

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
ENGENHARIA AMBIENTAL

GIOVANNI DE OLIVEIRA CONCEIÇÃO

AVALIAÇÃO DE REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO EMPACOTADO  
ACIDOGÊNICO NA REMOÇÃO DE MICROPOLuentes ORGÂNICOS DE ESGOTO  
SANITÁRIO

São Carlos

2025



## GIOVANNI DE OLIVEIRA CONCEIÇÃO

### AVALIAÇÃO DE REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO EMPACOTADO ACIDOGÊNICO NA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS DE ESGOTO SANITÁRIO

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Zaiat

São Carlos  
2025

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).

C744a      Conceição, Giovanni de Oliveira  
                Avaliação de reator anaeróbio de leito fixo empacotado acidogênico na remoção de micropoluentes orgânicos de esgoto sanitário / Giovanni de Oliveira Conceição; orientador Marcelo Zaiat. São Carlos, 2025.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --  
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2025.

1. Contaminantes Emergentes. 2. Reator Anaeróbio de Leito Fixo Empacotado. 3. Acidogênese. 4. Biotransformação. I. Título.

# FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Giovanni de Oliveira Conceição**

Data da Defesa: 19/11/2025

Comissão Julgadora:

Resultado:

**Marcelo Zaiat (Orientador(a))**

Aprovado

**Dra. Elis Watanabe Nogueira**

Aprovado

**Dr. Rodrigo Braz Carneiro**

Aprovado



**Prof. Dr. Marcelo Zaiat**

Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de Graduação



*Este trabalho é dedicado à minha família, que acreditou em mim e depositou tanta confiança em meus sonhos. Fui uma criança “difícil”, cheio de sonhos impossíveis, mas vocês nunca deixaram de me apoiar. Também dedico às crianças “difíceis”, aquelas com sonhos impossíveis, que se sentem fora do lugar, que ouvem mais “não” do que “sim”. Hoje, de forma simbólica, um desses sonhos impossíveis se torna verdade.*



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a todos que em algum momento contribuíram com essa trajetória, sem cada um de vocês, essa conquista não seria possível. Agradeço a Deus, pela saúde e força de chegar até aqui e por ter cruzado meu caminho com o de tantas pessoas especiais. Agradeço a Nossa Senhora do Perpétuo Socorro, por tantas vezes ter intercedido por mim e pela minha família, sou grato pela graça e pelas bençãos em nossas vidas.

À minha família, nada além de eterna gratidão. A minha mãe, pelo amor incondicional, pelo carinho e por toda a paciência. Não foi fácil, mas conseguimos conquistar muitas coisas. Agradeço a minha segunda mãe, minha madrinha de batismo, minha tia Janaína, por ter junto da minha mãe, criado nós 3 (eu, Lucas e Maria), vocês duas exemplos de tantas qualidades. Agradeço também, ao meu irmão Lucas, pela companhia de uma vida inteira. A Maria Helena, que uma hora é prima e outra hora é irmã, mas também é amiga, colega de cálculo e parceira nas ideias mais cabeças. Eu amo muito vocês, vocês são meus exemplos, minha vida, meu norte e meu sul. Nunca se esqueçam disso.

A minha avó Lídia, cumpriu durante toda a minha vida papel essencial. A matriarca da família, que criou tanta gente e sempre cumpriu um papel essencial em minha vida. Foi e é minha vó em todos os sentidos, me deu tudo, cuidou de mim e me ensinou com seu exemplo. Ela representa força, generosidade e amor, e é inspiração em tudo o que faço. Obrigado por acreditar em mim. Obrigado por cada oração e por cada abraço, eu te amo muito. Agradeço ao Marcos, meu primo e colega de quarto. As suas irmãs Kassiana e Karine, minhas primas que eu amo tanto e que tanto gosto de encher o saco. Agradeço também ao meu pai, exemplo de fé e de luta pela vida, a minha madrasta Juliana e meus irmãos, Wendel, Wellington, Eduarda e Paloma.

Agradeço aos meus amigos. Eu tenho a agradecer a muita gente, acho que de algum jeito, entre tanta confusão eu sou querido por vocês. Eca, vocês me amam. Agradeço a minha amiga de infância Vitória Martini, que me conheceu na minha infância, aos 14 anos não era bem um adolescente. Nossa adolescência foi uma etapa tão difícil, saiba que eu agradeço todos os dias por ter passado o ensino médio com alguém tão especial quanto você. De lá pra cá são mais de 10 anos com sua amizade, com seu apoio. Eu te amo, você é e sempre será especial.

Ao Ygor Gabriel pelas incansáveis caronas e pelos incontáveis desabafos. Eu não tenho palavras para agradecer a sua amizade, que é muito mais do que eu mereço. Mesmo com tantos irmãos, saiba que te considero mais um. Desde que cheguei em São Carlos, sinto que tudo ficou

mais fácil por saber que posso contar com você, que você sempre está do meu lado, saiba que sempre estarei do seu. Te amo.

A Conny, minha amiga companheira, que me entende só com um olhar, que divide os mesmos poucos neurônios que eu, que fala sempre a mesma língua e pega no ar tudo que acontece. Sua amizade é um grande presente, você torna todos os dias tristes em dias menos cinzas. Sou grato por cada conversa, por cada risada e por tudo que compartilhamos, até mesmo das coisas que nunca dizemos. Ao Weslley (pela paciência) e a Ellen, por aguentarem meus desabafos, por estarem do meu lado, me apoiarem em todos os desafios e por acreditarem no meu potencial, mesmo nos dias que eu já não acredito. A Maria Júlia, ao Felipe Ribaldo, ao Vinicius e a Jaiane, amigos que desde 2018 estão do meu lado para tudo, obrigado pela fidelidade, pela parceria, pelas risadas, por compartilharem comigo momentos tão únicos. Ao Guilherme e a Samara, amigos de muitas conversas absurdas. Vocês tornaram essa caminhada mais leve e divertida, meu sincero agradecimento.

Ao Marcelo, a Juliana e ao Daniel, amigos de tantas coisas boas. Marcelo e Juliana, obrigado por terem dividido a casa comigo. Em momentos diferentes, cada um de vocês compartilhou um pouco do meu mundo, da minha rotina, da minha família e da minha bagunça, sempre com paciência e leveza. Juliana e Daniel, que estão juntos há seis anos, são um exemplo de companheirismo e amor que admiro muito. Ao Marcelo que me incentivou a entrar para o mundo das ciências, a me enxergar dentro de um laboratório e é um pesquisador exemplar, meu muito obrigado. Amo vocês três e os valorizo profundamente nossa amizade, são pessoas extraordinárias que quero ter sempre por perto. A Santuza e a Marina, minhas amigas engenheiras, que estão presentes na minha vida desde o início da graduação, me apoiando e me incentivando a entrar para o “mundo das exatas”, sou grato pela parceria, pelas conversas, pelos momentos de descontração e, principalmente, pela compreensão e por todo apoio nos momentos difíceis.

Ao Matheus Rezende, não tenho como não ser grato a você amigo. Você me ajudou tanto, mas tanto. Obrigado por cada explicação, por cada atualização das disciplinas, por cada dica e por ter reservado tanto tempo pra mim. Apesar da grande ajuda que você me deu com os estudos, sou muito mais grato pela amizade, por poder sempre contar com você, por você sempre me entender em cada uma das minhas chatices e problematizações.

Agradeço aos professores da Engenharia Ambiental, exemplos de profissionais. Pela dedicação, pelos conselhos, pelos cafés, pelas noites que vocês me deixaram sem dormir, lendo, escrevendo, desenhando, assistindo aulas, fazendo trabalhos e estudando para provas. Agradeço especialmente, aos professores Evaldo Espíndola, Lucas Fuess e Marcelo Zaiat.

Ao Zaiat, meu orientador, obrigado pela disponibilidade, pela confiança e sabedoria, sou grato por cada conselho, pela dedicação que teve comigo durante todo o período de iniciação científica, você é um professor exemplar, não apenas de reatores biológicos, de vida, você é um exemplo de profissional, de dedicação, de missão e de valores. Ser seu aluno é um grande privilégio, ser seu aluno de iniciação científica é uma grande honra.

Aos colegas de laboratório: André, Julia, Andressa, Matheus Araujo, Juliano, Mário, Renan, Carol (Nemeth), Mayara Dantas, Priscila, Carol, Isadora, Thiago, Rodrigo e Elis, pela convivência diária nos cafezinhos e por dividir a bancada, sou feliz de fazer ciência com vocês. Agradeço pela troca constante de ideias, pela colaboração, pelas risadas e por toda a ajuda prática, também por todas as respostas às minhas tantas e tantas perguntas no laboratório. Reforço o agradecimento ao Matheus Araujo, que me ensinou tanta coisa dentro e fora do laboratório. O ambiente de trabalho contribuiu muito para que os desafios da pesquisa fossem superados com grande aprendizado.

Aos meus colegas de graduação: Geovanna, Sara e Henrique, que juntos encararam os desafios dos trabalhos em grupo, das apresentações e de todo o estresse que a graduação pode causar, saibam que vocês sempre terão meu carinho. A Innayah, minha colega de iniciação científica, pela parceira e paciência. Ao Leonardo (Magali). Aos amigos que foram se aventurar em outros cursos: Eduardo e Deborah. Aos meus veteranos, em especial aos que foram meus monitores.

Agradeço à FAPESP pela bolsa de Iniciação Científica (Processo 2023/15900-9) e pela oportunidade de participação no projeto temático FAPESP-SABESP “ATIVA-ETE: Avaliação de tecnologias inovadoras voltadas à remoção de nitrogênio e micropoluentes em ETE” (Processo FAPESP/SABESP PITE nº 2020/09912-6). Também agradeço ao Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (LBGqA/UFSCar), do Departamento de Química da UFSCar onde foram realizadas as análises de fármacos por UPLC-MS/MS. Expresso minha gratidão à Carolina Nemeth Comparato, doutorando do LPB e responsável pelas análises, e ao Guilherme M. Grosseli, pelo apoio técnico e disponibilidade durante todo o processo de análise.

Aos funcionários e técnicos da USP São Carlos, em especial às queridas técnicas do LPB, Carol Sabatini, Janja, Elô e Isabel, deixo meu profundo agradecimento pela disposição, atenção e colaboração em todos os momentos em que precisei de suporte.

Se é errando que se aprende, caramba! Aprendi tanto! Muito mais do que eu poderia imaginar. Concluir este trabalho representa muito mais do que o fim de um ciclo acadêmico: é o reflexo de todos os esforços, aprendizados e laços construídos ao longo desses anos. A todos que fizeram parte dessa caminhada, meu mais sincero muito obrigado.





## RESUMO

**CONCEIÇÃO, O. G. Avaliação de Reator Anaeróbio de Leito Fixo Empacotado Acidogênico na Remoção de Micropoluentes Orgânicos de Esgoto Sanitário.** 2025. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2025.

A presença crescente de contaminantes emergentes em diferentes compartimentos ambientais tem despertado preocupação devido à sua persistência e aos potenciais efeitos adversos sobre a saúde humana e o meio ambiente. Apesar dos avanços tecnológicos, as estações de tratamento de efluentes (ETE) ainda apresentam baixa eficiência na remoção de micropoluentes orgânicos (MPO), que, mesmo em concentrações reduzidas, podem causar impactos significativos. Nesse contexto, os processos anaeróbios surgem como alternativas promissoras para o tratamento de efluentes contendo fármacos e outros compostos recalcitrantes. O presente estudo avaliou o desempenho de um reator anaeróbio acidogênico de leito empacotado (AnPBR) na remoção de diferentes fármacos, incluindo cafeína, ibuprofeno, diclofenaco, paracetamol, naproxeno, propranolol, atenolol e carbamazepina. Observou-se um comportamento distinto entre os compostos analisados: o naproxeno apresentou maior eficiência média de remoção ( $89,3\% \pm 7,1\%$ ), enquanto a maioria dos demais compostos apresentou remoções baixas ou negativas, indicando baixa biodegradabilidade. Esses resultados demonstram que, apesar da alta carga orgânica volumétrica aplicada ( $10 \text{ kg-DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ), o tempo de detenção hidráulica (TDH) reduzido limitou o contato entre os micropoluentes e a biomassa, restringindo as vias de biotransformação. Os achados reforçam que o ajuste de parâmetros operacionais e o uso de sistemas integrados de tratamento podem potencializar a remoção de compostos farmacêuticos em processos anaeróbios. Conclui-se que, embora o AnPBR não tenha apresentado remoção significativa para a maioria dos MPO avaliados, ele representa uma etapa relevante na mitigação inicial desses contaminantes, evidenciando a necessidade de otimização de processos biológicos e ao desenvolvimento de sistemas combinados para aprimorar a eficiência do tratamento de efluentes.

**Palavras-chave:** Contaminantes Emergentes, Reator Anaeróbio de Leito-Fixo Empacotado, Acidogênese, Biotransformação.



## ABSTRACT

**CONCEIÇÃO, O. G. Evaluation of an Acidogenic Packed-Bed Anaerobic Reactor for the Removal of Organic Micropollutants in Domestic Sewage.** 2025. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2025.

The increasing presence of emerging contaminants in different environmental compartments has raised concerns due to their persistence and potential adverse effects on human health and the environment. Despite technological advances, wastewater treatment plants (WWTPs) still exhibit low efficiency in removing organic micropollutants (OMP), which, even at low concentrations, can cause significant impacts. In this context, anaerobic processes emerge as promising alternatives for the treatment of wastewater containing pharmaceuticals and other recalcitrant compounds. This study evaluated the performance of an anaerobic packed bed reactor (AnPBR) in removing different pharmaceuticals, including caffeine, ibuprofen, diclofenac, paracetamol, naproxen, propranolol, atenolol, and carbamazepine. A distinct behavior was observed among the analyzed compounds: naproxen showed the highest average removal efficiency ( $89,3\% \pm 7,1\%$ ), while most other compounds showed low or negative removals, indicating low biodegradability and possible formation of byproducts. These results demonstrate that, despite the high organic loading rate applied ( $10 \text{ kg-COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ), the reduced hydraulic retention time (HRT) limited the contact between micropollutants and biomass, restricting biotransformation pathways. The findings reinforce that adjusting operational parameters and using integrated treatment systems can enhance the removal of pharmaceutical compounds in anaerobic processes. It is concluded that, although the AnPBR reactor did not show significant removal for most of the evaluated organic compounds, it represents a relevant step in the initial mitigation of these contaminants, highlighting the need for optimization of biological processes and the development of combined systems to improve the efficiency of wastewater treatment.

**Keywords:** Emerging Contaminants, Packed-Bed Anaerobic Reactor, Acidogenesis, Biotransformation.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Esquematização da digestão anaeróbia.
- Figura 2 - Desenho esquemático simplificado do aparato experimental;
- Figura 3 - Aparato montado do AnPBR na câmara de temperatura.
- Figura 4 - A) Preparo da cafeína, atenolol, propranolol, ibuprofeno, diclofenaco, acetaminofeno, naproxeno e carbamazepina no esgoto sintético. B) Preparo do meio concentrado a ser utilizado pelo reator contendo a composição de nutrientes do esgoto sanitário sintético e dos compostos-alvo do projeto.
- Figura 5 - Monitoramento da fase líquida do reator acidogênico (AnPBR).
- Figura 6 – Variação das concentrações de DQO afluente (DQOaf), DQO do efluente total (DQOef) e DQO do efluente solúvel (DQOs) ao longo dos dias de operação do AnPBR.
- Figura 7 – Eficiência de remoção de carboidratos e proteínas ao longo dos dias de operação do AnPBR.
- Figura 8 - Conversão dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) ao longo do tempo de operação.
- Figura 9 - Remoção dos MPO alvo durante operação do AnPBR.

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Concentração dos compostos alvo na água resíduária sintética.

Tabela 2 – Composição de preparo da água resíduária sintética.

Tabela 3 – Equivalência de ácidos orgânicos voláteis (AOV) para gramas de demanda química de oxigênio (DQO).

Tabela 4 – Métodos Analíticos e Frequência de Análises.

Tabela 5 – Dados de monitoramento de vazão do efluente do AnPBR durante o período monitorado.

Tabela 6 – Valores de sólidos suspensos totais (SST) para o perfil do AnPBR ao final da operação.

Tabela 7 – Valores de sólidos suspensos totais (SST) E sólidos suspensos voláteis (SSV) para o perfil do AnPBR ao final da operação.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AnPBR – *Anaerobic Packed Bed Reactor* (Reator Anaeróbio de Leito Fixo Empacotado)
- AnSTBR – *Anaerobic Structured Bed Reactor* (Reator Anaeróbio de Leito Fixo Estruturado)
- AOV – Ácidos Orgânicos Voláteis
- ATL - Atenolol
- CAF - Cafeína
- CBZ – Carbamazepina
- CHt – Carboidratos Totais
- COVa – Carga Orgânica Volumétrica Aplicada
- DA – Digestão Anaeróbia
- DCF – Diclofenaco
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- DQOs – Demanda Química de Oxigênio Efluente Solúvel
- DQOt – Demanda Química de Oxigênio Efluente Bruta
- ETA – Estação de Tratamento de Água
- ETE – Estação de Tratamento de Esgoto
- IBP – Ibuprofeno
- MP – Micropoluentes
- MPO – Micropoluentes Orgânicos
- NPX – Naproxeno
- PAR – Paracetamol
- PPCP – Produtos Farmacêuticos e de Cuidado Pessoal (*Pharmaceutical and Personal Care Products*)
- PROT - Proteínas
- PRP – Propanolol
- SST – Sólidos Suspensos Totais
- SSV – Sólidos Suspensos Voláteis
- TBBPA – Tetrabromobisfenol A
- TDH – Tempo de Detenção Hidráulico
- TRC – Tempo de Retenção Celular

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>21</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>25</b>
3.1	MICROPOLUENTES ORGÂNICOS (MPO) E CONTAMINANTES EMERGENTES.....	25
3.2	REATORES ANAERÓBIOS DE LEITO FIXO .....	26
3.3	PAPEL DA ACIDOGÊNESE NA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES .....	29
<b>4.</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>32</b>
4.1	APARATO EXPERIMENTAL E CONDIÇÕES OPERACIONAIS .....	32
4.2	INÓCULO .....	34
4.3	ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA.....	34
4.4	MONITORAMENTO E ANÁLISE DE DESEMPENHO DOS SISTEMAS .....	36
	MÉTODOS ANALÍTICOS E FREQUÊNCIA DE ANÁLISES .....	38
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>39</b>
5.1	MONITORAMENTO DA FASE LÍQUIDA.....	39
5.2	SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS .....	44
5.3	PRODUÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS .....	46
5.4	REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS (MPO).....	48
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>53</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>54</b>

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Micropoluentes (MP) e contaminantes emergentes (CE), grupos que englobam produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP), têm sido frequentemente encontrados em diferentes compartimentos ambientais (Bueno et al., 2012). A crescente presença de micropoluentes orgânicos (MPO) em águas superficiais, águas subterrâneas e em água potável tratada têm preocupado a comunidade científica e impulsionado a busca por soluções eficientes na remoção dessas substâncias (Chen et al., 2019). A presença desses contaminantes nos recursos hídricos causa impactos no meio e na saúde humana devido à persistência dessas substâncias no ambiente, sua bioatividade e a formação de subprodutos metabólicos perigosos e de alta toxicidade (Chopra; Kumar, 2020).

Com o contínuo despejo no ambiente e o desenvolvimento de métodos analíticos que possibilitam a detecção e quantificação de uma miríade de MP, estudos recentes demonstram que as estações de tratamento de esgoto (ETE) e estações de tratamento de água (ETA) não têm obtido sucesso na remoção, com descarga nos corpos d'água receptores das moléculas originais ou parcialmente transformadas (Yang et al, 2017). Apesar dos micropoluentes serem encontrados em baixas concentrações, da ordem de  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , alguns desses compostos, como os PPCP, podem bioacumular na cadeia alimentar e possuir efeitos ecotoxicológicos (Cassani; Gramatica, 2015).

O acesso à água limpa é cada vez mais importante e o número crescente de substâncias antropogênicas nos corpos d'água representa um risco crescente à qualidade desse recurso (Kosek, 2024). Com a detecção desses contaminantes em diferentes compartimentos ambientais, surge a necessidade de modificar e propor novas tecnologias de remoção desses compostos em ETE (Yang et al, 2017). As estações de tratamento de efluentes empregam predominantemente tecnologias baseadas em processos biológicos, como o sistema de lodos ativados, reatores anaeróbios, reatores operados em bateladas (SBR) e em alguns casos, reatores biológicos de membrana (MBR), devido à sua eficiência na remoção de matéria orgânica e nutrientes, bem como à flexibilidade operacional (Xia et al., 2018; Samal; Mahapatra; Ali, 2022; Eniola et al., 2022). Todavia, as tecnologias atuais dos sistemas de tratamento são projetadas para atender ao padrão mínimo de descarga e não consideram em sua operação a remoção de MPO, com a consequente baixa remoção destes compostos e indicando a necessidade de combinação de sistemas de tratamento para remoção mais efetiva (Koumaki et al., 2021). A integração de processos avançados aos sistemas convencionais de tratamento de efluentes pode melhorar significativamente a remoção de produtos farmacêuticos e garantir o

atendimento aos parâmetros de qualidade exigidos para os efluentes (Samal; Mahapatra; Ali, 2022).

Outra limitação dos processos baseados em tecnologias aeróbias, como os lodos ativados e suas variações, é a sua sensibilidade a flutuações ambientais. Variações de temperatura e níveis de oxigênio podem afetar negativamente o desempenho de sistemas de tratamento, o que pode levar a uma redução na eficiência de remoção completa de micropoluentes (DO et al., 2018). Na literatura, têm sido propostas diversos métodos físicos, químicos e biológicos para viabilizar a remoção de MPO.

Entre esses métodos, destaca-se o processo de digestão anaeróbia (DA) devido ao seu elevado potencial de remoção desses compostos (Phan et al., 2012). A digestão anaeróbia destaca-se como uma tecnologia robusta e versátil para o tratamento de efluentes, apresentando alta estabilidade operacional, boa adaptação microbiana e potencial para otimização de processos por meio da separação de estágios (Cremonez et al., 2021).

Pesquisadores têm se concentrado na separação dos estágios do processo anaeróbio, especialmente entre a acidogênese e a metanogênese (Gonzalez-Martinez et al., 2016), inclusive, para investigar o papel de cada um dos principais estágios da DA na biotransformação de MPO (Carneiro et al., 2019). A separação de fases da digestão anaeróbia em acidogênese e metanogênese tem se mostrado promissora para aprimorar a biodegradação de MPO em águas residuárias, especialmente de compostos mais recalcitrantes como a carbamazepina, o ibuprofeno e o diclofenaco (Carneiro et al., 2024).

Segundo Carneiro et al. (2020), as ações enzimáticas que ocorrem durante a etapa de acidogênese desempenharam papel fundamental na biotransformação de 21 MPO, incluindo ibuprofeno (IBP), diclofenaco (DCF) e carbamazepina (CBZ). Além disso, sistemas anaeróbios podem aumentar a biotransformação de alguns MPO, como a cafeína, possivelmente devido ao potencial redox do ambiente e à presença de microrganismos e enzimas específicas (Azizan, 2022). A acidogênese também foi identificada como responsável pela biodegradação anaeróbia do tetrabromobisfenol A - TBBPA (Macedo et al, 2021).

Estudos indicam que o grau e a via de biotransformação dos MPO são impulsionados pelo potencial redox e pela atividade primária do substrato (Alvarino et al., 2018). Apesar disso, associar os parâmetros operacionais aos processos metabólicos de biotransformação de compostos orgânicos é um desafio. A biotransformação depende da rede metabólica estabelecida no reator, assim como as especificidades do tipo de material suporte a ser utilizado. Essas características orientam o perfil das comunidades microbianas e podem favorecer microrganismos capazes de conduzir vias metabólicas, com efeitos positivos sobre a remoção

de contaminantes, possibilitando sistemas de tratamento mais eficientes (Oliveira; Zaiat, 2017; Silva, 2006).

Araujo et al. (2023) demonstraram que, mesmo sob condições operacionais equivalentes aplicada na câmara de alimentação de diferentes configurações de reatores de leito fixo hidrogenogênicos (i.e., acidogênicos), a ausência e o tipo de arranjo de leito (ordenado ou empacotado) impactam na capacidade de retenção de biomassa, na velocidade específica de conversão de substrato, nas rotas metabólicas estabelecidas e na seleção dos consórcios microbianos predominantes. No caso particular do reator de leito fixo empacotado, Araujo et al. (2023) identificaram o estabelecimento de uma rota metabólica alternativa na zona de leito, a qual foi associada à atividade capnofílica. Além disso, Carneiro et al. (2019) demonstraram uma eficiência de remoção equivalente ao comparar um reator de leito fixo empacotado (AnPBR) com um reator de leito fixo estruturado (AnSTBR) para remoção de fármacos como Sulfametoxazol e Ciprofloxacina. Por fim, vale destacar que os reatores de leito fixo se destacam por apresentar baixos custos de manutenção e operação em comparação a outros sistemas de tratamento, principalmente em relação a sistemas aeróbios de lodos ativados.

Desta forma, este estudo buscará avaliar um AnPBR operado em condições acidogênicas para a remoção de oito micropoluentes orgânicos, os quais foram frequentemente detectados no esgoto bruto na ETE Monjolinho em São Carlos – SP (Grosseli, 2016). Nesse contexto, aborda-se uma nova tecnologia de sistema de tratamento que atue como uma barreira inicial na dispersão de MPO no ambiente, com o intuito de minimizar seus impactos ecológicos e à saúde humana, bem como propor tecnologias alternativas que possam efetivar a transformação das ETE convencionais em Estações de Recuperação de Recursos Hídricos, as quais imperativamente exigem a remoção efetiva de matéria orgânica, nutrientes e contaminantes emergentes.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo principal deste projeto foi investigar a eficiência do arranjo de leito empacotado em reatores anaeróbios de leito fixo (AnPBR) em condições fermentativas sobre a remoção de micropoluentes orgânicos comumente encontrados em esgoto sanitário, avaliando as eficiências de remoção dos compostos-alvo, bem como as relações entre as condições operacionais e a atividade metabólica do consórcio microbiano estabelecido.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

- a) Avaliar o desempenho do reator quanto à conversão parcial da matéria orgânica, monitorando parâmetros físico-químicos, tais como DQOt, DQOs, carboidratos, proteínas, sólidos totais, pH e produção de ácidos orgânicos voláteis.
- b) Avaliar as eficiências de remoção dos compostos-alvo (cafeína, atenolol, propranolol, ibuprofeno, diclofenaco, acetaminofeno, naproxeno e carbamazepina) em um AnPBR em fase única fermentativa.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MICROPOLUENTES ORGÂNICOS (MPO) E CONTAMINANTES EMERGENTES

Micropoluentes orgânicos (MPO) são substâncias químicas naturais ou sintéticas presentes no ambiente em baixas concentrações, mas ainda assim, capazes de causar impactos ecotoxicológicos e à saúde humana mesmo sob concentrações da ordem de  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  (Bueno, 2012). Esses contaminantes são amplamente encontrados em medicamentos, cosméticos, produtos de higiene e detergentes, sendo incessantemente depositados no ambiente por meio das atividades humanas e podem ser excretados inalterados ou como metabólitos ativos. As concentrações típicas de MPO em esgotos domésticos variam de alguns nanogramas a microgramas por litro (Anand et al., 2022).

Os fármacos e produtos de higiene pessoal (PPCP), grupo de MPO amplamente utilizados em cosméticos e sabonetes, apresentam grande potencial de bioacumulação e atuação como desreguladores endócrinos (Cassani, 2015). A detecção desses contaminantes tem aumentado devido à ampla utilização de PPCP e ao avanço dos métodos analíticos, observando que esses compostos são encontrados não apenas nas ETE, mas também em estações de tratamento de água, resultado da baixa capacidade de metabolização humana e do despejo inadequado (Yang et al., 2017; Reyes et al., 2021).

De acordo com Bueno (2012), até 90% das substâncias farmacêuticas ingeridas podem ser excretadas inalteradas ou na forma de metabólitos ativos, tornando sua presença comum em efluentes domésticos e hospitalares, e que os processos biológicos tradicionais removem com eficiência apenas os poluentes carbonáceos e nitrogenados, não sendo projetados para eliminar compostos persistentes, como a carbamazepina e o diclofenaco, que atravessam o sistema praticamente inalterados, atingindo corpos receptores. Além disso, Frédéric e Perrodin (2014) também ressaltam que efluentes hospitalares são importantes fontes de liberação de MPO sobre corpos hídricos, cujos resíduos e metabólitos não são eficientemente degradados por sistemas convencionais de tratamento.

Do mesmo modo, Melvin e Leusch (2016) destacam que os sistemas convencionais baseados em lodos ativados não foram projetados para a remoção de micropoluentes, sendo que, ao comparar tecnologias como lodos ativados, biorreatores com membranas, filtros biológicos e *wetlands* construídos, os autores constataram que os biorreatores com membranas

apresentam as maiores eficiências médias de remoção, embora com custo energético elevado e problemas operacionais, como incrustação de membranas.

Apesar de ser considerando facilmente biodegradável em sistemas de tratamento, medicamentos de grande popularidade, como o acetaminofeno (ACE), também tem sido encontrados ambientes aquáticos (Chopra; Kumar, 2020). Lonappan et al. (2016) destacam que o diclofenaco (DCF) também é recorrentemente encontrado em águas superficiais e efluentes de estações de tratamento, podendo causar danos hepáticos e renais em organismos aquáticos, alterar parâmetros bioquímicos e induzir mortalidade em exposições prolongadas. Peng et al. (2019) também destacam que propriedades como hidrofobicidade e baixa volatilidade explicam a persistência de MPO nos sistemas convencionais, uma vez que permanecem dissolvidos em vez de adsorvidos no lodo. Os autores também observaram que a remoção de DQO não se correlaciona com a degradação desses compostos, os quais persistem mesmo sob condições otimizadas.

Segundo Adeleye et al. (2022), as estações de tratamento de esgoto convencionais apresentam limitações estruturais na remoção de MPO, uma vez que esses sistemas foram originalmente concebidos para eliminar carga orgânica e nutrientes, e não CE. Assim, as eficiências de remoção tendem a ser altamente variáveis e dependentes de fatores como características físico-químicas dos compostos, condições operacionais e rotas metabólicas microbianas disponíveis (Adeleye et al., 2022). Entre os MPO mais investigados na literatura, destacam-se cafeína (CAF), naproxeno (NPX), ibuprofeno (IBU), diclofenaco (DCF), atenolol (ATL), propranolol (PRP), paracetamol/acetaminofeno (PAR/ACE) e carbamazepina (CBZ). Esses mesmos compostos têm sido amplamente detectados em corpos hídricos brasileiros, incluindo rios do estado de São Paulo avaliados por Souza (2014), além de constituir o conjunto de compostos-alvo investigados por Grosseli (2016). Esses achados reforçam a persistência dos MPO no ambiente, bem como os desafios tecnológicos para seu tratamento.

Portanto, considerando o contexto em que estações de tratamento atuam como barreiras primárias contra a disseminação de contaminantes emergentes, a modernização dos processos de tratamento das estações convencionais pode minimizar ainda mais a liberação ambiental de MPO no meio ambiente (Rout, 2021).

### 3.2 REATORES ANAERÓBIOS DE LEITO FIXO

Na perspectiva do tratamento de MPO, os processos convencionais de tratamento de efluentes ainda são ineficientes para sua remoção. Apesar de tecnologias avançadas

apresentarem maior eficiência, uma aplicação em larga escala é limitada por altos custos operacionais e pelo elevado consumo energético. Até mesmo sistemas de lodos ativados de alta taxa apresentam baixa remoção para determinados MPO e exigem estratégias de tratamento mais sofisticadas (Eniola et al., 2022; Kosek et al., 2020; Koumaki et al., 2021)

De acordo com Chernicharo (2007), os reatores anaeróbios são amplamente utilizados no tratamento de esgoto por apresentarem vantagens como baixo custo de implantação, simplicidade operacional e menor produção de lodo quando comparados aos sistemas aeróbios. Essas características os tornam mais adequados para diferentes contextos, especialmente em regiões com recursos limitados. Apesar disso, o autor destaca que esses sistemas tendem a apresentar eficiências menores na remoção de matéria orgânica, o que tem motivado pesquisas voltadas ao aprimoramento da atividade microbólica e ao aumento do desempenho global dos processos anaeróbios.

Os sistemas anaeróbios ainda podem ser classificados conforme o tipo de crescimento microbiano predominante, que pode ocorrer de forma aderida ou dispersa. Nos sistemas de crescimento disperso, a biomassa permanece suspensa no meio líquido, sem um suporte físico, como ocorre em lagoas de estabilização. Já nos sistemas de crescimento aderido, os microrganismos se fixam a um meio suporte sólido, formando um biofilme (Chernicharo, 2007). A principal vantagem do uso de reatores anaeróbios com biomassa imobilizada é a capacidade de desacoplar o tempo de detenção hidráulica (TDH) do tempo de retenção celular (TRC), o que permite a aplicação de maiores TRC com menores TDH, aumentando a concentração de biomassa dentro do sistema e, consequentemente, a eficiência do processo.

Reatores de leito fixo demonstram potencial para a produção de biohidrogênio, pois permitem a obtenção de altas concentrações de biomassa, possibilitando aplicação de elevadas cargas orgânicas específicas com baixos requisitos energéticos (Fernandes et al., 2013). Entre as diversas configurações de reatores anaeróbios, os de leito fixo empacotado (AnPBR) têm se destacado por sua capacidade de reter biomassa aderida a materiais suporte, formando biofilmes estáveis e diversos, o que favorece a biotransformação de MPO (Fonsêca, 2025). De acordo com Cayetano et al. (2022), em condições ótimas de operação nos reatores anaeróbios de leito fixo, a presença de biofilmes reduz a distância de difusão dos metabólitos e melhora a sintrofia entre os microrganismos participantes. Esses sistemas mantêm altas concentrações microbianas mesmo sob baixos tempos de detenção hidráulica, permitindo crescimento da biomassa aderida e rotas metabólicas complexas. Além disso, promovem uma retenção microbiana mais densa e metabolicamente ativa, o que potencializa a biodegradação de MPO. Por fim, os autores indicam que a presença de um leito empacotado favorece a formação de biofilmes microbianos

densos e estáveis, prolongam o TRC e aumentam a eficiência na biotransformação de contaminantes (Carneiro et al., 2019; Fonsêca, 2025).

O AnPBR, tem se destacado por sua alta capacidade de retenção de biomassa, elevada eficiência de conversão da matéria orgânica, estabilidade operacional sob diferentes cargas e baixo custo de manutenção, tornando-se uma das configurações mais atrativas dentre os reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de efluentes complexos (Ferraz Júnior; Etchebehere; Zaiat, 2015). Estudos que avaliaram a produção de biogás, a partir da vinhaça de cana de açúcar utilizando reator de leito empacotado identificaram que o AnPBR é capaz de suportar altas cargas orgânicas volumétricas e atingir altas eficiências de remoção de DQO, com menor propensão a entupimentos e maior durabilidade operacional (Kiani et al., 2022). Além disso, o AnPBR acidogênico com suporte de polietileno de baixa densidade (PEBD) apresentou bom desempenho na produção de metabólitos típicos da acidogênese, incluindo ácidos orgânicos voláteis e hidrogênio, uma vez que esse tipo de suporte reduz a obstrução e o acúmulo de biomassa nos interstícios, preserva o volume útil do reator e favorece o equilíbrio da biomassa ativa (Fernandes et al., 2013).

No contexto da remoção de MPO, Carneiro et al. (2019) observaram que, embora o reator de leito fixo estruturado (AnSTBR) tenha apresentado desempenho global superior, o AnPBR foi capaz de atingir eficiências de remoção equivalentes para alguns fármacos em condições específicas. Os autores destacam que os antibióticos sulfametoxazol e ciprofloxacina chegaram a apresentar remoções similares entre os dois sistemas, evidenciando que, apesar das diferenças construtivas e operacionais, o AnPBR pode alcançar desempenho comparável ao AnSTBR em certos regimes de operação.

De acordo com Araújo et al. (2023), o tipo de arranjo do leito influencia diretamente o desempenho de reatores acidogênicos e afetam tanto a retenção de biomassa, quanto as velocidades de conversão e as rotas metabólicas que prevalecem no sistema. Para reatores de leito empacotado, os autores identificaram o estabelecimento de uma rota metabólica alternativa associada à atividade capnófila. Esse comportamento indica maior adaptação microbiana no interior do leito empacotado e para sistemas de tratamento que visam a remoção de MPO são características promissoras.

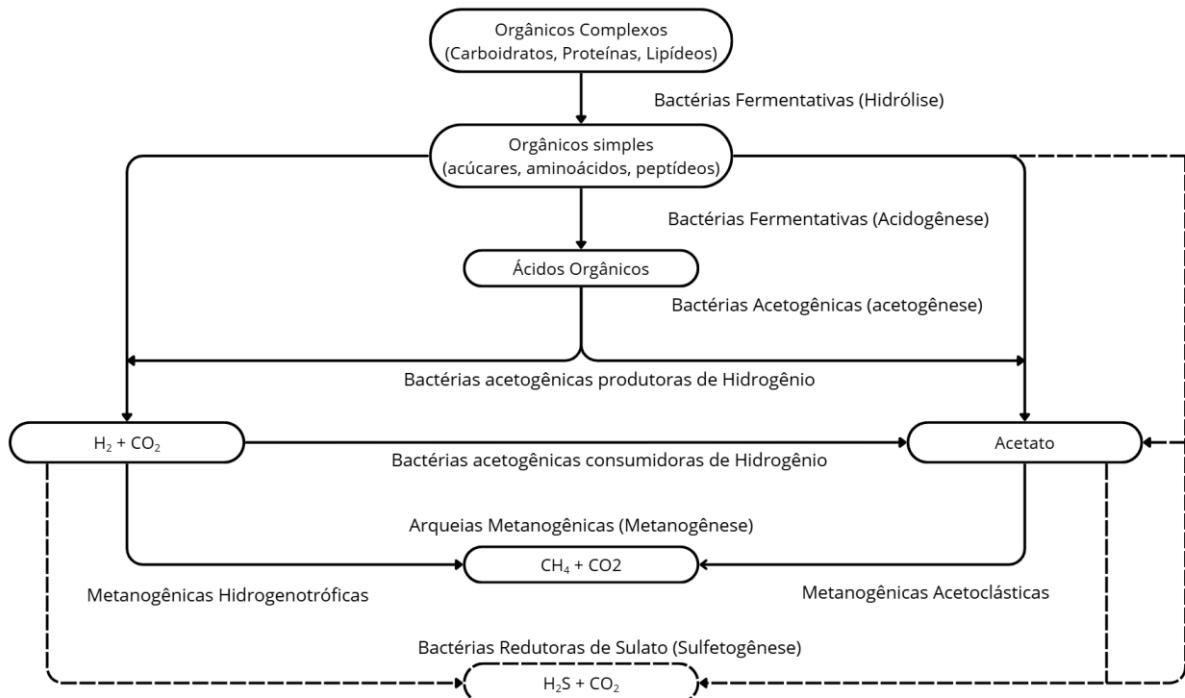
Apesar de desafios como o acúmulo de biomassa e a instabilidade em longas operações mesofílicas, o AnPBR permanece como uma das configurações mais promissoras para o tratamento de efluentes (Ferraz Junior, 2015). Assim, o uso do reator de leito fixo empacotado é uma estratégia com grande potencial para o tratamento de contaminantes emergentes, atuando

como uma barreira inicial para o reduzir os impactos ambientais dos MPO e evitar seu lançamento sobre os compartimentos ambientais.

### 3.3 PAPEL DA ACIDOGÊNESE NA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES

A digestão anaeróbia é o processo de degradação que converte a matéria orgânica em compostos progressivamente mais simples. Esse processo pode ser dividido em quatro etapas principais e interdependentes: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Chernicharo, 2007). De maneira esquemática esse processo pode ser visualizado de acordo, com a Figura 1.

**Figura 1 - Esquematização da digestão anaeróbia.**



Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007)

Segundo Fuess (2017), a separação de fases em sistemas anaeróbios consiste na operação em duas etapas, sendo a primeira voltada à hidrólise e acidogênese, e a segunda às fases acetogênica e metanogênica. Essa configuração permite a separação das etapas da degradação da matéria orgânica, favorecendo a otimização das condições ambientais específicas para cada grupo de microrganismos e, consequentemente, aumentando a eficiência global do processo de tratamento. Como as bactérias acidogênicas tem um desenvolvimento mais rápido e as arqueias metanogênicas apresentam velocidades menores de crescimento, há

a possibilidade de otimizar os TDH nas etapas acidogênica e metanogênica para maior eficiência do processo (Foresti, 2002).

A separação de fases nos sistemas anaeróbios permite aumentar a eficiência global do tratamento, uma vez que cada etapa do processo é conduzida de forma otimizada e independente (Foresti, 2002). Na digestão anaeróbia completa, a matéria orgânica passa sequencialmente pelas etapas de hidrólise, acidogênese, nas quais compostos complexos são convertidos em produtos intermediários como ácidos orgânicos voláteis, álcoois, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e, posteriormente, em acetato, via acetogênese. Em sistemas de duas fases, essas transformações são distribuídas em dois reatores: o primeiro operado para favorecer os microrganismos fermentativos, responsáveis pela produção desses intermediários, e o segundo conduzido em condições que favorecem os microrganismos metanogênicos, que convertem acetato, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em metano (Foresti, 2002). Essa configuração possibilita o melhor controle das condições operacionais específicas de cada grupo microbiano, resultando em maior eficiência de degradação, melhor qualidade do efluente tratado e incremento na produção e aproveitamento energético do biogás gerado (Carneiro et al., 2022; Rogeri et al., 2023).

A biotransformação de MPO tem sido amplamente estudada no contexto do tratamento anaeróbio, visando compreender como os diferentes microrganismos e condições operacionais afetam sua degradação. Ações enzimáticas durante a etapa fermentativa desempenham um papel fundamental na biotransformação de diversos MPO, incluindo IBP, DCF e CBZ (Carneiro et al., 2020). Carneiro et. al (2024) estudaram a separação de fases da digestão anaeróbia em acidogênese e metanogênese para aprimorar a biodegradação de MPO, sendo identificada a acidogênese como etapa fundamental na biotransformação de MPO durante a digestão anaeróbia.

Reatores acidogênicos podem amplificar a biotransformação de alguns MPO devido ao potencial redutor do meio e da presença de microrganismos e enzimas específicas, como já observado na biodegradação anaeróbia do tetrabromobisfenol A - TBBPA (Macêdo; Oliveira; Zaiat, 2021). O grau e a via de biotransformação de MPO são influenciados pelo potencial redox e pela atividade primária do substrato (Alvarino et al., 2018). Ademais, Carneiro et al. (2024) observaram que a sorção dos MPO ao lodo não representa o principal mecanismo de remoção nesses sistemas, reforçando que o tempo de contato e as condições redox são fatores determinantes na eficiência do processo. Dessa forma, a utilização de um reator acidogênico no presente estudo visa explorar o potencial dessa etapa a biotransformação de MPO. Espera-se que as condições predominantes, como baixo potencial redox, e alto tempo de retenção celular favoreçam a transformação parcial ou completa de compostos recalcitrantes.

A degradação dos MPO em sistemas de tratamento segue, em geral, uma cinética de primeira ordem, na qual a velocidade de remoção é proporcional à concentração do composto presente no meio (Gros et al., 2010). Sendo assim, associar os parâmetros operacionais aos processos metabólicos de biotransformação de MPO é um desafio, pois depende da rede metabólica estabelecida pelo consórcio microbiano e do tipo de material suporte utilizado, influenciando as redes metabólicas preponderantes no tratamento (Oliveira; Zaiat, 2017; Silva, 2006). O menor TDH característico da fase acidogênica possibilita maior renovação do substrato e reduz a competição microbiana, o que pode aumentar a velocidade de degradação de fármacos com meias-vidas curtas em meio biológico (Gros et al., 2010).

Macêdo (2022) verificou que a acidogênese foi a etapa predominante para a degradação do MPO Tetrabromobisfenol A (TBBPA), uma vez que nesta fase ocorre a produção de ácidos voláteis e hidrogênio, fundamentais para sustentar reações fermentativas e redutivas associadas à biotransformação de compostos orgânicos recalcitrantes. Dessa forma, espera-se que o reator acidogênico promova maior diversidade de vias metabólicas envolvidas na biotransformação dos MPO, sobretudo por meio das rotas fermentativas e redutivas, resultando na formação de metabólitos intermediários e na remoção dos compostos-alvo.

#### 4. METODOLOGIA

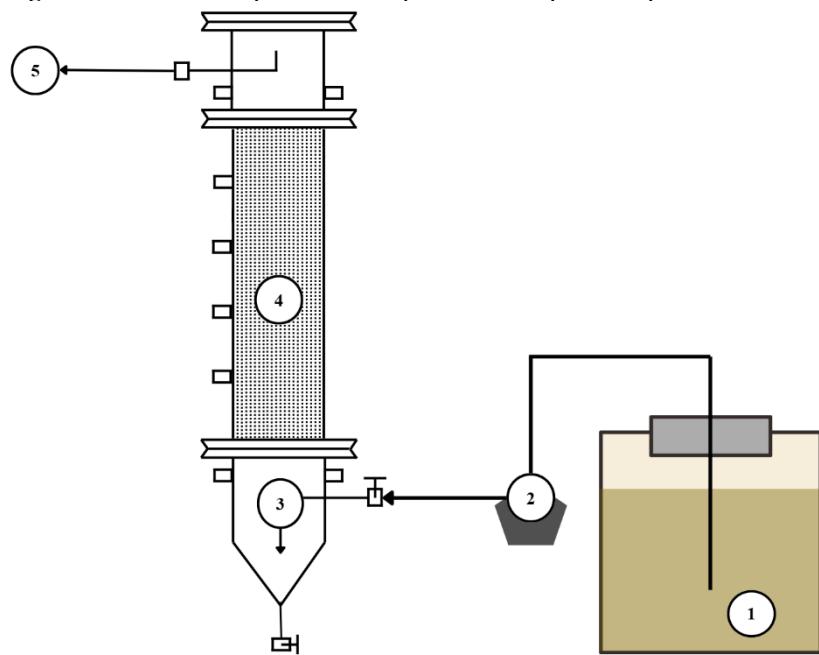
O protocolo experimental proposto visou cumprir os objetivos definidos e verificar as hipóteses de pesquisa supracitadas. Nesse sentido, este capítulo apresenta aspectos fundamentais do protocolo experimental e as metodologias analíticas definidas. No geral, o protocolo experimental proposto foi constituído por ensaio experimental que contemplou a operação de um reator em modo contínuo e em escala de bancada associado à uma análise de desempenho.

##### 4.1 APARATO EXPERIMENTAL E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

O aparato experimental foi composto por um reator anaeróbio de leito fixo empacotado (AnPBR, do inglês *Anaerobic Packed-bed Reactor*), o qual foi operado sob condição mesofílica de temperatura (25°C). A avaliação do reator foi feita a partir de uma única carga orgânica volumétrica aplicada (COVa) sempre utilizando a mesma água residuária sintética. A COVa adotada foi de 10 kg-DQO·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>, que representa um TDH de 1,2 h. A COVa adotada foi de 10 kg-DQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, correspondente a um TDH de 1,2 h. Esses valores fazem referência ao estudo de Macêdo (2021), que avaliou o comportamento do micropoluente TBBPA sob diferentes cargas orgânicas volumétricas e observou que o aumento da COVa resultou em maior eficiência de biotransformação e remoção do composto.

O volume do reator descartado o volume do material suporte é de 1,3 L e o período operacional foi definido a partir da estabilidade da vazão efluente do sistema. Considerando os estudos baseados em reatores AnPBR acidogênico, realizados no Laboratório de Processos Biológicos – LPB (Fernandes et al., 2013; Ferraz Junior, 2015; Fuess, 2017; Araujo et al. 2023), foi empregado polietileno de baixa densidade (PEBD) como material suporte para a adesão microbiana, em formatos aproximadamente cilíndricos (comprimento = 5 mm e diâmetro = 4,5 mm) e com área superficial específica de 9,4 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (Fuess, 2017). O desenho esquemático simplificado do aparato experimental é apresentado na Figura 2 e a Figura 3 apresenta o aparato montado do AnPBR na câmara de controle de temperatura.

**Figura 2** - Desenho esquemático simplificado do aparato experimental do AnPBR



Legenda: (1) – tanque de alimentação; (2) – bomba peristáltica; (3) – câmara de alimentação; (4) – zona de leito (fixo empacotado com PEBD); (5) – Corrente Efluente. **Fonte:** Elaboração própria.

**Figura 3** - Aparato montado do AnPBR na câmara de controle de temperatura



Fonte: Elaboração própria.

## 4.2 INÓCULO

O protocolo de fermentação natural de substrato proposto por Leite et al. (2008) e utilizado com sucesso em outros trabalhos (Araujo et al., 2023; Ferraz Junior; Etchebehere; Zaiat, 2015; Fuess et al., 2021; Rogeri et al., 2023) foi empregado como estratégia de inoculação do AnPBR. Tal processo consiste na recirculação do substrato no reator por um período de sete dias, promovendo o crescimento dos microrganismos presentes no ambiente, bem como promovendo adesão no material suporte. O processo de inoculação ocorreu na mesma temperatura de operação do sistema (25°C).

## 4.3 ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA

Os sistemas foram alimentados com água residuária sintética que visa simular as características compostionais e físico-químicas de esgoto sanitário. A adoção de uma água residuária sintética baseia-se no maior controle do processo e dos possíveis entendimentos dos processos metabólicos estabelecidos ao longo do período operacional do sistema.

A composição de macro e micronutrientes da água residuária sintética adotada foi baseada no protocolo apresentado por Torres (1992) e as concentrações dos compostos-alvo baseadas nas medianas das concentrações determinadas na corrente afluente da ETE-Monjolinho, a qual é responsável por tratar o esgoto sanitário captado pela rede coletora municipal de São Carlos (SP), operando a uma vazão média de  $600 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  e atendendo cerca de 230.000 habitantes (Grosseli, 2016). Desta forma, quantidades pré-definidas dos compostos-alvo foram adicionadas a fim de se obter concentrações ambientais e equivalente às comumente determinadas na realidade local da ETE-Monjolinho, Tabela 1. A Tabela 2 apresenta a composição da água sintética utilizada e a Figura 4 o meio concentrado utilizado, contendo também os compostos-alvo do projeto.

Tabela 1 - Concentração dos compostos alvo na água resíduária sintética

Compostos alvo	Concentração ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Cafeína	92
Atenolol	6,4
Propranolol	0,27
Ibuprofeno	1,2
Diclofenaco	0,4
Carbamazepina	0,34
Naproxeno	16
Acetaminofeno	14

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 2 - Composição de preparo da água resíduária sintética

Composto	Concentração ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Sacarose	48,70
Amido	114,00
Extrato de Carne	310,00
Bicarbonato de sódio	200,00
Solução de sais ( $\mu\text{L}$ )	100 ( $\mu\text{L}$ )

Fonte: Elaboração própria.

A composição do esgoto sanitário sintético foi definida para uma DQO de  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Antes da adição ao meio concentrado, o amido também foi submetido a aquecimento por 60 s em agitador magnético, com auxílio de barra sob temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , de modo a favorecer sua homogeneização no tanque de alimentação. A solução líquida de sais foi preparada adicionando-se concentrações de  $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{MgCl}_2\cdot6 \text{ H}_2\text{O}$  e  $4,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ .

**Figura 4:** a) Preparo da cafeína, atenolol, propranolol, ibuprofeno, diclofenaco, acetaminofeno, naproxeno e carbamazepina no esgoto sintético. b) preparo do meio concentrado a ser utilizado pelo reator contendo a composição de nutrientes do esgoto sanitário sintético e dos compostos-alvo do projeto



**Fonte:** Elaboração própria.

Os compostos utilizados na elaboração da solução-estoque foram solubilizados em metanol, visando preservar as amostras durante a fase experimental. As soluções foram preparadas em alta concentração ( $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Após o preparo, todas as soluções foram armazenadas em frascos âmbar e conservadas em freezer a  $-18^{\circ}\text{C}$ , exceto a solução de CAF, que foi mantida refrigerada a  $4^{\circ}\text{C}$  em geladeira comum e utilizada em um período máximo de duas semanas. Após o preparo, a água residuária sintética foi imediatamente refrigerada a  $4^{\circ}\text{C}$  e utilizada na alimentação dos reatores, de modo a preservar sua composição e evitar a degradação dos compostos-alvo durante a etapa experimental.

#### 4.4 MONITORAMENTO E ANÁLISE DE DESEMPENHO DOS SISTEMAS

Foram realizadas coletas periódicas das fases líquida (afluente e efluente) e gasosa para efeito de monitoramento dos sistemas. Com relação à fase líquida, o monitoramento consistiu na determinação periódica das seguintes variáveis: concentração de matéria orgânica total e solúvel, as quais foram determinadas por meio demanda química de oxigênio total (DQOt) e solúvel (DQOs); carboidratos totais ( $\text{CH}_t$ ); proteínas (Prot); concentração de sólidos suspensos voláteis efluentes (SSV); ácidos orgânicos voláteis (AOV – ácidos acético, propiônico, butírico, isobutírico, valérico, isovalérico e capróico); pH; e concentração afluente e efluente dos compostos-alvo ( $C^{\text{CA}}$  e  $C_{\text{afl}}^{\text{CA}}$ ). A DQO solúvel (DQOs) corresponde à concentração de matéria orgânica filtrada em membrana de  $0,45 \mu\text{m}$ .

Estudos têm apontado que o ajuste de parâmetros operacionais, como o TDH e o TRC em tratamentos biológicos de águas residuárias, pode levar a um aumento na remoção de MPO (Carneiro et al., 2020). O TRC foi calculado a partir da relação entre a massa de sólidos suspensos voláteis (SSV) presente no reator e a massa de sólidos lavada pelo efluente por unidade de tempo, conforme apresentado na Equação (1). Na Equação (1), os termos  $SSV_{reator}$  e  $SSV_{efluente}$  representam, respectivamente, a concentração de sólidos suspensos voláteis no reator ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e no efluente ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), enquanto  $Q_{efluente}$  corresponde à vazão do efluente ( $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$ ).

$$TRC = \frac{SSV_{reator}}{SSV_{efluente} \cdot Q_{efluente}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Para avaliação de desempenho do reator, foram utilizadas as seguintes variáveis-resposta: eficiência de remoção de DQOt e DQOs (ER<sub>DQOt</sub> e ER<sub>DQOs</sub>, em %); eficiência de conversão de carboidratos (EC<sub>CH</sub>, em %); eficiência de conversão de proteínas (EC<sub>Prt</sub>, em %); eficiência total de remoção dos compostos-alvo (ER<sub>CA</sub>, em %).

Com o objetivo de expressar as concentrações de AOV em termos de DQO foram utilizados fatores de equivalência baseados na oxidação completa de cada composto orgânico. Esses fatores permitem converter a massa do ácido detectado na amostra em massa equivalente de oxigênio necessário para sua completa oxidação a dióxido de carbono e água, conforme as reações estequiométricas balanceadas. Na Tabela 3 são apresentados os principais ácidos identificados experimentalmente, juntamente com suas respectivas massas molares, reações de oxidação completas e os fatores de equivalência empregados nos cálculos de DQO.

Tabela 3 -Equivalência de ácidos orgânicos voláteis (AOV) para gramas de demanda química de oxigênio (DQO)

AOV (abreviado)	Fórmula	Massa molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Reação de oxidação completa (balanceada)	Fator de equivalência (g $\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ composto)
Ácido acético	$\text{CH}_3\text{COOH}$ ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ )	60,052 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	<b>1,066 g O<sub>2</sub> / g composto</b>
Ácido propiônico	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74,078 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + 3,5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	<b>1,512 g O<sub>2</sub> / g composto</b>
Ácido butírico / isobutírico	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88,104 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	<b>1,816 g O<sub>2</sub> / g composto</b>
Ácido isovalérico	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102,130 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + 6,5 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	<b>2,0366 g O<sub>2</sub> / g composto</b>

Fonte: Elaboração própria.

## 4.5 MÉTODOS ANALÍTICOS E FREQUÊNCIA DE ANÁLISES

A Tabela 4 apresenta os métodos analíticos e a frequência das análises realizadas durante o período de operação do AnPBR.

Tabela 4 - Métodos Analíticos e Frequência de Análises

Variáveis	Frequência Semanal	Método	Referência
pH	2x	Potenciometria	(APHA; AWWA; WEF, 2017)
DQO <sub>b</sub> , DQO <sub>s</sub>	2x	Digestão/Espectrofotometria	(APHA; AWWA; WEF, 2017)
SST e SSV	2x	Calcinação/Gravimetria	(APHA; AWWA; WEF, 2017)
AOVs e Solventes	2x	Cromatografia gasosa	(ADORNO; HIRASAWA; VARESCHE, 2014)
HL <sub>a</sub>	2x	Espectrofotometria	(TAYLOR, 1996)
CH <sub>t</sub>	2x	Espectrofotometria	(DUBOIS et al., 1956)
Prot	2x	Espectrofotometria	(LOWRY et al., 1951)
Identificação e Quantificação dos Compostos-alvo	2x	online-SPE-UPLC-MS/MS	Adaptado de (SOUSA et al., 2014)

**Siglas:** USE – Ultrassonic Solvent Extraction; SPE – Solid Phase Extraction; UPLC – Ultra Performance Liquid Chromatography; MS – Mass Spectrometry. **Fonte:** Elaboração própria.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O AnPBR apresentou comportamento estável ao longo do período monitorado. A vazão de alimentação apresentou um aumento gradual nas etapas iniciais até atingir a estabilização, mantendo-se posteriormente dentro de um intervalo estreito de variação (Tabela 5). Esse acompanhamento foi realizado com o objetivo de verificar a estabilidade operacional do sistema, incluindo o desempenho da bomba peristáltica e a manutenção do TDH ao longo da operação. Os resultados demonstraram que o TDH se manteve constante durante toda a operação, indicando controle adequado das condições hidráulicas e funcionamento estável do reator.

Tabela 5 - Dados de monitoramento de vazão do efluente do AnPBR durante o período monitorado

<b>Dia de Operação</b>	<b>Vazão (mL/h)</b>	<b>TDH observado (h)</b>
2	750	1,73
9	880	1,47
15	920	1,42
21	940	1,38
29	960	1,35
37	950	1,37
43	960	1,35
56	950	1,37

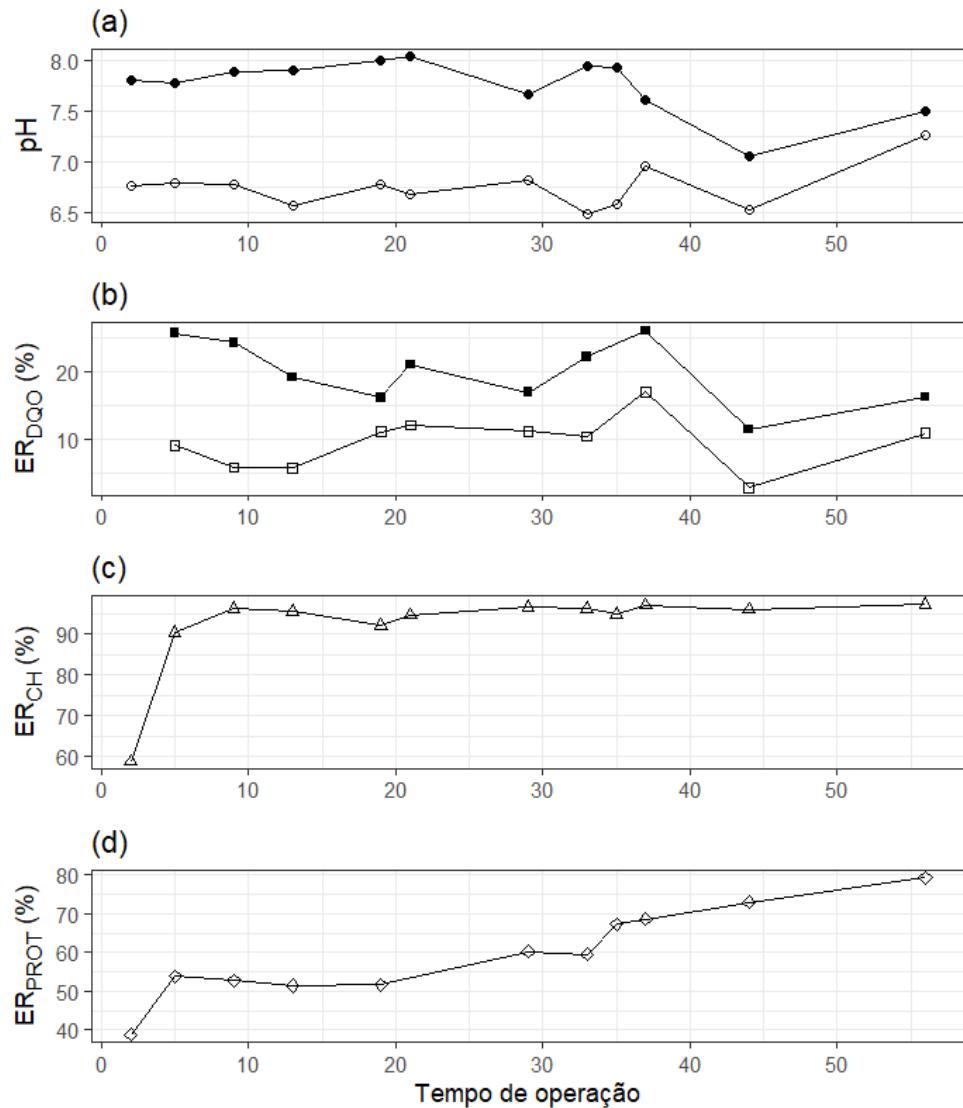
**Fonte:** Elaboração própria.

### 5.1 MONITORAMENTO DA FASE LÍQUIDA

O monitoramento do pH ao longo da operação do AnPBR é essencial para compreender o equilíbrio entre as etapas metabólicas do processo anaeróbio, especialmente em sistemas operados sob condições fermentativas. De acordo com Fuess (2017), a variação do pH está intimamente associada à dinâmica da produção e do consumo de AOV. Valores de pH muito baixos podem indicar acúmulo de AOV e consequente inibição da atividade metanogênica, enquanto faixas mais alcalinas podem comprometer a atividade das bactérias acidogênicas (Chernicharo, 2007). Assim, o acompanhamento desse parâmetro fornece subsídios importantes para a avaliação da estabilidade do sistema, permitindo identificar possíveis desequilíbrios bioquímicos e fisiológicos no consórcio microbiano.

A análise dos dados de pH no afluente e no efluente mostra uma variação consistente ao longo do período avaliado. O pH do afluente variou entre 7,06 e 8,04, enquanto o pH médio do efluente foi de  $6,76 \pm 0,22$ , valor acima da faixa típica observada em reatores anaeróbios acidogênicos (Rogeri et al., 2023; Araujo et al., 2024). Macêdo (2022) demonstrou que um pH levemente ácido (~6) é essencial para o pleno estabelecimento da acidogênese, uma vez que essas condições favorecem a fermentação e a produção de metabólitos (ácidos voláteis e H<sub>2</sub>). No presente estudo, mesmo com o TDH de 1,2 h, os valores de pH observados sugerem que a acidogênese não foi plenamente estabelecida e, possivelmente, as condições operacionais não foram tão favoráveis à fermentação quanto o esperado, em parte porque a adição de bicarbonato de sódio pode ter tamponado o esgoto sintético e reduzido a queda de pH necessária para intensificar a fase acidogênica. O monitoramento da fase líquida do AnPBR durante o período de operação pode ser observado na Figura 5.

**Figura 5 – Monitoramento da fase líquida do reator acidogênico (AnPBR)**



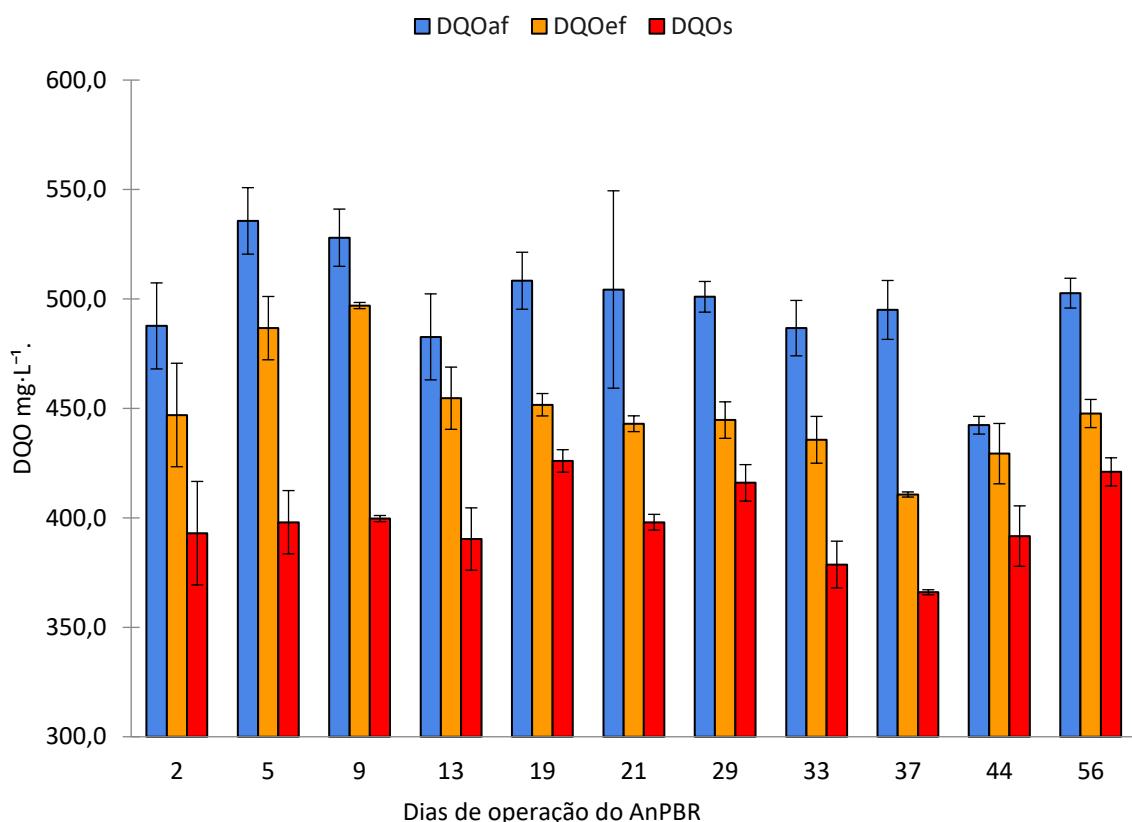
Legenda: Sendo em (a) o pH afluente (-●-) e efluente (-○-) ao reator, (b) a eficiência de remoção de DQO (ER<sub>DQO</sub> solúvel -■-, e bruta -□-), (c) a eficiência de conversão de carboidratos (ER<sub>CH</sub> -Δ-) e (d) eficiência de conversão de proteínas (ER<sub>PROT</sub> -◊-). **Fonte:** Elaboração própria.

De acordo com o observado na Figura 5, a eficiência de remoção de DQO se manteve estável ao longo do período de operação do AnPBR. As discrepâncias iniciais entre a DQO do efluente bruto e do solúvel refletem apenas o período de partida do sistema; após a segunda semana, os valores passaram a apresentar pouca variação, indicando estabilidade operacional.

A eficiência de remoção de DQO total apresentou valores entre 2,9 e 17,0 %, com média de  $10,9 \pm 3,8$  %, enquanto a eficiência de remoção da DQO solúvel variou entre 11,5 e 26,1 %, com média de  $18,6 \pm 4,5$  %. Esses valores estão dentro do esperado para sistemas fermentativos, nos quais a remoção de DQO não é o principal objetivo, uma vez que o processo visa

predominantemente à conversão parcial da matéria orgânica em ácidos voláteis e outros intermediários. A diferença observada entre DQO total e DQO solúvel indica que o sistema atuou de forma mais efetiva sobre a fração solúvel, devido à maior disponibilidade de substratos simples e prontamente biodegradáveis nessa parcela. Ao longo da operação, o sistema manteve consistência nos valores de remoção de DQO, conforme ilustrado na Figura 6.

**Figura 6** – Variação das concentrações de DQO afluente (DQOaf), DQO do efluente total (DQOef) e DQO do efluente solúvel (DQOs) ao longo dos dias de operação do AnPBR



Legenda: As barras em azul representam as concentrações de DQO do afluente (DQOaf), as barras em amarelo representam as concentrações de DQO do efluente bruto (DQOef) e as barras em vermelho correspondem as concentrações de DQO do efluente filtrado (DQOs). As barras de erro indicam o desvio-padrão das triplicatas analíticas realizadas para cada ponto amostral. **Fonte:** Elaboração própria.

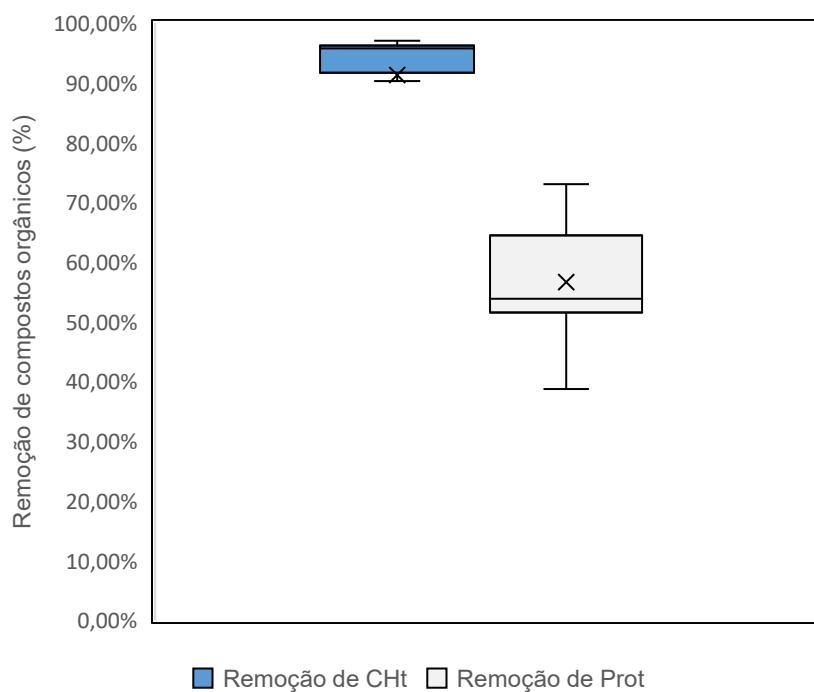
Durante o período de monitoramento, os valores de DQO apresentaram relativa estabilidade com média de  $497,67 \pm 24,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  no esgoto sintético afluente, condizente com os valores esperados na elaboração do esgoto sintético (Quadro 1) para  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , evidenciando um controle adequado da alimentação do sistema. Os valores de DQO no efluente bruto resultaram em uma pequena redução da concentração total de DQO, com uma

concentração de  $449,82 \pm 24,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . De modo semelhante, a DQO do efluente filtrado apresentou valores de  $398 \pm 17,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Esse comportamento de baixa conversão global da carga orgânica é comum em reatores operando em etapas iniciais de adaptação microbiológica ou em condições acidogênicas, nas quais a degradação tende a ser parcial e voltada para a produção de intermediários como ácidos voláteis (Fernandes et al., 2010).

Esses resultados evidenciam um comportamento típico de reatores anaeróbios submetidos a altas COVa devido às limitações cinéticas impostas pelo reduzido TDH aplicado. A maior eficiência observada para a DQO solúvel sugere que o sistema atuou principalmente sobre a fração mais prontamente biodegradável da matéria orgânica, enquanto a fração particulada apresentou baixa conversão sob as condições operacionais adotadas, refletindo restrições à biodegradabilidade e à atividade metabólica do consórcio microbiano.

A análise dos dados de carboidratos totais (CHt) revela uma alta eficiência na conversão de açúcares ao longo do período avaliado, com porcentagens consistentemente superiores a 90%, como observado na Figura 7. Nos primeiros dias de operação, a conversão aumentou de forma expressiva, atingindo valores superiores a 90%, com remoções máximas de até 97,2%, o que sugere uma rápida adaptação do sistema a conversão de CHt. Esses dados são importantes, pois indicam que os microrganismos fermentativos estão utilizando carboidratos como fonte energética.

**Figura 7 – Boxplot de eficiência de conversão de carboidratos (CHt) e proteínas (Prot) ao longo dos dias de operação do AnPBR**



**Fonte:** Elaboração própria.

A análise dos dados de proteínas indica um aumento progressivo na eficiência de conversão ao longo do período avaliado. Nos dias 2 e 5 de operação, as conversões foram de 38,7% e 53,8%, respectivamente, o que sugere um período de adaptação do sistema, no qual as proteínas ainda não constituíam o principal substrato utilizado pelos microrganismos estabelecidos no reator. Ao longo da operação, os valores de conversão superaram 60%, alcançando um máximo de 79,3%, no 56º dia de operação. Esses resultados indicam que o sistema foi se tornando mais eficiente ao longo do tempo, possivelmente devido ao estabelecimento e crescimento do consórcio microbiano responsável pela degradação das proteínas.

## 5.2 SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS

Os resultados de sólidos totais no AnPBR mostram variações significativas, com alguns períodos apresentando valores mais elevados em comparação a outros (Tabela 6). Esses valores indicam flutuações no crescimento microbiano e adesão da biomassa dentro do reator. As diferenças observadas refletem mudanças na dinâmica de sólidos totais ao longo do período de operação.

Tabela 6 - Valores de sólidos suspensos totais (SST) para o AnPBR ao longo da operação.

Dias de operação	SST (g/L)
2	0,22
13	0,70
29	1,29
33	0,23
37	5,86
56	3,36

Fonte: Elaboração própria.

Os resultados de SSV obtidos para o perfil do AnPBR ao final da operação demonstram valores consistentes ao longo dos diferentes pontos amostrados, com variações moderadas entre as medições (Tabela 7). O maior valor de SSV foi registrado no ponto FDC ( $3,833 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), localizado na base do reator, enquanto os menores valores foram observados nos perfis intermediários e superiores (C2, C3 e OTC). Essa tendência decrescente dos sólidos suspensos voláteis com o aumento da altura é coerente com o comportamento típico de reatores de fluxo ascendente, nos quais a biomassa tende a se concentrar nas regiões inferiores, nas quais ocorre maior deposição e acúmulo de sólidos, enquanto as camadas superiores apresentam menor concentração devido à dispersão e ao arraste de partículas pelo fluxo ascendente (Fuess, 2017). Dessa forma, o perfil de sólidos observado no AnPBR reflete a distribuição esperada para o tipo de reator e as condições operacionais adotadas.

Tabela 7 - Valores de sólidos suspensos totais (SST) E sólidos suspensos voláteis (SSV) para o perfil do AnPBR ao final da operação.

Ponto de amostragem	SST ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	SSV ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	SSV/SST
FDC	3,833	1,000	0,26
C1	2,350	0,275	0,12
C2	1,563	0,250	0,16
C3	1,725	0,200	0,12
C4	2,813	0,138	0,05
OTC	0,667	0,067	0,10

Legenda: FDC – Câmara de Alimentação (do inglês “Feeding Chamber”); OTC – Câmara de saída (do inglês “Outlet Chamber”); As colunas foram nomeadas conforme sua altura crescente: C1 (altura mais baixa), C2, C3 e C4 (altura mais alta). Fonte: Elaboração própria.

A partir dos valores apresentados da relação SSV/SST na Tabela 7, foi determinado o TRC do AnPBR, conforme descrito por Carneiro et al. (2020). A biomassa gerada no reator foi estimada a partir da biomassa lavada, considerando a relação SSV/SST como parâmetro de referência. Embora o teor de SSV tenha apresentado variações significativas ao longo do período operacional, a razão SSV/SST manteve menor oscilação. Dessa forma, optou-se por utilizar a média dessa relação para representar de forma mais consistente o teor de sólidos dentro do reator. O valor obtido para o TRC foi de 71,6 h (3 dias), indicando um período curto de retenção de biomassa no sistema considerando reatores contínuos. De acordo com Adeleye et al. (2022), TRC inferiores a 3–15 dias são considerados baixos e podem limitar a remoção de determinados fármacos, visto que tempos mais longos favorecem o desenvolvimento de comunidades microbianas responsáveis pela degradação de compostos recalcitrantes. Assim, o TRC obtido neste estudo está abaixo do intervalo relatado para remoção de fármacos em sistemas biológicos.

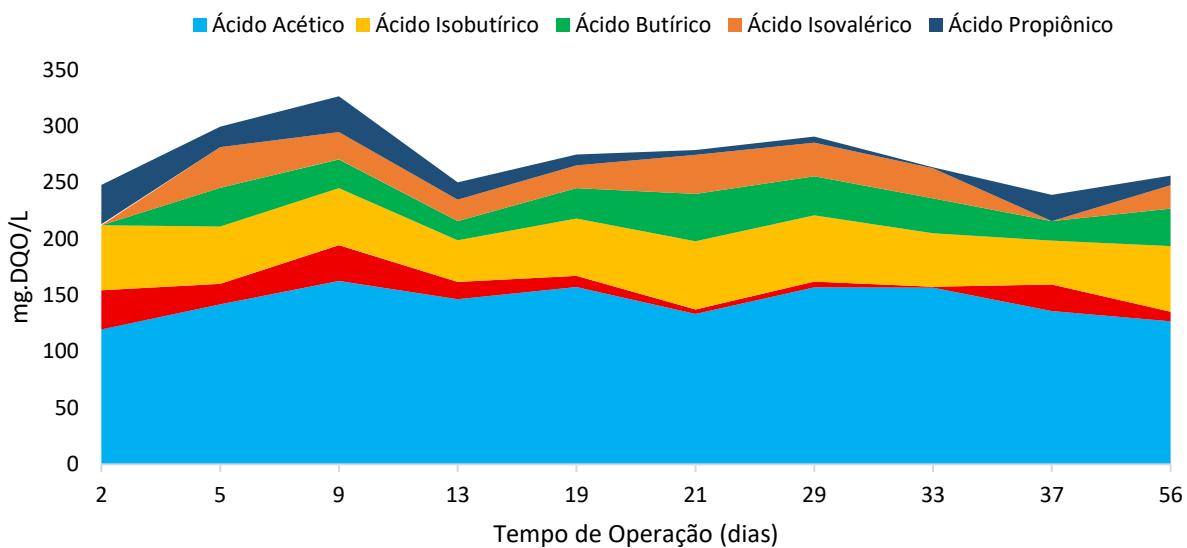
### 5.3 PRODUÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Os ácidos orgânicos voláteis (AOV) representam importantes intermediários no processo de digestão anaeróbia, sendo formados principalmente durante a etapa acidogênica, na qual são fornecidas condições ótimas para que bactérias fermentativas convertam substratos orgânicos complexos em ácidos orgânicos e solventes (Macedo, 2021). O monitoramento da concentração de AOV é essencial para avaliar o equilíbrio entre as fases do processo, uma vez que sua acumulação pode indicar desequilíbrio bioquímico e mudanças nas rotas metabólicas dentro do reator. Segundo Fuess (2017), a concentração de AOV está diretamente relacionada à carga orgânica aplicada e à atividade microbiológica, de modo que aumentos expressivos desses compostos refletem intensificação da atividade acidogênica e possível limitação nas etapas subsequentes, como a metanogênese. Assim, o controle dos AOV constitui um parâmetro-chave para a manutenção da eficiência e estabilidade de sistemas anaeróbios.

Considerando a produção de AOV ao longo do tempo de operação, observou-se predominância do ácido acético, cuja concentração média foi de  $134,94 \pm 13,72 \text{ mg}\cdot\text{DQO}\cdot\text{L}^{-1}$ , mantendo-se como o principal composto detectado durante todo o período experimental (Figura 8). Essa predominância é característica de sistemas em que há boa atividade fermentativa e acúmulo intermediário de compostos mais simples, associados à conversão de carboidratos. Como o sistema foi alimentado com esgoto sintético, com pouca variação da DQO afluente, as

pequenas flutuações observadas não refletem mudanças na COVa do substrato, mas sim ajustes internos do consórcio microbiano e da atividade fermentativa ao longo da operação.

Figura 8 - Concentrações de AOV ao longo do tempo de operação



Elaborado pelo autor.

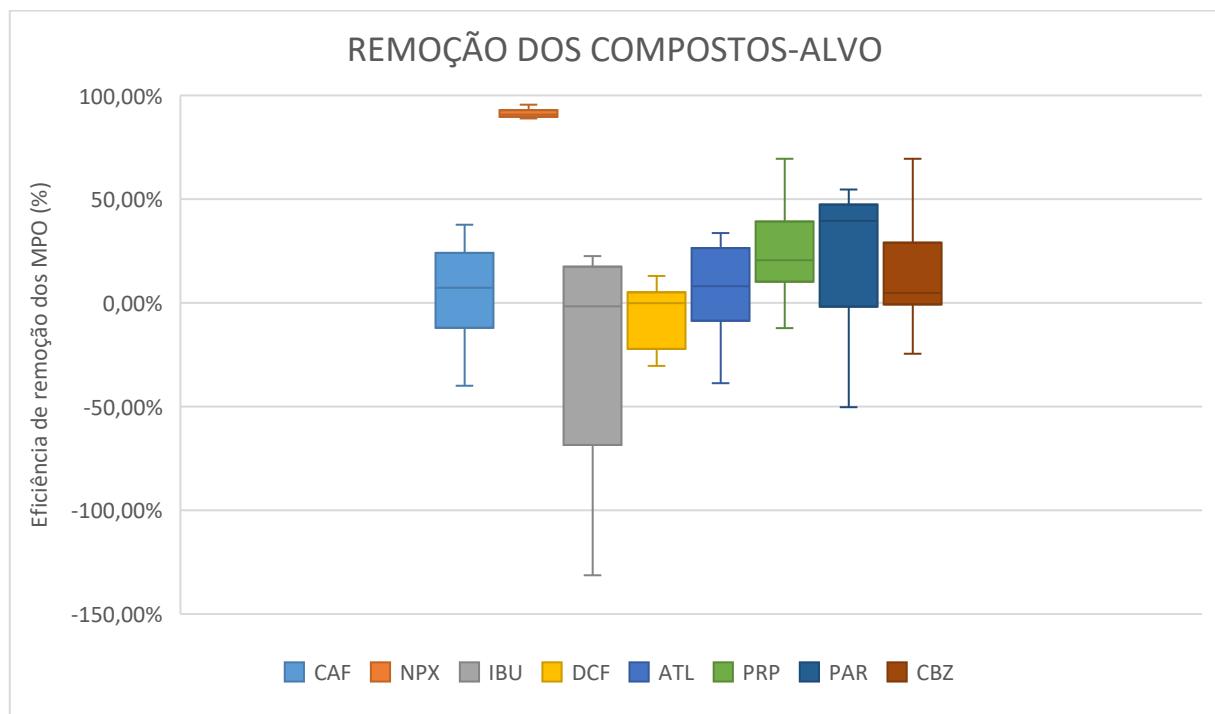
O ácido isobutírico apresentou valores expressivos, entre  $36,9$  e  $60,9 \text{ mg}\cdot\text{DQO}\cdot\text{L}^{-1}$ , seguido pelo ácido propiônico, que variou de  $0,9$  a  $34,8 \text{ mg}\cdot\text{DQO}\cdot\text{L}^{-1}$ . Em menores proporções, foram detectados os ácidos butírico e isovalérico, com variações de  $0$  –  $42,1 \text{ mg}\cdot\text{DQO}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $0$  –  $36,1 \text{ mg}\cdot\text{DQO}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente. A predominância do ácido acético indica uma rota fermentativa estável e típica da conversão de açúcares simples, enquanto a presença de ácidos butírico e isovalérico em momentos específicos sugere flutuações no equilíbrio entre as rotas acidogênicas (Fuess, 2017). Tais variações podem estar relacionadas às condições operacionais do sistema, como carga orgânica e disponibilidade de substrato.

A fração de AOV em relação à DQO do efluente apresentou estabilidade, com média de  $64,57\% \pm 6,53\%$ , indicando que o processo acidogênico se manteve estável, mesmo com pequenas oscilações esperadas em sistemas biológicos. Assim, a estabilidade do perfil de AOV, associada à predominância acética e baixa amplitude de variação da DQO efluente, confirma que o sistema operou de forma consistente em regime acidogênico, conforme se desejava, com desempenho controlado principalmente pela atividade metabólica dos microrganismos, e não por flutuações na COVa.

## 5.4 REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS (MPO)

Constatou-se um comportamento heterogêneo entre os fármacos avaliados no que se refere à remoção dos MPO alvo, evidenciando diferenças na suscetibilidade à biodegradação em ambiente anaeróbio. A interpretação desses resultados é limitada pela escassez de estudos envolvendo reatores anaeróbios de leito fixo na remoção de MPO, especialmente quando operados sob condições predominantemente fermentativas. No presente estudo, o sistema foi mantido em fase única, caracterizada pela ocorrência majoritária da acidogênese, utilizando meio Torres (1992). Segundo Carneiro (2020), a acidogênese é etapa determinante na biotransformação e remoção de MPO, corroborando a relevância dos resultados obtidos neste trabalho. Os valores observados são apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Remoção dos micropoluentes (MPO) alvo durante operação do AnPBR



Legenda: CAF – Cafeína, NPX – Naproxeno, IBU – Ibuprofeno, DCF – Diclofenaco, ATL – Atenolol, PRP – Propranolol, PAR – Paracetamol, CBZ – Carbamazepina. **Fonte:** Elaboração própria.

O NPX foi o composto que apresentou maior eficiência de remoção, com média de  $89,28\% \pm 7,14\%$ , destacando-se como o contaminante mais suscetível ao tratamento empregado. Eficiências de remoção semelhantes já foram obtidas anteriormente por Alvarino et al. (2014) durante a digestão anaeróbia de lodo de esgoto em reator UASB (TDH de 1 dia e velocidade ascendente de 0,5 m/h). Entretanto, Anand et al. (2022) observaram que

fotoproductos do naproxeno, por exemplo, apresentaram toxicidade superior ao composto original, indicando que a redução de concentração não significa, necessariamente, redução da sua toxicidade ambiental.

Para os demais compostos, verificaram-se eficiências consideravelmente inferiores. O PRP e o APAR apresentaram remoções moderadas, com média de  $24,16\% \pm 7,14\%$  de remoção do PRP, enquanto o PAR apresentou uma grande variação de resultados, com uma média de  $23,58\% \pm 37,55\%$ , respectivamente, embora com elevada variabilidade. Já os compostos CAF, IBU, DCF, ATL e CBZ apresentaram baixas eficiências de remoção, com médias de  $4,69\% \pm 23,31\%$ ,  $-8,99\% \pm 50,62\%$ ,  $-6,20\% \pm 15,37\%$ ,  $10,80\% \pm 33,14\%$  e  $13,71\% \pm 26,13\%$ , respectivamente. Esses valores indicam não apenas baixa remoção, mas também elevada variabilidade, o que surpreende considerando a ausência de variabilidade dos substratos de alimentação, sugerindo possíveis processos de transformação ou até aumento de concentração ao longo do tratamento, fenômenos frequentemente associados a reações biológicas e à degradação incompleta (Fonsêca, 2025; Peng et al., 2019; Phan et al., 2018).

Gros et al. (2010) demonstraram que o TDH exerce influência direta sobre a remoção de fármacos em estações de tratamento de esgoto. Maiores tempos de contato entre os microrganismos e os compostos favorecem a degradação das substâncias, uma vez que o aumento do TDH reduz a meia-vida dos MPO e, consequentemente, eleva as velocidades de remoção. Essa relação foi confirmada a partir da modelagem da degradação segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem, na qual a meia-vida está inversamente relacionada à constante de velocidade de degradação. Assim, foi observado que um TDH mais alto permite que a degradação microbiana ocorra de forma mais completa, refletindo em maiores valores de eficiência. Dessa forma, o estudo evidenciou que o TDH é um parâmetro operacional determinante para a remoção de micropoluentes orgânicos em sistemas biológicos de tratamento (Gros et al., 2010). Portanto, apesar desse estudo apresentar COVa relativamente alta para um processo anaeróbio menores valores de remoção de MPO confirmam que o TDH exerce influência direta sobre a maioria dos MPO estudados.

Diferentemente do que foi relatado na literatura em condições anaeróbias (Azizan et al., 2022; Martins et al., 2023), o AnPBR apresentou baixa remoção de cafeína, com uma eficiência média de remoção de apenas  $4,69\% \pm 23,31\%$ , apresentando uma grande variabilidade de remoção. Em reatores anaeróbios contínuos metanogênicos já foi relatado uma grande remoção de cafeína, com valores superiores a 90% (Azizan et al., 2022; Chen et al., 2019). Semelhantemente, o PAR apresentou uma grande variação de resultados, com uma média de  $23,58\% \pm 37,55\%$ . Bijlsma et al. (2021) relataram que o paracetamol foi eficientemente

removido ( $> 75\%$ ) em ETE operando com um processo biológico combinado anaeróbio–anóxico–aeróbio, indicando que a integração de condições redutoras e oxidativas favoreceu a degradação do composto (Bijlsma et al., 2021). Portanto, pode-se deduzir que um aumento do TDH também tenha efeitos sobre a remoção do PAR, assim como a combinação de processos de remoção.

O ibuprofeno é reconhecido por apresentar baixa remoção em condições anaeróbias, sendo considerado um composto altamente persistente nesse tipo de ambiente (Phan et al., 2018). O AnPBR, apresentou eficiência média de remoção do IBU foi de  $-8,99 \pm 50,62\%$ , evidenciando comportamento semelhante ao relatado em estudos anteriores, que também observaram remoções negativas ou insignificantes. Fonsêca (2025) relatou resultados compatíveis de remoção negativa de MPO, reforçando a dificuldade de degradação do IBU em sistemas anaeróbios, enquanto Grosseli (2016) atribuiu a remoção negativa à reconversão de formas conjugadas do ibuprofeno. Dessa forma, os resultados obtidos estão em consonância com a literatura, que destaca o alto grau de recalcitrância desse composto.

Por apresentar estrutura altamente hidrofóbica, o diclofenaco (DCF) tende a se sorver intensamente ao lodo, reduzindo temporariamente sua concentração na fase líquida, embora possa ocorrer dessorção e posterior retorno do composto ao ambiente (Lonappan et al., 2016). Em um reator anaeróbio de leito fixo com biofilme (FBBR), Carneiro et al. (2025) observaram que o DCF depende fortemente da sorção para sua remoção: a biossorção atingiu 23%, representando quase metade da remoção total. Os autores destacam que o aumento da acidogênese, intensificado pelo uso de glicerol, elevou ainda mais a retenção do DCF no biofilme, mas não sua biodegradação. Esse comportamento confirma o caráter altamente recalcitrante do DCF em sistemas anaeróbios. Nas condições analisadas, observou-se remoção média negativa de DCF ( $-6,20\% \pm 15,37\%$ ), indicando não apenas baixa eficiência do sistema, mas também possível dessorção do composto ao longo do processo. A persistência do diclofenaco durante o tratamento secundário deve-se principalmente aos grupos cloro em sua estrutura, sendo essa resistência à biodegradação causada por grupos cloro por meio da retirada de elétrons e pela natureza eletrofílica da transferência de oxigênio para as moléculas reagentes (Adeleye et al., 2022).

No presente estudo, o atenolol apresentou eficiência média de remoção de  $10,80\% \pm 33,14\%$ , evidenciando uma baixa degradação sob as condições operacionais adotadas. Per Falas et al. (2016) relataram remoções superiores a 60% em sistemas anaeróbios autônomos operados com TDH de 12 dias, com eficiências inferiores para o TDH de 1 dia. Rezaei (2022) também observou que o TDH causa mudanças na remoção do MPO em um reator operado em bateladas

sequenciais (SBR), indicando que o atenolol requer maior tempo de contato com a biomassa para ser biodegradado. Esse comportamento sugere que o atenolol, embora biodegradável sob condições anaeróbias, requer além de maior tempo de detenção hidráulica, adaptação microbiana para que suas rotas de biotransformação sejam efetivas. Assim, a eficiência limitada obtida neste trabalho pode estar associada ao TDH reduzido do AnPBR (1,2 h) e seu baixo TRC (3 d), o que restringiu o contato entre o composto e a biomassa ativa, limitando a degradação do fármaco e contribuindo para a alta variabilidade observada nos resultados.

O propranolol apresentou remoção média de  $24,16\% \pm 7,14\%$ , indicando eficiência moderada sob as condições operacionais aplicadas. Essa baixa eficiência de remoção também pode estar associada ao curto TDH (1,2h) e TRC (3 dias). Tang; Zhao; Liu (2020) obtiveram eficiências de remoção próximas a 60% em um reator UASB operado com tempo de detenção hidráulica de 24 h e codigestão com amido, evidenciando que a presença de uma fonte adicional de carbono pode favorecer o cometabolismo desse MPO.

A carbamazepina apresentou eficiência média de remoção de  $13,71 \pm 26,1\%$ , com variações significativas entre as amostras, incluindo valores negativos. Adeleye et al. (2022) destacam que o tratamento biológico possui efeitos limitados sobre a carbamazepina, o que ocorre devido à alta estabilidade e resistência à biodegradação desse composto e faz com que, mesmo em tratamentos secundários, as remoções médias encontradas sejam frequentemente negativas. Chen et al. (2019) observaram eficiências de remoção de  $52,9\% \pm 13,9\%$  e  $21,2\% \pm 5,4\%$  em um reator AFBR (reator anaeróbio fluidizado de membrana) em TDH de 7,5 h e 4,5 h, respectivamente, sugerindo que a remoção desse composto aumenta com o tempo de contato do MPO dentro do reator.

Dessa forma, a carbamazepina é recalcitrante aos tratamentos biológicos e sua remoção efetiva requer tecnologias mais avançadas ou condições ambientais específicas (Adeleye, 2022). Além disso, a CBZ também é removida pela acetogênese/metanogênese (Carneiro, 2020b), etapas que não foram avaliadas neste estudo.

De forma geral, os resultados obtidos indicam que o baixo TDH de 1,2 h adotado no AnPBR exerceu influência decisiva sobre o desempenho do sistema na remoção dos micropoluentes orgânicos analisados. Tempos de retenção mais longos favorecem a degradação biológica, uma vez que ampliam o contato entre a biomassa e os compostos, reduzindo sua meia-vida e aumentando as velocidades de remoção (Azizan et al., 2022; Carneiro et al., 2024; Gros et al., 2010; Martins et al., 2023; Rezaei et al., 2022).

Neste estudo, por ter se buscado a operação em condições acidogênicas, o TDH aplicado foi muito baixo para que uma elevada carga orgânica aplicada fosse obtida. Esse é um problema

comum para águas com baixa concentração de matéria orgânica, como o esgoto sanitário, quando o objetivo é separar fases no processo anaeróbio. Para que um reator opere em condições acidogênicas, elevadas cargas orgânicas devem ser aplicadas, o que leva obrigatoriamente a baixos tempos de detenção hidráulica para tais despejos muito diluídos. Assim, neste caso sempre haverá uma limitação cinética, o que parece ter ocorrido na operação do AnPBR em relação à remoção da maioria dos MPO.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no AnPBR evidenciaram limitações na remoção dos MPO avaliados, com eficiências variando amplamente entre os compostos e, em alguns casos, apresentando valores negativos. Nas condições operacionais aplicadas, com TDH reduzido (1,2 h), baixo TRC (3 d) e alta lavagem de biomassa no sistema, o tempo de contato entre MPO e biomassa foi insuficiente para permitir uma degradação mais efetiva. Assim, conclui-se que a acidogênese não foi plenamente estabelecida, e que o aprimoramento das condições operacionais, como o aumento da concentração da matéria orgânica, do TDH e do TRC, é fundamental para intensificar a atividade fermentativa e favorecer a biotransformação dos MPO. O monitoramento dos parâmetros físico-químicos demonstrou que o sistema manteve certa estabilidade operacional, apesar das variações de SST no efluente. Observou-se que o pH permaneceu acima da faixa típica para reatores acidogênicos, o que indica que a acidogênese não se consolidou totalmente. Esse comportamento está associado ao tamponamento do meio provocado pela adição de bicarbonato de sódio ao esgoto sintético, que limitou a queda de pH necessária para estabelecimento efetivo da etapa acidogênica. Ainda assim, a remoção de DQO, a conversão de carboidratos, proteínas e a produção de AOV apresentaram estabilidade ao longo da operação.

As remoções dos compostos-alvo variaram amplamente, com destaque para o naproxeno, que apresentou a maior remoção média ( $89,3\% \pm 7,1\%$ ). A baixa remoção observada, especialmente para cafeína, ibuprofeno, diclofenaco e carbamazepina, reflete a alta recalcitrância desses fármacos e a complexidade de seus mecanismos de biotransformação. Apesar dessas limitações, o sistema manteve consistência na fase fermentativa, permitindo avaliar de forma clara o papel dessa etapa na dinâmica da remoção dos MPO.

Dessa forma, a integração de diferentes tecnologias de tratamento surge como uma alternativa promissora para superar as limitações observadas em sistemas individuais. O aumento da COVa por codigestão com efluentes de maior concentração de matéria orgânica, associado a um maior TDH, pode potencializar a remoção de compostos persistentes e reduzir a concentração residual dos MPO no efluente. Embora não tenha sido observada remoção significativa dos MPO neste estudo, os resultados reforçam a importância de aprofundar as pesquisas voltadas à otimização de processos e à compreensão de outros mecanismos de biotransformação, essenciais para o desenvolvimento de soluções mais eficientes e sustentáveis na mitigação desses compostos em ambientes naturais.

## REFERÊNCIAS

- ADELEYE, Adeyemi S. et al. Abundance, fate, and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 424, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127284>.
- 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. 5, p. 406–414, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.57049>.
- ALVARINO, T. et al. Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, v. 615, p. 297–306, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.278>
- 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. Disponível em: 10.1016/j.jhazmat.2014.06.031.
- ANAND, U. et al. Occurrence, transformation, bioaccumulation, risk and analysis of pharmaceutical and personal care products from wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 20, p. 3883–3904, 2022. DOI: 10.1007/s10311-022-01498-7. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01498-7>.
- APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23. ed. Washington, DC: APHA, 2017.
- ARAUJO, M. N. et al. Fixed bed in dark fermentative reactors: is it imperative for enhanced biomass retention, biohydrogen evolution and substrate conversion? *International Journal of Hydrogen Energy*, jul. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.306>
- AZIZAN, Nur Alyaa Zahida; KAMYAB, Hesam; YUZIR, Ali; ABDULLAH, Norhayati; VASSEGHIAN, Yasser; ALI, Ismat H.; ELBOUGHDIRI, Noureddine; SOHRABI, Mohsen. A seletividade de aceptores de elétrons para a remoção de cafeína, gliclazida e prazosina em um reator anaeróbio de manta de lodo ascendente (UASB). *Quimiosfera*, v. 303, p. 134828, set. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134828>.
- BIJLSMA, L. et al. Investigation of pharmaceuticals in a conventional wastewater treatment plant: Removal efficiency, seasonal variation and impact of a nearby hospital. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, 1 ago. 2021.
- BUENO, M. J. M. et al. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, v. 164, p. 267–273, 2012.
- CAYETANO, Roent Dune A.; KIM, Gi-Beom; PARK, Jungsu; YANG, Yung-Hun; JEON, Byong-Hun; JANG, Min; KIM, Sang-Hyoun. *Biofilm formation as an enhanced treatment method during anaerobic digestion of organic matter for biogas recovery*. *Bioresource Technology*, v. 344, parte B, p. 126309, jan. 2022. Elsevier.
- CARNEIRO, R. B. et al. 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, 2019.
- CARNEIRO, R. B. et al. Acidogenesis is a key step in the anaerobic biotransformation of organic micropollutants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 389, n. December 2019, p. 121888, 2020.
- CARNEIRO, Rodrigo B.; MUKAEDA, Caio M.; SABATINI, Carolina A.; SANTOS-NETO, Álvaro J.; ZAIAT, Marcelo. Influência da taxa de carga orgânica na biodegradação de

ciprofloxacina e sulfametoxazol em reatores anaeróbios de biofilme de leito fixo. *Environmental Management*, v. 273, 1 nov. 2020b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111170>.

CARNEIRO, R. B. et al. Two-phase (acidogenic-methanogenic) anaerobic fixed bed biofilm reactor enhances the biological domestic sewage treatment: Perspectives for recovering bioenergy and value-added by-products. *Journal of Environmental Management*, v. 317, p. 115388, set. 2022.

CARNEIRO, Rodrigo B.; GIL-SOLSONA, Rubén; SUBIRATS, Jessica; RESTREPO-MONTES, Esteban; ZAIAT, Marcelo; SANTOS-NETO, Álvaro J.; GAGO-FERRERO, Pablo. Vias de biotransformação de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCPs) durante a acidogênese e a metanogênese da digestão anaeróbica. *Revista de Materiais Perigosos*, v. 478, p. 135444, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135444>.

CARNEIRO, Rodrigo B. et al. Biosorption assessment of emerging contaminants onto acidogenic and methanogenic biofilm reactors: Influence of lipophilic and electrostatic interactions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 13, 2025.

CASSANI, S.; GRAMATICA, P. Identification of potential PBT behavior of personal care products by structural approaches. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 1, p. 19– 27, 2015.

CHEN, Wei Hsiang et al. Removals of pharmaceuticals in municipal wastewater using a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 140, p. 29–36, 1 maio 2019.

CHERNICHARO, C. A. DE L. Reatores anaeróbios. 2. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2016. v. 5

CHOPRA, Sunil; KUMAR, Dharmender. Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation. *HeliyonElsevier Ltd*, , 1 jun. 2020.

CREMONEZ, Paulo André; TELEKEN, Joel Gustavo; MEIER, Thompson Ricardo Weiser; ALVES, Helton José. Digestão anaeróbia em dois estágios no tratamento de resíduos agroindustriais: uma revisão. *Journal of Environmental Management*, v. 281, p. 111854, 2021. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111854>.

DO, M. H. et al. Challenges in the application of microbial fuel cells to wastewater treatment and energy production: A mini review. *Science of the Total Environment*, v. 639, p. 910–920, 2018.

DUBOIS, M. et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>

ENIOLA, Jamiu O. et al. A review on conventional and advanced hybrid technologies for pharmaceutical wastewater treatment. *Journal of Cleaner ProductionElsevier Ltd*, , 1 jul. 2022.

FALÁS, Per; WICK, Arne; CASTRONOVO, Sandro; HABERMACHER, Jonathan; TERNES, Thomas A.; JOSS, Adriano. Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water Research*, v. 95, p. 240–249, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.009>.

FERNANDES, Bruna Soares et al. Potential to produce biohydrogen from various wastewaters. *Energy for Sustainable Development*, v. 14, n. 2, p. 143-148, 2010. Tradução. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.esd.2010.03.004>. Acesso em: 07 nov. 2025.

FERNANDES, Bruna Soares et al. The effect of biomass immobilization support material and bed porosity on hydrogen production in an upflow anaerobic packed-bed bioreactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 170, n. 6, p. 1348-1366, 2013Tradução .. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0262-7>. Acesso em: 07 nov. 2025.

FERRAZ JUNIOR, A. D. N.; Etchebehere, C.; Zaiat, M. High organic loading rate on thermophilic hydrogen production and metagenomic study at an anaerobic packed-bed reactor treating a residual liquid stream of a Brazilian biorefinery. *Bioresource Technology*, v. 186, p. 81–88, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.035>

FONSECA, Mateus Cottorello. Influência do padrão de escoamento na remoção de antibióticos em reatores anaeróbios de leito fixo no tratamento de esgoto hospitalar. 2025. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2025. doi:10.11606/T.18.2025.tde-02062025-084202. Acesso em: 2025-11-13.

FRÉDÉRIC, O.; PERRODIN, Y. Pharmaceuticals in hospital wastewater: their ecotoxicity and contribution to the environmental hazard of the effluent. *Chemosphere*, v. 115, p. 31–39, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.016>. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.016>.

FUESS, L. T. Biodigestão anaeróbia termofilica de vinhaça em sistemas combinados do tipo acidogênico-metanogênico para potencialização da recuperação de bioenergia em biorrefinarias de cana-de-açúcar de primeira geração. 2017. Doutorado em Hidráulica e Saneamento – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

FUESS, L. T. et al. Full details on continuous biohydrogen production from sugarcane molasses are unraveled: performance optimization, self-regulation, metabolic correlations and quanti-qualitative biomass characterization. *Chemical Engineering Journal*, v. 414, n. November 2020, p. 128934, 2021.

Gonzalez-Martinez. et al. Archaeal and bacterial community dynamics and bioprocess performance of a bench-scale two-stage anaerobic digester. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.100, n.13, p.6013–6033, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7393-z>

GROS, Meritxell et al. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International*, v. 36, n. 1, p. 15–26, 2010.

GROSSELI, G. M. Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto aerobia e anaerobia. 2016. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

KIANI, M. K. D.; PARSAEE, M.; ARDEBILI, S. M. S.; REYES, I. P.; FUESS, L. T.; KARIMI, K. *Different bioreactor configurations for biogas production from sugarcane vinasse: a comprehensive review*. *Biomass and Bioenergy*, v. 161, p. 106446, jun. 2022. Elsevier BV. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106446>.

KOSEK, Klaudia et al. Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs) - Examples and challenges based on selected EU countries. *Environmental Science and Policy* Elsevier Ltd, , 1 out. 2020.

KOUAMAKI, Elena et al. Fate of emerging contaminants in high-rate activated sludge systems. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 18, n. 2, p. 1–16, 2 jan. 2021.

LEITE, J. A. C. et al. Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 579–586, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.10.009>

LONAPPAN, L.; BRAR, S. K.; DAS, R. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity – A review. *Environment International*, v. 96, p. 127–138, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.014>.

LOWRY, O. H. et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *The Journal of Biological Chemistry*, v. 193, n. 1, p. 265–275, 1951. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0021-9258\(19\)52451-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)52451-6)

Martins et al.,

MACÊDO, W. V.; Duarte Oliveira, G. H.; Zaiat, M. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) anaerobic biodegradation occurs during acidogenesis. *Chemosphere*, p. 130995, maio 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130995>

MACÊDO, Williane Vieira. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) degradation in anaerobic biosystems: from bioengineering to meta-omics. 2022. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18139/tde-08082022-164154/>. Acesso em: 13 nov. 2025.

MARTINS, Giovana Silva et al. Continuous removal of caffeine in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass bioreactor: identification of transformation products. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, n. 49, p. 107759–107771, 1 out. 2023.

MELVIN, S. D.; LEUSCH, F. D. L. Removal of trace organic contaminants from domestic wastewater: A meta-analysis comparison of sewage treatment technologies. *Environment International*, v. 92–93, p. 183–188, 2016. Disponível em: [10.1016/j.envint.2016.03.031](https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.03.031).

PENG, X.; WU, Q.; ZHANG, Y.; WANG, C.; MA, X. Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in municipal wastewater treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, v. 652, p. 732–750, 2019. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2018.10.091](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.091).

PHAN, Hop V. et al. The fate of trace organic contaminants during anaerobic digestion of primary sludge: A pilot scale study. *Bioresource Technology*, v. 256, p. 384–390, 1 maio 2018.

REZAEI, R. et al. Biodegradation of the atenolol and nitrogen removal using the sequencing batch biofilm reactor. *Bioresource Technology Reports*, v. 18, 1 jun. 2022.

ROGERI, R. C. et al. Strategies to control pH in the dark fermentation of sugarcane vinasse: impacts on sulfate reduction, biohydrogen production and metabolite distribution. *Journal of Environmental Management*, v. 325, 1 jan. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116495>

ROUT, Prangya R.; ZHANG, Tian C.; BHUNIA, Puspendu; SURAMPALLI, Rao Y. Technologies for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants: a review. *Science of the Total Environment*, v. 753, p. 141990, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>.

SAMAL, Kundan; MAHAPATRA, Saswat; ALI, Md Hibzur. Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus*, v. 6, p. 100076, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>.

SILVA, A. J. et al. Evaluation of support materials for the immobilization of sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea. *Anaerobe*, v. 12, n. 2, p. 93–98, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2005.12.003>

SOUSA, D. N. R. de et al. Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater. *Science of the Total Environment*, v. 484, n. 1, p. 19–26, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.135>

TANG, Yixin; ZHAO, Bo; LIU, Chunguang. Removal mechanisms of β-blockers by anaerobic digestion in a UASB reactor with carbon feeding. *Bioresource Technology Reports*, v. 11, 1 set. 2020.

TAYLOR, K. A. C. C. A simple colorimetric assay for muramic acid and lactic acid. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.56, p.49–58, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/bf02787869>.

TORRES, P. Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários (Dissertação – Mestrado). Universidade de São Paulo, 1992.

XIA, Y. et al. Diversity and assembly patterns of activated sludge microbial communities: A review. *Biotechnology Advances*, v. 36, n. 4, p. 1038–1047, 2018.

YANG, Yi; OK, Yong Sik; KIM, Ki-Hyun; KWON, Eilhann E.; TSANG, Yiu Fai. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, v. 596–597, p. 303–320, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>.