARSALEK, B.; FENG, M.; SHARMA, V. K. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. **Chemosphere**, v. 251, p. 126351, 2020..

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2354–2366, 2009.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; WARD, R. S. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 287–303, 2012.

LESJEAN, B.; GNIRRS, R.; BUISSON, H.; KELLER, S.; TAZI-PAIN, A.; LUCK, F. Outcome of a 2-year investigation on enhanced biological nutrients removal and trace organics elimination in membrane bioreactor (MBR). **Water Science and Technology**, v. 52, n. 10–11, p. 453–460, 2005.

LI, X.; XU, J.; TOLEDO, R. A.; SHIM, H. Enhanced carbamazepine removal by immobilized *Phanerochaete chrysosporium* in a novel rotating suspension cartridge reactor under non-sterile condition. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 115, p. 102–109, 2016.

LIMA, C. A. A.; RIBEIRO, R.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Morphological study of biomass during the start-up period of a fixed-bed anaerobic reactor treating domestic sewage. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n. 5, p. 841–849, 2005.

LIMA GOMES, P. C. F.; TOMITA, I. N.; SANTOS-NETO, A. J.; ZAIAT, M. Rapid determination of 12 antibiotics and caffeine in sewage and bioreactor effluent by online column-switching liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, n. 29, p. 8787–8801, 2015.

LINDBERG, R. H.; OSTMAN, M.; OLOFSSON, U.; GRABIC, R.; FICK, J. Occurrence and behaviour of 105 active pharmaceutical ingredients in sewage waters of a municipal sewer collection system. **Water Research**, v. 58, p. 221–229, 2014.

LIU, J.; LU, G.; YANG, H.; DANG, T.; YAN, Z. Ecological impact assessment of 110 micropollutants in the Yarlung Tsangpo River on the Tibetan Plateau. **Journal of Environmental Management**, v. 262, n. October 2019, p. 110291, 2020a.

LIU, J.; WEI, T.; WU, X.; ZHONG, H.; QIU, W.; ZHENG, Y. Early exposure to environmental levels of sulfamethoxazole triggers immune and inflammatory response of healthy zebrafish larvae. **Science of the Total Environment**, v. 703, p. 134724, 2020b.

LIU, X.; WANG, Y.; LU, S.; LIU, Y.; ZHAO, B.; XI, B.; GUO, W.; ZHANG, J. Intensified sulfamethoxazole removal in an electrolysis-integrated tidal flow constructed wetland system. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, n. February, p. 124545, 2020c.

LUCAS, S. D. M. Produção De Hidrogênio E Metano Em Reatores Anaeróbios De Leito Fixo Em Série a Partir De Efluente De Fecularia De Mandioca. v. 53, n. 9, p. 88, 2015.

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

MANAIA, C. M.; ROCHA, J.; SACCIA, N.; MARANO, R.; RADU, E.; BIANCULLO, F.; CERQUEIRA, F.; FORTUNATO, G.; IAKOVIDES, I. C.; ZAMMIT, I.; KAMPOURIS, I.; VAZ-MOREIRA, I.; NUNES, O. C. Antibiotic resistance in wastewater treatment plants: Tackling the black box. **Environment International**, v. 115, n. March, p. 312–324, 2018.

MEEGODA, J. N.; LI, B.; PATEL, K.; WANG, L. B. A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 10, 2018.

MOCKAITIS, G. Remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  de águas residuárias utilizando biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado. 2011. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

MOCKAITIS, G.; PANTOJA, J. L. R.; RODRIGUES, J. A. D.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Continuous anaerobic bioreactor with a fixed-structure bed (ABFSB) for wastewater treatment with low solids and low applied organic loading content. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 37, n. 7, p. 1361–1368, 2014.

MONDAL, S.; MALAKAR, S. Synthesis of Sulfonamide and Their Synthetic and Therapeutic Applications: Recent Advances. **Tetrahedron**, p. 131662, 2020.

MÜLLER, E.; SCHUSSLER, W.; HORN, H.; LEMMER, H. Aerobic biodegradation of the sulfonamide antibiotic sulfamethoxazole by activated sludge applied as co-substrate and sole carbon and nitrogen source. **Chemosphere**, v. 92, n. 8, p. 969–978, 2013.

NA, T. W.; KANG, T. W.; LEE, K. H.; HWANG, S. H.; JUNG, H. J.; KIM, K. Distribution and ecological risk of pharmaceuticals in surface water of the Yeongsan river, Republic of Korea. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 181, n. June, p. 180–186, 2019.

NACHAIYASIT, S.; STUCKEY, D. C. The effect of shock loads on the performance of an anaerobic baffled reactor (ABR). 2. Step and transient hydraulic shocks at constant feed strength. **Water Research**, v. 31, n. 11, p. 2747-2754, 1997.

NETTO, A. P. O. Reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo, com recirculação da fase líquida,

aplicado ao tratamento de esgoto sanitário. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.

NGUMBA, E.; GACHANJA, A.; TUHKANEN, T. Occurrence of selected antibiotics and antiretroviral drugs in Nairobi River Basin, Kenya. **Science of the Total Environment**, v. 539, p. 206–213, 2016.

NOWAK, A.; MAZUR, R.; PANEK, E.; DACEWICZ, E.; CHMIELOWSKI, K. Treatment efficiency of fish processing wastewater in different types of biological reactors. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 109, n. December 2017, p. 40–48, 2019.

OLIVEIRA, C. A. Estudo e avaliação da remoção do antibiótico sulfametazina em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF). Monografia (Graduação) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

OLIVEIRA, G. H. D. Remoção de sulfametazina em reatores anaeróbios tratando água residuária de suinocultura. p. 197, 2016. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2016.

OLIVEIRA, G. H. D.; SANTOS-NETO, A. J.; ZAIAT, M. Removal of the veterinary antimicrobial sulfamethazine in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (HAIB) reactor subjected to step changes in the applied organic loading rate. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 674–683, 2017.

OZER, L. Y.; YUSUF, A.; URATANI, J. M.; CABAL, B.; DÍAZ, L. A. L. TORRECILAS, R.; MOYA, J. S.; RODRÍGUEZ, J.; PALMISANO, G. Water microbial disinfection via supported nAg/Kaolin in a fixed-bed reactor configuration. **Applied Clay Science**, v. 184, n. November 2019, 2020.

PAÍGA, P.; SANTOS, L. H. M. L. M.; RAMOS, S.; JORGE, S.; SILVA, J. G.; DALERUE-MATOS, C. Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 164–177, 2016.

PARK, J.; KIM, C.; HONG, Y.; LEE, W.; CHUNG, H.; JEONG, D.; KIM, H. Distribution and removal of pharmaceuticals in liquid and solid phases in the unit processes of sewage treatment plants. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 3, 2020.

PAULA, F. S. DE. Influência de aspectos hidráulicos na otimização de parâmetros de projeto de reatores uasb tratando esgotos domésticos. **Escola de Engenharia da UFMG**, p. 126, 2007.

PAZDA, M.; KUMIRSKA, J.; STEPNOWSKI, P.; MULKIEWICZ, E. Antibiotic resistance genes identified in wastewater treatment plant systems – A review. **Science of the Total Environment**, v. 697, p. 134023, 2019.

PENG, F. J.; PAN, C. G.; ZHANG, M.; ZHANG, N. S.; WINDFELD, R.; SALVITO, D.; SELCK, H.; VAN DEN BRINK, P. J.; YING, G. G. Occurrence and ecological risk assessment of emerging organic chemicals in urban rivers: Guangzhou as a case study in China. **Science of the Total Environment**, v. 589, p. 46–55, 2017.



PINTADO-HERRERA, M. G.; WANG, C.; LU, J.; CHANG, Y. P.; CHEN, W.; LI, X.; LARA-MARTÍN, P. A. Distribution, mass inventories, and ecological risk assessment of legacy and emerging contaminants in sediments from the Pearl River Estuary in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 128–138, 2017.

PRABHASANKAR, V. P.; JOSHUA, D. I.; BALAKRISHNA, K.; SIDDIQUI, I. F.; TANIYASU, S.; YAMASHITA, N.; KANNAN, K.; AKIBA, M.; PRAVEENKUMARREDDY, Y.; GURUGE, K. S. Removal rates of antibiotics in four sewage treatment plants in South India. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 9, p. 8679–8685, 2016.

QIU, G.; SONG, Y.; ZENG, P.; DUAN, L.; XIAO, S. Combination of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and membrane bioreactor (MBR) for berberine reduction from wastewater and the effects of berberine on bacterial community dynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 246–247, p. 34–43, 2013.

QUEIROZ, F. B.; BRANDT, E. M. F.; AQUINO, S. F. CHERNICARO, C. A. L.; AFONSO, R. J. C. F. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. **Water Science and Technology**, v. 66, n. 12, p. 2562–2569, 2012.

QUESADA, H. B.; BAPTISTA, A. T. A.; CUSIOLO, L. F.; SEIBERT, D.; BEZERRA, C. O.; BERGAMASCO, R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, v. 222, p. 766–780, 2019.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. **Water Pollution Control Federation**, 1986.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. v. 65, p. 725–759, 2006.

SARTI, A.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Influence of the liquid-phase mass transfer on the performance of a packed-bed bioreactor for wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 78, n. 3, p. 231–238, 2001.

SCHWARZENBACH, R. P.; ESCHER, B. I.; FENNER, K.; HOFSTETTER, T. B.; JOHNSON, C. A.; GUNTEN, U. von. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. **Science**, v. 313, n. August, p. 1072–1077, 2006.

SEGURA, P. A.; FRANÇOIS, M.; GAGNON, C.; SAUVÉ, S. Review of the occurrence of anti-infectives in contaminated wastewaters and natural and drinking waters. **Environmental Health Perspectives**, v. 117, n. 5, p. 675–684, 2009.

SIGMA-ALDRICH. Sulfamethoxazole. Sigma-Aldrich, 2021. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/sulfamethoxazole25328723466?context=product>. Acesso em: 15 out. 2021.

SILVA, A. J.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Evaluation of support materials for the immobilization of sulfate-reducing bacteria and methanogenic

archaea. **Anaerobe**, v. 12, n. 2, p. 93–98, 2006.

SINGH, R.; SINGH, A. P.; KUMAR, S.; GIRI, B. S.; KIM, K. Antibiotic resistance in major rivers in the world: A systematic review on occurrence, emergence, and management strategies. **Journal of Cleaner Production**, v. 234, p. 1484–1505, 2019.

SIVAGURUNATHAN, P.; ANBURAJAN, P.; PARK, J. H.; KUMAR, G.; PARK, H. D.; KIM, S. H. Mesophilic biogenic H<sub>2</sub> production using galactose in a fixed bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 6, p. 3658–3666, 2017.

SOLOMON, S. L.; OLIVER, K. B. Antibiotic resistance threats in the United States: Stepping back from the brink. **American Family Physician**, v. 89, n. 12, p. 938, 2014.

SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 9, p. 416A–427A, 1983.

SU, H.; LEI, Z.; HU, E.; WANG, H.; WANG, P.; ZHOU, W.; WANG, Q. Removal of high concentrations of NO<sub>3</sub><sup>–</sup> from nuclear industrial wastewater by using a fixed-bed bioreactor. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 324, n. 2, p. 803–811, 2020.

SUI, Q.; CAO, X.; LU, S.; ZHAO, W.; QIU, Z.; YU, G. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. **Emerging Contaminants**, v. 1, n. 1, p. 14–24, 2015.

TAMBOSI, J. L.; SENA, R. F.; FAVIER, M.; GEBHARDT, W.; JOSE, H. J.; SCHRODER, H. F.; MOREIRA, R. F. P. M. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. **Desalination**, v. 261, n. 1–2, p. 148–156, 2010.

TERNES, T. A.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 20, p. 392A–399A, 2004.

TRAN, N. H.; CHEN, H.; REINHARD, M.; MAO, F.; HIN, K. Y. Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes. **Water Research**, v. 104, p. 461–472, 2016.

TORRES, P.; FORESTI, E.. Desempenho de um reator anaerobio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintetico simulando esgotos sanitarios. Universidade de São Paulo, Sao Carlos, 1992.

VARESCHE, M. B.; ZAIAT, M.; VIEIRA, L. G. T.; VAZOLLER, R. F.; FORESTI, E. Microbial colonization of poplyurethane foam matrices in horizontal-flow anaerobic immobilized-sludge reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 48, n. 4, p. 534–538, 1997.

VIRKUTYTE, J.; VARMA, R. S.; JEGATHEESAN, V. **Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater**. Integrated Environmental Technologies series, v. 9, 2010 .

VOIGT, A. M.; ZACHARIAS, N.; TIMM, C.; WASSER, F.; SIB, E.; SKUTLAREK, D.; PARCINA, M.; SCHMITHAUSEN, R. M.; SCHWARTZ, T.; HEMBACH, N.; TIEHM, A.;

STANGE, C.; ENGELHART, S.; BIERBAUM, G.; KISTEMANN, T.; EXNER, M. Association between antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in anthropogenic wastewater – An evaluation of clinical influences. **Chemosphere**, v. 241, p. 125032, 2020.

WEI, C. H.; SANCHEZ-HUERTA, C.; LEIKNES, T. O.; AMY, G.; ZHOU, H.; HU, X.; FANG, Q.; RONG, H. Removal and biotransformation pathway of antibiotic sulfamethoxazole from municipal wastewater treatment by anaerobic membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 380, n. February, p. 120894, 2019.

WIJEKOON, K. C.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Development of a predictive framework to assess the removal of trace organic chemicals by anaerobic membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 189, p. 391–398, 2015.

WILKINSON, J.; HOODA, P. S.; BARKER, J.; BARTON, S.; SWINDEN, J. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 954–970, 2017.

XIAO, Y.; YAOHARI, H.; ARAUJO, C.; SZE, C. C.; STUCKEY, D. C. Removal of selected pharmaceuticals in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) with/without powdered activated carbon (PAC). **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 335–345, 2017.

XU, J.; XU, Y.; WANG, H.; GUO, C.; QIU, H.; HE, Y.; ZHANG, Y.; LI, X.; MENG, W. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. **Chemosphere**, v. 119, p. 1379–1385, 2015.

XU, S.; ZHE, J.; MENG, Z.; LI, W.; REN, S.; WANG, T. Hydrogen and methane production by co-digesting liquid swine manure and brewery wastewater in a two-phase system. **Bioresource Technology**, v. 293, n. August, p. 122041, 2019.

YOUNG, J.C.; McCARTY, P.L. The anaerobic filter for waste treatment. **Journal WPCF**, v. 41, n. 5, p. 160-173, 1969.

YUAN, Q. Bin; GUO, M. T.; YANG, J. The sludge loading rate regulates the growth and release of heterotrophic bacteria resistant to six types of antibiotics in wastewater activated sludge. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, v. 17, n. 1, p. 206–212, 2015.

ZAIAT, M.; CABRAL, A K A; FORESTI, E. Reator anaerobio horizontal de leito fixo para tratamento de aguas residuarias: concepcao e avaliacao preliminar de desempenho. Rbe: Revista Brasileira de Engenharia. **Caderno de Engenharia Quimica**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p. 33-42, 1994.

ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; FORESTI, E. Cell wash-out and external mass transfer resistance in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge reactor. **Water Research**, v. 30, n. 10, p. 2435–2439, 1996.

ZHANG, Y.; MARRS, C. F.; SIMON, C.; XI, C. Wastewater treatment contributes to selective increase of antibiotic resistance among *Acinetobacter* spp. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 12, p. 3702–3706, 2009.

ZHOU, H.; ZHANG, Z.; WANG, M.; HU, T.; WANG, Z. Enhancement with physicochemical and biological treatments in the removal of pharmaceutically active compounds during sewage sludge anaerobic digestion processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 361–369, 2017.