



REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL EM REATOR DE LEITO MÓVEL COM  
BIOFILME (MBBR) EM DOIS ESTÁGIOS

Mariana das Dôres Gomes de Lima

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti  
João Paulo Bassin

Rio de Janeiro  
Novembro de 2022

REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL EM REATOR DE LEITO MÓVEL COM  
BIOFILME (MBBR) EM DOIS ESTÁGIOS

Mariana das Dôres Gomes de Lima

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE  
PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE  
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Banca Examinadora: Prof<sup>a</sup>. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Prof. João Paulo Bassin

Prof. Enrico Mendes Saggioro

Prof<sup>a</sup>. Juacyara Carbonelli Campos

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2022

*Aos meus pais, Edgar e Marilene,  
por todo amor e apoio.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades e por sempre guiar meus passos.

Aos meus pais, Edgar e Marilene, que sempre me incentivaram, apoiaram e nunca mediram esforços para que eu realizasse meus sonhos e chegasse até aqui. Vocês são o que tenho de mais precioso na vida.

A Professora Márcia pela disposição em tirar dúvidas, transmissão de conhecimento e motivação.

Ao Professor João por toda ajuda e transmissão de conhecimento

Aos amigos do LabPol pela amizade e pelos momentos de descontração que me proporcionaram dentro e fora da universidade, vocês foram essenciais nessa jornada.

Ao amigo Henrique Castro, que sempre me incentivou e acreditou em mim. Você foi o melhor presente que a UFRuralRJ me deu.

Aos amigos Carlos Eduardo e Lorane, que são meus melhores amigos e irmãos de coração. Obrigada por estarem comigo em todos os momentos.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL EM REATOR DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME (MBBR) EM DOIS ESTÁGIOS

Mariana das Dôres Gomes de Lima

Novembro/2022

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Programa: Engenharia Química

O sulfametoxazol (SMX) é um dos antibióticos mais indicados para combater infecções do trato urinário, já tendo sido detectado nos sistemas de esgoto de vários países em diferentes concentrações (ng/L a µg/L). Processos biológicos são frequentemente utilizados em estações de tratamento de efluentes, mas a avaliação da eficiência dos biorreatores na remoção de SMX não é amplamente relatada na literatura. Dessa forma, foi avaliada a remoção de SMX utilizando uma matriz de efluente sanitário sintético (400, 30, 10 mg/L de DQO, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e SMX, respectivamente) em sistema de reator de leito móvel com biofilme (MBBR) em dois estágios (MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub>). Durante o período de operação dos MBBRs, foram monitorados a remoção de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal e sua conversão em nitrito e nitrato, a remoção de SMX e a concentração de sólidos suspensos e aderidos no biofilme. Os resultados obtidos mostraram eficiências médias de remoção de  $87,31 \pm 6,06\%$  e  $87,34 \pm 12,22\%$  para matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, respectivamente. A remoção total média de SMX foi de  $58,09 \pm 41,01\%$ , sendo a maior parte removida no segundo reator. Os resultados revelaram que mesmo com a presença de SMX em concentrações na ordem de mg/L, potencialmente inibidoras para os microrganismos, os reatores apresentaram altas remoções de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Além disso, com a configuração escolhida conseguiu-se remover SMX.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

REMOVAL OF THE SULFAMETHOXAZOLE ANTIBIOTIC IN A MOVING BED BIOFILM REACTOR  
(MBBR) IN TWO STAGES

Mariana das Dôres Gomes de Lima

November/2022

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Department: Chemical Engineering

Sulfamethoxazole (SMX) is one of the most indicated antibiotics to fight urinary tract infections, having already been detected in the wastewater systems of several countries in different concentrations (ng/L to µg/L). Biological processes are often used in wastewater treatment plants, but the evaluation of the efficiency of bioreactors in the removal of SMX is not widely reported in the literature. Thus, the removal of SMX was evaluated using a synthetic sanitary wastewater (400, 30, 10 mg/L of COD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and SMX, respectively) in a two-stage moving bed biofilm reactor (MBBR) system (MBBR<sub>1</sub> and MBBR<sub>2</sub>). During the operation of the MBBRs, the removal of organic matter and ammoniacal nitrogen and its conversion to nitrite and nitrate, the removal of SMX, and the concentration of suspended and attached solids were monitored. The results obtained showed average removal efficiency of  $87.31 \pm 6.06\%$  and  $87.34 \pm 12.22\%$  for organic matter and ammoniacal nitrogen, respectively. The average total removal of SMX was  $58.09 \pm 41.01\%$ , most of which was removed in the second reactor. The results revealed that, even with the presence of SMX at concentrations in the order of mg/L, potentially inhibitory for the microorganisms, the reactors exhibited high removals of organic matter and ammoniacal nitrogen. Besides, with the chosen configuration it was possible to remove SMX.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVOS .....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES .....	17
3.2 ANTIBIÓTICOS .....	21
3.3 SULFAMETOXAZOL .....	23
3.4 TRATAMENTO BIOLÓGICO .....	28
3.5 REATORES DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME (MBBR) .....	30
4. MATERIAL E MÉTODOS .....	42
4.1 EFLUENTE SINTÉTICO .....	42
4.2 SISTEMA MBBR .....	43
4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA .....	46
4.3.1 Demanda Química de Oxigênio .....	47
4.3.2 Nitrogênio Amoniacal .....	47
4.3.3 Nitrito e Nitrato .....	48
4.3.4 Sulfametoxazol .....	49
4.3.5 Sólidos Suspensos Totais, Voláteis e Fixos .....	49
4.3.6 Sólidos Aderidos Totais .....	50
4.3.7 Ensaios cinéticos .....	51
4.3.8 pH, Temperatura e Oxigênio Dissolvido .....	52
4.3.9 Carga orgânica volumétrica (COV) e carga orgânica superficial (COS) ....	53
4.3.10 Taxa específica de desprendimento ( $t_d$ ) .....	53
4.3.11 Tempo de retenção de células ( $\theta$ ) .....	54
4.3.11 Quantidade de biomassa ( $X$ ) .....	54
4.3.12 Eficiências de remoção .....	54

4.3.13 Balanço de nitrogênio .....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 TEMPERATURA, pH e OD .....	56
5.2 REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	57
5.3 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO .....	62
5.4 REMOÇÃO DO SULFAMETOXAZOL.....	69
5.5 SÓLIDOS SUSPENSOS E ADERIDOS .....	74
6. CONCLUSÕES .....	82
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Possíveis caminhos percorridos por um fármaco após descarte no meio ambiente (Fonte: adaptado de BILA e DEZOTTI, 2003). .....	20
Figura 3.2: Estruturas químicas das sulfonamidas.....	23
Figura 3.3: Fórmula estrutural do antibiótico sulfametoxazol. ....	24
Figura 3.4: Equilíbrios ácido-base de sulfas em solução aquosa. $\text{SH}_2^+$ = forma catiônica, protonada; SH = forma neutra; e $\text{S}^-$ = forma aniônica, desprotonada (Fonte: BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2004).....	24
Figura 3.5: espectro de absorção na região do UV-Vis em vários pH em concentração de 10 mg/L (Fonte: BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2004).....	25
Figura 3.6: Locais de ação das sulfonamidas e trimetoprima em uma bactéria. (Fonte: adaptado de LOPES, 2019) .....	26
Figura 3.7: Etapas da formação do biofilme: 1. Fixação inicial das células à superfície; .....	30
Figura 3.8: Reator de leito móvel com biofilme: (a) MBBR aeróbio e (b) MBBR anaeróbio e anóxico, com agitação mecânica. (Fonte: adaptado de RUSTEN <i>et al.</i> , 2006). .....	32
Figura 3.9: Crescimento do biofilme majoritariamente na porção protegida em suportes utilizados em MBBR: (a) suporte K5 e (b) suporte AnoxKaldnes™ Z-MBBR™ (Fonte: VEOLIA, 2015). .....	33
Figura 3.10: Influência da concentração de oxigênio dissolvido para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal. (Fonte: adaptado de NOGUEIRA, 2016) .....	37
Figura 4.1: Esquema dos reatores de leito móvel com biofilme em série.....	43
Figura 4.2: Reatores de leito móvel com biofilme durante operação.....	44
Figura 4.3: Suporte K1 .....	44
Figura 5.1: Concentração de matéria orgânica solúvel, medida em termos de DQO, durante todo o período de operação do sistema MBBR de dois estágios.....	57
Figura 5.2: Porcentagem de remoção de DQO durante todo o período de operação do sistema MBBR de dois estágios.....	58
Figura 5.3: Contribuição do MBBR <sub>1</sub> e MBBR <sub>2</sub> para a remoção de DQO solúvel.....	59
Figura 5.4: Ensaio para determinação da taxa máxima de remoção de matéria orgânica solúvel. ....	60

Figura 5.5: Taxa de remoção de matéria orgânica (DQOs) por unidade de volume obtida para o MBBR <sub>1</sub> e MBBR <sub>2</sub> em cada um dos ensaios em batelada.....	61
Figura 5.6: Concentrações de nitrogênio amoniacal (afluente, saída do MBBR <sub>1</sub> e saída do MBBR <sub>2</sub> ) durante todo o período de operação dos reatores MBBR. ....	63
Figura 5.7: Porcentagem de remoção de nitrogênio amoniacal durante todo o período de operação dos MBBRs. ....	63
Figura 5.8: Contribuição do MBBR <sub>1</sub> e MBBR <sub>2</sub> para a remoção de nitrogênio amoniacal. ....	64
Figura 5.9: Ensaios para determinação da taxa de remoção de nitrogênio amoniacal e formação de nitrito e nitrato em função do tempo. ....	66
Figura 5.10: Taxa de remoção de nitrogênio amoniacal e formação de nitrito e nitrato por unidade de volume. (a) MBBR <sub>1</sub> e (b) MBBR <sub>2</sub> . ....	67
Figura 5.11: Teores de amônio, nitrito e nitrato na entrada e saída dos reatores. (a) MBBR <sub>1</sub> e (b) MBBR <sub>2</sub> .....	69
Figura 5.12: Concentrações de SMX na entrada, saída do MBBR <sub>1</sub> e saída do MBBR <sub>2</sub> . ....	70
Figura 5.13: Porcentagem de remoção de SMX durante todo o período de operação dos MBBRs. ....	70
Figura 5.14: Concentração de sólidos suspensos, fixos e voláteis no efluente ao longo da operação: (a) MBBR <sub>1</sub> e (b) MBBR <sub>2</sub> . ....	75
Figura 5.15: Concentração de sólidos aderidos: (a) MBBR <sub>1</sub> nos dias 7, 90 e 174 de operação e (b) MBBR <sub>2</sub> nos dias 7, 90 e 174 de operação. ....	77
Figura 5.16: Proporção SAT e SST nos sólidos totais: (a) MBBR <sub>1</sub> e (b) MBBR <sub>2</sub> . ....	78
Figura 5.17: Taxa específica de desprendimento ( $t_d$ ) para os reatores MBBR <sub>1</sub> e MBBR <sub>2</sub> .....	79
Figura 5.18: Tempo de retenção celular para o MBBR <sub>1</sub> e MBBR <sub>2</sub> . ....	80
Figura 5.19: Fotografia dos suportes dos MBBRs: (a) MBBR <sub>1</sub> dia 7; (b) MBBR <sub>1</sub> dia 90; (c) MBBR <sub>1</sub> dia 174; (d) MBBR <sub>2</sub> dia 7; (e) MBBR <sub>2</sub> dia 90 e (f) MBBR <sub>2</sub> dia 174.....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Concentrações de alguns fármacos detectados no meio ambiente. ....	18
Tabela 3.2: Propriedades químicas e físicas do antibiótico sulfametoxazol.....	25
Tabela 3.3: Concentração de SMX encontrado em diferentes matrizes aquosas. ....	27
Tabela 3.4: Exemplos de alguns processos utilizados em sistemas para tratamento biológico de efluentes.....	28
Tabela 3.5: Características de alguns dos suportes utilizados em sistemas MBBR. ....	34
Tabela 3.6: Aplicações do MBBR para o tratamento de efluentes. ....	38
Tabela 3.7: Aplicações do MBBR para o tratamento de antibióticos.....	41
Tabela 4.1: Efluente sintético utilizado na alimentação do MBBR.....	42
Tabela 4.2: Componentes da solução de micronutrientes. ....	42
Tabela 4.3: Especificações do suporte K1 utilizado nos MBBRs ....	45
Tabela 4.4: Características da operação do sistema de MBBRs em série.....	45
Tabela 4.5: Parâmetros analisados, frequência, tipo de amostragem e métodos utilizados nas análises. ....	46
Tabela 5.2: Resumo dos dados de desempenho de remoção de DQO solúvel para os reatores MBBR <sub>1</sub> e MBBR <sub>2</sub> .....	60
Tabela 5.3: Taxas máximas (volumétrica, superficial e específica) de remoção de DQO obtidas nos testes em batelada.....	62
Tabela 5.4: Resumo dos dados de desempenho de remoção de nitrogênio amoniacal para os reatores MBBR <sub>1</sub> e MBBR <sub>2</sub> .....	65
Tabela 5.5: Taxas máximas (volumétrica, superficial e específica) de remoção de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> obtidas nos testes em batelada.....	67
Tabela 5.6: Desempenho da remoção de SMX no MBBR <sub>1</sub> , MBBR <sub>2</sub> e global.....	70
Tabela 5.7: Concentração de sólidos suspensos totais no efluente ao longo da operação .....	76
Tabela 5.8: Concentração de sólidos aderidos totais nos dias 7, 90 e 174 de operação. ....	78

## ABREVIações

BOA - Bactérias Oxidadoras de Amônio

BON - Bactérias Oxidadoras de Nitrito

COS - Carga Orgânica Superficial

COV - Carga Orgânica Volumétrica

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DQOs - Demanda Química de Oxigênio Solúvel

EPS - Substâncias Poliméricas Extracelulares (*extracellular polymeric substances*)

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*)

MBBR - Reator de Leito Móvel com Biofilme (do inglês, *Moving Bed Biofilm Reactor*)

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

SAF - Sólidos Aderidos Fixos

SAT - Sólidos Aderidos Totais

SAV - Sólidos Aderidos Voláteis

SMX - Sulfametoxazol

SSF - Sólidos Suspensos Fixos

SST - Sólidos Suspensos Totais

SSV - Sólidos Suspensos Voláteis

TRH - Tempo de Retenção Hidráulica

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, *U.S. Environmental Protection Agency*)

## 1. INTRODUÇÃO

Segundo o levantamento da consultoria IQVIA mercado farmacêutico global alcançou US\$ 1,74 trilhões em vendas em 2020, já o mercado brasileiro de medicamentos movimentou R\$ 76,98 bilhões em 2020 e cerca de R\$ 88,28 bilhões em 2021. Com uma população crescente e que envelhece a cada ano, o Brasil terá um acentuado crescimento na demanda por medicamentos e serviços de saúde. Nesse contexto, as indústrias farmacêuticas, distribuidoras e varejistas aumentarão seus lucros no mercado brasileiro (FIGUEIREDO, 2020).

O Brasil, no qual existe uma farmácia a cada 2.365 habitantes, está entre os países que mais consomem medicamentos no mundo, segundo dados do Conselho Federal de Farmácia (2021). O acesso a farmácias e drogarias e a facilidade na aquisição de medicamentos, popularmente conhecido "balcão da farmácia", promovem um aumento no consumo de medicamentos pela maioria da população brasileira (FIGUEIREDO, 2020).

Segundo Figueiredo (2020) o consumo de medicamentos no âmbito nacional pode estar relacionado ao difícil acesso aos serviços de saúde; a cultura do brasileiro em praticar a automedicação, e ao fato de que alguns medicamentos podem ser adquiridos e consumidos sem a orientação devida. Estimativas da Organização Mundial da Saúde (OMS) mostram que cerca de 50% dos usuários de medicamentos o fazem de forma incorreta.

Existem diferentes classes de fármacos, como antiepilépticos, analgésicos, hormônios, betabloqueadores cardíacos, antissépticos, contraceptivos, anti-hipertensivos, antibióticos e psicoterapêuticos, que são utilizados tanto na medicina humana quanto na medicina animal e diversos estudos já identificaram a sua presença em águas superficiais e subterrâneas (OHORO *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2013). Através de técnicas analíticas foi possível a detecção de concentrações traço de fármacos, da ordem de micro e nanogramas, em águas residuárias. Uma vez detectados no meio ambiente, os fármacos passaram a ser objeto de estudo devido ao impacto negativo que podem à saúde e ao meio ambiente (KANAFIN *et al.*, 2021).

A destinação de medicamentos vencidos ou deteriorados de forma incorreta propiciam o agravamento desse cenário. Além disso, o corpo humano não é capaz de metabolizar completamente os medicamentos ingeridos, apenas parte é metabolizada, sendo eliminada na urina, por exemplo (POLIANCIUC *et al.*, 2020).

Dessa forma, não apenas o composto farmacêutico original, mas também seus metabólitos são excretados e chegam nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) onde serão degradados/removidos junto com outros contaminantes (FALEYE *et al.*, 2018).

Dentre as classes de fármacos, uma que se destaca são os antibióticos. Os antibióticos são compostos naturais ou sintéticos, classificados como bactericidas, quando causam a morte da bactéria, ou bacteriostáticos, quando promovem a inibição do crescimento microbiano (GUIMARÃES; DA SILVA MOMESSO; PUPO, 2010).. A resistência aos antibióticos tem crescido ao redor do mundo, o abuso de agentes antibacterianos levou à presença de resistência bacteriana severa, o que facilita a proliferação de bactérias resistentes e até mesmo “superbactérias” (ASLAM *et al.*, 2018; GRAY e WENZEL, 2020). Superbactérias são microrganismos que conseguiram se adaptar geneticamente à ação de antibióticos, essas bactérias são mais difíceis de tratar, exigindo doses mais altas de agentes antibacterianos ou medicamentos alternativos que têm mais toxicidade e representam sérias ameaças à saúde humana e animal (LEVY e MARSHALL, 2004; MAGIORAKOS *et al.*, 2012).

O antibiótico sulfametoxazol vem sendo utilizado desde 1940 (SADAÑA *et al.*, 2004). Ele é um antibiótico de amplo espectro da classe das sulfonamidas, cuja combinação com a trimetoprima compõe o fármaco apontado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como o mais indicado medicamento para combate de infecções do trato urinário (Bula Bactrim®). Além disso, dentre as sulfonamidas, o sulfametoxazol é um dos compostos encontrados em maior concentração nas estações de tratamento de esgoto (SU *et al.*, 2022). O sulfametoxazol foi detectado em concentrações de até 7,9 mg/L em ETEs na China, país no qual o sulfametoxazol está entre os antibióticos de maior consumo. No Brasil, esse composto foi detectado na concentração de 1,1 ng/L em um corpo d'água (Rio Atibaia – SP) e até 106 ng/L em um de seus afluentes que recebe o esgoto tratado (LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011).

Os métodos tradicionais de tratamento de efluentes, por exemplo, processo de lodo ativado, apresentam eficiências de remoção diferentes para o sulfametoxazol havendo, portanto, a necessidade de avaliação e estudo de métodos alternativos específicos para esse propósito (ROUT *et al.*, 2021). Para exemplificar, Larcher e

Yargeau (2012) observaram uma remoção de 13% do antibiótico, utilizando 3,8 mg/L e SMX em um processo de lodo ativado.

ALEXY; KÜMPEL; KÜMMERER (2004) avaliaram a biodegradabilidade sulfametoxazol. Com a concentração variando entre 35 µg/L até 3,76 mg/L, a biodegradação em 14 dias foi de 2% e com 28 dias foi de 4 %. Göbel *et al.* (2007) avaliaram a remoção do sulfametoxazol em lodo ativado convencional e obtiveram remoção de 60%

Processos com biofilme tem sido cada vez mais utilizados como uma opção de tratamento biológico, podendo ser uma alternativa interessante para promover a remoção do sulfametoxazol (VON SPERLING, 1996). Dentre esses, se destaca os reatores de leito móvel com biofilme (*Moving Bed Biofilm Reactor*, MBBR). O MBBR é uma tecnologia que pode ser facilmente introduzida em plantas já existentes e que une as melhores características do lodo ativado e dos processos com biofilme (BASSIN; DEZOTTI, 2008).

Dessa forma, esse estudo propõe a aplicação de um sistema MBBR em dois estágios para a remoção do fármaco sulfametoxazol em uma matriz sintética representativa de um efluente doméstico.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de remoção do antibiótico sulfametoxazol de um efluente sanitário sintético por meio de tratamento biológico em um sistema de reatores de leito móvel com biofilme em dois estágios.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Avaliar a remoção biológica de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal no sistema MBBR de dois estágios;
- ❖ Avaliar a remoção de sulfametoxazol em reator MBBR em dois estágios;
- ❖ Avaliar as taxas máximas de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal na presença de sulfametoxazol;
- ❖ Avaliar o comportamento das frações de biomassa aderida e suspensa ao longo da operação do sistema com SMX;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

A água é um elemento natural, indispensável para a manutenção da vida no planeta Terra e, devido ao aumento contínuo da poluição, a qualidade da água vem se tornando um assunto de crescente preocupação.

De acordo com Jacobi *et al.* (2016) a Organização Mundial de Saúde informou que em 2015 mais de 750 milhões de pessoas não tinham acesso a fontes de água para consumo. Além disso, mais de 2,5 bilhões de pessoas não possuíam saneamento básico em suas residências. Especialistas preveem que o aumento da demanda por comida e energia, atrelado ao impacto das mudanças climáticas e ao crescimento populacional ameaçam 80% da população mundial quanto à disponibilidade de recursos hídricos (LANZARINI, 2020).

A degradação dos corpos hídricos e a escassez de água potável são questões de crescente preocupação em todo o mundo, principalmente devido a presença dos micropoluentes emergentes provenientes do descarte inadequado de esgotos sanitários *in natura* e mesmo dos tratados, uma vez que os processos de tratamento empregados nas ETEs não são capazes de removê-los (HAIROM *et al.*, 2021).

Por volta do século XIX, atribuíam-se a transmissão de doenças letais como a cólera e febre tifóide ao contato físico entre o enfermo e a pessoa sadia. Foi a partir dos estudos de epidemiologista John Snow, em adição com pesquisas do cientista francês Pasteur em 1860 e do cientista alemão Robert Koch (com a descoberta de patógenos microbianos), que foi atribuída à água o veículo de tais patógenos. (HOWE *et al.*, 2016)

O desenvolvimento da indústria e a grande quantidade de recursos naturais explorados levaram ao descarte de resíduos no meio ambiente, especialmente o aquático, muitas vezes, sem qualquer tratamento prévio, causando assim a poluição das águas de rios, lagos e oceanos (UNEP, 2019).

Dentre os contaminantes presentes, os fármacos, chamados de contaminantes emergentes, vêm chamando a atenção, pois geralmente ETEs são pouco eficazes em removê-los (GOGOI *et al.*, 2017).

Na década de 70, começou-se a atentar para a presença de fármacos em ambientes aquáticos (MELO *et al.*, 2009). Desde então, diversos estudos têm sido

realizados e revelaram a presença desses poluentes em várias partes do mundo, conforme apresentado na Tabela 3.1. De acordo com Santos *et al.* (2010) os fármacos mais frequentemente detectados em ambientes aquáticos são classificados como anti-inflamatórios não esteroides (16%), antibióticos (15%), reguladores lipídicos (12%) e hormônios sintéticos (9%), que somados, perfazem 52% dos 134 artigos publicados entre 1997 e 2009 sobre a ocorrência de fármacos em ambientes aquáticos.

Tabela 3.1: Concentrações de alguns fármacos detectados no meio ambiente.

Substâncias	Concentrações	Condições	Referência
Sulfametoxazol	0.318 -16,009 µg/mL	Água natural/EUA	ZAFAR <i>et al.</i> , (2021)
	4 ng/L	Reservatório de água doce/Paquistão	KHAN <i>et al.</i> (2013)
	9 µg/L	ETE de hospital	
Ibuprofeno	40 µg/L	Corpos d'água/Tailândia	VAN DOORSLAER <i>et al.</i> (2014)
	16,0 µg/L	Esgoto sanitário/Finlândia	KANAFIN <i>et al.</i> (2021)
	711 - 17933 ng/L	ETE/Taiwan	LIN <i>et al.</i> (2010)
Trimethoprim	10 µg/L	ETE/Espanha	ARIAS <i>et al.</i> (2018)
	111,2 ng/L	ETE/Grécia	SANTOS <i>et al.</i> (2013)
	66,6 - 299 ng/L	ETE de hospital/Portugal	SANTOS <i>et al.</i> (2013)
Ofloxacina	10 ng/L	ETE/Suécia	GROS <i>et al.</i> (2012)
Tetraciclina	22,8 ng/L	ETE de hospital/Portugal	SANTOS <i>et al.</i> , (2013)
17β-Estradiol	0,021 µg/L	Esgoto doméstico/Brasil	BILA e DEZOTTI, (2003)

No Brasil, as estações de tratamento de água têm sido comumente projetadas para remover material particulado e microrganismos, com significativa predominância da tecnologia convencional de potabilização compreendendo as etapas de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção. Sua remoção varia bastante, dependendo da complexidade do tratamento utilizado e das condições de operação. (LIMA *et al.*, 2014; ROUT *et al.*, 2021).

Ao longo dos anos, tem-se comprovado que muitos dos poluentes emergentes causam efeitos a nível bioquímico, com consequências sobre o sistema endócrino e,

em alguns casos, podem acarretar deficiência no sistema imunológico, carcinogênica e mutagênica. Dessa forma, apesar de ser impossível avaliar a sua real magnitude, o crescente consumo desses compostos representa um risco ambiental concreto, principalmente pela incapacidade de acompanhar o comportamento, a velocidade de distribuição, os níveis e efeitos ambientais (BORGES *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, o conhecimento sobre a ocorrência de fármacos no meio ambiente aumentou em grande parte devido ao desenvolvimento de novas técnicas analíticas (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006).

De acordo com Suárez *et al.* (2008) compreender as características dos poluentes é muito importante para esclarecer o seu mecanismo de degradação e transporte durante o tratamento de efluentes podem afetar o mecanismo de adsorção, fotodegradação, volatilização e degradação e/ou biotransformação de compostos.

A eficiência de remoção dos fármacos em ETE depende das propriedades físico-químicas de cada composto. Vários trabalhos relatam que a eliminação destes compostos é frequentemente incompleta, pois a taxa de remoção é variável (MELO *et al.*, 2009).

Esses compostos químicos são moderadamente solúveis em água, lipofílicos e biologicamente ativos. Fármacos são administrados topicamente (inalação e aplicação na pele), internamente (administração oral), ou parenteralmente (injeções e infusões) em hospitais, clínicas e em casa. Depois do uso, essas substâncias são absorvidas, distribuídas, parcialmente metabolizadas, e finalmente excretadas do corpo. Para serem usados com segurança, a maioria dos fármacos são fabricados de uma maneira a serem metabolizados em órgãos como fígado ou rim, depois de atingirem os efeitos farmacológicos desejados. O metabolismo elimina moléculas da droga em excesso, assim como outros compostos tóxicos xenobióticos, via uma série de biotransformações enzimáticas e os converte em compostos mais polares e hidrofílicos (IKEHATA; JODEIRI NAGHASHKAR; GAMAL EL-DIN, 2006). A principal forma que os resíduos de fármacos entram no meio ambiente é através do lançamento de esgotos domésticos. Entretanto, também devem ser considerados os efluentes das indústrias farmacêuticas, efluentes rurais, a presença de fármacos no esterco animal utilizado para a adubação do solo e a disposição inadequada de fármacos após a expiração do prazo de validade (MELO *et al.*, 2009). A Figura 3.1 apresenta o destino dos antibióticos no meio ambiente desde sua produção.

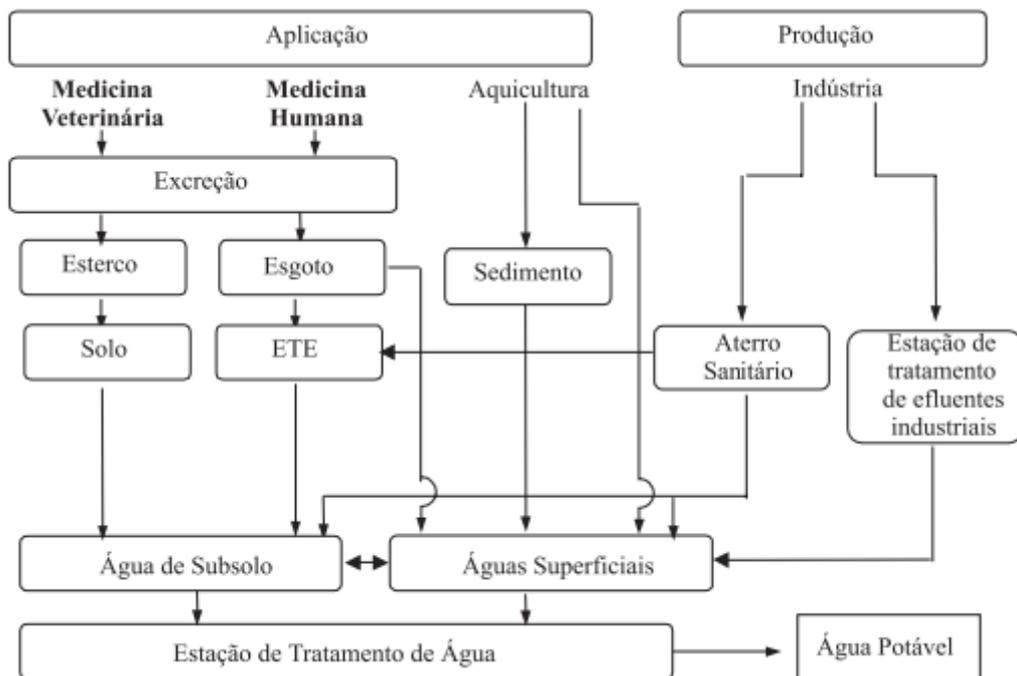


Figura 3.1: Possíveis caminhos percorridos por um fármaco após descarte no meio ambiente (Fonte: adaptado de BILA e DEZOTTI, 2003).

Segundo Bila e Dezotti (2003) podem existir nas ETEs três destinos possíveis para qualquer fármaco individual:

1. Pode ser biodegradável;
2. Pode passar por algum processo metabólico ou ser degradado parcialmente;
3. Pode ser persistente.

Para Lima e Bergamasco (2017) controlar o lançamento fármacos na água através de políticas rigorosas é difícil, como a proibição da produção de hormônios sintéticos, em especial pela importância na regulação do sistema endócrino. Desta maneira, os efeitos fisiológicos e os possíveis impactos negativos dos estrogênios sintéticos no ambiente podem ser minimizados por meio de vários tratamentos e procedimentos de remediação, por exemplo.

No Brasil não há legislação que possa servir como âncora para controle de resíduos que os consumidores descartam continuamente no meio ambiente (LIMA *et al.*, 2015).

Ao contrário de outros microcontaminantes, tais como pesticidas e poluentes industriais, cujas concentrações no meio ambiente tenderão a diminuir devido a restrições legais, é esperada uma ampliação no consumo dos fármacos em decorrência dos seus efeitos benéficos à saúde, podendo, conseqüentemente, resultar em aumento na sua ocorrência no meio ambiente (TAMBOSI, 2008).

Para se entender o destino dos fármacos em uma ETE, é importante avaliar os principais mecanismos de remoção atuantes, que por sua vez são definidos pelas propriedades físico-químicas dos microcontaminantes, pela configuração dos sistemas de tratamento, pelas condições ambientais e pelos parâmetros operacionais dos processos de tratamento (VIRKUTYTE; VARMA; JEGATHEESAN, 2010).

Antibióticos e desreguladores endócrinos (DE) são os mais discutidos na literatura. O primeiro por ocasionar o desenvolvimento de populações bacterianas resistentes e por serem usados em grandes quantidades na medicina humana e veterinária; o segundo por causar perturbações no sistema endócrino por substâncias como os estrogênios, afetando o sistema reprodutivo de organismos aquáticos (BILA e DEZOTTI, 2003).

### 3.2 ANTIBIÓTICOS

O monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente tem ganhado interesse relacionado ao fato de inúmeras dessas substâncias serem repetidamente encontradas em efluentes de ETEs e águas naturais, em concentrações na faixa de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ .

Os agentes antimicrobianos estão entre os exemplos mais notáveis dos avanços da medicina contemporânea. Inúmeras doenças infecciosas que em outro momento da história foram consideradas incuráveis e letais, hoje são passíveis de tratamento com apenas alguns comprimidos. A atividade extremamente poderosa e específica dos fármacos antimicrobianos decorre de sua seletividade para alvos exclusivos dos microrganismos ou muito mais importante neles do que nos seres humanos (KATZUNG, 2010).

Os microrganismos têm a capacidade de adaptar-se às condições ambientais através de uma variedade de mecanismos efetivos, e sua resposta à pressão dos antibióticos não é uma exceção. Uma consequência inevitável do uso de fármacos

antimicrobianos consiste na seleção de microrganismos resistentes, constituindo, talvez, o exemplo mais óbvio da evolução em ação. A prescrição excessiva e o uso inadequado de antimicrobianos propiciaram um aumento significativo na prevalência de patógenos resistentes a múltiplos fármacos (KATZUNG, 2010).

Foram identificados os alvos moleculares mais vulneráveis dos fármacos antimicrobianos. Enquanto se aguarda a identificação de novos alvos e compostos, é provável que com o tempo, não se tenha outra solução a não ser depender das famílias de fármacos atualmente disponíveis. Frente ao contínuo desenvolvimento de resistência nos microrganismos, serão necessários esforços consideráveis para manter a eficácia desses grupos de fármacos (KATZUNG, 2010).

A multirresistência bacteriana está ligada a persistência ao uso de antimicrobianos de forma inadequada e seu uso excessivo pela população, com isso, a sua eficácia é reduzida. Essa resistência pode ser definida como a capacidade adquirida por um organismo de resistir aos efeitos de que um agente quimioterápico, ao qual ele é completamente susceptível (GUIMARÃES; DA SILVA MOMESSO; PUPO, 2010; SILVA *et al.*, 2017).

Com o uso e descarte inadequado de diversos tipos de antibióticos, muitas vezes sem o acompanhamento de um profissional da área de saúde e ambiental, os princípios ativos desta classe de medicamentos podem atingir o meio ambiente. Esses fármacos podem causar grave desequilíbrio na microbiota do solo, favorecendo o crescimento de uma determinada espécie mais resistente em detrimento de outras (SILVA *et al.*, 2017).

No mundo foi identificada a presença de fármacos como hormônios, anestésicos, antilipêmicos, antidepressivos, anti-inflamatórios e principalmente antibióticos presentes em esgotos domésticos, águas superficiais e subterrâneas. Em média, 50% da dosagem de um medicamento é eliminada inalterada pelo organismo impactando o meio ambiente (LIMA *et al.*, 2015).

Segundo dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), no Brasil, cerca de 20% de toda a produção farmacêutica é descartada no lixo comum onde os consumidores descartam esses medicamentos em virtude da perda da validade. Além do descarte indevido, os esgotos domésticos acabam carreando compostos químicos e farmacológicos que são eliminados pela excreção fisiológica (LIMA *et al.*, 2015).

### 3.3 SULFAMETOXAZOL

O sulfametoxazol (SMX) pertence ao grupo bactericida sulfonamidas (fármaco antifolato). Foi sintetizado no início de 1900 e é considerado um dos primeiros antibióticos utilizados no combate de infecções, desde então vem sendo intensamente produzido. As sulfonamidas (Figura 3.2) são antibióticos sintéticos que inibem a síntese do ácido fólico de bactérias, que é um composto fundamental para sua sobrevivência. Atualmente, apenas algumas classes de sulfonamidas são utilizadas devido ao desenvolvimento da resistência bacteriana (SADAÑA *et al.*, 2004; AVISAR; LESTER; RONEN, 2009; ISIDORI *et al.*, 2005).

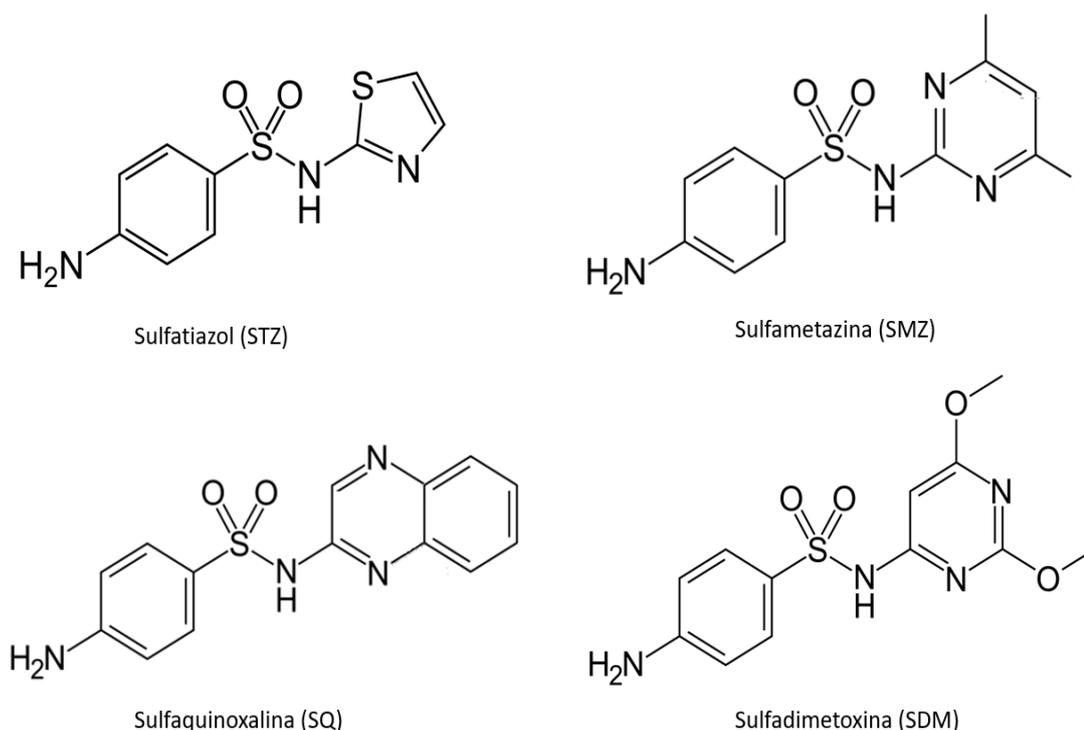


Figura 3.2: Estruturas químicas das sulfonamidas.

O SMX, cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 3.3, é denominado pela IUPAC como N-(5-metil-3-isoxazolona)-sulfanilamida, possui duas constantes de ionização ácido-base  $pK_{a1} = 1,6$  (grupo anilina) e  $pK_{a2} = 5,7$  (grupo sulfonamidas). As formas mais estáveis são o ânion sulfametoxazol em meio básico e a forma protonada

em meio ácido (IQUEGO, 2009). Suas respectivas estruturas são apresentadas na Figura 3.4.

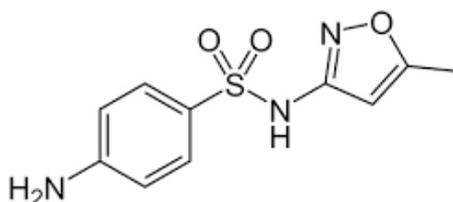


Figura 3.3: Fórmula estrutural do antibiótico sulfametoxazol.

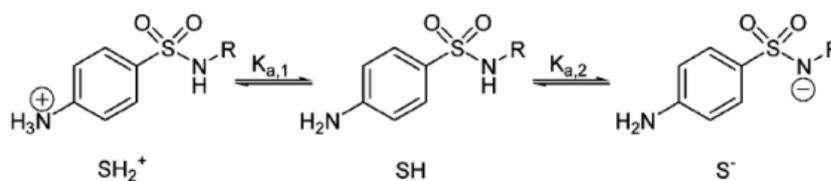


Figura 3.4: Equilíbrios ácido-base de sulfas em solução aquosa.  $\text{SH}_2^+$  = forma catiônica, protonada;  $\text{SH}$  = forma neutra; e  $\text{S}^-$  = forma aniônica, desprotonada (Fonte: BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2004).

O SMX possui um pico de absorção característico entre 257 e 268 nm, permitindo que sua concentração seja facilmente detectada por espectroscopia no UV-Vis, como é mostrado na Figura 3.5 (BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2004). A Tabela 3.2 apresenta algumas propriedades químicas e físicas do antibiótico sulfametoxazol.

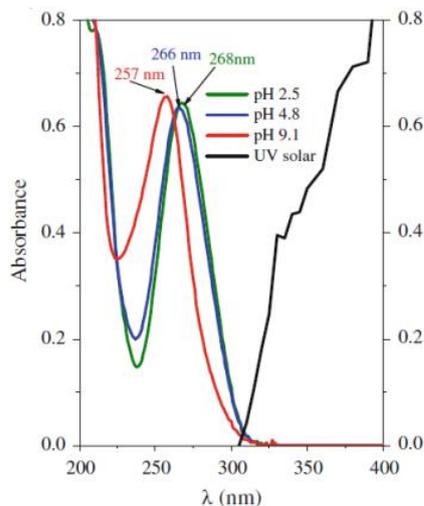


Figura 3.5: espectro de absorção na região do UV-Vis em vários pH em concentração de 10 mg/L (Fonte: BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2004).

Tabela 3.2: Propriedades químicas e físicas do antibiótico sulfametoxazol.

Propriedades	SMX
Nº CAS	723-46-6
Fórmula molecular	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Massa molar (g/mol)	253,28
Solubilidade em água (mg/L)	280
Ponto de fusão (°C)	167
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,4895

Fonte: Sigma-Aldrich (2022)

A associação de uma sulfonamida com um inibidor da diidrofolato redutase (trimetoprima ou pirimetamina) proporciona uma atividade sinérgica, em virtude da inibição sequencial da síntese de folato (KATZUNG, 2010).

As sulfonamidas são raramente utilizadas como medicação única. Na atualidade, muitas cepas de espécies anteriormente sensíveis, incluindo meningococos, pneumococos, estreptococos, estafilococos e gonococos, são resistentes. A combinação em dose fixa de sulfametoxazol-trimetoprima (também conhecido pelos seus nomes/marcas comerciais: Assepium<sup>®</sup>, Bactrim<sup>®</sup>, Bactrim F<sup>®</sup>, Benectrin<sup>®</sup>, Benectrim F<sup>®</sup>, Ectrin<sup>®</sup>, Espectrim<sup>®</sup>, Espectrim D<sup>®</sup>, Infectrin<sup>®</sup>, Trimexazol<sup>®</sup>,

Trimexazol 800®) constitui o fármaco de escolha para infecções como pneumonia, toxoplasmose, nocardiose e, em alguns casos, outras infecções bacterianas (KATZUNG, 2010; CAETANO, 2003). A Figura 3.6 mostra com as sulfonamidas em combinação com trimetoprima atuam em uma bactéria.

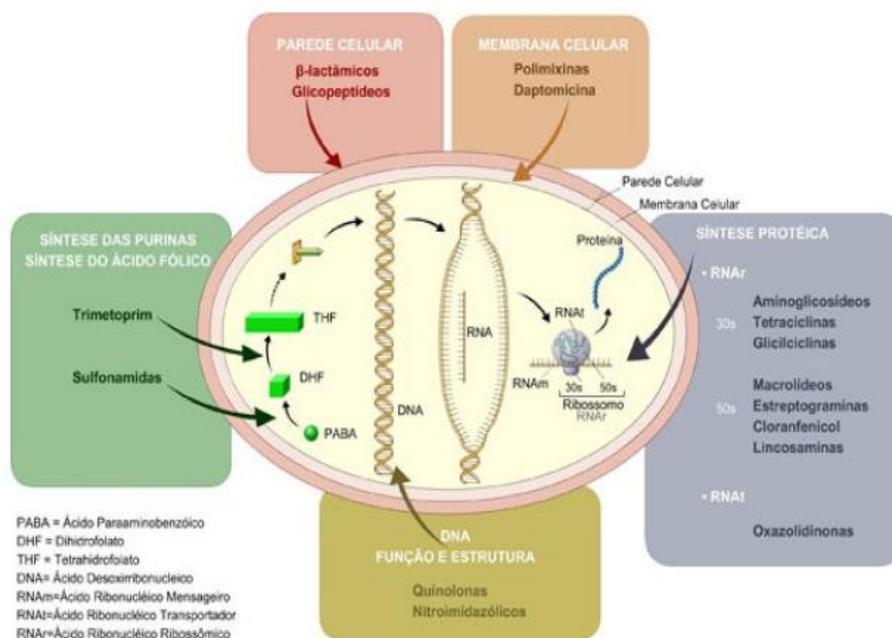


Figura 3.6: Locais de ação das sulfonamidas e trimetoprima em uma bactéria. (Fonte: adaptado de LOPES, 2019)

Uma vez administrado, 51 a 58% de SMX é metabolizado e 15 a 25% excretado pela urina dentro das próximas 24 h (SOARES *et al.*, 2022).

Um dos principais motivos para a seleção do SMX como o composto modelo neste trabalho é o fato de ter sido detectado em diversos países (Tabela 3.3), tanto em águas potáveis e superficiais, como em águas subterrâneas e efluentes de ETEs em concentrações de µg/L e ng/L.

Tabela 3 3: Concentração de SMX encontrado em diferentes matrizes aquosas.

Concentrações (ng/L)	Condições/Locais	Referência
19 - 198	Esgoto Tratado de ETE/Espanha	GROS <i>et al.</i> (2012)
340 - 1679	ETE de Hospital/Portugal	SANTOS <i>et al.</i> (2013)
170 - 240	ETE de Hospital/Itália	VERLICCHI <i>et al.</i> (2012)
119 - 544	Esgoto Bruto de ETE/Croácia	SENTA <i>et al.</i> (2013)
43 - 490	Esgoto Bruto de ETE/República Tcheca	
31 - 260	Esgoto Tratado de ETE/República Tcheca	GOLOKVO <i>et al.</i> (2014)
367,9 - 2170,4	Esgoto Bruto de ETE/Grécia	KOSMA <i>et al.</i> (2014)
13,765	Rio/Quênia	NGUMBA <i>et al.</i> (2016)
40 - 80	Águas Superficiais/Bangladesh	HOSSAIN <i>et al.</i> (2017)
0,001 - 5,6	Lagos/Uganda	NANTABA <i>et al.</i> (2020)
43	Rio/Argentina	MASTRÁNGELO <i>et al.</i> (2022)

Paíga *et al.* (2019) relataram a ocorrência de sulfametoxazol em rios (até 43 ng/L) e efluentes de ETEs (até 600 ng/L) de Portugal. Szymańska *et al.* (2019) relataram a presença de SMX em concentrações de 2626,3 ng/L em uma estação de tratamento de efluentes hospitalares na Grécia. Brown *et al.* (2006) reportaram a ocorrência de SMX também foi relatada no México em efluentes de ETEs, de hospitais e de sistemas de produção de leite.

A forma como os contaminantes emergentes se comporta em reatores biológicos está relacionada à combinação das propriedades físico-químicas dos compostos, da biomassa utilizada, condições operacionais e configurações dos reatores. Sorção e biodegradação são os principais mecanismos de remoção das substâncias orgânicas em reatores biológicos (SUÁREZ *et al.*, 2008). A biodegradação é a etapa mais importante em sistemas biológicos de tratamento de esgoto. Moléculas orgânicas complexas são transformadas em moléculas mais simples por meio de enzimas que são liberadas por microrganismos e a energia liberada nessa reação é utilizada para o crescimento celular e manutenção da biomassa ativa (SUÁREZ *et al.*, 2008). No entanto, por serem encontrados em uma faixa de concentração muito baixa, como é o caso do SMX, os micropoluentes não contribuem com o metabolismo celular. Além

disso, muitas vezes, apresentam um grau de toxicidade que pode promover inibição do processo de biodegradação (BARBOSA, 2021).

### 3.4 TRATAMENTO BIOLÓGICO

O tratamento biológico é o principal processo de tratamento de águas residuárias municipais e industriais, já que é considerado uma das alternativas mais econômicas e eficientes para remoção da matéria orgânica. Nesse tratamento, os microrganismos promovem a remoção de constituintes orgânicos e inorgânicos das águas residuárias. Esses organismos consomem os substratos presentes nos efluentes, formando produtos inertes e com baixo potencial poluidor (VON SPERLING, 1996).

A remoção de matéria orgânica e nutrientes é conseguida em biorreatores classificados em: sistemas com biomassa em suspensão e sistemas com biomassa fixa (aderida), porém as duas formas podem coexistir. A Tabela 3.4 apresenta alguns dos principais processos utilizados para o tratamento biológico de efluentes já classificados de acordo com a forma presente majoritária dos microrganismos dentro do sistema.

Tabela 3.4: Exemplos de alguns processos utilizados em sistemas para tratamento biológico de efluentes

Tipo de Crescimento	Biomassa suspensa	Biomassa Fixa	
Suporte usado	Sem suporte	Suporte Fixo	Suporte móvel
Exemplos	Lodo ativado	Leito submerso	Leito móvel com biofilme (MBBR)
	Lagoa aerada	Leito de percolação	Biodiscos
	Reator em batelada sequencial		Leito fluidizado

(Fonte: adaptado de SANT'ANNA JR., 2010)

Os sistemas com biomassa suspensa são aqueles em que os microrganismos se encontram dispersos no meio. Um tipo de processo bastante difundido e utilizado é o de lodos ativados. Esse sistema requer uma grande área para sua implementação devido à necessidade de grandes dispositivos de decantação para promover a separação da biomassa em suspensão do efluente tratado, o que acaba sendo uma desvantagem desse processo (PASTORELLI *et al.*, 1999). Desta forma, os reatores

com biomassa fixa vêm ganhando cada vez mais destaque devido às suas vantagens, como a instalação mais compacta, a maior estabilidade a variações no sistema (cargas de choque, temperatura, pH, compostos inibitórios ou tóxicos, etc.), a alta concentração de biomassa e a menor dependência em relação à separação do lodo (BASSIN e DEZOTTI, 2011; JAHREN; RINTALA; ØDEGAARD, 2002).

Os reatores com biofilme (biomassa aderida) possuem como característica a retenção de microrganismos em seu interior, oferecendo às bactérias de crescimento lento condições favoráveis para sua adaptação, além de apresentarem altas taxas de remoção de poluentes, baixos tempos de retenção hidráulica (TRH) e a necessidade de menores áreas de instalação em função da alta capacidade volumétrica e da facilidade de separação sólido-líquido (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Os reatores com biofilme utilizam um meio de suporte para o crescimento microbiano e possuem elevadas áreas superficiais. O biofilme que cresce aderido ao suporte pode ser entendido como uma estrutura complexa constituída por água, microrganismos, partículas retidas, substâncias dissolvidas e adsorvidas e substâncias poliméricas extracelulares (EPS), responsável por 75 a 90% da composição de uma microcolônia, além de manter os componentes de lise celular disponíveis e reter enzimas extracelulares (COSTERTON, 1999; FLEMMING; WINGENDER, 2010).

A formação do biofilme ocorre quando microrganismos flutuantes aderem a uma superfície e depois se fixam mais resistentemente por meio de moléculas de adesão celular. Quando esta primeira camada está aderida à superfície, outras células são capazes de aderir devido a disponibilidade de locais de fixação. Este processo continua com a adição de outras células que excretam quantidade significativa de EPS, que as ancoram na superfície, criando uma matriz de múltiplas camadas. O biofilme é, então, capaz de dispersar aglomerados de células, de modo que as bactérias se movam a jusante e se fixam em outra superfície, propagando assim o biofilme (BISHOP, 1997). O processo de formação do biofilme está ilustrado na Figura 3.7.

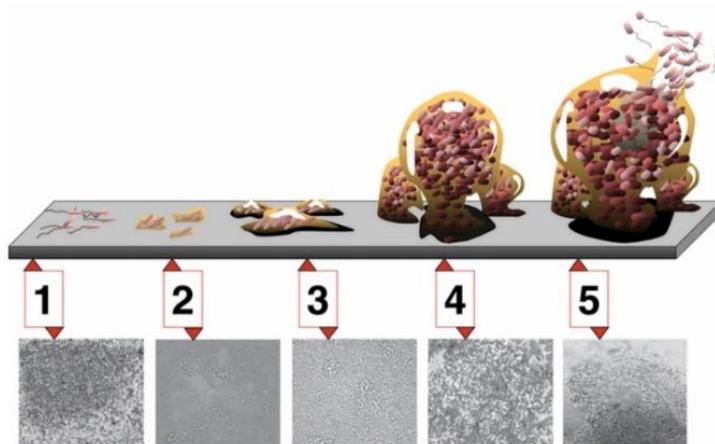


Figura 3.7: Etapas da formação do biofilme: 1. Fixação inicial das células à superfície; 2. Produção de EPS; 3. Crescimento e divisão das células; 4. Fixação de outros componentes; 5. Desprendimento do material celular. (Fonte: adaptado de MONROE, 2007).

Há diversas vantagens para uma célula bacteriana estar aderida a um material de suporte formando biofilmes, a mais relevante é a proteção contra agentes agressivos, como por exemplo, compostos tóxicos encontrados em diversos efluentes industriais. Além disso, o aglomerado microbiano pode se mostrar resistente à desidratação, devido à alta hidratação da matriz de exopolímeros (EPS) e resistente também a predadores, como protozoários (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Existem vários tipos de reatores com biofilme e todos apresentam vantagens e desvantagens. Em virtude do emprego de um reator com biofilme no âmbito desse trabalho, maiores detalhes serão fornecidos a respeito dos processos com biomassa imobilizada, particularmente à tecnologia MBBR.

### 3.5 REATORES DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME (MBBR)

Dentre os processos com biofilme, existem os reatores de leito móvel com biofilme (*Moving Bed Biofilm Reactor* – MBBR). Este processo foi desenvolvido no final da década de 90 na Noruega (Patente Europeia nº 0575314, Patente dos EUA nº 5.458.779) através da parceria entre a empresa Kaldnes Miljøteknologi, a Universidade de Ciência e Tecnologia da Noruega (NTNU), e a Fundação para Pesquisa Científica e Industrial, juntamente com o apoio financeiro da Agência de Controle de Poluição da Noruega e do Conselho de Pesquisa da Noruega.

Em 2002, as empresas Kaldnes Miljøteknologi e Anox AB se fundiram, e a partir de 2004 passou-se a chamar AnoxKaldnes. Em 2007, a AnoxKaldnes foi vendida para a Veolia (BASSIN e DEZOTTI, 2011). Em função das vantagens intrínsecas ao processo, as plantas de MBBR são muito utilizadas no tratamento de águas residuárias municipais e industriais e tem se tornado um sucesso comercial para a remoção de matéria orgânica e de nutrientes, em diversas configurações projetadas com o objetivo de alcançar uma ampla faixa de qualidade de efluentes incluindo limites restritos de nutrientes (RUSTEN *et al.*, 2006; ØDEGAARD, 2006).

O MBBR combina as melhores características do reator de lodo ativado e dos processos com biofilme, além de não necessitar de reciclo de lodo, diminuindo assim os problemas referentes aos processos mencionados. Isso é possível uma vez que o biofilme cresce aderido em suportes (*biomedia*) que se movimentam livremente ao longo do reator (ØDEGAARD, 2006; RUSTEN *et al.*, 2006). Nesse processo, os suportes com biomassa aderida no seu interior são mantidos em suspensão por fluidização, que depende do tipo de suporte utilizado, da fração de enchimento e do fluxo de ar injetado. Embora não haja recirculação de lodo, a manutenção dos sólidos no interior do reator faz com que o tempo de retenção celular seja superior ao tempo de residência hidráulica (TRH), favorecendo a obtenção de elevado desempenho de tratamento (CANLER; PERRET; CHOUBERT, 2013).

### 3.3.1 Características do MBBR

O MBBR pode ser utilizado em processos aeróbios e anaeróbios ou anóxicos. No processo aeróbio, a movimentação dos suportes é realizada por um fluxo de ar inserido no reator, já no processo anaeróbio/anóxico tal função é exercida por um agitador mecânico. Em ambas as configurações, a retenção dos suportes é assegurada por telas que impedem sua saída do reator (ØDEGAARD, 2006), como ilustrado na Figura 3.8.

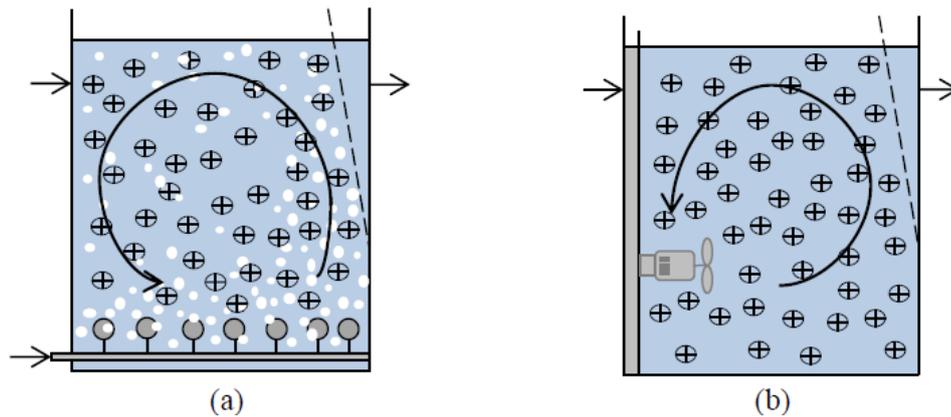


Figura 3.8: Reator de leito móvel com biofilme: (a) MBBR aeróbio e (b) MBBR anaeróbio e anóxico, com agitação mecânica. (Fonte: adaptado de RUSTEN *et al.*, 2006).

O MBBR apresenta diversas vantagens como: elevada área superficial entre o biofilme e o substrato; alta resistência a cargas de choque; todo volume útil do reator é eficientemente utilizado para o crescimento do consórcio microbiano; perda de carga é reduzida; bom grau de mistura que resulta em uma eficiente transferência de massa; não há necessidade de retrolavagem; não há necessidade de reciclo de lodo para manter a alta concentração de biomassa no reator; a planta de tratamento requer menos espaço; a biomassa em determinados pontos do processo torna-se mais especializada; necessidade de poucos ajustes para a implantação de sistema MBBR utilizando as instalações já existentes de processo de lodos ativados; possibilidade de modificar a quantidade de elementos suportes dentro do reator com o objetivo de obter melhores rendimentos de remoção. Como desvantagem para processos aeróbios é relatado o maior gasto com a aeração necessária para fornecer oxigênio para os microrganismos como também para realizar a movimentação dos suportes dentro do reator (BASSIN e DEZOTTI, 2011; AYGUN; NAS; BERKTAY, 2008; BASSIN *et al.*, 2012; CHEN; SUN; CHUNG, 2008; HOSSEINI e BORGHEI, 2005; JAHREN; RINTALA; ØDEGAARD, 2002; ØDEGAARD, 2006; RUSTEN *et al.*, 2006; WANG; WEN; QIAN, 2005; SALVETTI *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2011)

### 3.3.2 Suportes Utilizados no MBBR

Existe uma grande variedade de suportes disponíveis comercialmente e que vem sendo utilizados nos sistemas MBBR. Estes suportes são fabricados de maneira a proporcionar uma alta área superficial específica para o crescimento microbiano. Além disso, devido à agitação dentro do reator e os choques que ocorrem tanto entre os suportes como com as paredes do reator, muitos dos suportes apresentam grande porção de sua área protegida. Como pode ser visto na Figura 3.9, o biofilme cresce majoritariamente na superfície protegida do suporte e, esta é então geralmente considerada como a área efetiva para a adesão do biofilme e utilizada no projeto destes sistemas (GAPES; KELLER, 2009; HEM; RUSTEN; ØDEGAARD, 1994; ØDEGAARD, 1999).

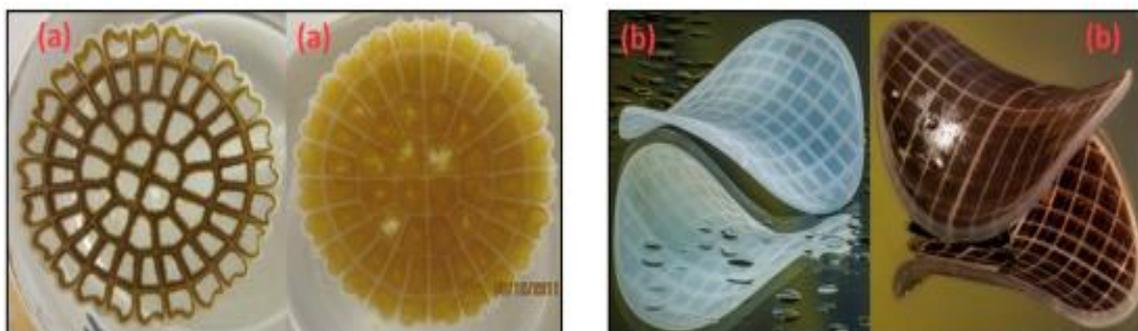


Figura 3.9: Crescimento do biofilme majoritariamente na porção protegida em suportes utilizados em MBBR: (a) suporte K5 e (b) suporte AnoxKaldnes™ Z-MBBR™ (Fonte: VEOLIA, 2015).

O suporte escolhido no sistema MBBR deve possuir uma alta área superficial para permitir boa colonização por parte dos microrganismos e atividade biológica, resistência mecânica e predisposição a fluidizar, ou seja, dispor de densidade entre 0,95 e 1,05 kg/m<sup>3</sup>, além de possuir uma estrutura aberta que permita a transferência de massa no seu interior e evite sua obstrução ((CANLER; PERRET; CHOUBERT, 2013).

Suportes com diversos tamanhos e formatos foram desenvolvidos para aplicações distintas e a Tabela 3.5 mostra as características de alguns suportes que são utilizados no processo MBBR.

Tabela 3.5: Características de alguns dos suportes utilizados em sistemas MBBR.

Tipo de Suporte	Diâmetro nominal (mm)	Comprimento nominal (mm)	Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	Área específica superficial (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )*
K1	9,1	7,2	150	500
K2	15	15	95	350
K3	25	12	100	500
Biofilm Chip (M)	48	2	-	1200
Biofilm Chip (P)	45	3	-	900
Matrix™ Sol	25	4	-	800

\*Área total específica teórica para um reator completamente preenchido com o suporte.

(Fonte: Adaptado de MCQUARRIE e BOLTZ, 2011; RUSTEN *et al.*, 2006).

### 3.3.3 Aspectos Operacionais

Quando se trabalha com sistemas MBBR, é necessário levar em conta alguns aspectos operacionais para que o desempenho do sistema seja garantido. Sendo assim, parâmetros como fração de enchimento, hidrodinâmica do reator, quantidade de oxigênio dissolvido e tempo de retenção hidráulico serão abordados nos itens a seguir.

#### 3.3.3.1 Fração de enchimento ou Razão de Recheio ( $V_S/V_R$ )

A área superficial nos reatores é controlada pela quantidade de suportes presentes. Caso haja necessidade de melhoria da capacidade, novos suportes podem ser facilmente adicionados ao reator (RUSTEN *et al.*, 1995). Isto altera o parâmetro operacional equivalente à fração de enchimento (%) ou razão de recheio ( $V_S/V_R$ ), que é o volume ocupado pelos suportes ( $V_S$ ) em relação ao volume útil total do reator ( $V_R$ ) se não houvesse a presença destes suportes. Essa medida confere uma indicação do número total de suportes que são necessários para preencher o reator. A fração de

enchimento recomendada varia na faixa de 30 a 70% (BASSIN, 2012; AYGUN; NAS; BERKTAY, 2008).

A concentração de biomassa aderida nos suportes do sistema MBBR pode variar de 1 a 8 kgSST/m<sup>3</sup>. Esse valor é semelhante ou superior aos sistemas com biomassa em suspensão, como lodo ativado, porém a biomassa aderida permanece sempre no interior do reator, tornando-se mais especializada e possibilitando maior capacidade volumétrica de tratamento (RUSTEN *et al.*, 1995a e 1998 apud VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2012).

Frações de enchimento pequenas fornecem pequena área efetiva para o crescimento microbiano, isso além de tornar a eficiência do reator menor pode aumentar a possibilidade de ocorrência da formação de biofilmes muito espessos devido ao acúmulo do crescimento de biomassa em uma área pequena, o que dificulta a transferência de massa do substrato para regiões mais internas do suporte. Já frações de enchimento muito altas podem ocasionar problemas relativos à hidrodinâmica do reator relacionados à movimentação dos suportes e de condições de mistura (BASSIN; DEZOTTI; SANT'ANNA, 2011; RUSTEN *et al.*, 2006). Além disso, elevadas frações de enchimento ocasionam menor turbulência dentro do reator, o que diminui a taxa de desprendimento e acarreta também na formação de biofilmes mais espessos nos suportes, dificultando a transporte de substratos (ØDEGAARD, 1999).

OLIVEIRA *et al.* (2014) estudaram efluentes de fábrica de papel e celulose em uma planta piloto MBBR com tempo médio de retenção hidráulica de 3,3 h e fração de enchimento de 10%, eles observaram altos níveis de aderência da biomassa e remoção de matéria orgânica de 35%. Yang *et al.* (2016) estudaram a remoção de nitrogênio manipulando a fração de enchimento, com TRH de 2,5 d, a taxa de remoção de nitrogênio do reator aumentou ligeiramente de 0,25 kgN/m<sup>3</sup>.d para 0,29 kgN/m<sup>3</sup>.d quando a fração de enchimento foi aumentada de 35% para 55%, e aumentou ainda mais para 0,46 kgN/m<sup>3</sup>.d e 0,54 kgN/m<sup>3</sup>.d quando o TRH foi reduzido para 1,5 d e 1,2 d, respectivamente, enquanto Fonseca (2016) avaliou o desempenho de sistemas MBBR em no tratamento de um efluente sintético utilizando diversas condições de recheio, com fração de enchimento de 50% e 30%, para o TRH de 3,3 h, a remoção de amônia por nitrificação chegou a 60% e 70%, respectivamente.

### 3.3.3.2 Hidrodinâmica do Reator

A questão hidrodinâmica leva em consideração pontos como o modelo de mistura da fase líquida, o campo de velocidades dentro do reator, a possibilidade de segregação dos suportes e a ocorrência de zonas estagnadas. É fundamental que sejam mantidas boas condições hidrodinâmicas para a preservação do biofilme (BASSIN, 2011).

A espessura do biofilme é uma variável a ser analisada por que afeta a difusão, e conseqüentemente, o transporte de oxigênio e nutrientes. Nesse contexto, a turbulência juntamente com as forças cisalhantes tem um papel significativo na manutenção de uma espessura adequada. Além disso, ela também irá impedir a formação de regiões de estagnação (RUSTEN *et al.*, 2006).

### 3.3.3.3 Oxigênio Dissolvido (OD)

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) é um parâmetro que afeta consideravelmente o sistema. Ela detém duas funções importantes: garantir uma concentração mínima de oxigênio necessária à biodegradação dos poluentes e assegurar uma boa movimentação dos suportes.

Na literatura, o valor mínimo normalmente empregado é de 2 mg/L. No entanto, concentrações um pouco mais elevadas podem ser usadas para evitar a limitação desse componente. A aeração deve, portanto, ser capaz de cumprir esses requisitos básicos, mantendo o sistema operando de forma satisfatória (BASSIN, 2011). Na Figura 3.10, pode-se observar como o OD influencia a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal.

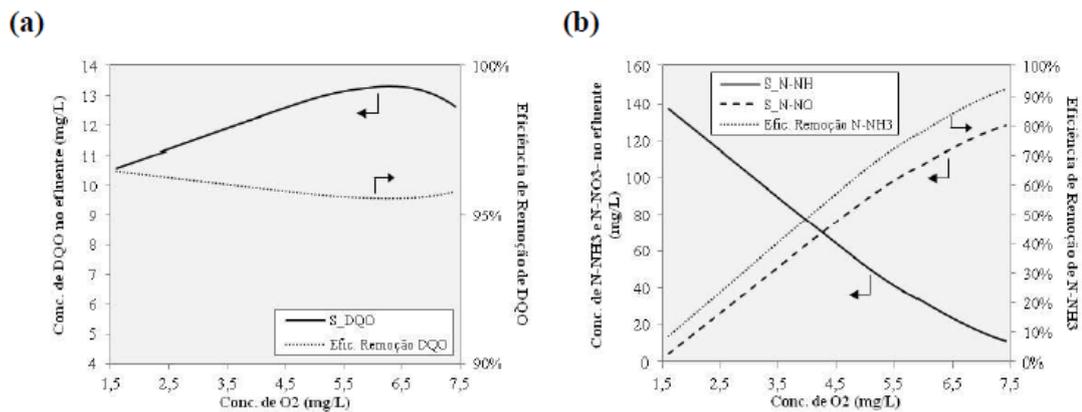


Figura 3.10: Influência da concentração de oxigênio dissolvido para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal. (Fonte: adaptado de NOGUEIRA, 2016)

#### 3.3.3.4 Tempo de Retenção Hidráulico (TRH)

O TRH pode ser definido como uma razão entre o volume do reator e a vazão de alimentação. Para o caso de sistemas a base de reatores de leito móvel esse valor é relativamente pequeno, sobretudo em sistemas voltados unicamente à remoção de matéria orgânica. No entanto, o TRH está sujeito a variações dependendo do efluente em questão (ØDEGAARD, 2006). Além disso, empregam-se tempos mais longos para o processo de nitrificação em virtude do crescimento lento das bactérias atuantes (RUSTEN *et al.*, 2006).

#### 4.3.1 Aplicações do processo de MBBR

O sistema MBBR pode ser utilizado para remoção de matéria orgânica e de nitrogênio por nitrificação/desnitrificação. No entanto, dependendo do objetivo de sua aplicação, uma ou outra função pode se tornar favorecida. A remoção de fósforo também pode ser obtida caso um processo físico-químico de coagulação/floculação seja incorporado. Segundo Hem *et al.* (1993) a taxa nitrificação é determinada, principalmente, pela carga orgânica aplicada, concentração de amônio e OD. O aumento da carga orgânica diminui a taxa de nitrificação, sendo que para valores acima de 5 gDBO<sub>7</sub>/(m<sup>2</sup>.d), a nitrificação se torna insignificante. Os autores também observaram que a taxa de nitrificação tem uma relação linear crescente com a

concentração de OD e a concentração de amônio só é um fator limitante à taxa de nitrificação em baixas concentrações. Na literatura existem vários trabalhos utilizando o sistema MBBR e alguns destes estão apresentados a seguir na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Aplicações do MBBR para o tratamento de efluentes.

Sistema	Efluente	Parâmetro	Remoção (%)	Referências
MBBR em 2 estágios	Efluente de ETE	DQO e nitrificação	DQO: 77,8 – 83,8; N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 94,9	ZHOU <i>et al.</i> (2022)
MBBR	Indústria de papel	DQO	60 - 65	JAHREN <i>et al.</i> (2002)
MBBR	Efluente de maricultura	DQO e nitrificação	DQO: 95,6; N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 94,4	XIANG <i>et al.</i> (2023)
MBBR em 2 estágios	Doméstico sintético	DQO e nitrificação	DQO: 81 - 90; N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 90	REIS (2007)
MBBR	Doméstico sintético	DQO	45 - 95	AYGUN <i>et al.</i> (2008)
MBBR	Indústria de borracha	Nitrificação	90	VENDRAMEL (2009)
MBBR	Indústria de celulose kraft	DQO e DBO <sub>5</sub>	50 - 88	CHAMORRO <i>et al.</i> (2010)
MBBR	Indústria de celulose kraft	DQO e DBO <sub>5</sub>	52 - 98	VILLAMAR <i>et al.</i> (2009)

TSITOURAS *et al.* (2021) analisaram a remoção de matéria orgânica utilizando MBBR em dois estágios no tratamento de um efluente proveniente de ETE, os reatores alcançaram remoções de 97,5% e 58,8% para DQO solúvel e nitrogênio total, respectivamente. ZKERI *et al.* (2021) avaliaram a eficiência de dois reatores MBBR

em série, o primeiro reator anaeróbio (fração de enchimento de 40%) e o segundo reator aeróbio (fração de enchimento de 33%), no tratamento de um efluente proveniente de uma indústria de laticínios. O reator atingiu 93% e 97% para remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, respectivamente.

No estudo realizado por REIS (2007) um efluente sintético foi tratado utilizando MBBR em dois estágios, o primeiro para remoção de matéria orgânica e o segundo para nitrificação, ambos utilizando frações de enchimento de 40 a 50%. O primeiro reator operou com TRH entre 1,95 e 4,1 h, aplicando-se cargas volumétricas de 4,4 a 8,6 kgDQO/m.d, e atingiu valores entre 81 e 90%, as concentrações de carga orgânica não influenciaram na eficiência de remoção de matéria orgânica. Isso comprova a capacidade do sistema MBBR em operar com cargas orgânicas muito maiores que as aplicadas em sistemas convencionais de tratamento biológico. Além disso, um alto desprendimento de biomassa foi observado quando houve um aumento no fluxo de ar inserido nos reatores. Eficiências semelhantes foram obtidas com relação à nitrificação, quando o segundo MBBR operava com TRH de 8 h.

AYGUN *et al.* (2008) analisaram a eficiência de remoção de DQO em um MBBR com efluente doméstico sintético, para isso, foi utilizada uma fração de enchimento de 50% do mesmo suporte K1 da AnoxKaldnes® e um TRH de 8h. Cargas orgânicas de 6 a 96 gDQO/m .d foram testadas e apresentaram uma eficiência de remoção de DQO de 45,2% a 94,9%. VENDRAMEL (2009) estudou o processo de nitrificação de um efluente da indústria borracha sintética em um MBBR, o sistema em batelada sequencial de 12 e 24 h e fração de enchimento de 40%. O efluente com teor de cloreto de 0,005 a 0,6% apresentou eficiência de nitrificação em torno de 90%. Com teores maiores que 1,2% de cloreto, foi observado uma diminuição na taxa de nitrificação.

Quan *et al.* (2012) analisaram o impacto de diferentes frações de enchimento no desempenho de reatores MBBR empregando um efluente sintético. Foi observado um bom desempenho para o sistema, com uma remoção média de DQO em torno de 81%. Com relação ao nitrogênio total, obtiveram remoções de 54%, 49% e 52% para 20%, 30% e 40% de enchimento, respectivamente.

Kermani *et al.* (2008) avaliaram a remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo de um efluente sintético utilizando dois tipos de reatores. Para os reatores anóxico/anaeróbio foi utilizada uma fração de enchimento de 50% e TRH de 4 h, já

para o reator aeróbio foi utilizada uma fração de enchimento de 70% e TRH de 12 h. Os autores obtiveram resultados que demonstraram boa capacidade do sistema, com remoções de DQO, fósforo e nitrogênio total em torno de 96%, 95% e 84%, respectivamente. Melin *et al.* (2005) trabalharam com reatores MBBR com fração de enchimento de 70% para tratar águas residuárias municipais. Os autores analisaram o efeito de diferentes cargas orgânicas através do emprego de diferentes TRH. Foi alcançada eficiências médias de remoção em torno de 45%, 55%, 70% e 73%, para TRH de 0,75; 1; 3 e 4h, respectivamente. Observaram também que a atividade nitrificante era sensível as concentrações de carga orgânica.

#### ❖ Aplicações de MBBR na Remoção de Antibióticos

LI *et al.* (2017) investigaram a remoção dos antibióticos norfloxacin (30,11 µg/L), rifampicina (10,44 µg/L) e oxitetraciclina (29,55 µg/L) em águas residuárias por reatores de biofilme de leito móvel. Nessas concentrações, foram removidos 28,4% de norfloxacin, 32,9% de rifampicina e 69,5% de oxitetraciclina.

LIANG *et al.* (2022) avaliaram a degradação dos antibióticos sulfametoxazol (SMX), trimetoprima (TMP), teicoplanina (TEC) e ciprofloxacina (CIP) utilizando um sistema MBBR, todos com concentração inicial de 5 mg/L. Todos os antibióticos foram parcialmente degradados e as eficiências de remoção foram de 85,16% (SMX), 65,34% (TMP), 75,53% (TEC) e 27,11% (CIP). O maior desempenho de degradação ocorreu quando SMX foi adicionado como poluente, potencialmente porque a cepa de bioaugmentação *Achromobacter* sp. JL9 possui degradação eficiente para SMX.

Na literatura existem vários trabalhos utilizando o sistema MBBR no tratamento de efluentes para degradação de antibióticos. Alguns destes estão apresentados a seguir na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Aplicações do MBBR para o tratamento de antibióticos.

Sistema	Efluente	Antibiótico e Concentração Inicial	Remoção (%)	Referências
MBBR em 2 estágios	Efluente de ETE	Ciprofloxacino e Sulfametoxazol (3 µg/L)	CIP: 30; SMX: < 10	TANG <i>et al.</i> (2017)
MBBR	Efluente de Hospital	Ofloxacino (7,3 µg/L)	96	KHAN <i>et al.</i> (2022)
MBBR em 3 estágios	Efluente de Hospital	Sulfametoxazol e Azitromicina (14 µg/L)	SMX: ~20 AZM: ~30	CASAS <i>et al.</i> (2015)
MBBR	Águas Residuária de Aquicultura	Sulfametoxazol (5 mg/L)	Máximo de 80,49	LIANG <i>et al.</i> (2021)

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 EFLUENTE SINTÉTICO

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado o antibiótico sulfametoxazol, obtido da Sigma-Aldrich (CAS: 723-46-6, MW: 253,28 g/mol).

O efluente sintético utilizado na alimentação do MBBR (descrito no item 4.2), simulando um esgoto doméstico, foi produzido uma vez por semana e armazenado a 4°C. A sua composição está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Efluente sintético utilizado na alimentação do MBBR.

<b>Efluente Sintético</b>	<b>Concentração</b>
Glicose	375,3 mg/L (400 mg/L DQO)
Bicarbonato de Sódio	270 mg/L
Cloreto de Amônio	114,6 mg/L (30 mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L)
Fosfato de Potássio Monobásico	20 mg/L (4,55 mgP/L)
Fosfato de Potássio Dibásico	25 mg/L (4,45 mgP/L)
Sulfametoxazol	10 mg/L
Micronutrientes	0,5 mL/L*

\*Proporção da solução de micronutrientes para cada litro de meio preparado

(Fonte: adaptado de CAMPOS *et al.*, 2007)

A solução de micronutrientes utilizada (Tabela 4.2) era composta por elementos traço necessários para o crescimento e desenvolvimento dos microrganismos.

Tabela 4.2: Componentes da solução de micronutrientes.

<b>Reagentes</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
Ácido etilenodiaminotetracético	50,000
Sulfato de Zinco	12,354
Cloreto de Cálcio	5,540
Cloreto de Manganês II	3,220
Sulfato de Ferro II	2,728
Molibdato de Amônio	1,036
Sulfato de Cobre II	1,004
Cloreto de Cobalto II	0,880

(Fonte: adaptado de VISHNIAC e SANTER, 1957).

## 4.2 SISTEMA MBBR

A degradação biológica do antibiótico sulfametoxazol foi avaliada em um sistema de reatores de leito móvel com biofilme (MBBRs) em dois estágios. O sistema contendo os MBBRs e seus componentes está apresentado na Figura 4.1.

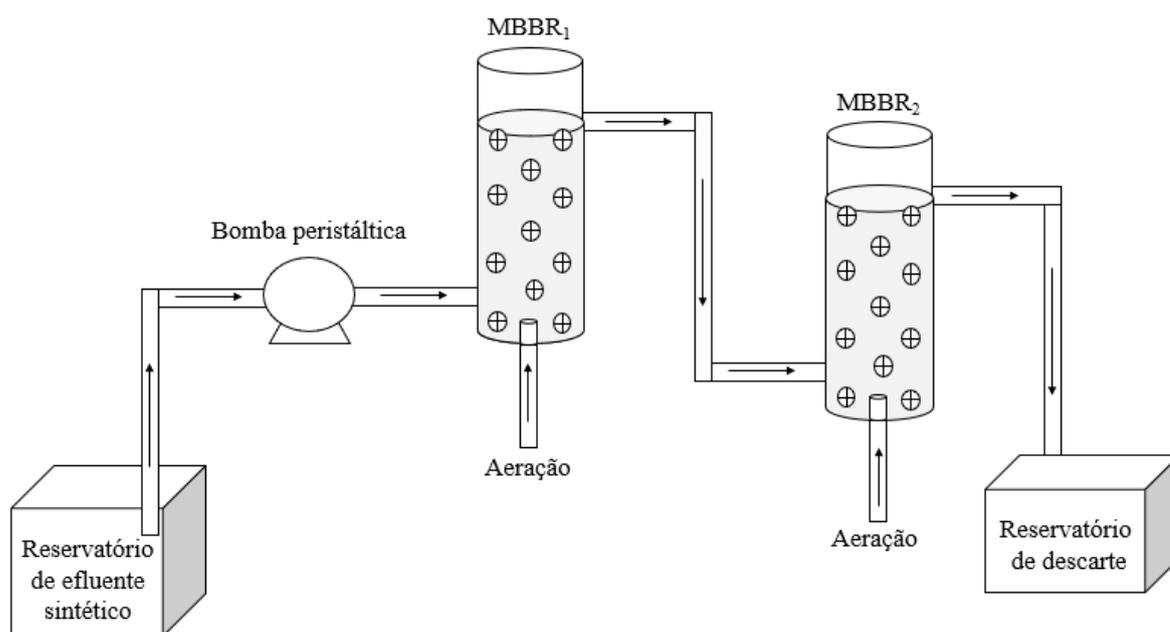


Figura 4.1: Esquema dos reatores de leito móvel com biofilme em série.

Os MBBRs foram constituídos de dois reatores cilíndricos de vidro dispostos em série (Figura 4.2). Cada reator apresentou volume útil de 200 mL e tempo de retenção hidráulica (TRH) de 3 horas. Assim, o TRH global foi de 6 h. A aeração foi realizada por meio de difusor poroso na base dos reatores e a vazão de ar foi de 1,1 mL/min. O sistema biológico foi alimentado por meio de bomba peristáltica Longer Pump, modelo BT100-2J.

Para a imobilização da biomassa e formação do biofilme, os reatores foram preenchidos com suportes Kaldnes K1 (Figura 4.3), fabricado em polietileno de alta densidade (PEAD) pela AnoxKaldnes®. As características desse suporte estão detalhadas na Tabela 4.3. A razão de recheio ou fração de enchimento, isto é, a razão entre o volume de leito seco de suportes e volume útil do reator utilizada nesse estudo foi de 50%. Isso correspondeu a um total de 90 suportes em cada reator.



Figura 4.2: Reatores de leito móvel com biofilme durante operação



Figura 4.3: Suporte K1

Tabela 4.3: Especificações do suporte K1 utilizado nos MBBRs

Características	
Diâmetro nominal	9,1 mm
Comprimento nominal	7,2 mm
Densidade aparente	150 kg/m <sup>3</sup>
Área superficial específica protegida	500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>

(Fonte: adaptado de RUSTEN *et al.*, 2006)

No início da operação do sistema, foi necessário um período para aclimação da comunidade microbiana ao efluente sintético e colonização dos suportes pelos microrganismos, sendo esse período denominado de *start-up*. O *start-up* foi realizado em reator de estágio único com volume útil de 300 mL e TRH de 6 h, a partir de suportes colonizados anteriormente com microrganismos, retirados de um MBBR com boa remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Com a aclimação e estabilização do reator, foi adicionado 10 mg/L do antibiótico sulfametoxazol ao efluente sintético. Após 175 dias de operação, o reator foi dividido em dois estágios com volume útil de 200 mL e TRH de 3 hs, cada um. Portanto, o TRH total permaneceu inalterado em relação à configuração de estágio único.

A operação do sistema em dois estágios teve início em 01/04/2022 e funcionou continuamente por 190 dias. A Tabela 4.4 apresenta as características das condições de operação do sistema, em função do aporte de carga orgânica volumétrica (COV) bem como a carga orgânica superficial (COS), calculada com base no volume reacional dos reatores MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub>, área disponível para adesão microbiana, e DQO da água residuária afluenta ao sistema.

Tabela 4.4: Características da operação do sistema de MBBRs em série.

COV MBBR <sub>1</sub> (kg DQO/m <sup>3</sup> .d)	COV MBBR <sub>2</sub> (kg DQO/m <sup>3</sup> .d)	COS MBBR <sub>1</sub> (g DQO/m <sup>2</sup> .d)	COS MBBR <sub>2</sub> (g DQO/m <sup>2</sup> .d)
4,18	0,89	8,37	1,79

### 4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

As análises físico-químicas foram realizadas uma vez por semana no dia seguinte ao dia em que as amostras foram coletadas. As amostras foram acondicionadas em tubos do tipo Falcon de 50 mL e congeladas em freezer à temperatura de -4°C. As análises seguiram métodos padronizados listados na Tabela 4.5. As subseções a seguir detalham os procedimentos analíticos utilizados.

Tabela 4.5: Parâmetros analisados, frequência, tipo de amostragem e métodos utilizados nas análises.

<b>Parâmetro</b>	<b>Frequência</b>	<b>Amostragem</b>	<b>Referência</b>
DQO	Semanalmente	Triplicata	5220 D APHA (2005)
Nitrogênio Amoniacal	Semanalmente	Triplicata	4500-NH3 (APHA, 1992)
Nitrito	Semanalmente	Triplicata	352.1 (EPA, 1983)
Nitrato	Semanalmente	Triplicata	354.1 (EPA, 1971)
Sólidos Suspensos Totais (SST)	Quinzenalmente	Única	2540 D (APHA, 1999)
Sólidos Aderidos Totais (SAT)	A cada 3 meses	Única	2540 E (APHA, 1999)
pH	Semanalmente	Única	4500-H <sup>+</sup> B (APHA, 2005)
Temperatura	Semanalmente	Única	-
Oxigênio dissolvido (OD)	Semanalmente	Única	Medidor de O <sub>2</sub> - OD Instrutherm, modelo MO-900
Sulfametoxazol	Semanalmente	Única	HPLC

#### 4.3.1 Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um parâmetro que avalia a quantidade de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica presente em uma amostra líquida. Sua determinação foi realizada através do método colorimétrico 5220 do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2005). Esse método se baseia na redução do íon  $\text{Cr}^{+6}$  em  $\text{Cr}^{+3}$ . O procedimento consiste em adicionar em tubos DQO-Hach 2 mL de amostra devidamente filtrada em membrana de nitrato de celulose de diâmetro 0,45  $\mu\text{m}$ . Logo após, adicionou-se à amostra 1,2 mL de uma solução digestora, composta por sulfato de mercúrio, dicromato de potássio e ácido sulfúrico, e 2,8 mL de uma solução catalítica, composta de ácido sulfúrico e sulfato de prata.

Os tubos foram colocados em um bloco digestor da marca Cienlab, modelo CE-350, a uma temperatura de 150°C por 2 h. Após esse tempo, os tubos foram resfriados naturalmente até atingir a temperatura ambiente, então foram realizadas as leituras da absorbância no espectrofotômetro da HACH, modelo DR 3900. Para valores de DQO de até 100 mg/L, a leitura foi realizada em 420 nm, e para valores de DQO entre 100 e 1000 mg/L, em 600 nm.

Por fim, as absorbâncias foram convertidas em concentração ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ ) por meio de curvas de calibração (de alta e baixa DQO) realizadas com soluções de biftalato de potássio. Todas as análises foram feitas em triplicata.

#### 4.3.2 Nitrogênio Amoniacal

O método utilizado para quantificação do nitrogênio amoniacal nas amostras foi o colorimétrico de Nessler, 4500 C (APHA, 1992). O método é baseado na reação do nitrogênio amoniacal com os iodetos de mercúrio e potássio presentes no reagente de Nessler, produzindo uma dispersão coloidal castanho-amarelada.

A análise foi feita adicionando-se 5 mL de amostra filtrada em membrana de nitrato celulose com diâmetro médio de poro de 0,45  $\mu\text{m}$  e, logo após, 0,1 mL da solução de Nessler em tubos de ensaio seguido de agitação. A leitura da absorbância foi realizada após um período de 10 min, em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 425 nm. O equipamento utilizado para leitura foi o DR 3900, da HACH.

Determinou-se a concentração do nitrogênio amoniacal do meio através da curva de calibração realizada com soluções padrão de cloreto de amônio. As análises foram realizadas em triplicata.

#### 4.3.3 Nitrito e Nitrato

A determinação quantitativa do nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) seguiu o método colorimétrico 352.1 (Método da Brucina) do *United States Environmental Protection Agency* (EPA, 1983). O procedimento consistiu em adicionar 1,25 mL de amostra, filtrada em membrana de nitrato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio de poro, a tubos Hach. Após isso, adicionou-se 0,25 mL do reagente Brucina, composto por sulfato de brucina e ácido sulfanílico, além de 2,5 mL de ácido sulfúrico nitrado. A brucina, em meio ácido, reage com o nitrato da amostra formando um composto sulfonado de cor amarelo-palha.

A mistura foi agitada e acondicionada no escuro por 10 min. Após esse tempo, foram adicionados 2,5 mL de água destilada, a amostra foi novamente agitada e reservada no escuro por mais 20 min. A leitura da absorbância foi feita no espectrofotômetro Hach modelo DR3900, na faixa de 410 nm. A absorbância foi convertida para concentração a partir de uma curva de calibração utilizando soluções padrão de nitrato de sódio (0,5 a 50  $\text{mgNO}_3^-/\text{L}$ ). As análises foram feitas em triplicata.

A análise quantitativa de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) foi feita seguindo o método colorimétrico 354.1 do *United States Environmental Protection Agency* (EPA, 1983). Inicialmente, foram adicionados 5 mL de amostra filtrada em membrana de nitrato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio de poro, a tubos Hach, e então foi adicionado 0,2 mL de solução indicadora NED, composta por sulfanilamida, n-naftil etilenodiamina bicloridrato (NED), e ácido fosfórico.

A mistura foi agitada e acondicionada por 10 min, após esse tempo sua absorbância foi lida em espectrofotômetro Hach, modelo DR3900, na faixa de 543 nm. A absorbância foi convertida em concentração a partir de uma curva de calibração utilizando nitrito de sódio (0,005 a 2,000  $\text{mgNO}_2^-/\text{L}$ ) como padrão. As análises foram feitas em triplicata.

#### 4.3.4 Sulfametoxazol

Amostras foram coletadas na entrada e saída de cada reator MBBR em determinados dias de operação e submetidas à análise em um cromatógrafo em fase líquida (HPLC) Agilent, modelo 1200, acoplado a um detector de arranjo de diodo (DAD), localizado na FioCruz.

O comprimento de onda de absorção do sulfametoxazol utilizado foi de 265 nm. A coluna cromatográfica utilizada foi C18 (4,0 mm Ø 250 mm Ø 5mm), marca Eclipse. O volume de injeção foi de 100 µL, fluxo de 1,2 mL/L no modo isocrático de (60:40) acetonitrila:água com ácido fórmico 0,1%, tempo de corrida de 6 min com tempo de retenção em 3,2 min. Em todos os casos, antes da análise de HPLC, 5 mL de cada amostra foi filtrado em filtros de Nylon (0,2<mm). A curva apresentou  $r^2$  de 0,8745.

#### 4.3.5 Sólidos Suspensos Totais, Voláteis e Fixos

O método 2540 D (APHA, 2005) foi utilizado para quantificação de Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Fixos (SSF) e o método 2540 E (APHA, 2005) foi utilizado para quantificação de Voláteis (SSV).

Nesta metodologia, uma membrana de fibra de vidro com diâmetro médio de poro menor que 2 µm, foi lavada com água destilada em sistema de microfiltração a vácuo, disposta sobre um cadinho de metal e submetida a 550°C por 1 h em mufla. Após esse tempo, o conjunto cadinho e membrana foi deixado para esfriar naturalmente em dessecador e, então, pesado. Essa primeira massa, P1, corresponde ao conjunto cadinho e membrana. Em seguida, um volume conhecido (V: 30 a 50 mL) de amostra foi filtrado a vácuo com a membrana e colocado no cadinho. O conjunto foi levado para estufa por 24 h a 105°C e, depois, colocado em dessecador para esfriar e então pesado, obtendo-se P2, correspondendo ao conjunto membrana, cadinho e sólidos retidos após secagem a 105°C. O conjunto foi levado mais uma vez a mufla, por 1 h a 550°C, e, após esfriado, é pesado obtendo-se P3, correspondente ao conjunto membrana, cadinho e sólidos retidos após calcinação.

Os valores P1, P2 e P3 foram utilizados para calcular as concentrações desejadas, a partir das Equações 4.1, 4.2 e 4.3. O SST foi calculado a partir da

diferença entre P2 e P1, SSV a partir das diferenças entre P2 e P3 e SSF a partir de P3 e P1.

$$SST \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(P2-P1) \times 10^6}{V} \quad (4.1)$$

$$SSV \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(P2-P3) \times 10^6}{V} \quad (4.2)$$

$$SSF \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(P3-P1) \times 10^6}{V} \quad (4.3)$$

#### 4.3.6 Sólidos Aderidos Totais

Para a quantificação de Sólidos Aderidos Totais (SAT) nos suportes K1 utilizados no MBBRs, foram utilizados cadinhos de porcelana, anteriormente lavados com água destilada, e submetidos a 550°C por 1 h em mufla. Após resfriados até temperatura ambiente em dessecador, os cadinhos foram pesados, obtendo-se P1 (g). Foram utilizados 2 suportes para a quantificação de SAT, sendo o biofilme raspado com o auxílio de pinças e escovas de aparelho ortodôntico, e lavados para máxima retirada de sólidos das superfícies dos suportes. O conteúdo foi coletado no cadinho de porcelana que seguiu para estufa por 24 h à temperatura de 105°C. Após seco e resfriado, o conjunto foi pesado novamente, obtendo-se P2 (g). Por fim, o conjunto foi submetido à mufla numa temperatura de 550°C por 1 h e obtido P3 (g), após resfriamento em dessecador.

Para o cálculo da quantidade de SAT é utilizada a diferença entre P2 e P1. Já a diferença entre P3 e P2 fornece a massa de Sólidos Aderidos Voláteis (SAV). Finalmente, a diferença entre P3 e P1 corresponde à massa de Sólidos Aderidos Fixos (SAF). As massas de SAT, SAV e SAF podem, então, serem divididas pelo número de suportes utilizados na análise para que se obtenha as concentrações em mg/suporte. Multiplicando-se o resultado pelo número total de suportes no reator e, então, dividindo-se pelo volume reacional ou área total de crescimento de biofilme, é possível calcular as concentrações de SAT, SAV e SAF em g/L ou g/m<sup>2</sup>, respectivamente.

#### 4.3.7 Ensaios cinéticos

Para avaliar o comportamento da remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal durante o tempo, foram feitos ensaios em batelada, mantendo as condições da operação contínua. O teste de nitrificação foi realizado para determinar a taxa de consumo de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) ao longo do tempo nos dois reatores ( $\text{MBBR}_1$  e  $\text{MBBR}_2$ ) e o ensaio cinético de DQO foi realizado para determinar a taxa de consumo de matéria orgânica ao longo do tempo nos dois reatores mantidos sob aeração.

Para a realização do teste, os reatores foram aerados por aproximadamente 2 h sem alimentação para garantir que as concentrações de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica dentro do reator fossem próximas de zero.

Para o ensaio cinético de nitrogênio amoniacal, um pulso de 1 mL de uma solução com concentração de 38,5 g/L de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) foi introduzido no reator com objetivo de se obter uma concentração inicial próxima de 30 mgN- $\text{NH}_4^+$ /L. As amostras foram coletadas no instante zero e depois em intervalos pré-definidos, sendo filtradas em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ . A concentração de amônio foi determinada ao longo do tempo para se obter a taxa volumétrica de consumo desse substrato.

Para o ensaio cinético de DQO, um pulso de 1 mL de uma solução com concentração de 70,38 g/L de glicose foi introduzido no reator com objetivo de se obter uma concentração inicial próxima de 400 mg/L. As amostras foram coletadas no instante zero e depois em intervalos pré-definidos, sendo filtradas em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ . A DQO foi determinada ao longo do tempo para se obter a taxa volumétrica de consumo do substrato orgânico.

O comportamento da remoção em reatores biológicos pode ser avaliado a partir da taxa de remoção por unidade de volume, expressa em  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , e obtida a partir da Equação 4.4.

$$\text{Taxa de remoção volumétrica} = \frac{C_i - C_f}{TRH} \quad (4.4)$$

Onde,  $C_i$  é a concentração inicial,  $C_f$  é a concentração final e TRH o tempo de retenção hidráulica.

A taxa de remoção máxima de DQO e  $\text{NH}_4^+$  pode ser obtida a partir da inclinação da reta de regressão linear da curva ( $C \times t$ ) obtida nos testes em batelada, como é mostrado na Equação 4.5.

$$\text{Taxa de remoção máxima} = -\frac{dC}{dt} \quad (4.5)$$

A taxa máxima de remoção superficial ( $\text{g}/(\text{m}^2.\text{d})$ ) pode ser encontrada a partir da taxa máxima por unidade de volume, mostrada na Equação 4.6:

$$\text{Taxa máxima superficial} = \frac{\text{Taxa máxima por unidade de volume}}{(\text{Área específica}).(\text{Razão de preenchimento})} \quad (4.6)$$

A taxa específica máxima ( $\text{g}/(\text{SAV}.\text{d})$ ) também foi encontrada a partir da taxa máxima por unidade de volume, mostrada na Equação 4.7:

$$\text{Taxa máxima específica} = \frac{\text{Taxa máxima por unidade de volume}}{\text{SAV}} \quad (4.7)$$

#### 4.3.8 pH, Temperatura e Oxigênio Dissolvido

O pH foi determinado com o auxílio de medidor de pH de bancada da Hanna Instruments, modelo HI2221-01, calibrado com os padrões de pH 4,01, 7,00 e 10,02, seguindo o método eletrométrico 4500-H+ B (APHA, 2005). A temperatura, em  $^{\circ}\text{C}$ , foi determinada utilizando o mesmo equipamento. O oxigênio dissolvido (OD) foi determinado com o auxílio de medidor portátil de  $\text{O}_2$  e DBO da Hanna Instruments, modelo HI 98193.

#### 4.3.9 Carga orgânica volumétrica (COV) e carga orgânica superficial (COS)

A carga orgânica volumétrica COV foi calculada conforme a Equação 4.8.

$$COV = \frac{Q_a \times S_a}{V} \quad (4.8)$$

Onde,  $Q_a$  é a vazão afluente ( $m^3/dia$ ),  $S_a$  é a concentração de substrato orgânico (expressa em DQO) no afluente ( $kg\ DQO/m^3$ ) e  $V$  é o volume total do reator. Em sistemas com biofilme, como o MBBR, é comum se utilizar o conceito de carga orgânica superficial (COS). Esse parâmetro é calculado pela Equação 4.9.

$$COS = \frac{Q_a \times S_a}{A} \quad (4.9)$$

Onde  $Q_a$  é a vazão de afluente ( $m^3/dia$ ),  $S_a$  é a concentração de substrato orgânico (expressa em DQO) no afluente ( $g\ DQO/m^3$ ) e  $A$  é a área superficial para crescimento do biofilme, que é calculada multiplicando-se a área superficial específica para crescimento do biofilme ( $m^2/m^3$ ), fornecida pelo fabricante do suporte, pelo volume do reator ( $m^3$ ), e pela fração de enchimento. Esse parâmetro normalmente é expresso em  $g\ DQO/m^2.dia$ .

#### 4.3.10 Taxa específica de desprendimento ( $t_d$ )

A taxa específica de desprendimento do biofilme foi calculada de acordo com a Equação 4.10, a qual leva em consideração a concentração de biomassa aderida ao biofilme  $a$  e concentração de biomassa em suspensão.

$$t_d = \frac{Q_a \times SST}{V \times (SAT + SST)} \quad (4.10)$$

#### 4.3.11 Tempo de retenção de células ( $\theta$ )

O tempo de retenção celular ou idade do lodo foi calculado a partir da Equação 4.11.

$$\theta = \frac{V(SAV+SST)}{Q_aSST} \quad (4.11)$$

Onde,  $V$  é o volume do reator (L) e  $Q_a$  é a vazão afluente (L/dia).

#### 4.3.11 Quantidade de biomassa ( $X$ )

A quantidade de biomassa no reator foi calculada empregando-se a Equação 4.12.

$$X = \frac{SAT}{V \times a} \quad (4.12)$$

Onde,  $a$  é a área superficial específica do suporte ( $m^2/m^3$ )

#### 4.3.12 Eficiências de remoção

As eficiências de remoção dos parâmetros analisados no sistema de MBBRs em série foram calculadas conforme a equação 4.13.

$$\eta = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (4.13)$$

Onde  $\eta$  é a eficiência de remoção (%),  $C_i$  é a concentração inicial do parâmetro (mg/L) e  $C_f$  é a concentração final do parâmetro avaliado (mg/L).

#### 4.3.13 Balanço de nitrogênio

O balanço de nitrogênio foi calculado considerando o nitrogênio amoniacal, o nitrito e o nitrato, segundo a Equação 4.14.

$$[NH_4^+ - N]_e + [NO_2^- - N]_e + [NO_3^- - N]_e = [NH_4^+ - N]_s + [NO_2^- - N]_s + [NO_3^- - N]_s + [N]_{assimil.} + [N]_{nitrific.} \quad (4.14)$$

Onde:

$[NH_4^+ - N]_e$ ,  $[NO_2^- - N]_e$  e  $[NO_3^- - N]_e$ , representam, respectivamente, as concentrações de nitrogênio na forma amoniacal, nitrito e nitrato na entrada de cada reator,  $[NH_4^+ - N]_s$ ,  $[NO_2^- - N]_s$  e  $[NO_3^- - N]_s$ , representam os mesmos compostos na saída de cada reator,  $[N]_{assimil.}$  representa a concentração de nitrogênio que foi utilizada na assimilação pelas bactérias (crescimento celular) e  $[N]_{nitrific.}$  representa a concentração de nitrogênio nitrificante.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 TEMPERATURA, pH e OD

Os parâmetros oxigênio dissolvido, pH e temperatura são fundamentais para o bom funcionamento de processos biológicos. Durante a operação contínua do reator, esses parâmetros foram monitorados na frequência destacada na Tabela 4.5 (Seção 4.3).

A temperatura dos MBBRs durante os 182 dias de operação se encontrou na faixa de 24 a 31°C, favorável ao processo de nitrificação e ao crescimento e desenvolvimento de microrganismos aeróbios heterotróficos (METCALF; EDDY, 2014).

Segundo TCHOBANOGLIOUS *et al.* (2003) a faixa de pH favorável à atividade de microrganismos nitrificantes é de 7,5 a 8 e de 6 a 8 para microrganismos heterotróficos aeróbios. Neste trabalho, o pH foi monitorado uma vez por semana e permaneceu próximo dessa faixa, entre 7,56 a 7,98 no MBBR<sub>1</sub> e 7,11 a 7,68 no MBBR<sub>2</sub>.

A concentração de oxigênio dissolvido durante a operação contínua do reator se manteve entre 4,9 e 5,1 mgO<sub>2</sub>/L para o MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub>. Sendo considerada próxima a 5 mgO<sub>2</sub>/L, favorável para remoção de matéria orgânica e para nitrificação (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003; BERNET e SPÉRANDIO, 2009).

Durante os ensaios cinéticos, os parâmetros operacionais se mantiveram próximos das faixas ótimas de operação. A concentração de OD se manteve praticamente constante durante o tempo de operação do reator em batelada, com OD de 4,8 ± 0,2 mgO<sub>2</sub>/L (para o MBBR<sub>1</sub>) e 4,9 ± 0,2 mgO<sub>2</sub>/L (para o MBBR<sub>2</sub>) no ensaio do dia 30/09/2022 e igual a 4,9 ± 0,3 mgO<sub>2</sub>/L (para o MBBR<sub>1</sub>) e 5,1 ± 0,1 mgO<sub>2</sub>/L (para o MBBR<sub>2</sub>) no ensaio do dia 19/10/2022. A temperatura nos dois ensaios também se manteve constante durante o período de teste, 21°C (30/09) e 27°C (19/10). O pH durante os dois ensaios diminuiu no decorrer do teste, variando de 7,59 a 6,92 (30/09) e de 7,4 a 6,2 (19/10).

## 5.2 REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

No início de operação do sistema já em dois estágios, particularmente nos 30 primeiros dias, foi observado crescimento do biofilme no MBBR<sub>1</sub>, que se tornou mais espesso, e diminuição da espessura do biofilme no MBBR<sub>2</sub>. A Figura 5.1 apresenta os perfis de concentração de DQO na entrada e saída dos reatores ao longo do tempo de operação do sistema. As eficiências de remoção de DQO solúvel ao longo da operação do sistema de dois MBBRs em série estão ilustradas na Figura 5.2. Optou-se por quantificar a DQO dissolvida e não a DQO total pois o efluente sintético é desprovido de sólidos suspensos, e o objetivo era avaliar o papel do tratamento biológico. Assim, os sólidos presentes no efluente, apesar de contribuírem para a DQO total na saída, são oriundos do desprendimento do biofilme, e podem ser facilmente removidos por um dispositivo de separação sólido-líquido.

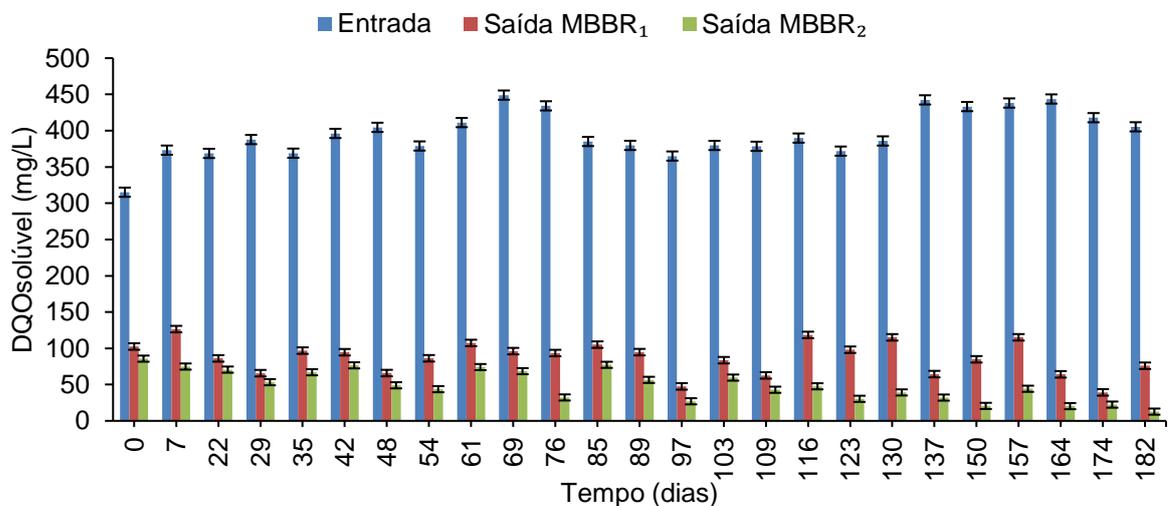


Figura 5.1: Concentração de matéria orgânica solúvel, medida em termos de DQO, durante todo o período de operação do sistema MBBR de dois estágios.

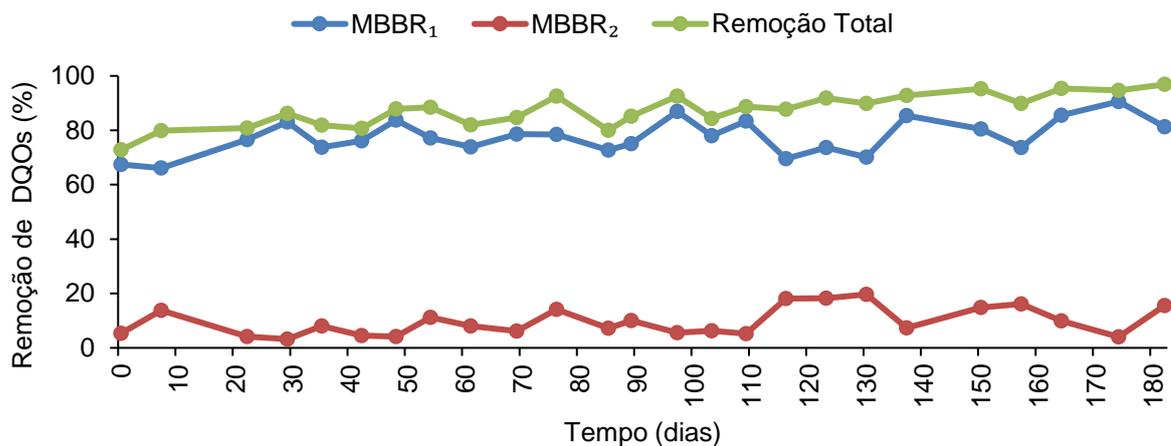


Figura 5.2: Porcentagem de remoção de DQO durante todo o período de operação do sistema MBBR de dois estágios.

Ao longo de toda a operação do sistema MBBR em dois estágios, a DQO solúvel média afluente, recebida pelo reator 1, foi de  $396,17 \pm 31,80$  mg/L, e a eficiência média de remoção global de DQO do sistema foi de  $87,31 \pm 6,06\%$ . A variação da DQO afluente se deu provavelmente pela degradação da matéria orgânica na bombona de armazenamento da água residuária sintética e na mangueira que conectava esse recipiente ao reator, passando pela bomba peristáltica. Apesar da ocorrência de variabilidade na DQO solúvel afluente, durante o decorrer da operação do sistema, a DQO efluente apresentou baixos valores de DQO na saída dos reatores com uma média de  $87,64 \pm 22,42$  mg/L para o MBBR<sub>1</sub> e  $49,47 \pm 21,21$  mg/L para o MBBR<sub>2</sub>. Na Tabela 5.1 pode ser observado que a concentração de matéria orgânica, expressa em DQO, em sistemas de tratamento alimentados com diferentes matrizes pode variar de 240 mg/L a 1.200 mg/L.

Como pode ser observado na Figura 5.3, o maior consumo de matéria orgânica aconteceu no primeiro reator. De fato, a configuração de dois MBBRs em série foi escolhida no intuito de favorecer a remoção de matéria orgânica no MBBR<sub>1</sub> e a nitrificação no MBBR<sub>2</sub>. Além disso, como o SMX é uma substância que apresenta um certo grau de toxicidade e pode promover inibição do processo de biodegradação, a escolha de um sistema em dois estágios poderia criar um ambiente mais protegido, uma vez que o primeiro reator da série receberia a carga afluente contendo esse composto potencialmente inibidor e uma parte dessa substância poderia ser removida,

assim no segundo reator a carga de SMX seria menor e poderia favorecer o consórcio nitrificante.

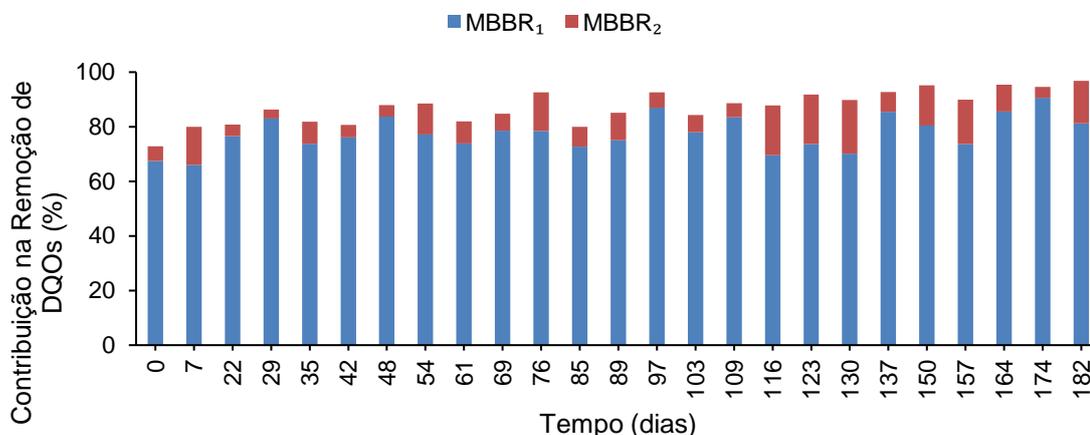


Figura 5.3: Contribuição do MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub> para a remoção de DQO solúvel.

Na literatura, é possível encontrar informações a respeito do desempenho de MBBRs na remoção de matéria orgânica. SANTOS *et al.* (2020) estudaram um MBBR em escala laboratorial para avaliar o tratamento de um efluente proveniente da indústria de laticínios. Utilizando uma razão de preenchimento de 40% e TRH de 4 h, os autores observaram uma remoção de DQO de 95%. LI *et al.* (2011) investigaram um reator MBBR em escala laboratorial para avaliar a biodegradação de efluente proveniente de gaseificação de carvão. Foi utilizada fração de enchimento de 50%. Os autores observaram remoção máxima de DQO de 81% quando o TRH foi de 48 h.

CHEN *et al.* (2022) avaliaram o uso da tecnologia do MBBR em escala laboratorial para tratamento de um efluente de maricultura antes e após a adição do antibiótico sulfametoxazol nas concentrações de 1, 2 e 5 mg/L. Antes da adição de SMX a remoção de DQO era de 98%, conforme o SM foi sendo adicionado a remoção teve um decréscimo para 86% quando adicionado 2 mg/L e depois para 75% quando adicionado 5 mg/L.

CASAS *et al.* (2015) avaliaram a biodegradação de fármacos em efluentes hospitalares utilizando reatores de leito móvel com biofilme em três estágios com razão de preenchimento de 50%. Os autores observaram que a remoção de DQO ocorreu majoritariamente no primeiro reator.

Pode-se observar que mesmo com uma concentração de 10mg/L de SMX presente ao longo da operação do sistema, os reatores obtiveram uma remoção global

acima de 80%, o que demonstra que a presença de SMX não teve impacto sobre a remoção de DQO, diferente do que foi visto no trabalho de CHEN *et al.* (2022) em que a presença de SMX teve impacto negativo na remoção de DQO.

A Tabela 5.2 mostra o desempenho dos reatores através de valores médios de eficiência de remoção de DQO ao longo da operação.

Tabela 5.1: Resumo dos dados de desempenho de remoção de DQO solúvel para os reatores MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub>.

Entrada	MBBR <sub>1</sub> (mg/L)	MBBR <sub>2</sub> (mg/L)	$\eta$ MBBR <sub>1</sub> (%)	$\eta$ MBBR <sub>2</sub> (%)	$\eta$ global (%)
396,17 ± 31,80	87,64 ± 22,40	49,17 ± 21,21	77,66 ± 6,30	9,65 ± 5,18	87,31 ± 6,06

( $\eta$ ) Remoção de DQO

Com o objetivo de observar a remoção da matéria orgânica ao longo de um período correspondente ao TRH do reator, foram feitos dois testes para determinação da taxa máxima de remoção de matéria orgânica solúvel. No primeiro, realizado dia 30/08/2022, foi avaliada a taxa de remoção de DQO apenas no primeiro reator. Já no segundo experimento, realizado dia 19/10/2022, foram avaliados os dois MBBRs. A Figura 5.4 apresenta os resultados obtidos nos 2 ensaios cinéticos.

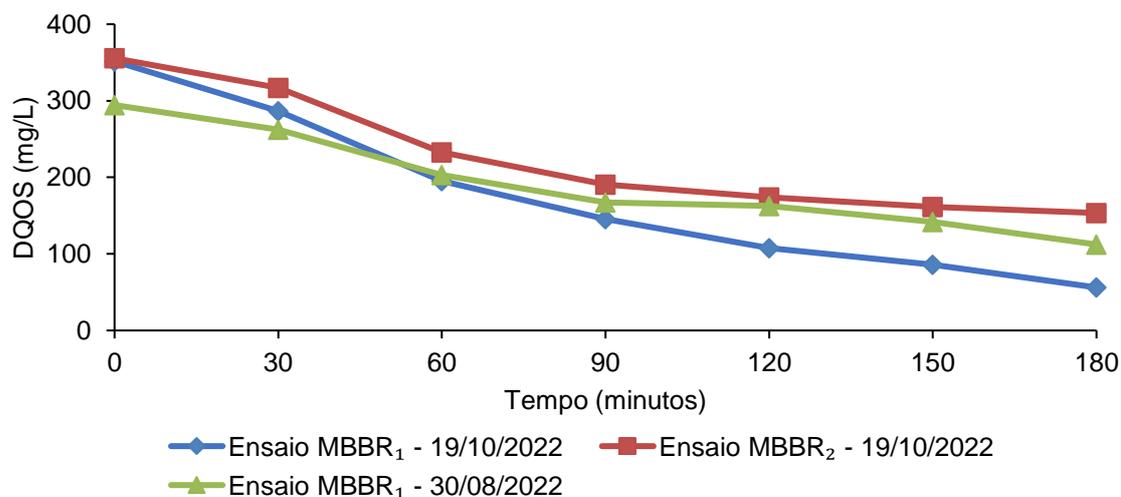


Figura 5.4: Ensaios para determinação da taxa máxima de remoção de matéria orgânica solúvel.

Pode ser observado, a partir dos resultados da Figura 5.4, que o MBBR<sub>1</sub> no primeiro ensaio (30/08/2022) atingiu remoção de DQO de 59,36% em 180 min e no segundo ensaio (19/10/2022) atingiu 84,03% nesse mesmo período de tempo. Já para o MBBR<sub>2</sub>, no ensaio do dia 19/10/2022, a remoção de DQO atingida em 180 min foi de 56,84%.

A partir da regressão linear dos dados obtidos nos testes de batelada, foi possível obter as taxas máximas de remoção por unidade de volume para cada reator. Os resultados estão mostrados na Figura 5.5.

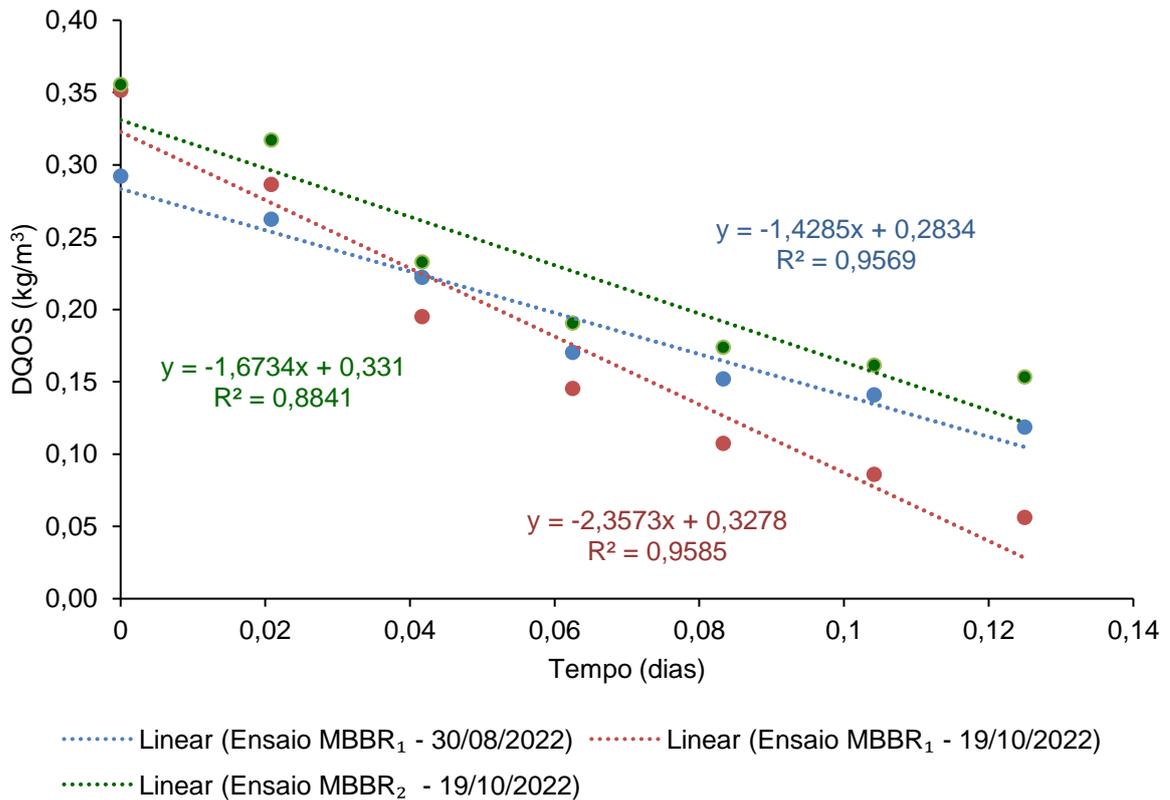


Figura 5.5: Taxa de remoção de matéria orgânica (DQOs) por unidade de volume obtida para o MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub> em cada um dos ensaios em batelada.

A partir dos valores da taxa máxima de remoção de matéria orgânica em  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , foram calculadas as taxas máximas superficiais e específicas. A Tabela 5.3

apresenta os resultados obtidos. Observa-se que os perfis de DQOs e, por conseguinte, as taxas de remoção de DQOs, foram diferentes em cada ensaio.

Tabela 5.2: Taxas máximas (volumétrica, superficial e específica) de remoção de DQO obtidas nos testes em batelada.

Dia	Data	Taxa máxima volumétrica de remoção de DQO (kg/m <sup>3</sup> .d)		Taxa máxima superficial de remoção de DQO (g/m <sup>2</sup> .d)		Taxa máxima específica de remoção de DQO (g/(SAV.d)	
		MBBR <sub>1</sub>	MBBR <sub>2</sub>	MBBR <sub>1</sub>	MBBR <sub>2</sub>	MBBR <sub>1</sub>	MBBR <sub>2</sub>
138	30/08/2022	1,429	-	5,714	-	0,977	-
187	19/10/2022	2,357	1,673	9,429	6,694	1,612	2,010

Os valores das taxas volumétricas de remoção de DQO encontrados apresentaram as mudanças nos perfis de remoção. Antes do teste realizado no dia 30 de agosto, houve desprendimento do biofilme e formação de um novo biofilme. Já no experimento realizado no dia 19/10/2022 o biofilme se encontrava mais espesso, mostrando um perfil diferente de microrganismos, mais adaptados.

Comparando as taxas máximas superficial e específica (por unidade de biomassa) do MBBR<sub>1</sub> nos dois ensaios realizados, observa-se um aumento de 65,02% e 64,99%, respectivamente. Com relação às taxas máximas específicas de remoção de DQOs, observa-se que essas são fortemente relacionadas com a quantidade de biofilme nos suportes de cada reator. Comparando as taxas específicas de remoção de DQOs para o MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub> no ensaio do dia 187, é possível observar um valor 24,69% maior para o segundo reator, condizente com a menor concentração de SAV (item 5.5) em comparação ao MBBR<sub>1</sub>.

### 5.3 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

A Figura 5.6 apresenta as concentrações de nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) na entrada do sistema, saída do MBBR<sub>1</sub> e saída do MBBR<sub>2</sub>. O afluente ao reator apresentou uma concentração média de 27,82 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> /L ± 3,87 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L. A Figura 5.7 apresenta a remoção de nitrogênio amoniacal durante a operação. A remoção média global de nitrogênio amoniacal foi de 87,02± 12,22%.

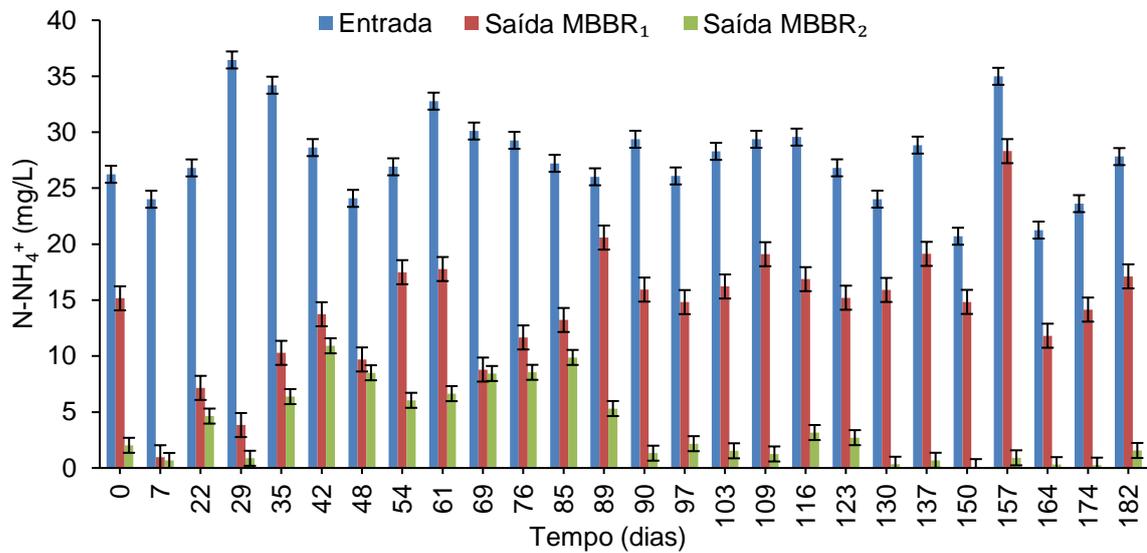


Figura 5.6: Concentrações de nitrogênio amoniacal (afluente, saída do MBBR<sub>1</sub> e saída do MBBR<sub>2</sub>) durante todo o período de operação dos reatores MBBR.

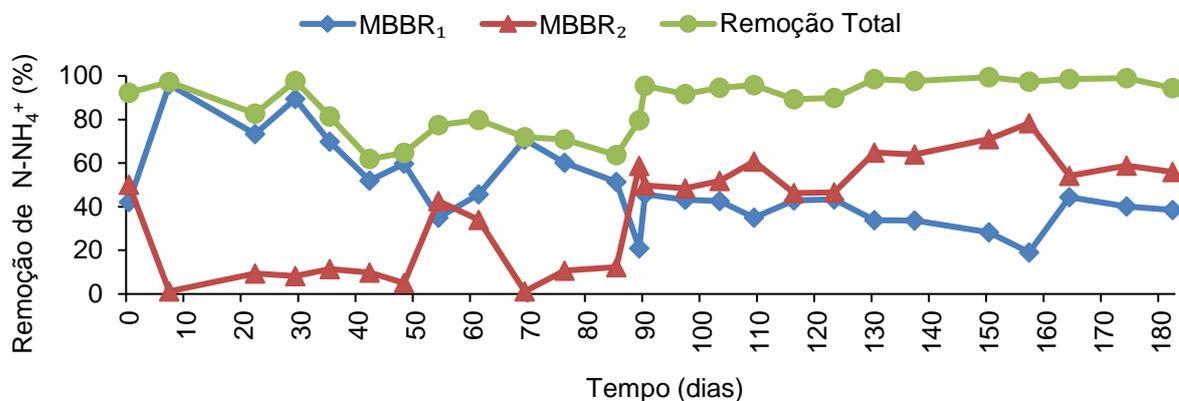


Figura 5.7: Porcentagem de remoção de nitrogênio amoniacal durante todo o período de operação dos MBBRs.

O reator de leito móvel com biofilme (MBBR) tem sido aplicado de forma extensiva no tratamento de efluentes industriais ou domésticos para remoção de DBO, DQO e nutrientes, principalmente nitrogênio, tanto nas etapas de nitrificação como de desnitrificação. Tratando-se de lançamento de efluentes em corpos receptores, há no Brasil a resolução nº 430 do CONAMA (CONAMA, 2011), que estabelece um valor máximo de nitrogênio amoniacal total de 20,0 mg/L. A nível estadual, no Rio de Janeiro, há a NOP-INEA-45 (INEA, 2021), que estabelece um valor máximo de

nitrogênio total de 20,0 mg/L Assim, observando os resultados de remoção de nitrogênio amoniacal nos dois reatores, percebe-se que a concentração para o efluente tratado neste sistema foi satisfatória quanto aos padrões de qualidade impostos pelos órgãos ambientais.

Como pode ser visto na Figura 5.7, entre os dias 0 e 80 a maior remoção de nitrogênio amoniacal ocorreu no MBBR<sub>1</sub>, já a partir do dia 90 ocorre uma mudança de comportamento e o MBBR<sub>2</sub> passa a remover a maior parte do nitrogênio amoniacal. No período entre os dias 80 e 90, houve um problema de aeração nos reatores e isso provavelmente afetou o sistema provocando essa alteração no comportamento dos reatores.

Conforme mencionado anteriormente, a proposta dos reatores em série foi proporcionar maior eficiência de remoção de amônio pela nitrificação, uma vez que o MBBR<sub>1</sub> seria responsável pela remoção de maior parte da matéria orgânica e o MBBR<sub>2</sub> seria responsável pela remoção do nitrogênio amoniacal. A Figura 5.8 mostra a contribuição de cada reator na remoção de nitrogênio amoniacal.

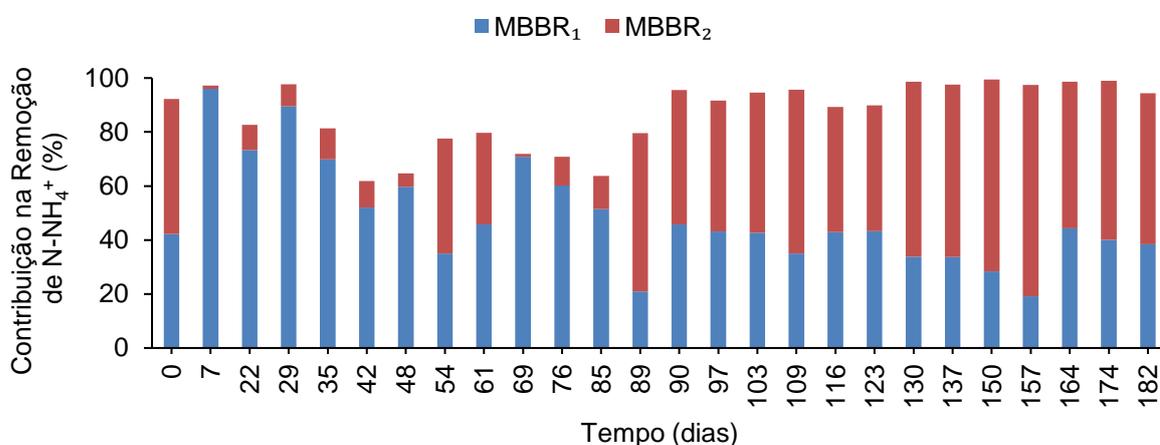


Figura 5.8: Contribuição do MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub> para a remoção de nitrogênio amoniacal.

CASAS *et al.* (2015) avaliaram a biodegradação de um efluente hospitalar, contendo uma mistura de fármacos de diferentes classes, incluindo SMX, utilizando reatores de leito móvel com biofilme em três estágios e, diferente do que foi visto, a maior parte na remoção de nitrogênio ocorreu no primeiro reator, tal remoção foi atribuída à maior biomassa presente nesse reator. TANG *et al.* (2017) avaliaram a remoção biológica de 23 fármacos de diversas classes de efluentes hospitalares em

um reator de biofilme de leito móvel em cinco estágios utilizando processos nitrificantes e desnitrificantes, observando a maior remoção de nitrogênio amoniacal no terceiro reator. POLESEL *et al.* (2017) estudaram a remoção de fármacos em um sistema MBBR de pré-desnitrificação em um e três estágios. Foi utilizado nitrogênio na forma de nitrato na alimentação com concentração de 103 mg/L, sendo observada maior remoção na configuração em três estágios comparado ao sistema de estágio único.

A Tabela 5.4 mostra o desempenho dos reatores através de valores médios de eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal ao longo da operação dos reatores MBBRs.

Tabela 5.3: Resumo dos dados de desempenho de remoção de nitrogênio amoniacal para os reatores MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub>.

Entrada	MBBR <sub>1</sub> (mg/L)	MBBR <sub>2</sub> (mg/L)	η MBBR <sub>1</sub> (%)	η MBBR <sub>2</sub> (%)	η global (%)
27,88 ± 3,81	14,37 ± 5,45	3,57 ± 3,39	47,86 ± 18,96	39,48 ± 24,70	87,34 ± 12,22

(η) Remoção de Nitrogênio Amoniacal

Com o objetivo de observar a remoção de nitrogênio amoniacal ao longo de um período correspondente ao TRH do reator, foi feito um teste para determinar a taxa de remoção desse substrato nitrogenado, bem como a formação de nitrito e nitrato em decorrência da nitrificação. O ensaio foi realizado no dia 21/09/2022, e foram avaliados os dois MBBRs. A Figura 5.9 apresenta os resultados obtidos nos ensaios para os dois MBBRs.

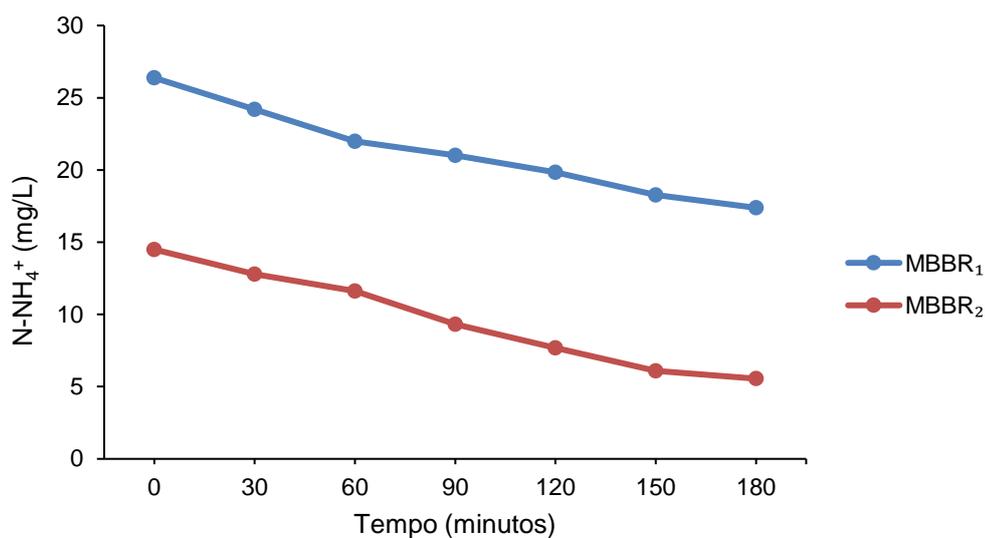
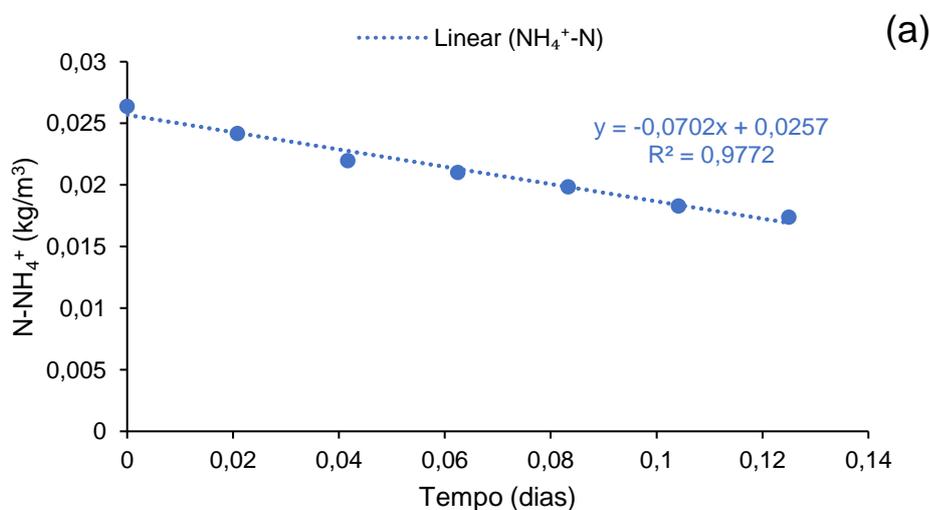


Figura 5.9: Ensaio para determinação da taxa de remoção de nitrogênio amoniacal e formação de nitrito e nitrato em função do tempo.

Pode ser observado que o MBBR<sub>1</sub> atingiu remoção de 34,10% em 180 min enquanto o MBBR<sub>2</sub> atingiu remoção de 61,69% em relação à concentração de nitrogênio amoniacal inicial.

A partir da regressão linear dos dados obtidos nos testes de batelada, pôde-se obter as taxas máximas de remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por unidade de volume para cada reator. Os resultados estão mostrados na Figura 5.10.



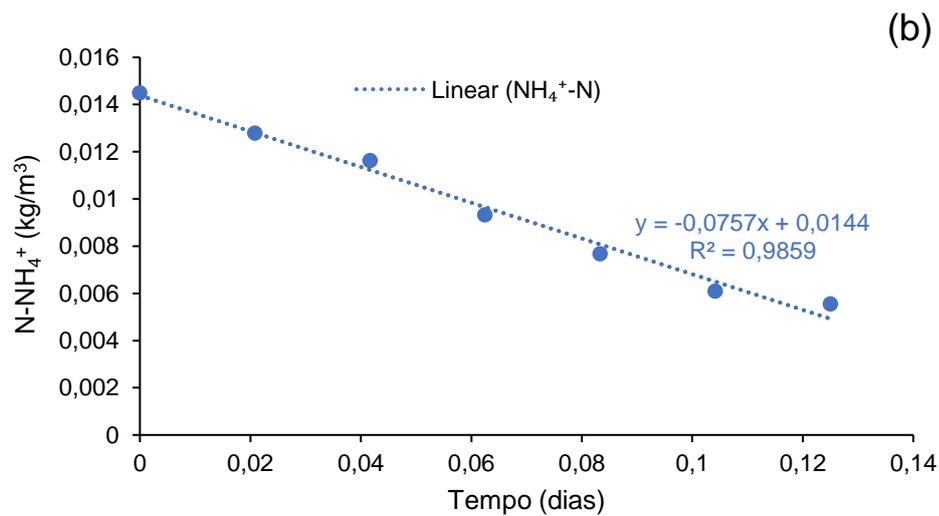


Figura 5.10: Taxa de remoção de nitrogênio amoniacal e formação de nitrito e nitrato por unidade de volume. (a) MBBR<sub>1</sub> e (b) MBBR<sub>2</sub>.

A partir dos valores da taxa máxima de remoção de nitrogênio amoniacal em kg/(m<sup>3</sup>.d), foram calculadas as taxas máximas superficiais e específicas. A Tabela 5.5 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5.4: Taxas máximas (volumétrica, superficial e específica) de remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> obtidas nos testes em batelada.

Dia	Data	Taxa máxima volumétrica de remoção de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (kg/m <sup>3</sup> .d)		Taxa máxima superficial de remoção de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/m <sup>2</sup> .d)		Taxa máxima específica de remoção de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/(SAV.d))	
		MBBR <sub>1</sub>	MBBR <sub>2</sub>	MBBR <sub>1</sub>	MBBR <sub>2</sub>	MBBR <sub>1</sub>	MBBR <sub>2</sub>
159	21/09/2022	0,070	0,076	0,281	0,303	0,048	0,091

Observa-se que as taxas volumétricas e superficiais são bastante parecidas entre os dois reatores. No entanto, a taxa específica, que denota a capacidade nitrificante por unidade de biomassa, é maior para o MBBR<sub>2</sub>. Esse resultado demonstra que o biofilme desse reator é mais enriquecido em nitrificantes do que o MBBR<sub>1</sub>, no qual o consórcio heterotrófico está presente em maior quantidade. De fato, o primeiro reator é responsável pela remoção de grande parte da carga orgânica.

Além da concentração de nitrogênio amoniacal, foi avaliado o teor de nitrato e nitrito na alimentação e na saída de cada reator com o objetivo de compreender a dinâmica dos compostos nitrogenados e as etapas envolvidas (nitrificação e possibilidade de desnitrificação na camada anóxica do biofilme).

Em reatores biológicos aeróbios para tratamento de efluentes, a remoção de nitrogênio amoniacal geralmente ocorre por nitrificação. Esse processo acontece em duas etapas, pela ação de diferentes bactérias (BASSIN e DEZOTTI, 2008). Na primeira fase da reação, o íon amônio é oxidado a nitrito (nitritação), pelas bactérias oxidadoras de amônio (BOA). A seguir, o nitrito é convertido em nitrato, durante a nitratação, por ação das bactérias oxidadoras de nitrito (BON) (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Como trata-se de um sistema em série, observa-se que os compostos nitrogenados provenientes do MBBR<sub>1</sub> eram direcionados ao MBBR<sub>2</sub>. Dessa forma, no MBBR<sub>2</sub>, além do aporte de nitrogênio amoniacal, há também uma parcela de nitrito ( $1,06 \pm 1,03$  mgN/L) e nitrato ( $7,58 \pm 2,44$  mgN/L) resultantes da conversão do nitrogênio amoniacal que ocorreu no MBBR<sub>1</sub>.

Para melhor compreensão dos dados, os resultados são apresentados na Figura 5.11, mostrando as parcelas de nitrogênio amoniacal na entrada e saída dos reatores, assim como as parcelas de nitrito e nitrato. É possível observar na Figura 5.11a que a maior concentração na saída do MBBR<sub>1</sub> é de nitrogênio amoniacal ( $14,32 \pm 5,44$  mgN/L), enquanto nitrato ( $7,58 \pm 2,44$  mgN/L) e nitrito ( $1,06 \pm 1,03$  mgN/L) estão presentes em menor quantidade. Já na Figura 5.11b, a maior concentração na saída do MBBR<sub>2</sub> é representada pelo nitrogênio na forma de nitrato ( $19,88 \pm 4,38$  mgN/L), enquanto nitrito ( $1,49 \pm 1,07$  mgN/L) e nitrogênio amoniacal ( $2,92 \pm 2,83$  mgN/L) estão presentes em menor quantidade.

Comparando os compostos nitrogenados na entrada e na saída do tratamento biológico, é possível verificar que 88,98% do nitrogênio amoniacal é convertido em nitrato, o que caracteriza o processo de nitrificação completa. O pequeno percentual restante que não foi convertido evidencia que a presença de nitrogênio sob a forma de outros compostos não quantificados foi pequena, além disso sabe-se que parte do nitrogênio (7 a 12%) é utilizada pelos microrganismos para crescimento celular (SCHMIDELL et al., 2001).

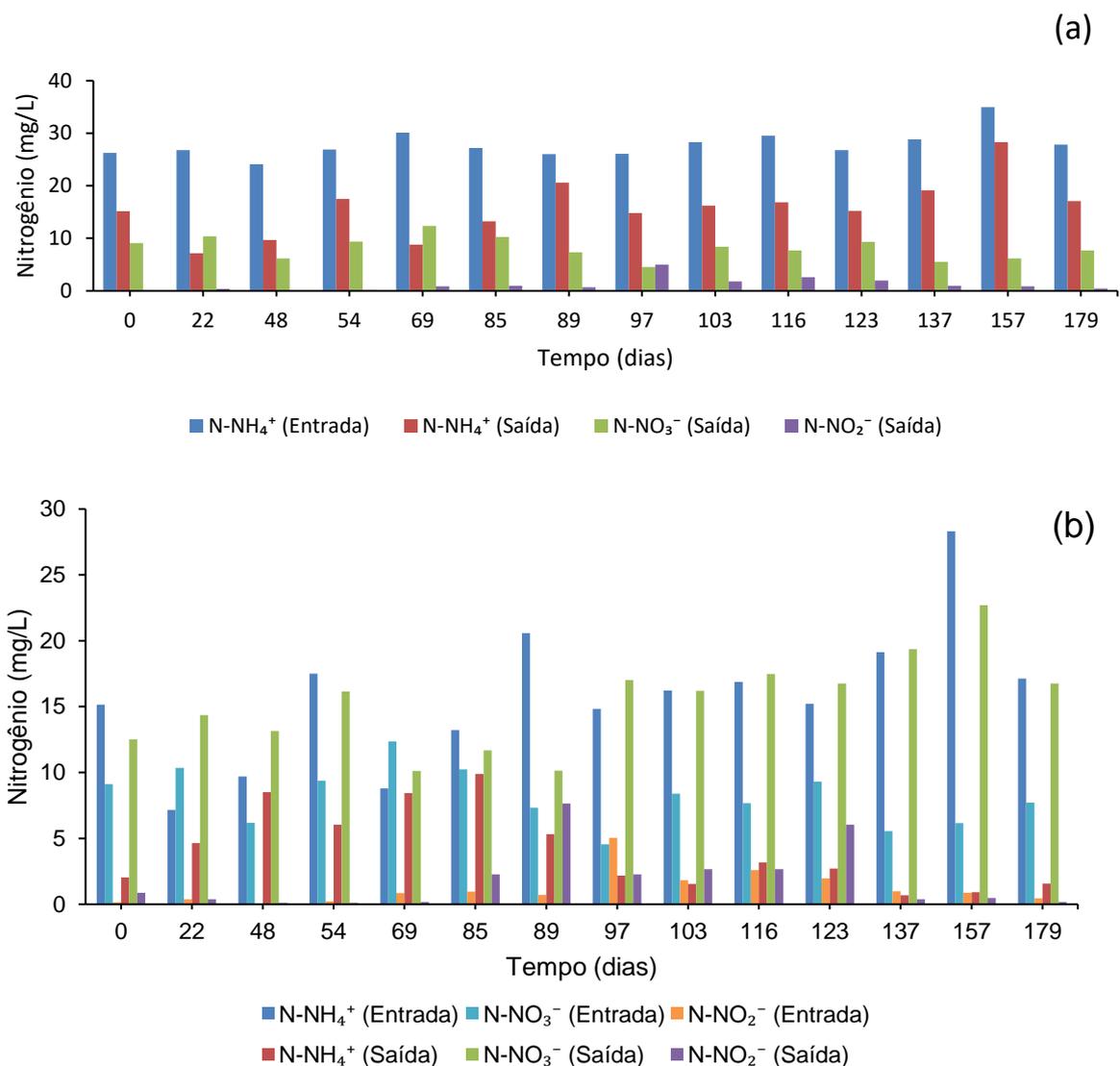


Figura 5.11: Teores de amônio, nitrito e nitrato na entrada e saída dos reatores. (a) MBBR<sub>1</sub> e (b) MBBR<sub>2</sub>.

#### 5.4 REMOÇÃO DO SULFAMETOXAZOL

A Figura 5.12 apresenta as concentrações de sulfametoxazol (em mg/L) na entrada, saída do MBBR<sub>1</sub> e saída do MBBR<sub>2</sub> e Figura 5.13 apresenta as remoções de SMX ao longo da operação do sistema de dois MBBRs em dois estágios.

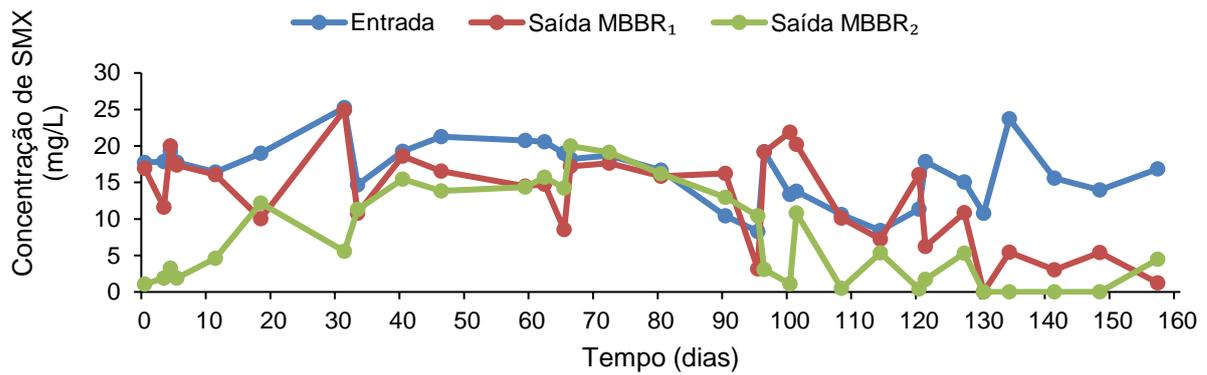


Figura 5.12: Concentrações de SMX na entrada, saída do MBBR<sub>1</sub> e saída do MBBR<sub>2</sub>.

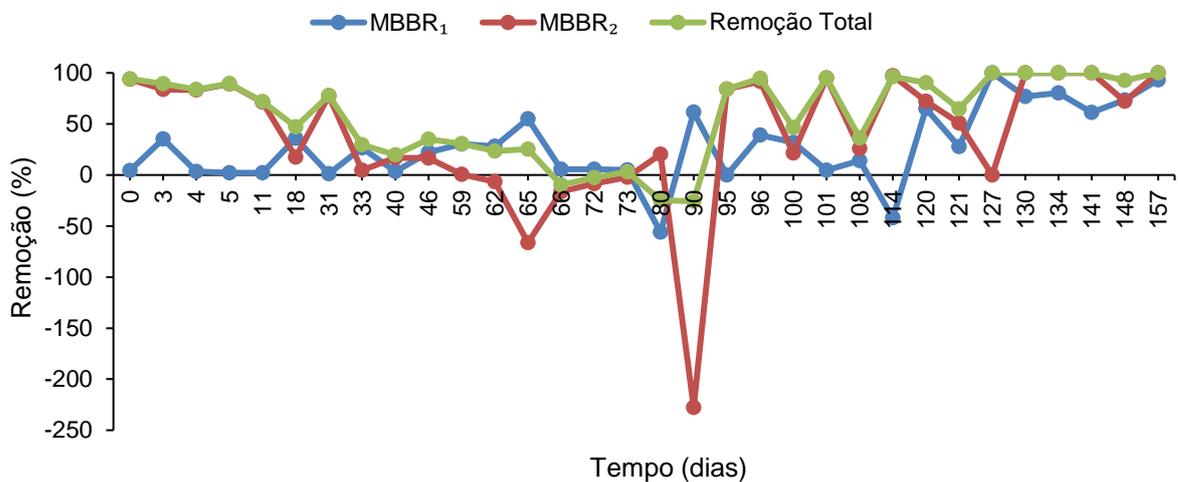


Figura 5.13: Porcentagem de remoção de SMX durante todo o período de operação dos MBBRs.

Observa-se, pela 5.13, que a remoção do antibiótico variou bastante nas saídas do MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub>. De uma forma geral, a maior parte da remoção de SMX ocorreu no segundo reator, conforme mostrado na Tabela 5.6.

Tabela 5 5: Desempenho da remoção de SMX no MBBR<sub>1</sub>, MBBR<sub>2</sub> e global.

Remoção MBBR <sub>1</sub>	Remoção MBBR <sub>2</sub>	Remoção Global
28,06 ± 25,96%	39,34 ± 36,77%	58,09 ± 41,01%

A configuração em dois estágios foi escolhida com a intenção de favorecer a remoção de matéria orgânica de fácil assimilação no MBBR<sub>1</sub>, visto que ele estava recebendo toda a carga orgânica do afluente. Já o MBBR<sub>2</sub> receberia uma carga

orgânica menor e menos solúvel, então o biofilme utilizaria o SMX como fonte de carbono, favorecendo sua degradação.

Tran *et al.* (2013) atribuem a degradação dos contaminantes emergentes à um processo concomitante ao de biodegradação, chamado de cometabolismo, onde os micropoluentes são degradados por coenzimas induzidas por compostos biodegradáveis presentes em altas concentrações (substrato de crescimento).

De acordo com Müller *et al.* (2013) a principal via de biodegradação do SMX é por cometabolismo, nos seus experimentos, alimentaram um reator aeróbio em batelada, com uma solução pura de SMX. Durante 14 dias, não foi observada degradação do SMX, porém após a adição de substrato (matéria orgânica biodegradável), a remoção de SMX e consumo da matéria orgânica ocorreu imediatamente.

Alvarino *et al.* (2014) também verificaram que a biotransformação era potencializada na presença de fontes de carbono facilmente assimiláveis. Os autores alimentaram um reator anaeróbio com 48 mgDQO/L.d e a taxa de remoção do SMX foi de 27 µgSMX/L.d. Quando diminuíram a taxa de alimentação para 5,3 mgDQO/L.d a taxa de remoção do SMX diminuiu para 4,4 µgSMX/L.d.

No caso deste trabalho, havia matéria orgânica no primeiro reator então teoricamente haveria uma maior remoção de SMX por cometabolismo no MBBR1, entretanto o que de fato ocorre é uma maior remoção no MBBR2 em que o reator recebe uma menor quantidade de matéria orgânica de fácil assimilação, ou seja, quando não tinha mais DQO biodegradável da fonte de carbono que foi a glicose, é que ocorre a maior remoção do antibiótico, em que o biofilme que usar o SMX como fonte de carbono.

Segundo Drillian *et al.* (2005) a presença de fontes de carbono menos complexas pode retardar a degradação do antibiótico, isso porque os microrganismos têm afinidade diferente com as fontes de carbono. Ooi *et al.* (2018) obtiveram resultados semelhantes avaliando a remoção biológica de produtos farmacêuticos, entre eles SMX, de efluentes hospitalares em reatores MBBR em estágios, em escala piloto, utilizando processos nitrificantes e desnitrificantes. Os autores observaram que a maior remoção de sulfonamidas ocorreu nos reatores nitrificantes, no quais a carga de matéria orgânica foi menor.

Outro fator a ser destacado, foi o período entre os dias 62 e 90 que apresentaram remoções negativas. Esse período coincidiu com o período que o sistema foi afetado por falta de aeração. Devido à falta de aeração, a movimentação das biomídias ficou comprometida e isso pode ter levado a um acúmulo de SMX dentro das biomídias, e isso provavelmente impactou negativamente a remoção global do sistema.

Em geral, a solubilidade do SMX aumenta com a temperatura, mas para a atividade microbiana, existe uma temperatura ótima para um determinado microrganismo, dessa forma a mudança de temperatura pode afetar a eficiência de remoção de SMX (WANG; WANG, 2018). O pH da solução tem um efeito importante na fisiologia dos microrganismos, na solubilidade e no estado iônico dos poluentes orgânicos. Dessa forma, a remoção de SMX pode ser afetada pela mudança de pH. O antibiótico SMX possui dois valores de pKa. Quando o pH é inferior a 1,6, apresenta-se na forma catiônica; quando o pH é superior a 5,7, apresenta-se na forma aniônica; e quando o pH está entre 1,6 e 5,7, apresenta-se na forma neutra. WANG *et al.* (2017) em seus estudos, mostraram que *Acinetobacter* sp. apresentou melhor desempenho na degradação de SMX, na concentração inicial de 160 mg/L, em condição neutra, em que foi totalmente removido em 5 h. Em condições ácidas (pH 5), quase não houve degradação do SMX, sendo sua concentração final de 144,7 mg/L. Em condições alcalinas, ainda observaram a degradação completa de SMX em 9 h, embora a taxa de degradação tenha sido menor do que em condição de pH neutro.

Outro fator que pode influenciar na biodegradação do SMX é sua concentração no meio. Quando sua concentração é baixa (da ordem de ng/L ou µg/L), pode não desencadear a biodegradação de SMX pelos microrganismos. Essa pode ser uma das razões pelas quais a remoção de SMX nos efluentes das ETEs não seja tão eficiente. Além disso, a biodegradação do SMX geralmente se apresenta como um processo de degradação rápida seguido por um processo de degradação lenta (JIANG *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2017) indicando que a taxa de biodegradação do SMX diminui à medida que sua concentração diminui, possivelmente devido à baixa biodisponibilidade do SMX nessas condições. Quando a concentração de SMX é alta, a sua degradação pode ser inibida devido à sua toxicidade (JIANG *et al.*, 2014). Além disso, o acúmulo de produtos intermediários formados durante a biodegradação do SMX pode ter efeitos negativos para os próprios microrganismos que degradam o SMX, dessa forma, mais estudos são necessários para determinar a biodegradabilidade e

toxicidade dos produtos intermediários formados e acumulados no meio (WANG; WANG, 2018). Em geral, para cepas puras ou mistas, deve haver uma certa faixa de concentração do antibiótico para que haja sua degradação efetiva (WANG; WANG, 2018). Outros estudos apresentaram diferentes efeitos na degradação do SMX quando se adiciona uma fonte de carbono no meio.

NGUYEN et al., 2017 observaram remoção completa de SMX nas concentrações de 150 mg/L, 500 µg/L, 20 µg/L e 600 ng/L na presença de acetato ou succinato no meio. Já Drillia *et al.* (2005), observaram que quase não houve de SMX, com concentração inicial de 10 mg/L, na presença de acetato. Essa discrepância pode ter ocorrido devido à presença de diferentes microrganismos. A fonte de carbono tem efeito importante no processo de desnitrificação, indicando que os microrganismos têm afinidades diferentes para as diferentes fontes de carbono (GUO *et al.*, 2013; WANG e CHU, 2016). A maior degradação de SMX quando na presença de fontes de carbono adicionais pode ser devida principalmente ao cometabolismo, enquanto a inibição da degradação de SMX pode estar relacionada ao fato de que as espécies microbianas dominantes preferirem usar primeiramente a fonte de carbono adicional e posteriormente o SMX, resultando assim na diminuição da eficiência de remoção de SMX (WANG; WANG, 2018).

A literatura apresenta resultados variados para a biodegradação do sulfametoxazol. As condições ambientais, como temperatura, pH, concentração e tempo de biodegradação, podem afetar direta ou indiretamente a sua degradação, uma vez que a atividade microbiana depende desses fatores (WANG; WANG, 2018)

LIANG *et al.* (2021) avaliaram a remoção do antibiótico SMX (5 mg/L) utilizando dois sistemas MBBR com diferentes TRH. No primeiro foi utilizado a cepa bacteriana *Achromobacter* sp. JL9, que é capaz de degradar o SMX. No segundo sistema não foi utilizada nenhuma cepa específica. No primeiro sistema foi verificado que a degradação do SMX foi adversamente afetada quando o TRH foi reduzido, sendo que a degradação média de SMX foi de 80,49%, 75,05% e 65,94% para TRH de 10, 8 e 6 h, respectivamente. A taxa de degradação de SMX no MBBR controle (sem a inoculação da bactéria *Achromobacter* sp. JL9) apresentou uma tendência semelhante nos diferentes TRH, e a melhor eficiência de degradação do SMX foi de 33,06%. Esses resultados indicam que é possível degradar o SMX com alta eficiência em um MBBR com um TRH alto (acima de 8 h). Além disso, o bioaumento com a cepa

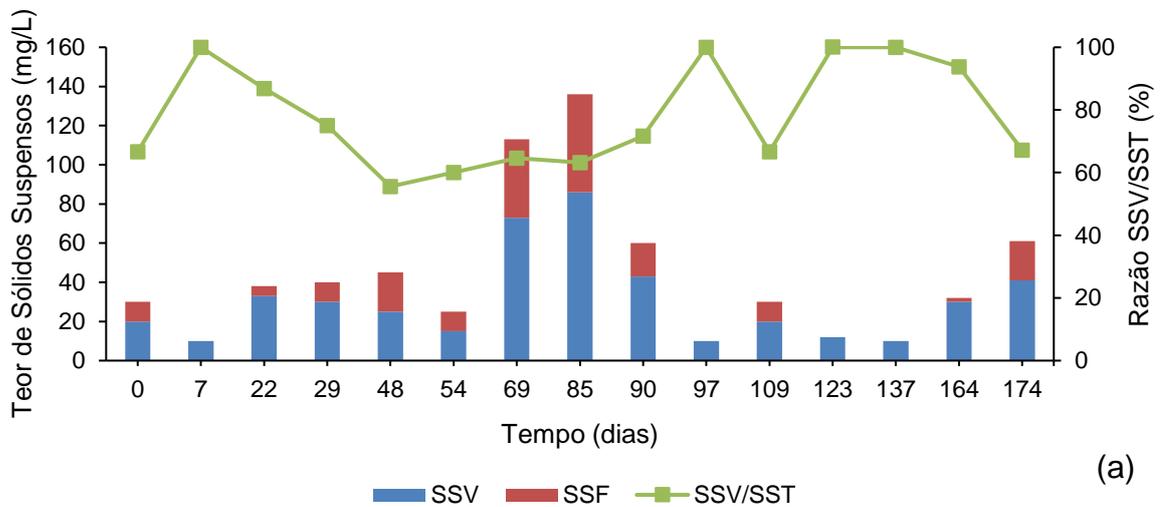
*Achromobacter* sp. JL9 melhorou significativamente a eficiência de degradação desse antibiótico. Neste trabalho foi avaliada a remoção de SMX 10mg/L utilizando MBBR em dois estágios e TRH de 6 h no total, a remoção global foi de 58,02%, ou seja, maior do que a remoção obtida por Liang et al (2021) em seu sistema controle, então talvez utilizar um sistema em estágios com menor TRH seja mais eficiente do que usar apenas um estágio com TRH alto.

CASAS *et al.* (2015) estudaram a biodegradação de fármacos em efluentes hospitalares utilizando um sistema MBBR em batelada e fluxo contínuo. Para o sistema em batelada a remoção total de SMX chegou a 20%, enquanto em fluxo contínuo, as remoções foram baixas ou negativas. Segundo Timbrell (2009) este é um fenômeno conhecido e que pode ocorrer com compostos que são excretados como conjugados. Via de regra, tais conjugados são formados durante a fase II do metabolismo humano por meio de sulfatação, acetilação e glicuronidação para aumentar a solubilidade do fármaco e facilitar a sua excreção. Os conjugados excretados são separados (desconjugados) durante a sua permanência com o esgoto ou durante o tratamento de águas residuárias por enzimas bacterianas e, portanto, as concentrações do composto original podem ser maiores no descarte.

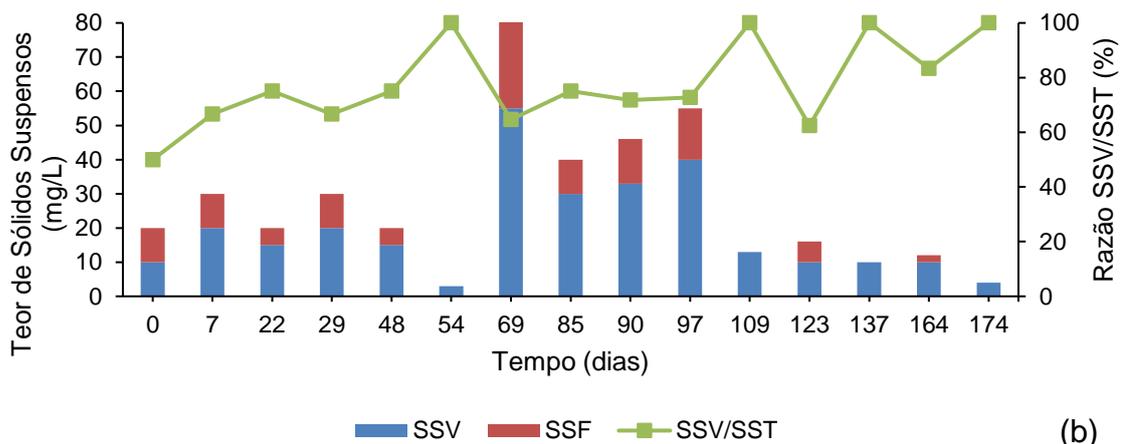
## 5.5 SÓLIDOS SUSPENSOS E ADERIDOS

Durante o tratamento biológico de efluentes utilizando um reator com biofilme, tal como MBBR, a avaliação do teor de sólidos aderidos e suspensos no reator é de extrema importância, já que influencia sobremaneira na degradação dos poluentes. Quando o efluente contém substâncias tóxicas, o crescimento microbiano pode ser afetado, visto que essas substâncias podem reduzir a taxa de respiração dos microrganismos e até levar a mudanças na composição da comunidade microbiana (ZHANG *et al.*, 1995).

Com isso, nesse estudo, as concentrações de sólidos aderidos e suspensos foram quantificadas para cada um dos MBBRs, a fim de avaliar a influência das condições operacionais nessas variáveis. As concentrações de sólidos suspensos, fixos e voláteis são apresentadas na Figura 5.14. A determinação dos sólidos aderidos foi realizada três vezes em períodos diferentes e suas concentrações são mostradas na Figura 5.15.



(a)



(b)

Figura 5.14: Concentração de sólidos suspensos, fixos e voláteis no efluente ao longo da operação: (a) MBBR<sub>1</sub> e (b) MBBR<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos para os reatores MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub>, que estão apresentados na Tabela 5.7, indicam que houve uma maior concentração de sólidos suspensos totais no início da operação (dias 0 a 54) em relação à fase final da operação (dias 97 a 174), o que indica um maior desprendimento de biomassa devido a algum efeito adverso do antibiótico sulfametoxazol nas bactérias presentes no biofilme.

Entre os dias 69 e 85, houve um aumento na concentração de sólidos suspensos totais devido ao desprendimento do biofilme, provavelmente devido aos problemas

operacionais com os reatores, como falta de aeração, por exemplo. Como os reatores foram operados durante o período pandêmico, alguns problemas ocorreram, principalmente com o compressor de ar.

A partir do dia 97, pode ser observado que houve a redução na concentração de sólidos suspensos totais, que coincide com o período sem problemas na operação dos reatores.

Tabela 5.6: Concentração de sólidos suspensos totais no efluente ao longo da operação

Dias	SST (mg/L)	
	MBBR <sub>1</sub>	MBBR <sub>2</sub>
0 a 54	28,00 ± 15,42	20,50 ± 9,87
69 a 85	124,50 ± 16,26	62,50 ± 31,82
97 a 174	25,83 ± 19,92	18,33 ± 8,40

As bactérias heterotróficas, grupo predominante no MBBR<sub>1</sub>, formaram biofilmes mais volumosos e menos densos, enquanto os organismos nitrificantes autotróficos, mais enriquecidos no MBBR<sub>2</sub> (conforme sugere as taxas específicas de remoção de amônio), formaram biofilmes mais compactos e finos (TIJHUIS *et al.*, 1994).

Como pode ser observado na Figura 5.15, os dois reatores apresentaram um menor teor de sólidos aderidos no dia 90, o que refletiu em maior quantidade de sólidos suspensos no efluente. Neste mesmo período, caracterizado por maior desprendimento de sólidos aderidos, foi quando ocorreu a menor remoção de nitrogênio amoniacal. Isso pode sugerir que o desprendimento de agregados celulares do biofilme e a baixa remoção de amônio podem estar relacionados, tendo em vista o arraste da comunidade nitrificante, de crescimento mais lento em relação aos heterotróficos. Após esse período, o biofilme voltou a crescer, assim como aumentou a remoção de nitrogênio amoniacal.

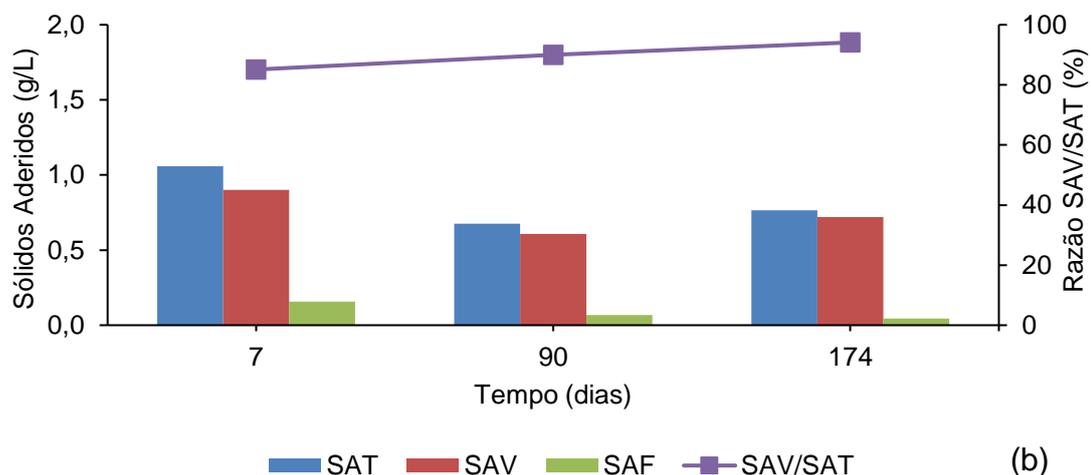
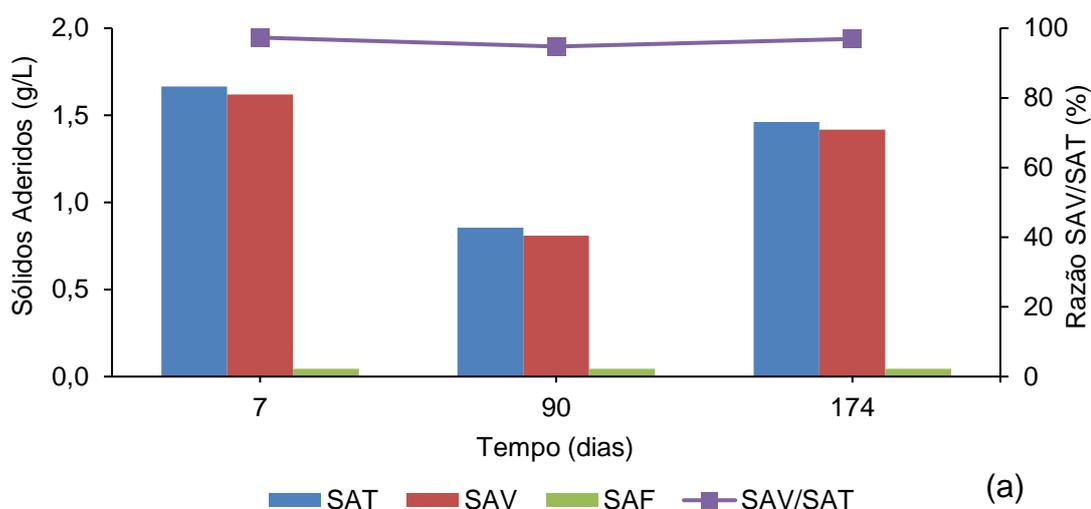


Figura 5.15: Concentração de sólidos aderidos: (a) MBBR<sub>1</sub> nos dias 7, 90 e 174 de operação e (b) MBBR<sub>2</sub> nos dias 7, 90 e 174 de operação.

Pode ser observado que os dados obtidos para os sólidos imobilizados estão diretamente relacionados com os resultados obtidos para os sólidos suspensos, ou seja, nos períodos em que houve um aumento na concentração de sólidos suspensos, houve o decréscimo na concentração de sólidos aderidos. Desta forma, os resultados obtidos para os sólidos suspensos (Tabela 5.7) validam e estão de acordo com os resultados obtidos para os sólidos aderidos (Tabela 5.8).

Tabela 5.7: Concentração de sólidos aderidos totais nos dias 7, 90 e 174 de operação.

Dias	SAT (g/L)	
	MBBR <sub>1</sub>	MBBR <sub>2</sub>
7	1,67	1,06
90	0,85	0,68
174	1,46	0,77

O perfil obtido para sólidos totais no sistema em dois estágios foi representado de forma majoritária pelos sólidos aderidos totais, como mostra a Figura 5.16.

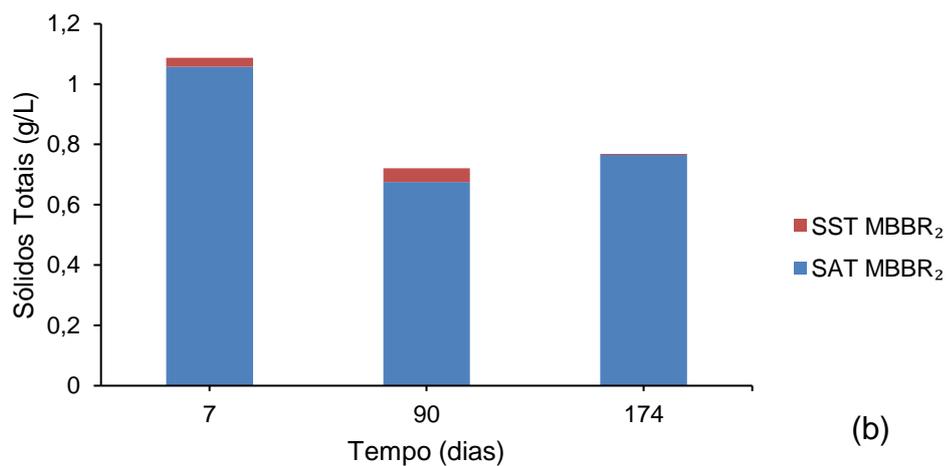
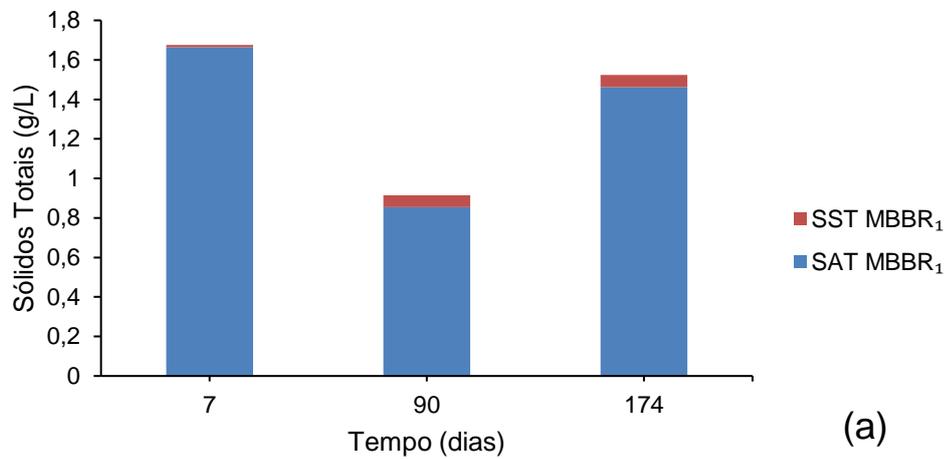


Figura 5.16: Proporção SAT e SST nos sólidos totais: (a) MBBR<sub>1</sub> e (b) MBBR<sub>2</sub>.

Outro aspecto importante é a relação SAV/SAT, que evidencia a natureza orgânica ou inorgânica da biomassa aderida. Para o MBBR<sub>1</sub>, essa relação foi acima de 94%, e para o MBBR<sub>2</sub> essa relação foi acima de 85%, indicando que o biofilme é constituído essencialmente por material de natureza orgânica. Em relação aos sólidos suspensos, essa mesma relação, designada por SSV/SST, também foi considerada elevada, tendo uma média acima 75% para ambos os reatores. Na verdade, grande parte da biomassa em suspensão é advinda do desprendimento do biofilme. Portanto, as características da fração aderida e suspensa da biomassa são semelhantes.

O desprendimento é um fenômeno importante para a manutenção de biofilmes com espessuras adequadas para garantir que a transferência de oxigênio e nutrientes não seja dificultada. As taxas específicas de desprendimento do biofilme ( $t_d$ ) foram calculadas para o MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub> com base na Equação 4.10, descrita na seção 4.3. Os valores obtidos para a  $t_d$  nos dois reatores podem ser vistos na Figura 5.17. Em geral, um aumento na taxa de desprendimento foi observado em ambos os reatores ao longo de sua operação.

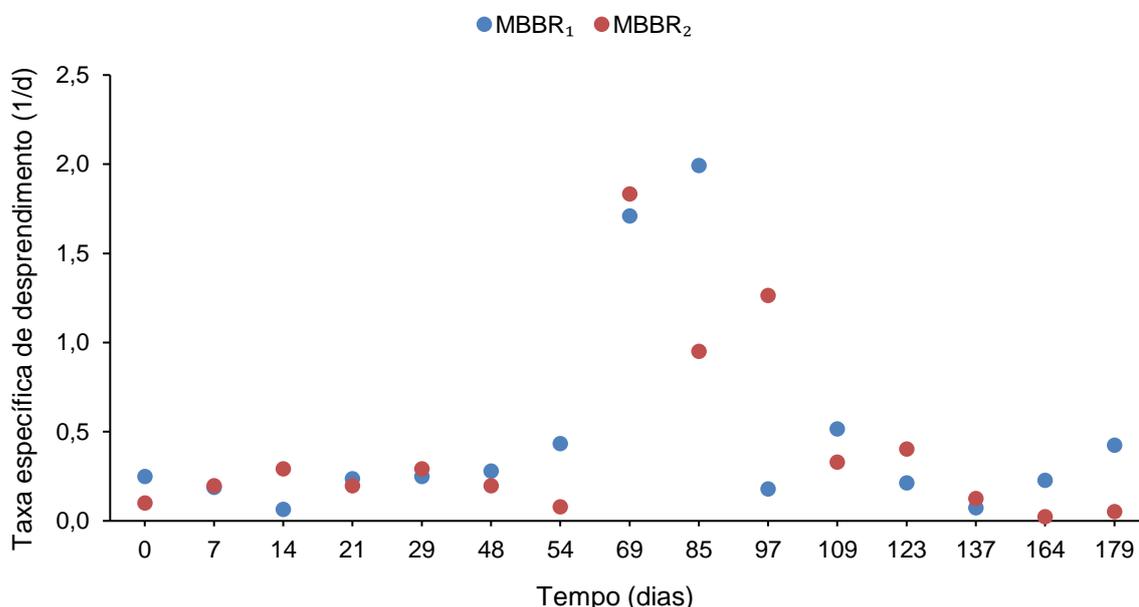


Figura 5.17: Taxa específica de desprendimento ( $t_d$ ) para os reatores MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub>.

A fim de melhor caracterizar o biofilme, foi calculado o tempo de retenção celular ou idade do lodo ( $\theta_c$ ) para cada reator. A Figura 5.18 apresenta o tempo de retenção celular para o MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub>.

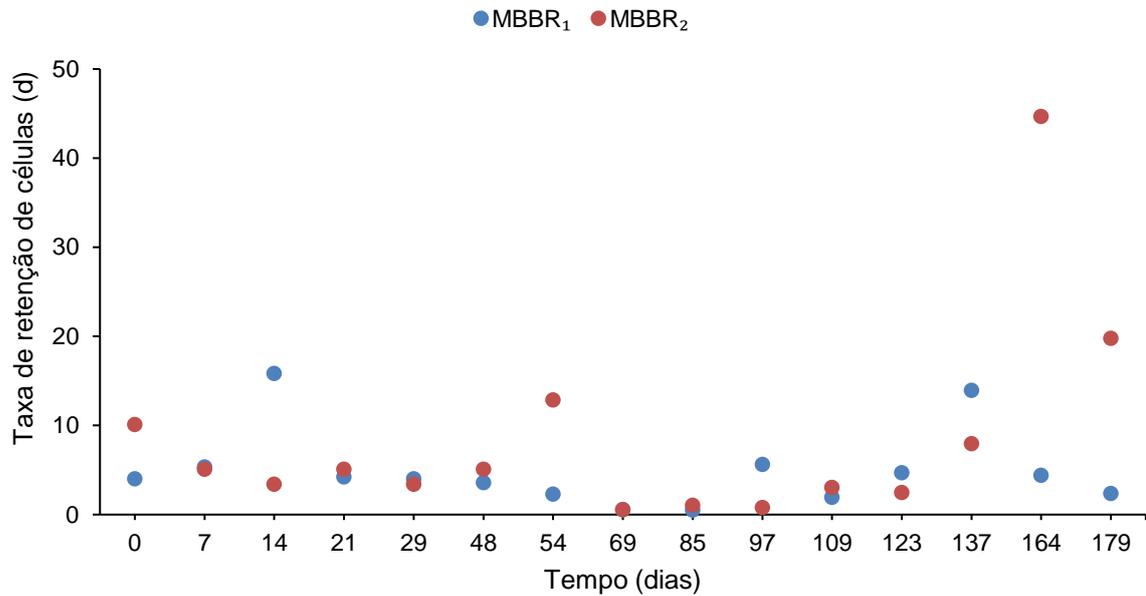


Figura 5.18: Tempo de retenção celular para o MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub>.

Nesta etapa, também foi calculada a quantidade de biomassa (SAV) por m<sup>2</sup> de sólidos aderidos ao suporte. No MBBR<sub>1</sub>, a quantidade de biomassa por m<sup>2</sup> de suporte apresentou os valores de 4,44; 2,28 e 3,9 gSAV/m<sup>2</sup>. Já no reator MBBR<sub>2</sub>, a quantidade de biomassa por m<sup>2</sup> de suporte foi de 2,82; 1,8 e 2,04 gSAV/m<sup>2</sup>.

A Figura 5.19 apresenta fotografias dos suportes após perda de grande parte do biofilme devido à adição do antibiótico SMX, no início da operação dos reatores. Neste ponto o reator estava em recuperação e as eficiências de remoção, tanto de nitrogênio amoniacal quanto de matéria orgânica, estavam em uma crescente.

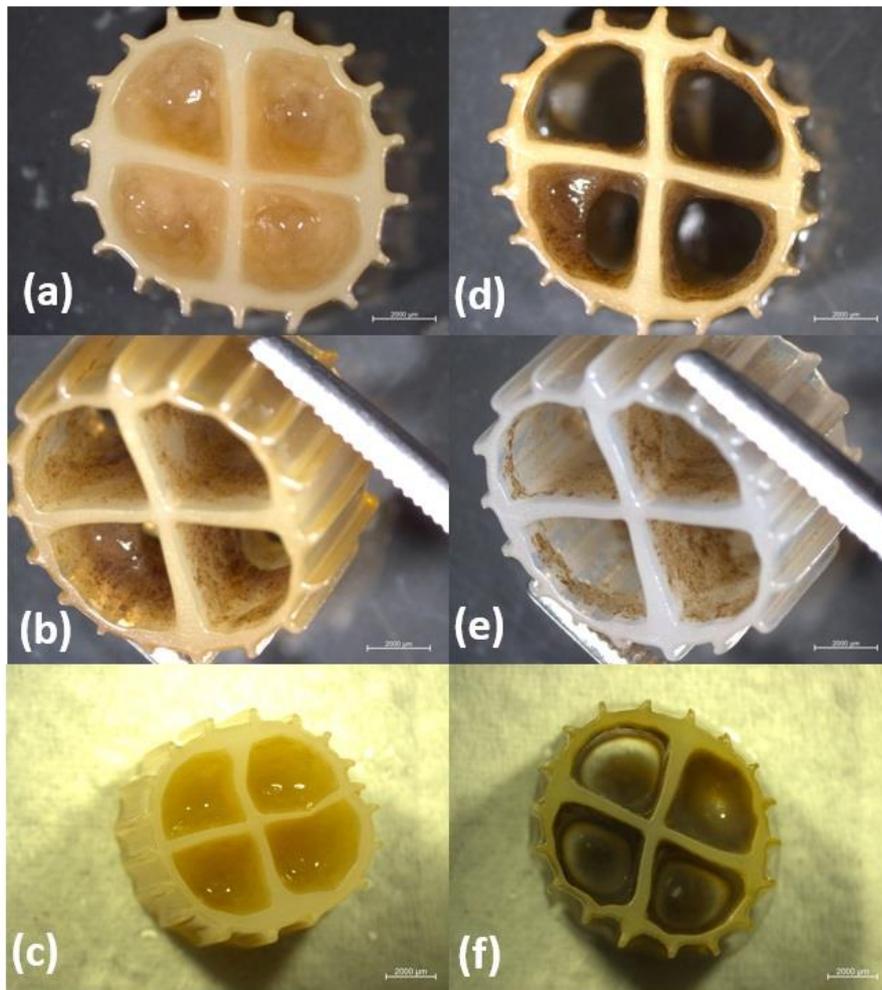


Figura 5.19: Fotografia dos suportes dos MBBRs: (a) MBBR<sub>1</sub> dia 7; (b) MBBR<sub>1</sub> dia 90; (c) MBBR<sub>1</sub> dia 174; (d) MBBR<sub>2</sub> dia 7; (e) MBBR<sub>2</sub> dia 90 e (f) MBBR<sub>2</sub> dia 174.

## 6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, avaliou-se a remoção de um composto farmacêutico, o antibiótico sulfametoxazol (SMX), em efluente sintético, utilizando um sistema de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR<sub>1</sub> e MBBR<sub>2</sub>) em dois estágios.

As eficiências médias de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal foram de  $87,31 \pm 6,06\%$  e  $87,34 \pm 12,22\%$ , respectivamente. Os resultados obtidos mostraram altas remoções de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal durante todo o período de operação dos MBBRs. Para esses dois parâmetros, a qualidade do efluente tratado atendeu a legislação brasileira resolução n.º 430 CONAMA.

As concentrações do antibiótico SMX na entrada, saída do MBBR<sub>1</sub> e saída do MBBR<sub>2</sub> foram avaliadas durante a operação dos reatores. As concentrações nas saídas dos reatores variaram bastante, o que pode estar relacionado à mudança das condições operacionais, tais como temperatura, pH, concentração inicial de SMX e também ao desprendimento do biofilme. Esse último, apesar de ser um fenômeno comum nos sistemas MBBRs, pode ter levado ao aumento da concentração do SMX na saída dos reatores.

Houve uma remoção total média de SMX de  $58,09 \pm 41,01\%$ . Onde o MBBR<sub>1</sub> remove matéria orgânica de fácil assimilação, enquanto o MBBR<sub>2</sub> remove a matéria orgânica mais complexa incluindo SMX, que é utilizado como fonte de carbono justificando dessa forma a maior remoção nesse segundo reator, e dessa forma mostrando que a configuração de dois estágios escolhida foi eficiente na degradação do SMX. Mesmo apresentando uma remoção maior comparado a outros estudos da literatura que também utilizaram reatores de leito móvel com biofilme, ainda assim o SMX mostrou-se ser um composto de baixa biodegradabilidade.

## 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Identificar os possíveis subprodutos da degradação biológica sulfametoxazol;
- Avaliar possível adsorção de SMX no biofilme;
- Caracterizar a comunidade microbiana presente no biofilme;
- Avaliar a toxicidade do efluente sintético contendo o SMX antes e após o tratamento;
- Avaliar a remoção de menores concentrações de sulfametoxazol, mais próximas das encontradas no meio ambiente;
- Avaliar diferentes condições operacionais do MBBR na remoção do SMX, variando TRH, tipos de suporte, fração de enchimento, etc;
- Avaliar a degradação do sulfametoxazol por processos oxidativos avançados antes do processo biológico e seu efeito na atividade microbiana.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXY, R.; KÜMPEL, T.; KÜMMERER, K. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test. **Chemosphere**, v. 57, n. 6, p. 505–512, 2004.

ALVARINO, T. *et al.* 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.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th ed. American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C., 1992.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation**, [s. l.], n. 1, p. 1–6, 1999.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C., 2005.

ARIAS, A. *et al.* An innovative wastewater treatment technology based on UASB and IFAS for cost-efficient macro and micropollutant removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 359, n. March, p. 113–120, 2018.

ASLAM *et al.* Antibiotic resistance: a rundown of a global crisis *Infect. Drug Resist.*, v. 11, p. 1645-1658, 2018

AVISAR, D.; LESTER, Y.; RONEN, D. Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. **Science of the Total Environment**, v. 407, n.14, p.4278-4282, 2009.

AYGUN, A.; NAS, B.; BERKTAY, A. Influence of high organic loading rates on COD removal and sludge production in moving bed biofilm reactor. **Environmental Engineering Science**, v. 25, n. 9, p. 1311–1316, 2008.

BARBOSA, A. C. **Faculdade de Engenharia Civil , Arquitetura e Urbanismo AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO SULFAMETOXAZOL POR TRATAMENTO BIOLÓGICO E FOTODEGRADAÇÃO POR UV-LED POR TRATAMENTO BIOLÓGICO E FOTODEGRADAÇÃO POR UV-LED**. [s.l: s.n.].

BASSIN, J.P., DEZOTTI, M. Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes. In: DEZOTTI M., **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

BASSIN, J.P., DEZOTTI, M. Reator de Leito Móvel com Biofilme/ Moving Bed Biofilm Reactor - MBBR In: DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR., G. L., BASSIN, J. P. **Processos biológicos avançados para tratamento de efluentes e técnicas de biologia molecular para o estudo da diversidade microbiana**. 1 ed., cap. 3, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2011.

BASSIN, J. P.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA, G. L. Nitrification of industrial and domestic

saline wastewaters in moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 242–248, 2011.

BASSIN, J. P. *et al.* Effect of different operational conditions on biofilm development, nitrification, and nitrifying microbial population in moving-bed biofilm reactors. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 3, p. 1546–1555, 2012.

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

BISHOP, P. L. Biofilm structure and kinetics. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 287–294, 1997.

BOREEN, A. L.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. Photochemical fate of sulfa drugs in then aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 14, p. 3933–3940, 2004.

BORGES, R. M. *et al.* Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 4, p. 709–720, 2016.

BORGHEI, S.M., HOSSEINI, S.H. The treatment of phenolic wastewater using a moving bed biofilm reactor. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 1177 – 1181, 2004.

BROWN, K. D. *et al.* Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. **Science of the Total Environment**, v. 366, n. 2–3, p. 772–783, 2006.

Bactrim® (Sulfametoxazol + Trimetoprima). Guilherme N. Ferreira. Rio de Janeiro: Produtos Roche Químicos e Farmacêuticos S.A. Bula de remédio.

BUTLER, D. e DAVIES, J.W. **Urban Drainage**. 2<sup>a</sup> ed. Spon Press, London, 2004.

CAETANO, N. BPR – **Guia de Remédios**. 6<sup>a</sup> Edição, Editora Escala, São Paulo, 2003

CANLER, J.P., PERRET, J.M., CHOUBERT, J.M. “Évaluation, optimisation et modélisation de filières de traitement: cas du procédé à cultures fixées fluidisées (MBBR ). **Sciences Eaux & Territoires**, n.9., p. 16-23, 2002.

CASAS, M. E. *et al.* Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR). **Water Research**, v. 83, p. 293-302, 2015.

CHAMORRO S. *et al.* Monitoring endocrine activity in kraft mill effluents treated by an Aerobic moving bed bioreactor system. **Water Science Technology**. v.62, p.157-161, 2010.

CHEN, S.; SUN, D.; CHUNG, J. S. Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic-aerobic moving-bed biofilm reactor system. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 339-346, 2008.

CHEN, Y. *et al.* Sulfamethoxazole removal from mariculture wastewater in moving bed biofilm reactor and insight into the changes of antibiotic and resistance genes. **Chemosphere**, v. 298, n. March, p. 134327, 2022.

CONAMA. Resolução N.º 430 – 16 de maio de 2011. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 2005.

COSTERTON, J. W. Introduction to biofilm. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 11, n. 3-4, p. 217-221, 1999.

DRILLIA, P. *et al.* On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 3, p. 259–265, 2005.

EPA. Method 352.1: Nitrogen, nitrate (colorimetric, brucine) by spectrophotometer. **Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes**, [s. l.], p. 365-367, 1983.

EPA. Method 354.1: Nitrogen, nitrite (colorimetric, NED) by spectrophotometer. **Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes**, [s. l.], n. Issued, p. 5-7, 1971.

FALEYE *et al.* Antibiotic residue in the aquatic environment: status in Africa. **Open Chem.**, v. 16, pp. 890-903, 2018.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FIGUEREDO, N.A. (Org.). Indústria Farmacêutica e medicalização: uma reflexão sobre a democratização da saúde. Revista Internacional de Direitos Humanos e Empresas, v.4, n.1, p.1-16, Juiz de Fora, 2020.

FLEMMING, H. C.; WINGENDER, J. The biofilm matrix. **Nature Reviews Microbiology**, v. 8, n. 9, p. 623-633, 2010.

FONSECA, D. L. **Desempenho de Sistemas MBBR em Diferentes Condições de Recheio e Vazão: Estudo em Escala Piloto e Laboratorial**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

GAPES, D. J.; KELLER, J. Impact of oxygen mass transfer on nitrification reactions in suspended carrier reactor biofilms. **Process Biochemistry**, v. 44, n. 1, p. 43-53, 2009.

GRAY, D.A. e WENZEL, M. Multitarget approaches against multiresistant superbugs **ACS Infect. Dis.**, v.6, p. 1346-1365, 2020

GROS, M.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1292, p. 173–188, 2013.

GÖBEL, A. *et al.* Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. **Science of the Total Environment**, v. 372, n. 2-3, p. 361-371, 2007.

GOLOVKO, O. *et al.* Seasonal changes in antibiotics, antidepressants/psychiatric drugs, antihistamines and lipid regulators in a wastewater treatment plant. **Chemosphere**, v. 111, p. 418–426, 2014.

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

GUO, Y. *et al.* Heterotrophic nitrification and aerobic denitrification by a novel *Halomonas campisalis*. **Biotechnology Letters**, v. 35, n. 12, p. 2045–2049, 2013.

HAIROM, N. H. H. *et al.* A review of nanotechnological applications to detect and control surface water pollution. **Environmental Technology and Innovation**, v. 24, p. 102032, 2021.

HEM, L. J.; RUSTEN, B.; ØDEGAARD, H. Nitrification in a moving bed biofilm reactor. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1425-1433, 1994.

HENZE, M. *et al.* Wastewater treatment. Biological and Chemical Processes. 2<sup>a</sup> ed. Springer, Germany, 1997.

HOSSAIN, A. *et al.* Occurrence, distribution, ecological and resistance risks of antibiotics in surface water of nsh and shellsh aquaculture in Bangladesh, **Chemosphere**, v. 188, pp. 329336, 2017.

HOSSEINI, S. H.; BORGHEI, S. M. The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 1027-1031, 2005.

HOWE, K.J. *et al.* **Principles of water treatment**. 672 p. New Mexico: John Wiley & Son, 2016.

IKEHATA, K.; JODEIRI NAGHASHKAR, N.; GAMAL EL-DIN, M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. **Ozone: Science and Engineering**, v. 28, n. 6, p. 353-414, 2006.

INEA, NOP-INEA-45. Estabelece critérios e padrões para o lançamento de efluentes líquidos. Publicada em 25 de fevereiro de 2021.

IQUEGO: sulfametoxazol + trimetoprima. Dra. Maria Aparecida Rodrigues. Goias. INDÚSTRIA QUÍMICA DO ESTADO DE GOIÁS S.A. Bula de remédio.

ISIDORI, M.; LAVORGNA, M.; NARDELLI, A.; PASCARELLA, L.; PARRELA, A. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organism. **Science of the Total Environment**, v. 36, p. 87-98, 2005.

JACOBI, P. R.; EMPINOTTI, V. L.; SCHMIDT, L. Water Scarcity and Human Rights. **Ambiente & Sociedade**, v. 19, n. 1, 2016.

JAHREN, S. J.; RINTALA, J. A.; ØDEGAARD, H. Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 1067-1075, 1 fev. 2002.

JIANG, B. *et al.* Biodegradation and metabolic pathway of sulfamethoxazole by *Pseudomonas psychrophila* HA-4, a newly isolated cold-adapted sulfamethoxazole-degrading bacterium. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 98, n. 10, p. 4671–4681, 2014.

KANAFIN, Y. N. *et al.* The effect of caffeine, metronidazole, and ibuprofen on continuous flow activated sludge process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 96, n. 5, p. 1370–1380, 2021.

KATZUNG, B. G. **Farmacologia Básica e Clínica**. 10. ed. Porto Alegre: Lange/McGraw Hill, 2010.

KERMANI M. *et al.* Application of Moving Bed Biofilm Process for Biological Organics and Nutrients Removal from Municipal Wastewater. **American Journal of Environmental Sciences**, v.4, p. 675-682, 2008.

KHAN, G. A. *et al.* Occurrence and Abundance of Antibiotics and Resistance Genes in Rivers, Canal and near Drug Formulation Facilities - A Study in Pakistan. **PLoS ONE**, v. 8, n. 6, p. 4–11, 2013.

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 466–467, p. 421–438, 2014.

LANZARINI, B. **Remoção de fármacos de efluentes a partir do uso de membranas de osmose inversa**. [Trabalho de Conclusão de Curso], Graduação em Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, 57 páginas, 2020.

LARCHER, S., YARGEAU, V. Biodegradation of sulfamethoxazole: Current knowledge and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 96, n. 2, pp. 309-318, 2012.

LEVY, S. B.; MARSHALL, B. Antibacterial resistance worldwide: causes, challenges and responses REVIEW. v. 10, n. 12, p. VAN DOORSLAER, X. *et al.* Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. **Science of the Total Environment**, v. 500–501, p. 250–269, 2014. 122–129, 2004.

LIANG, D. HUI *et al.* Bioaugmentation of Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) with *Achromobacter* JL9 for enhanced sulfamethoxazole (SMX) degradation in aquaculture wastewater. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 207, n. August 2020, p. 111258, 2021.

LIANG, D. *et al.* Effects of various antibiotics on aerobic nitrogen removal and antibiotic degradation performance: Mechanism, degradation pathways, and microbial community evolution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 422, p. 126818, 15 jan. 2022.

LI, H. QIANG *et al.* Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal

gasification wastewater using moving bed biofilm reactor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4667-4673, 2011.

LIMA, D. R. S. *et al.* Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 783-788, 2014.

LIMA, P. R.; BERGAMASCO, R. Efeitos da contaminação da água pelo fármaco 17 $\alpha$ -etinilestradiol, detecção e tipos de tratamento. **Evidência - Ciência e Biotecnologia**, v.17, n. 2, p. 119-134, 2017.

LIMA, R.L.S. (Org.). Descarte domiciliar de medicamentos. **Revista Presença**, v.1, n.2, 2015.

LIN, A. Y. C. *et al.* Fate of selected pharmaceuticals and personal care products after secondary wastewater treatment processes in Taiwan. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 10, p. 2450–2458, 2010.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385-393, 2011.

LOPES, H. V.; TAVARES, W. **Introdução aos aspectos éticos e prescrição racional de ATB**. 2019. Disponível em: <https://farmacoclinica.uff.br/wp-content/uploads/sites/237/2020/08/05-Sulfas-e-Trimetoprima.pdf>. Acesso em: 20 out. 2022.

MAGIORAKOS, A.P. *et al.* Multidrug-resistant, extensively drug-resistant and pandrug-resistant bacteria: an international expert proposal for interim standard definitions for acquired resistance. **Clin. Microbiol. Infect.** V.18, p. 268-281, 2012

MASTRÁNGELO, M. M. *et al.* Occurrence and accumulation of pharmaceutical products in water and biota of urban lowland rivers, **Science of the Total Environment**, v. 828, n. January, pp. 154303, 2022.

MCQUARRIE, J. P., BOLTZ, J. P. Moving Bed Biofilm Reactor Technology: Process Applications, Design, and Performance. **Water Environment Research**, v. 83, n. 6, p. 560--575, 2011.

MELIN, E. *et al.* Effect of organic loading rate on a wastewater treatment process combining moving bed biofilm and membrane reactors. **Water Science & Technology**, v. 51, n. 6-7, p. 421-430, 2005.

MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**. São Paulo, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MELIN, E. *et al.* Effect of organic loading rate on a wastewater treatment process combining moving bed biofilm and membrane reactors. **Water Science & Technology**, v. 51, n. 6-7, p. 421-430, 2005.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4<sup>a</sup>. ed. McGraw-Hill, New York, 2003.

METCALF; EDDY. **Metcalf and Eddy, AECOM - Wastewater Engineering: Treatment and Resource**. [S. l.: s. n.], 2014.

MONROE, D. **Looking for chinks in the armor of bacterial biofilms**. PLoS Biol 2007;5:e307.

MÜLLER, E. *et al.* Chemosphere Aerobic biodegradation of the sulfonamide antibiotic sulfamethoxazole by activated sludge applied as co-substrate and sole carbon and nitrogen source. **Chemosphere**, v. 92, n. 8, p. 969-978, 2013.

NANTABA, F. *et al.* Occurrence, distribution, and ecotoxicological risk assessment of selected pharmaceutical compounds in water from Lake Victoria, Uganda, **Chemosphere**, v. 239, pp. 124642, 2020.

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

NGUYEN, P. Y. *et al.* Impact of biogenic substrates on sulfamethoxazole biodegradation kinetics by *Achromobacter denitrificans* strain PR1. **Biodegradation**, v. 28, n. 2-3, p. 205-217, 2017.

NOGUEIRA, B. L. **Reatores De Leito Móvel Com Biofilme - Modelagem Matemática E Estudos De Transferência De Massa Em Sistemas Com Culturas Mistas**. Tese (Doutorado) - Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

ØDEGAARD, H., The moving bed biofilm reactor. In: IGARASHI, T., WATANABE, Y., ASANO, T., *et al.*, **Water Environmental Engineering and Reuse of Water**, p. 250-305, Hokkaido Press, 1999.

ØDEGAARD, H. Innovations in wastewater treatment : the moving bed biofilm process. **Water Science & Technology**, v. 53, n. 9, n. 7491, p. 17-33, 2006.

OLIVEIRA, D. V. M. DE. Evaluation of a MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) Pilot Plant for Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater. **International Journal of Environmental Monitoring and Analysis**, v. 2, n. 4, p. 220, 2014.

OOI, G. T. H. *et al.* Biological removal of pharmaceuticals from hospital wastewater in a pilot-scale staged moving bed biofilm reactor (MBBR) utilising nitrifying and denitrifying processes. **Bioresource Technology**, 2018.

OHORO, C. R.; ADENIJI, A. O.; OKOH, A. I. Distribution and Chemical Analysis of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Environmental Systems : A Review. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v.16, 2019.

PAÍGA, P. *et al.* Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation . **Science of the Total Environment**, 648, pp. 582-600, 2019.

PASTORELLI, G. *et al.* Phosphorus and nitrogen removal in moving-bed sequencing batch biofilm reactors. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 4-5, p. 169-176, 1999.

POLESEL, F. *et al.* Removal of pharmaceuticals in pre-denitrifying MBBR – Influence of organic substrate availability in single- and three-stage configurations. **Water Research**, v. 123, p. 408-419, 2017.

POLIANCIUC, S. I. *et al.* Antibiotics in the environment: causes and consequences. **Med. Pharm. Reports**, v. 93, n. 3, p. 231-240, 2020.

QUAN, F. *et al.* Effects of packing rates of cubic-shaped polyurethane foam carriers on the microbial community and the removal of organics and nitrogen in moving bed biofilm reactors. **BioresourceTechnology**, v. 117, p. 201-207, 2012.

REIS, G, G. **Influência da carga orgânica no desempenho de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR)**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

ROUT, P. R. *et al.* Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 753, p. 141990, 2021.

RUSTEN, B., HEM, L.J., ØDEGAARD, H. Nitrification of municipal wastewater in moving-bed biofilm reactors. **Water Environment Research**, v. 67, n. 1, p. 75-86, 1995.

RUSTEN, B. *et al.* Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. **Aquacultural Engineering**, v. 34, n. 3, p. 322-331, 2006.

SADAÑA, L. S.; ANDUAGA, E. S.; MENDOZA, J. P.; YOKOTA, P. L.; CARPIO, R. C. Antibióticos sistémicos endematología. Segunda parte: tetraciclinas, lincosaminas, fluoroquinolonas, sulfonamidas, rifamicinas, cloranfenícolos, ácido fusídico, metronidazol y nuevos antibióticos. **Dermatologist Peru**, v.14, n. 3, 2004.

SALVETTI, R. *et al.* Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors. **Water Research**, V. 40, p. 2981-2993, 2006.

SANTOS, A. D. *et al.* Moving bed biofilm reactor (MBBR) for dairy wastewater treatment. **Energy Reports**, v. 6, p. 340-344, 2020

SANTOS, L. H. M. L. M. *et al.* Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials** v. 175, p. 45-95, 2010.

SANTOS, L. H. M. L. M. *et al.* Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, p. 302–316, 2013.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. *Biotechnology Industrial*, v. 2, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, Brasil, 2001.

SENTA, I.; TERZIC, S.; AHEL, M. Occurrence and fate of dissolved and particulate antimicrobials in municipal wastewater treatment. **Water Research**, v. 47, n. 2, p. 705–714, 2013.

SILVA, C.M. (Org.). Determinação do impacto ambiental de antibióticos frente à flora bacteriana do solo. **Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v.5, p.1254-1255, 2017.

SOARES, C. *et al.* Removal of diclofenac and sulfamethoxazole from aqueous solutions and wastewaters using a three-dimensional electrochemical process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, 2022.

SU, Q. *et al.* Abiotic transformations of sulfamethoxazole by hydroxylamine, nitrite and nitric oxide during wastewater treatment: Kinetics, mechanisms and pH effects. **Journal of Hazardous Materials**, v. 444, n. PA, p. 130328, 2022.

SUÁREZ, S. *et al.* How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**. v. 7, p. 125-138, 2008.

SZYMAŃSKA, U. *et al.* Presence of antibiotics in the aquatic environment in Europe and their analytical monitoring: recent trends and perspectives. **Microchemical Journal**, 147 2019, p. 729-740, 2019.

TAMBOSI, L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TANG, K. *et al.* Removal of pharmaceuticals in conventionally treated wastewater by a polishing moving bed biofilm reactor (MBBR) with intermittent feeding. **Bioresource Technology**, v. 236, p. 77-86, 2017.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4 ed, McGraw Hill, 2003.

TRAN, N. H. *et al.* Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 721-731, 2013.

TSITOURAS, A.; AL-GHUSSAIN, N.; DELATOLLA, R. Journal of Water Process Engineering Two moving bed biofilm reactors in series for carbon , nitrogen , and phosphorous removal from high organic wastewaters. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, n. April, p. 102088, 2021.

UNEP. **Global Chemicals Outlook II: From Legacies to Innovative Solutions - Implementing the 2030 Agenda for Sustainable Development**. [S. l.: s. n.], 2019.

VAN DOORSLAER, X. *et al.* Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. **Science of the Total Environment**, v. 500–501, p. 250–269, 2014.

VAN HAANDEL, A. C., VAN DER LUBBE, J. G. M. **Handbook of Biological Wastewater Treatment: Design and Optimisation of Activated Sludge Systems**. 2 ed. London, IWA Publishing, 2012.

VERLICCHI, P. *et al.* Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 109–118, 2012.

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

VENDRAMEL, S. M. R. **Nitrificação de efluente industrial em reator de leito móvel com biofilme: efeito da salinidade**. Tese (Doutorado) - Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

VEOLIA, *MBBR Technology*, 2015. Disponível em: <https://www.aguasresiduales.info/revista/articulos/tecnologia-anoxkaldnes-z-mbbr-nueva-generacion-de-biosoporte-3d-con-control-de-espesor-de-bi> Acesso em: 18 de outubro de 2022.

VILLAMAR, C. A. *et al.* Aerobic moving bed bioreactor performance: a comparative study of removal efficiencies of kraft mill effluents from *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus* as raw material. **Water Science Technology**, v. 59. p. 507-514, 2009.

VISHNIAC, Wolf; SANTER, Melvin. The thiobacilli. **Bacteriological reviews**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 195-213, 1957.

VON SPERLING, Marcos. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Princípios básicos de tratamento de esgotos**. 6. ed. Belo Horizonte: DESA UFMG, 1996.

VON SPERLING, M. Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos, “Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias”, 2ª Ed., v. 1.

XIANG, Z. *et al.* Bioaugmentation performance for moving bed biofilm reactor (MBBR) treating mariculture wastewater by an isolated novel halophilic heterotrophic nitrification aerobic denitrification (HNAD) strain. **Journal of Environmental Management**, v. 325, n. PB, p. 116566, 2023.

WANG, J. *et al.* Gamma irradiation-induced decomposition of sulfamethoxazole in aqueous solution: the influence of additives, biological inhibitory, and degradation mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 30, p. 23658–23665, 2017.

WANG, J.; CHU, L. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process. *Biotechnology Advances*, v. 34, n. 6, p. 1103–1112, 2016.

WANG, J.; WANG, S. Microbial degradation of estrogens in the environment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 102, p. 3573–3582, 2018.

WANG, R.; WEN, X.; QIAN, Y. Influence of carrier concentration on the performance

and microbial characteristics of a suspended carrier biofilm reactor. v. 40, p. 2992–3001, 2005.

YANG, S. *et al.* Improving nitrogen removal in an IFAS nitrification–anammox reactor treating lagoon supernatant by manipulating biocarrier filling ratio and hydraulic retention time. **Biochemical Engineering Journal**, v. 152, n. September, p. 107365, 2019.

ZAFAR, R. *et al.* Occurrence and quantification of prevalent antibiotics in wastewater samples from Rawalpindi and Islamabad, Pakistan. **Science of the Total Environment**, v. 764, p. 142596, 2021.

ZHANG, T.C, *et al.* Transport and biodegradation of toxic organics in biofilms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 41, p. 267-285,1995.

ZHOU, X. *et al.* Chemosphere Performance and bacterial community analysis of a two-stage A / O-MBBR system with multiple chambers for biological nitrogen removal. **Chemosphere**, v. 303, n. P3, p. 135195, 2022.

ZKERI, E. *et al.* Bioresource Technology Comparing the use of a two-stage MBBR system with a methanogenic MBBR coupled with a microalgae reactor for medium-strength dairy wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 323, n. December 2020, p. 124629, 2021.