

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

RUANA MENDONÇA FRANZONI

**INFLUÊNCIA DA OXIGENAÇÃO E ADIÇÃO DE FONTE EXTERNA DE
CARBONO NA REMOÇÃO DE NUTRIENTES E CONTAMINANTES
EMERGENTES EM SISTEMA BIOLÓGICO AOA**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2021

RUANA MENDONÇA FRANZONI

**INFLUÊNCIA DA OXIGENAÇÃO E ADIÇÃO DE FONTE EXTERNA DE
CARBONO NA REMOÇÃO DE NUTRIENTES E CONTAMINANTES
EMERGENTES EM SISTEMA BIOLÓGICO AOA**

**INFLUENCE OF OXIGENATION AND ADDITION OF EXTERNAL
CARBON SOURCE ON THE REMOVAL OF EMERGING NUTRIENTS
AND EMERGING CONTAMINANTS IN AOA BIOLOGICAL SYSTEM**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Hermes Passig.

Coorientadora: Dra. Jossy Karla Brasil Bernardelli.

CURITIBA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito. Os usuários não têm que licenciar os trabalhos derivados sob os mesmos termos estabelecidos pelo autor do trabalho original.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Curitiba



RUANA MENDONCA FRANZONI

INFLUÊNCIA DA OXIGENAÇÃO E ADIÇÃO DE FONTE EXTERNA DE CARBONO NA REMOÇÃO DE NUTRIENTES E CONTAMINANTES EMERGENTES EM SISTEMA BIOLÓGICO AOA

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Área de concentração: Meio Ambiente.

Data de aprovação: 30 de Agosto de 2021

Prof Fernando Hermes Passig, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Karina Querne De Carvalho Passig, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Simone Damasceno Gomes, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 30/08/2021.

Dedico este trabalho aos meus pais pelo apoio, e ao meu marido pela compreensão e por estar sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, por tudo que providenciou em minha vida, pelas oportunidades, pela força e pela sabedoria durante esta trajetória.

À minha família pelo apoio em todo o período de estudos, em especial, aos meus pais, que sempre me ampararam nos momentos difíceis e me deram forças para prosseguir.

Ao meu marido Guilherme, que permaneceu ao meu lado todos os dias, dando o seu apoio e força, e me ajudando em todas as situações.

Ao meu orientador, Professor Fernando Hermes Passig, que confiou em mim, e me proporcionou esta oportunidade de realizar uma pesquisa tão grandiosa. Obrigada pelo apoio, pelos ensinamentos e pelas orientações.

Gratidão a minha coorientadora, Jossy Karla Brasil Bernardelli, que esteve ao meu lado, com o seu apoio e ensinamentos, durante toda a jornada.

Aos alunos e companheiros do LabSan, que tornaram os dias de trabalhos mais leves e felizes, compartilhando momentos de descontração, ajudando uns aos outros e vibrando com as minhas conquistas. Gratidão a todos, de modo especial, aos amigos José Gustavo, Paula Lopes e Paula Leticia, pela amizade construída, pelo apoio, companheirismo e pelas alegrias que vivemos.

Às professoras Karina Querne de Carvalho e Cristiane Kreutz, que integraram minha banca de qualificação. E a professora Simone Damasceno Gomes que integrou minha banca de defesa. Obrigada por todas as contribuições e dedicação ao meu trabalho. Agradeço também a professora Simone Damasceno Gomes pela disponibilidade e apoio em participar da minha banca de defesa.

À UTFPR, pela oportunidade de fazer parte de um grupo de pesquisa, e por trazer o nome da universidade em trabalhos conquistados. Ao PPGEC, agradecimento por disponibilizar docentes capacitados, servidores, laboratórios e infraestrutura para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os professores que fizeram parte da minha jornada pela UTFPR, contribuindo com ensinamentos e experiências na realização deste trabalho.

Ao CAPES, instituição de fomento, pela bolsa de pesquisa concedida, tornando possível a execução deste projeto. Obrigada pelo apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), (código de financiamento 001).

*“Somos feitos da mesma matéria que os
nossos sonhos”.*
(William Shakespeare).

RESUMO

FRANZONI, R. M. **Influência da oxigenação e adição de fonte externa de carbono na remoção de nutrientes e contaminantes emergentes em sistema biológico AOA**. 2021. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

O sistema anaeróbio-aeróbio-anóxico (AOA) vem sendo estudado por alguns autores que buscam aprimorar a remoção de nutrientes e contaminantes emergentes recalcitrantes para o tratamento biológico. Resultados positivos já foram encontrados para a remoção de nitrogênio e fósforo em alguns tipos de tratamento, no entanto, a remoção desses nutrientes e dos contaminantes emergentes para o tratamento biológico ainda é um desafio. O objetivo deste trabalho foi avaliar um sistema AOA na remoção de nitrogênio, fósforo e os contaminantes emergentes 17 α -etinilestradiol (EE2) e triclosan (TCS) de afluente sintético. O sistema foi composto por reatores anaeróbio-aeróbio-anóxico em série, com escoamento ascendente e fluxo contínuo, base retangular e volume útil de 19,8 L cada. O meio suporte utilizado para aderir a biomassa foram anéis corrugados de Policloreto de Polivinila (PVC) para os reatores anaeróbio e aeróbio, e resíduos de cerâmica vermelha no reator anóxico. O sistema foi operado em duas Etapas: com TDH de 8 horas e vazão de 2,40 L h⁻¹ para os três reatores. Na Etapa 1, com vazão de ar no reator aeróbio de 5 L min⁻¹ e com intermitência de aeração, de 3 horas ligadas e 1 hora desligada. Na Etapa 2, o sistema foi operado com vazão de ar no reator aeróbio de 10 L min⁻¹ e com intermitência de aeração, de 1 hora e 30 minutos ligada e 30 minutos desligada, e adição de glicose no reator anóxico como fonte externa de carbono com concentração de 190 mg L⁻¹. Na Etapa 1, o sistema alcançou remoções médias de DQO bruta, N-amon, NTK, PT, EE2 e TCS, de 97,07%, 13,37%, 49,43%, 12,24%, 48,45% e 87,10%, respectivamente. Na Etapa 2, as eficiências médias de remoção alcançadas foram de 95,62% para DQO bruta, 88,30% para N-amon, 85,29% para NTK, 20,15% para PT, 81,68% para EE2 e 93,13% para TCS. Foi possível concluir que a mudança na concentração de OD no reator aeróbio, devido à alteração na intermitência da aeração, e à adição da glicose no reator anóxico, na Etapa 2, contribuíram para melhorar o desempenho do sistema, elevando as eficiências de remoção tanto dos nutrientes como dos contaminantes emergentes. Observou-se ainda que a remoção de EE2 está diretamente relacionada aos processos de nitrificação e desnitrificação. Nas análises da comunidade microbiana do sistema, os filos encontrados em maior abundância foram *Proteobacteria*, *Firmicutes* e *Bacteroidetes*. Além disso, os principais gêneros identificados no sistema foram *f_Veillonellaceae*, *Anaeromusa*, *Aeromonas*, *Azospira* e *Clostridium*. Enfim, conclui-se que os organismos identificados, quanto a filo e gênero na comunidade microbiana do sistema AOA, correspondem com as atividades reconhecidas e com o desempenho de remoção alcançado; e a principal diferença na comunidade microbiana entre os três reatores se deu por meio da oxigenação de cada reator.

Palavras-chave: Nitrificação. Desnitrificação. Fonte externa de carbono. 17 α -etinilestradiol. Triclosan. Comunidade Microbiana.

ABSTRACT

FRANZONI, R. M. **Influence of oxygenation and addition of an external carbon source on the removal of nutrients and emerging contaminants in AOA biological system.** 2021. 110 f. Dissertation (Masters in Civil Engineering) - Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2021.

The anaerobic-aerobic-anoxic (AOA) system has been studied by some authors who seek to improve the removal of recalcitrant nutrients and emerging contaminants for biological treatment. Positive results have already been found for the removal of nitrogen and phosphorus in some types of treatment, however, the removal of these nutrients and emerging contaminants for biological treatment is still a challenge. The objective of this work was to evaluate an AOA system in the removal of nitrogen, phosphorus and the emerging contaminants 17 α -ethinylestradiol (EE2) and triclosan (TCS) from synthetic influent. The system consisted of anaerobic-aerobic-anoxic reactors in series, with upward flow and continuous flow, rectangular base and useful volume of 19.8 L each. The support medium used to adhere the biomass were polyvinyl chloride (PVC) corrugated rings for the anaerobic and aerobic reactors, and red ceramic residues in the anoxic reactor. The system was operated in two stages: with an 8-hour TDH and a flow rate of 2.40 L h⁻¹ for the three reactors. In Step 1, with air flow in the aerobic reactor of 5 L min⁻¹ and with intermittent aeration, of 3 hours on and 1 hour off. In Step 2, the system was operated with an air flow in the aerobic reactor of 10 L min⁻¹ and with intermittency of aeration, of 1 hour and 30 minutes on and 30 minutes off, and addition of glucose in the anoxic reactor as an external source of carbon with a concentration of 190 mg L⁻¹. In Step 1, the system achieved average removals of raw COD, TAN, TKN, TP, EE2 and TCS, of 97.07%, 13.37%, 49.43%, 12.24%, 48.45% and 87.10%, respectively. In step 2, the average removal efficiencies achieved were 95.62% for crude COD, 88.30% for TAN, 85.29% for TKN, 20.15% for TP, 81.68% for EE2 and 93.13% for TCS. It was possible to conclude that the change in the concentration of DO in the aerobic reactor, due to the change in the intermittency of the aeration, and the addition of glucose in the anoxic reactor, in Step 2, contributed to improve the performance of the system, increasing the removal efficiencies of both of the nutrients and emerging contaminants. It was also observed that the removal of EE2 is directly related to the nitrification and denitrification processes. In the analysis of the microbial community of the system, the phyla found in greater abundance were *Proteobacteria*, *Firmicutes* and *Bacteroidetes*. Furthermore, the main genera identified in the system were *f_Veillonellaceae*, *Anaeromusa*, *Aeromonas*, *Azospira* and *Clostridium*. Finally, it is concluded that the identified organisms, regarding phylum and genus in the microbial community of the AOA system, correspond with the recognized activities and with the removal performance achieved; and the main difference in the microbial community between the three reactors was through the oxygenation of each reactor.

Keywords: Nitrification. Denitrification. External carbon source. 17 α -ethinylestradiol. triclosan. Microbial Community.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ciclo de transformação do Nitrogênio	18
Figura 2 – Ciclo da contaminação e exposição humana aos contaminantes emergentes	30
Figura 3 – Imagem do Sistema de Reatores Anaeróbio-Aeróbio-Anóxico	38
Figura 4 – Representação esquemática do Sistema de Reatores Anaeróbio-Aeróbio-Anóxico	38
Figura 5 – Valores de pH aferidos nos reatores nas Etapas 1 e 2	54
Figura 6 – Valores de Alcalinidade Total para os reatores nas Etapas 1 e 2	56
Figura 7 – Valores de Ácidos Voláteis obtidos para os reatores nas Etapas 1 e 2 ...	59
Figura 8 – Valores obtidos nas análises de DQO de amostra bruta nas Etapas 1 e 2	64
Figura 9 – Valores obtidos nas análises de DQO de amostra filtrada as Etapas 1 ..	65
Figura 10 – Valores de eficiência dos processos de nitrificação e desnitrificação para as Etapas 1 e 2	68
Figura 11 – Valores de concentração de oxigênio dissolvido obtidos no monitoramento do reator aeróbio ao longo do tempo na condição 1 (1 hora com a aeração desligada) (a), e na condição 2 (30 minutos com aeração desligada) (b).....	69
Figura 12 – Valores de concentração de Nitrito, Nitrato, Namon e NTK no sistema AOA nas Etapas 1 e 2.....	74
Figura 13 – Valores obtidos de Fósforo nos reatores nas Etapas 1 e 2.....	80
Figura 14 – Valores das concentrações de EE2 e TCS em todo os reatores obtidos nas análises, das Etapas 1 e 2	84
Figura 15 – Valores da eficiência de remoção de EE2 e TCS no sistema AOA, nas Etapas 1 e 2.....	85
Figura 16 – Gráfico de análise de coordenadas principais (PCoA) usando distâncias de Bray-Curtis, condição de oxigenação (a), altura de coleta no reator (b).	92
Figura 17 – Abundância relativa de Bactérias e Archaea em nível de filo; amostras coletadas em alturas diferentes nos três reatores	94
Figura 18 – Abundância relativa de bactérias, em nível de gênero, para as amostras dos reatores R1 (a), R2 (b) e R3 (c) em diferentes alturas: L 4 cm, M 30 cm.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos com configuração do tipo Anaeróbio-Aeróbio-Anóxico, condições operacionais e eficiência de remoção de DQO, Nitrogênio e Fósforo	27
Tabela 2 – Principais Características dos Reatores: Anaeróbio-Aeróbio-Anóxico	37
Tabela 3 – Composição do Esgoto Sintético.....	41
Tabela 4 – Condições operacionais que o sistema foi submetido.....	42
Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos analisados para o sistema AOA	44
Tabela 6 – Resultados obtidos da média, desvio padrão, valores máximos e mínimos, das análises físico-químicas para as Etapas 1 e 2	52
Tabela 7 – Resultados obtidos da média, desvio padrão, valores máximos e mínimos, do consumo e produção de Alcalinidade Total e as eficiências dos processos de amonificação, nitrificação e desnitrificação em cada reator do sistema AOA.....	57
Tabela 8 – Resultados obtidos nas análises físico-químicas nas Etapas 1 e 2, em termos de DQO Bruta, DQO Filtrada, NTK, N-Amoniacal, $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$ e PT	63
Tabela 9 – Resultados obtidos nas análises dos contaminantes emergentes nas Etapas 1 e 2	83
Tabela 10 – Resumo da eficiência média de remoção dos principais parâmetros analisados nas Etapas 1 e 2	89
Tabela 11 – Número de sequências, OTUs, Chao1 e Shannon para os três reatores em diferentes alturas	91

LISTA DE ABREVIATURAS

AV	Ácidos Voláteis
AB	Alcalinidade a Bicarbonato
AT	Alcalinidade Total
AOA	Anaeróbio-Aeróbio-Anóxico
C/N	Relação Carbono/Nitrogênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EEDA	Estado de Equilíbrio Dinâmico Aparente
EE2	17 α -etinilestradiol
MBBR	Reator de biofilme com leito móvel
N-amon	Nitrogênio amoniacal
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
N-NO ₂	Nitrito
N-NO ₃	Nitrato
OD	Oxigênio Dissolvido
PT	Fósforo Total
SAG-SBR	Reator em batelada sequencial de crescimento suspenso e aderido
TCS	Triclosan
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 NITROGÊNIO E FÓSFORO NOS ESGOTOS SANITÁRIOS	16
3.2 REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO	17
3.2.1 Nitrificação.....	19
3.2.2 Desnitrificação.....	21
3.2.3 Fonte Externa de Carbono	22
3.3 REMOÇÃO BIOLÓGICA DE FÓSFORO	23
3.4 CONTAMINANTES EMERGENTES NO ESGOTO SANITÁRIO	29
3.5 REMOÇÃO BIOLÓGICA DOS CONTAMINANTES EMERGENTES	31
3.6 REMOÇÃO BIOLÓGICA DO 17^a-ETINILESTRADIOL E TRICLOSAN	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 SISTEMA EXPERIMENTAL	37
4.2 MEIO SUPORTE	40
4.3 INÓCULO	40
4.4 AFLUENTE	41
4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
4.6 EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO.....	44
4.7 ADIÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES.....	45
4.8 ANÁLISES DOS CONTAMINANTES EMERGENTES.....	45
4.8.1 Preparo das Amostras e dos Materiais.....	45
4.8.2 Procedimento de Extração em Fase Sólida	46
4.8.3 Condições Cromatográficas	47
4.9 AMOSTRAGEM DA COMUNIDADE MICROBIANA E SEQUENCIAMENTO METAGENÔMICO 16S RRNA	48
4.10 ESTATÍSTICA.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Avaliação do sistema AOA em relação à Temperatura, pH, Alcalinidade, Ácidos Voláteis, Oxigênio Dissolvido e Potencial de Oxirredução.....	51
5.2 Avaliação do desempenho do sistema AOA na remoção de matéria orgânica em termos de DQO	64
5.3 Avaliação do desempenho do sistema AOA na remoção de nutrientes.....	67
5.4 Avaliação do desempenho do sistema AOA na remoção dos contaminantes emergentes.....	82
5.5 Avaliação da comunidade microbiana do sistema AOA	90
6 CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o desafio relacionado aos sistemas de tratamento de esgoto tem sido a remoção de nutrientes e contaminantes emergentes. O excesso de nitrogênio e fósforo proveniente do lançamento de esgoto sanitário de origem doméstica e industrial, na forma bruta ou tratada, em corpos hídricos, causa crescimento excessivo de algas, fenômeno denominado eutrofização. Esse processo provoca danos ao ambiente aquático, como problemas estéticos, mortalidade de peixes, proliferação de algas, redução da qualidade da água, e dificuldades para seu tratamento (MOTA; SPERLING, 2009).

Dentre os inúmeros contaminantes emergentes prejudiciais ao ecossistema, têm-se os hormônios e os produtos de higiene pessoal, amplamente utilizados em atividades humanas (SHAH et al., 2020). Esses compostos são encontrados em baixas concentrações, ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, nos esgotos sanitários, mas podem causar danos ao ambiente e à saúde humana. Sendo assim, 17α -etinilestradiol (EE2) e Triclosan (TCS), um composto representante de cada classe, foram selecionados para o estudo dos contaminantes emergentes no tratamento biológico de esgoto.

O EE2 é um estrogênio sintético encontrado nos esgotos sanitários devido ao consumo de anticoncepcionais e reposição hormonal, visto que uma parcela desse composto é excretada pelo ser humano (BALEST et al., 2008). O TCS é um composto detectado em muitos produtos de higiene pessoal, como detergentes, desinfetantes, cremes dentais, shampoos e cosméticos (DANN; HONTELA, 2010).

Entretanto, grande parte das estações de tratamento de esgoto são baseadas em processos biológicos convencionais, buscando, principalmente, a degradação da matéria orgânica e ineficientes na retirada de nutrientes e contaminantes emergentes. Assim, a frequente detecção desses compostos no esgoto sanitário torna necessário o aprimoramento da configuração e das condições operacionais dos sistemas de tratamento biológico de esgoto.

Estudos demonstram a importância da remoção dos nutrientes e dos contaminantes emergentes, e como o tratamento biológico pode contribuir nesse processo (ALVARINO et al. 2018; LUO et al. 2014; AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; JIANG; ZHOU; SHARMA, 2013).

Dessa forma, o sistema estudado, denominado AOA, é composto por três reatores em série: um reator anaeróbio, seguido por um reator aeróbio e um reator anóxico. Sendo que cada unidade de tratamento apresenta funções de oxidação e comunidade microbiana distintas, buscando a solução para que nutrientes e contaminantes emergentes sejam removidos do esgoto sanitário.

O sistema AOA é uma configuração promissora para remoção de nitrogênio e fósforo dos esgotos sanitários. Alguns estudos abordaram essa configuração em sistemas SBR (RAMOS; PAREDES; MOLINA, 2017; JIANG et al., 2016 e LIU et al., 2020), e outros em unidades em série (LIU et al., 2013; XU et al., 2011) para a retirada de nutrientes. Nesses trabalhos, alcançou-se altas eficiências de remoção, apontando boas condições de tratamento e características importantes para o funcionamento do sistema.

Além do mais, a fim de melhorar a qualidade do esgoto tratado, estudos vêm sendo realizados em busca de uma combinação de sistemas e/ou condições que sejam viáveis e eficientes para remover contaminantes emergentes com a utilização do tratamento biológico (CHTOUROU et al., 2018; BERNARDELLI et al., 2015; CASAS et al., 2015; PHAN et al., 2016; KENT; TAY, 2019; HAI et al., 2011; KRUGLOVA et al., 2016).

Assim, pode-se observar que, além da remoção dos nutrientes, a configuração AOA pode ser investigada como uma promissora combinação de sistema de tratamento para a remoção de contaminantes emergentes, visando à degradação simultânea de nutrientes, TCS e EE2 do esgoto sanitário sintético.

Sistemas independentes, operados em condições anaeróbias ou aeróbias, são comumente utilizados em ETE reais. O sistema AOA operado em série de forma contínua, representa uma combinação de diferentes zonas de tratamento, objetivando a degradação de nutrientes e contaminantes emergentes de forma simultânea, além da remoção da matéria orgânica.

E ainda, a avaliação da intermitência de aeração mecânica na concentração de oxigênio dissolvido no reator aeróbio, e sua relação direta com o processo de nitrificação foram exploradas. Além de que, a presença e a ausência de uma fonte externa de carbono foram comparadas considerando a eficiência do processo de desnitrificação.

E por fim, identificaram-se os principais filos e gêneros pertencentes à comunidade microbiana, atuantes nos processos de tratamentos apresentados no sistema, como hidrólise, amonificação, nitrificação e desnitrificação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar os reatores biológicos combinados anaeróbio-aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio, fósforo, 17 α -etinilestradiol e triclosan de efluente sintético simulando esgoto sanitário.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

Para a obtenção do objetivo geral proposto foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Analisar a influência da intermitência de aeração no reator aeróbio, na eficiência do processo de nitrificação, e definir a melhor condição.
- Verificar o resultado da adição de uma fonte externa de carbono, no reator anóxico, quanto à eficiência da desnitrificação.
- Investigar a diversidade e distribuição da comunidade microbiana quanto a filo e gênero nos três reatores.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 NITROGÊNIO E FÓSFORO NOS ESGOTOS SANITÁRIOS

Nitrogênio e fósforo são nutrientes que, quando relacionados ao carbono, tornam-se elementos essenciais para o crescimento e desenvolvimento das células vivas. No entanto, quando descarregados em excesso no meio aquático, esses nutrientes podem causar o crescimento demasiado de espécies aquáticas indesejáveis, e se despejados no solo em grandes quantidades também podem ocasionar a poluição e contaminação de águas subterrâneas (METCALF; EDDY, 2016).

Além dos problemas de poluição e contaminação das águas, acarretando consequências maiores à saúde, os despejos incorretos das concentrações dos nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, podem causar a eutrofização dos meios aquáticos (MOTA; SPERLING, 2009).

Esses nutrientes são encontrados com frequência nas amostras de esgoto sanitário, e podem resultar em diversas doenças no ser humano, por isso a grande preocupação em relação ao despejo de efluentes com a presença desses nutrientes (JIANG et al., 2016).

A eutrofização nada mais é que o crescimento acelerado de organismos e plantas aquáticas, sendo a maior preocupação a proliferação das algas, resultando então, em uma superpopulação de algas nos corpos hídricos. Esse fenômeno pode criar muitos obstáculos, como impossibilidade de recreação nas águas, falta de oxigênio, a ponto de causar a mortandade dos peixes, problemas de toxicidade, dependendo do tipo de algas encontradas, maus odores e, também, contratempas na fauna e flora das encostas (MOTA; SPERLING, 2009).

Como o nitrogênio e o fósforo são poluentes comumente identificados, sendo os principais encontrados nos esgotos em todo o mundo, aplicações de tecnologias para o tratamento simultâneo desses nutrientes têm sido alvo de estudos, tornando o tratamento biológico um mecanismo de imenso interesse (LIU et al., 2020).

Nos despejos de esgotos domésticos, as principais formas de nitrogênio detectadas são o nitrogênio orgânico e a amônia. Isso porque encontram-se

proteínas e ureia nos despejos dos esgotos e, devido à hidrólise, tem-se o nitrogênio amoniacal. Com essas duas formas de nitrogênio, juntas, obtêm-se o Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) (MOTA; SPERLING, 2009).

As concentrações de nitrogênio amoniacal presentes nos efluentes das estações de tratamento de esgotos sanitários são variáveis, sendo encontradas na faixa de 10 a 60 mg L⁻¹. Já as concentrações de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) nos efluentes das estações de tratamento de esgoto variam entre 20 e 70 mg L⁻¹ (SANT'ANNA JUNIOR, 2010).

Vale ressaltar que o nitrogênio, em sua forma amônia livre, pode ser altamente tóxico quando em grandes concentrações de despejos nos corpos receptores, causando sérios problemas para a vida aquática. Todas as formas de nitrogênio encontradas nos esgotos e seus processos serão melhor abordadas no decorrer dos próximos tópicos (MOTA; SPERLING, 2009).

A respeito do fósforo, as principais formas desse nutriente avistado nos esgotos são os fosfatos. Na forma inorgânica, esses compostos resultam, principalmente, do uso de detergentes e outros produtos de limpeza em práticas domésticas. Em sua forma orgânica, têm origem, principalmente, de atividades fisiológicas (MOTA; SPERLING, 2009).

No geral, cerca de 50% do fósforo encontrado nos esgotos estão na forma inorgânica; nos esgotos brutos são achadas concentrações de fósforo total com valores na faixa de 5 a 25 mg L⁻¹ (SANT'ANNA JUNIOR, 2010).

Por fim, pode-se concordar com a importância da retirada desses nutrientes, tendo em vista todos os danos que podem causar aos corpos hídricos, e também, às altas concentrações com as quais chegam às estações de tratamento de esgoto. Ainda existem muitos desafios para remover esses nutrientes, e, além do mais, são necessários muitos estudos para alcançar tratamentos eficientes nessas remoções.

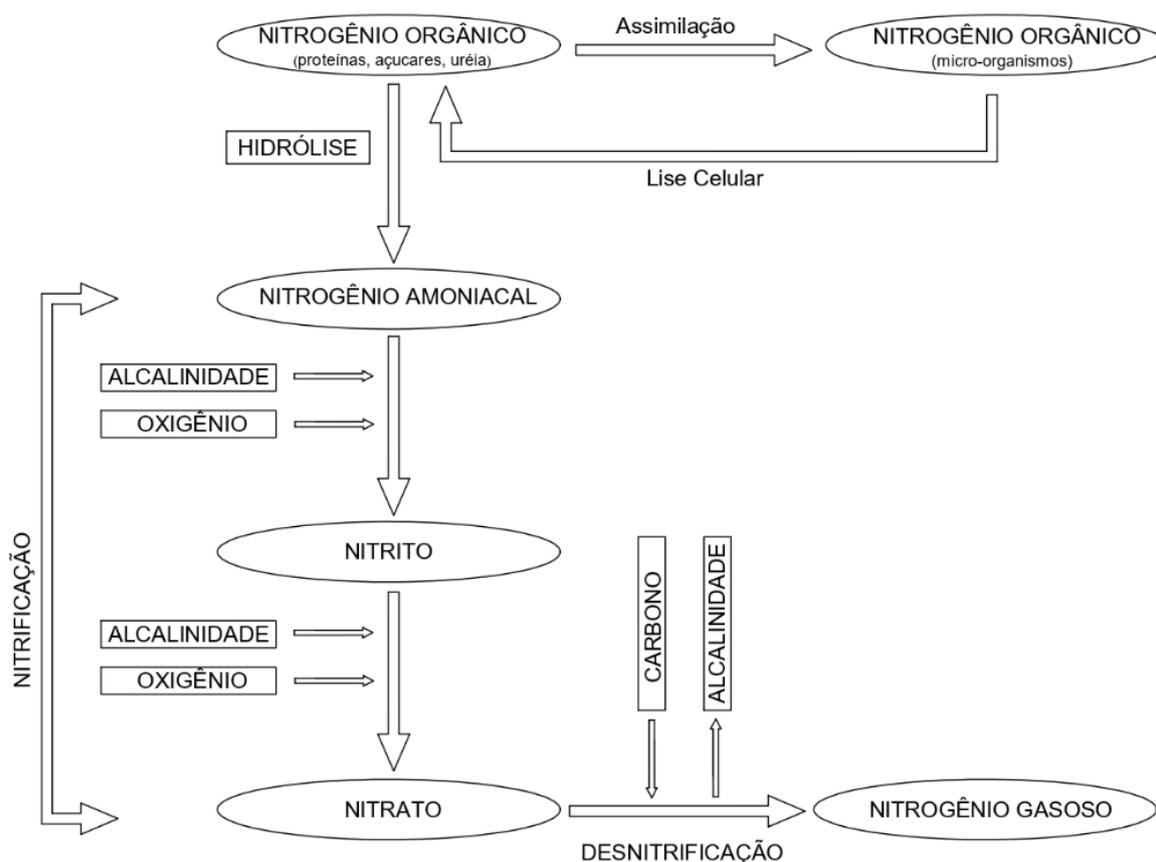
3.2 REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO

A cadeia do nitrogênio é um tanto quanto complicada, devido às várias formas de nitrogênio existentes, e a diferentes formas de oxidação que podem ocorrer. Elas podem ser provocadas por organismos vivos, bactérias, podendo ser

ações boas ou ruins, o que depende do ambiente encontrado, se anaeróbio ou aeróbio (METCALF; EDDY, 2016).

As formas de nitrogênio encontradas com mais frequência no esgoto são: a amônia, o nitrito, o nitrato e o gás nitrogênio. O nitrogênio total é formado de amônia, nitrogênio orgânico, nitrito e nitrato. A parte orgânica desse gás é constituída por açúcares e proteínas. Por meio da ação de microrganismos no meio aquático ou terrestre, esses nitrogênios são convertidos em amônia; a ureia encontrada em esgotos brutos também é facilmente convertida em carbonato de amônia. Já o nitrito e nitrato são formados por diferentes formas de oxidação desse ciclo, em diferentes ambientes: anaeróbio, aeróbio ou anóxico (METCALF; EDDY, 2016).

Figura 1 - Ciclo de transformação do Nitrogênio



Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2016).

Como é possível observar na Figura 1, o nitrogênio orgânico recolhido no esgoto, em forma de proteínas, açúcares e ureia, através do processo da hidrólise,

converte-se em nitrogênio amoniacal, logo após, passando pela Etapa da nitrificação, quando tem-se um ambiente com a presença de oxigênio, e a amônia é convertida em nitrito. O nitrito é facilmente oxidado para a forma nitrato, e após passar pelo processo de desnitrificação, se transforma em nitrogênio gasoso.

3.2.1 Nitrificação

A nitrificação é a palavra empregada para explicar um tipo de processo biológico que ocorre em duas partes nas quais um tipo de bactéria autotrófica oxida a amônia, a nitrito (N-NO₂), e um segundo tipo de bactéria autotrófica que oxida o nitrito a nitrato (N-NO₃) (METCALF; EDDY, 2016).

Assim, observa-se que a nitrificação é a oxidação biológica da amônia, tendo como produto final o nitrato. Esse processo precisa da ação de bactérias específicas e será realizado em duas etapas seguidas. Na primeira, a amônia é oxidada para nitrito em uma ação denominada nitrificação, na qual bactérias como as do tipo Nitrossomonas trabalham nessa oxidação. Na próxima etapa ocorre a oxidação do nitrito para o nitrato, no processo chamado de nitratação, em que, por meio de ações bioquímicas de bactérias do tipo Nitrobacter, realiza-se essa conversão na cadeia do nitrogênio. Os dois tipos de bactérias, Nitrossomonas e Nitrobacter, apenas realizam os processos bioquímicos na presença de oxigênio dissolvido, ou seja, em ambientes estritamente aeróbios (MOTA; SPERLING, 2009).

As etapas acima, podem ser escritas de acordo com a Equação 1, abaixo:



Equação 1:

Fonte: MOTA e SPERLING, (2009).

Para que ocorra com eficiência o processo de nitrificação biológica, têm-se alguns elementos essenciais que devem ser atendidos, como a concentração de nitrogênio no esgoto, concentrações de DBO, alcalinidade, temperatura, entre

outros. Para o crescimento celular das bactérias nitrificantes é fundamental ter oxigênio e fósforo, e alguns outros elementos importantes que são encontrados em concentrações muito baixas, como, por exemplo: cálcio, cobre, magnésio, zinco, entre outros (METCALF; EDDY, 2016).

Em temperaturas abaixo de 20°C, a nitratação ocorre de forma muito mais acelerada que a nitritação, assim, pode-se dizer que a nitratação é imediata e a concentração de nitrito será sempre muito baixa em sistemas com condições aeróbias e bactérias específicas. Em contraposição, em temperaturas altas, acima de 25°C, a nitritação é mais acelerada que a nitratação, sendo assim, nessa condição, pode ocorrer o acúmulo de nitrito quando se tem situações e condições apropriadas, temperaturas elevadas e presença de oxigênio (MOTA; SPERLING, 2009).

Temperaturas ótimas na faixa de 20 °C a 35°C, que auxiliam na taxa de crescimento dos organismos, são indicadas para comunidades microbianas que incluem heterotróficos aeróbios, nitrificadores aeróbios e desnitrificadores heterotróficos para remoção de nitrogênio (ZHOU et al., 2018).

O oxigênio exigido para a oxidação total da amônia integra 4,57 g O₂ / g N-NH₄ oxidado, 3,43 g O₂ / g N-NH₄ para oxidar N-NH₄ em N-NO₂, e 1,14 g O₂ / g N-NO₂ para oxidar N-NO₂ em N-NO₃. Quanto à alcalinidade, dois moles de alcalinidade são assimilados por mol de N-NH₄, equivale a 7,14 g de alcalinidade como CaCO₃, consumida por g de N-NH₄ que foi oxidado (METCALF; EDDY, 2016).

Pode-se dizer que a quantidade exata de oxigênio e de alcalinidade assimilada por unidade de amônia removida em processos de nitrificação pode ser menor que as calculadas e estipuladas, pois uma quantidade da amônia removida é absorvida na biomassa que é formada durante o processo de nitrificação (METCALF; EDDY, 2016).

Ramos; Paredes e Molina (2017) observaram que o crescimento biológico suspenso combinado com o aderido promovem o desenvolvimento de biofilme, que geram melhores taxas de nitrificação, mostrando ser um ambiente favorável para esses metabolismos.

Fatores como oxigênio dissolvido, temperatura, pH e amônia, podem interferir no processo eficiente e completo da nitrificação, sendo que cada elemento tem importância e função específicas no processo.

3.2.2 Desnitrificação

A desnitrificação trata-se da redução biológica do nitrato para o nitrogênio molecular, utilizando material orgânico como redutor (MOTA; SPERLING, 2009).

Para que ocorra o processo completo da desnitrificação, alguns fatores devem ser observados. A presença de material orgânico disponível é essencial para a redução de nitrato ou nitrito para nitrogênio molecular. A temperatura também é um fator importante, pois interfere na velocidade em que esse processo ocorre (MOTA; SPERLING, 2009).

Srinandan et al. (2012) concluíram que a desnitrificação é um processo que acontece em zonas de baixo oxigênio nas quais o nitrato é reduzido para N_2 . Com o alto potencial redox, o nitrato é um bom acceptor de elétrons em zonas anóxicas para bactérias desnitrificantes.

Quando a concentração de material orgânico no afluente é insuficiente, pode haver problemas na realização do processo de desnitrificação. Encontram-se então, alternativas para solucionar, como a adição de uma fonte externa de carbono para auxiliar no processo e que tenha baixo custo e degradação rápida (MOTA; SPERLING, 2009).

Efetivamente, nos processos biológicos podem dar-se dois tipos de remoção de nitrato, denominados como redução de nitrato assimilatória ou dissimilatória. A desnitrificação assimilatória é o processo pelo qual ocorre a desnitrificação biológica para aumentar a remoção de nitrogênio, utilizando nitrato/nitrito como receptor definitivo de elétron, para oxidação de inúmeros substratos orgânicos e inorgânicos (METCALF; EDDY, 2016).

Na desnitrificação biológica dissimilatória, que se dá por bactérias heterotróficas, a redução de nitrato a gás nitrogênio acontece por meio de alguns produtos mediadores: nitrito, óxido nítrico e óxido nitroso (METCALF; EDDY, 2016).

De acordo com Liu et al. (2020), a grande maioria das bactérias desnitrificantes são heterotróficas, por isso precisam de uma fonte de carbono orgânico disponível para crescimento celular: para obter a remoção de nitrato através da desnitrificação.

No processo da desnitrificação ocorre a produção de alcalinidade, e normalmente, o pH é alto, ao contrário do processo da nitrificação, que tem pH

baixo. Diferente do que decorre com os organismos nitrificantes, existe uma preocupação menor em relação à influência do pH sobre a eficiência da desnitrificação (METCALF; EDDY, 2016).

Na Tabela 1 a seguir, serão listados trabalhos científicos e autores que abordam estudos referentes à remoção biológica de nitrogênio, com sistema de tratamento com a configuração anaeróbia-aeróbia-anóxica, em diferentes tempos de detenção hidráulica, diferentes tipos de afluentes, e apresentando eficiências de remoção de DQO e NTK.

3.2.3 Fonte Externa de Carbono

Existem estações de tratamento de águas residuárias que operam com matéria orgânica escassa e afluentes com baixa taxa de matéria orgânica disponível, por isso, fontes externas de carbonos são adicionadas nos reatores anóxicos para contribuir com a eficiência no processo de desnitrificação (GE et al., 2012).

As altas concentrações de nitrato em águas residuais podem causar grandes impactos em meios aquáticos. O alto potencial redox do nitrato o transforma em um aceptor de elétrons aprazível em zonas anóxicas para alguns tipos de baterias, sendo que a desnitrificação é um processo muito utilizado para a remoção de altas taxas de nitrato em efluentes residuais (SRINANDAN et al., 2012).

Uma grande parte das bactérias desnitrificantes são heterotróficas, logo, precisam de uma fonte de carbono orgânico para o crescimento celular e para assim ocorrer a redução de nitrato (LIU et al., 2020).

A fonte externa de carbono é disponibilizada como um doador de elétrons para que ocorra a remoção do nitrato por meio da desnitrificação eficiente nos sistemas (SRINANDAN et al., 2012).

Liu et al. (2020) avaliaram um sistema AOA-SBR com volume de 10 litros, alimentado com água residual sintética para a remoção de nitrogênio e fósforo, em algumas Etapas adicionaram a fonte de carbono na fase anóxica, e observaram um aumento significativo na remoção de total para 86,12%.

Xu, Dai e Chai (2018) observaram que as características químicas de uma fonte de carbono correlacionam substancialmente com o mecanismo de consumo desta fonte por organismos desnitrificantes, sendo capaz de levar a diferentes taxas

de desnitrificação. Os autores avaliaram um polímero, poli (3-hidroxibutirato- co-3-hidroxivalerato) / poli (ácido láctico) PHBV / PLA e a glicose como fontes de carbono, e seu desempenho na desnitrificação. Nessa comparação, observaram que as taxas máximas de desnitrificação foram maiores para a glicose e menores para o PHBV / PLA, pois, para a glicose, verificou-se mais genes funcionais participantes no processo de redução do nitrato.

Karanasios et al. (2016) estudaram dois reatores de biofiltros SBR, ambos desnitrificantes de leito fixo, inoculados com cultura heterotrófica, com diferentes tipos de meio suporte, cascalho silícico no reator 1 e tubos de plásticos ocos no reator 2, utilizando açúcar como fonte de carbono e como doador de elétrons. Os dois reatores foram operados com concentrações de nitrato-nitrogênio ($20-400 \text{ mgNO}_3^- \text{-N / L}$), e a razão C/N de 13,5. Observou-se que maiores taxas de desnitrificação e consumo completo do açúcar ocorreram no reator 1 (meio suporte de cascalho), já previsto considerando a grande área superficial específica do reator, que possibilita reter maiores concentrações de biomassa.

Karanasios et al. (2016) compararam os resultados do reator 1 (meio suporte de cascalho) com estudos anteriores, nos quais, em outros biorreatores, utilizaram diferentes fontes de carbono como metanol, etanol, ácido acético, obtendo boas taxas de remoção de nitrogênio. Os trabalhos que utilizaram fontes de carbono alternativas como alcaçuz, polibutileno e celulose microbiana, alcançaram eficiências muito menores de remoção nitrogênio, com remoção de $0,004-0,74 \text{ KgN / m}^3 \text{ d}$, quando comparados ao sistema de açúcar utilizado por Karanasios et al. (2016).

Além disso, Karanasios et al. (2016) constataram com essa investigação que o tratamento com um biofiltro utilizando açúcar como fonte de carbono, atingiram altas taxas de desnitrificação e removeu $\text{NO}_3^- \text{-N}$ da água e, em algumas condições, podem alcançar valores de carga removida de $8,76 \text{ KgN / m}^3 \text{ d}$, conseguindo valores de eficiência dez vezes maiores em vista de outros tipos de tratamentos mais usuais.

3.3 REMOÇÃO BIOLÓGICA DE FÓSFORO

No esgoto doméstico o fósforo total é encontrado como fosfato, em diferentes formas, como os polifosfatos e ortofosfatos, que são percebidos nos

detergentes, produtos de limpeza e higiene pessoal, e também, na forma orgânica associado a compostos orgânicos, e que se origina das atividades fisiológicas (MOTA; SPERLING, 2009).

Até 50% da concentração de fósforo total descoberta no esgoto doméstico é proveniente dos detergentes, no formato de polifosfato solúvel, ou então, após a ocorrência da hidrólise, na forma de ortofosfatos. A hidrólise ocorre de forma lenta; esse processo começa e uma parte acontece ainda na coleta e transporte do esgoto. Os ortofosfatos não precisam passar por mais nenhum tipo de conversão para um outro formato, pois estão disponíveis para o metabolismo dos micro-organismos (MOTA; SPERLING, 2009).

A remoção do fósforo nos esgotos domésticos pode ocorrer por meio de tratamentos biológicos, tratamentos químicos ou até mesmo a combinação dos dois tipos. A respeito do tratamento biológico, desde os anos de 1970, observam-se formatos de sistemas que possuem bactérias acumuladoras de fósforo, que são denominadas organismos acumuladores de fósforo (OAFs); esse tipo de organismo, tem proporcionado mais de 80% de remoção biológica do fósforo (METCALF; EDDY, 2016).

Nos sistemas de tratamento que possuem um formato com condições para produzir os OAFs, os organismos são estimulados a se desenvolver e a consumir o fósforo, trazendo ganhos competitivos sobre outros tipos de bactérias. Para aumentar a remoção biológica de fósforo, observa-se sua absorção na biomassa que é produzida nos reatores e demais sistemas de tratamento, e consequente descarte de lodo que é realizado para a retirada da biomassa (METCALF; EDDY, 2016).

Biase et al. (2019) observaram em sistemas MBBR, em zonas anaeróbias seguidas de MBBR aerados, que a recirculação do lodo secundário para a zona anaeróbia, favorecem os metabolismos dos organismos acumuladores de fósforo, e a separação e recirculação do lodo contribuem para remoção deste nutriente.

O benefício da competitividade dos OAFs na zona anaeróbia é que esses organismos podem transportar e consumir a DQO que é rapidamente biodegradável do afluente na forma de ácidos graxos voláteis, consumindo a energia armazenada disponível de fósforo na forma de polifosfatos. Aliás, os OAFs podem usar a energia junto com glicogênio celular para encaminhar a assimilação do substrato para a acumulação interna de carboidratos e para a então oxidação na zona aeróbia,

quando possuir. Outras bactérias heterotróficas que estão presentes na zona anaeróbia não possuem a capacidade de consumir a DQO rapidamente biodegradável, pois precisam de um receptor de elétron, como o oxigênio, nitrato ou nitrito (METCALF; EDDY, 2016).

Liu et al. (2013) verificaram no tratamento biológico em SBR-AOA que o fosfato é liberado no reator anaeróbio, e posteriormente é removido nos reatores aeróbio e anóxico, removido por desfosfatação.

No tratamento com formato anaeróbio/aeróbio, a zona anaeróbia desse processo é chamada de seletor, pois permite condições que beneficiam e ajudam a assimilação da DQO rapidamente biodegradável e a reprodução dos OAFs. O substrato preferível pelos OAFs são os originados de fermentação de baixo peso molecular, e não seria produzido sem a zona anaeróbia (METCALF; EDDY, 2016).

Bueno et al. (2019) observaram que a remoção de fósforo está relacionada com a disponibilidade de carbono, principalmente na zona anaeróbia onde ocorre a liberação de fósforo e também na etapa de desnitrificação onde ocorre a assimilação, verificando que em sistemas com maior relação C/N melhor serão as eficiências de remoção de fósforo.

Liu et al. (2017) pesquisaram um reator anaeróbio-aeróbio-anóxico em batelada sequencial (AOA-SBR) utilizando produtos de fermentação de lodo como fonte externa de carbono, para melhorar o desempenho na remoção de nitrogênio e fósforo em águas residuais municipais, com relação C/N < 4. O reator possui volume de 11,5 litros, um agitador mecânico e um difusor de ar. Os parâmetros de entrada após a adição dos produtos de fermentação (proteína e carboidrato solúvel) são: DQO $3221,4 \pm 356,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ $60,14 \pm 22,6 \text{ mg L}^{-1}$. As melhores eficiências de remoção obtidas no estudo foram 81,2% para DQO e 99,3% para $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. Os produtos de fermentação anaeróbio aumentaram a concentração de DQOs (demanda química de oxigênio solúvel), e os ácidos graxos de cadeia curta para melhorar a remoção biológica do fósforo. Para que ocorresse a remoção de fósforo eram necessárias a liberação anaeróbia e a captação aeróbia de fósforo, que ocorriam pelas OAFs Concluindo que as *Accumulibacters* colaboraram para a eficiência na remoção do fósforo.

Liu et al. (2020) analisaram um biorreator AOA-SBR com volume efetivo de 10 litros, utilizando águas residuais sintéticas, operado em tempos de detenção hidráulica diferentes para avaliação do desempenho da remoção de N, P e DQO. As

melhores eficiências de remoção encontradas para DQO foram no tempo de 8 e 6 horas, com valores de 93,08% e 96,81%, nessa ordem. Já para remoção de PT, as melhores eficiências foram obtidas nos tempos de 12 e 8 horas alcançando eficiências de 99,68% e 97,57%, nesta sequência. Quanto à taxa de liberação anaeróbia de PT, nesses tempos de detenção hidráulica tiveram para 12 horas 16,51 e para 8 horas 37,40. Enquanto que as taxas de remoção aeróbia e anóxica de PT tiveram valores de 16,54 e 36,06, seguindo esta ordem.

Na Tabela 1 a seguir, serão listados trabalhos que utilizaram tratamento biológico e configurações de reatores anaeróbio, aeróbio e anóxico para remoção de fósforo, com as suas condições e eficiências de remoção alcançadas.

Tabela 1 – Estudos com configuração do tipo Anaeróbio-Aeróbio-Anóxico, condições operacionais e eficiência de remoção de DQO, Nitrogênio e Fósforo

Tipo do Sistema	Afluente	TDH (h)	Vol (L)	Concentrações no Afluente (mg L ⁻¹)			Eficiência de Remoção %			Referência
				DQO	NTK*/NT	P	DQO	NTK*/NT	P	
Bardenpho – MBBR Híbrido de 5 estágios	Águas Residuais Sintéticas	15,74	-	700-800	35-40	7-8	98	92,5	94	Ashrafi et al. (2019)
SBR AOA	Esgoto Sanitário	6	36	655	75,4	6,0	89,5	89,2	85,4	Bueno et al. (2019)
MBSBBR AOA			36					91,1	88,6	
AOA Contínuo	Águas Residuais Sintéticas	4 anae	22,1	550	50*	17	98	81*	70	Ferro et al. (2021)
		4 aer	19,9							
		6,4 anóx	17,4							
SBR AOA	Águas Residuais Sintéticas	8	18	372,5	38,0	14,2	90,10	94,50	99,90	Jiang et al. (2015)
SBR AOA	Águas Residuais Sintéticas	12	9	450-1350	40-140	-	94,92	87,13	88	Jiang et al. (2016)
Reator de Leito Fixo Anaeróbio-Aeróbio	Águas Residuais Sintéticas	7,3	-	450	35	-	92	83	-	Korkandi e Khoshfetrat (2015)
AOA Contínuo	Águas Residuais Sintéticas	8	4	300,0	50	3,80	90	90	99	Liu et al. (2013)
SBR AOA	Águas Residuais Municipais	12	11,55	3121,4	50 - 60	60,14	81,20	88,80	99,30	Liu et al. (2017)
SBR AOA	Águas Residuais Sintéticas	6	10	440-480	30	4,3-4,7	96,81	96,32	94,33	Liu et al. (2020)
SBR Anaeróbio - Aeróbio	Águas Residuais Sintéticas	24	8	800	-	36	-	65,22	100	Lu et al. (2016)
SBR AOA	Águas Residuais Sintéticas	9,5	10,2	520	40*	10,40	96,62	68,62	51,27	Ramos; Paredes e Molina (2017)
SBR AOA	Águas Residuais	8	2	300	-	11	-	83	92	Tsuneda et al. (2006)

SDR AOA	Sintéticas Águas Residuais Municipais	16	84,48	170,6-180,14	30-60	-	96,53	95,99	-	Zhang et al. (2018)
Reator de Leito Estruturado e Aeração intermitente	Efluente Indústria Ração Animal	24	9	8604	1493	-	80	88	-	Wosiack et al. (2015)

Legenda: AOA = Anaeróbio-Aeróbio-Anóxico; SBR = reator em batelada sequencial; SDR = sistema com recirculação dupla de lodo; TDH = Tempo de detenção hidráulica; Vol = Volume do sistema.

Fonte: Autoria Própria (2020).

3.4 CONTAMINANTES EMERGENTES NO ESGOTO SANITÁRIO

A qualidade da água já vem sendo comprometida há algum tempo. Um problema preocupante em relação à água é a poluição química, que ocorre por meio de metais pesados, corantes, pesticidas, fármacos, entre outros. Esses contaminantes chegam aos corpos hídricos de diferentes formas, pois têm-se os efluentes industriais, as estações de tratamento de água, estações de tratamento de esgoto que, na grande maioria, não removem esses tipos de contaminantes, e também os que são descartados direta e incorretamente (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉRES, 2010).

Com o desenvolvimento industrial e o crescimento da indústria farmacêutica, houve o aumento considerável no consumo de produtos farmacêuticos. Uma grande quantidade desses produtos consumidos por seres humanos e animais não são totalmente assimilados e metabolizados, sendo que uma parcela é eliminada pelo corpo nas fezes e urina, entrando assim no esgoto sanitário, chegando até as estações de tratamento de esgoto (ETE) e quando não removidas, podem chegar até as estações de tratamento de água (ETA) através dos corpos receptores (TIWARI et al., 2017).

Entre muitos resíduos farmacêuticos e produtos químicos de preocupação emergentes encontrados nos meios aquáticos os principais são os antibióticos, produtos quimioterápicos, hormônios, produtos de higiene pessoal, analgésicos, antipiréticos e antidepressivos (TIWARI et al., 2017; ALVARINO et al., 2018).

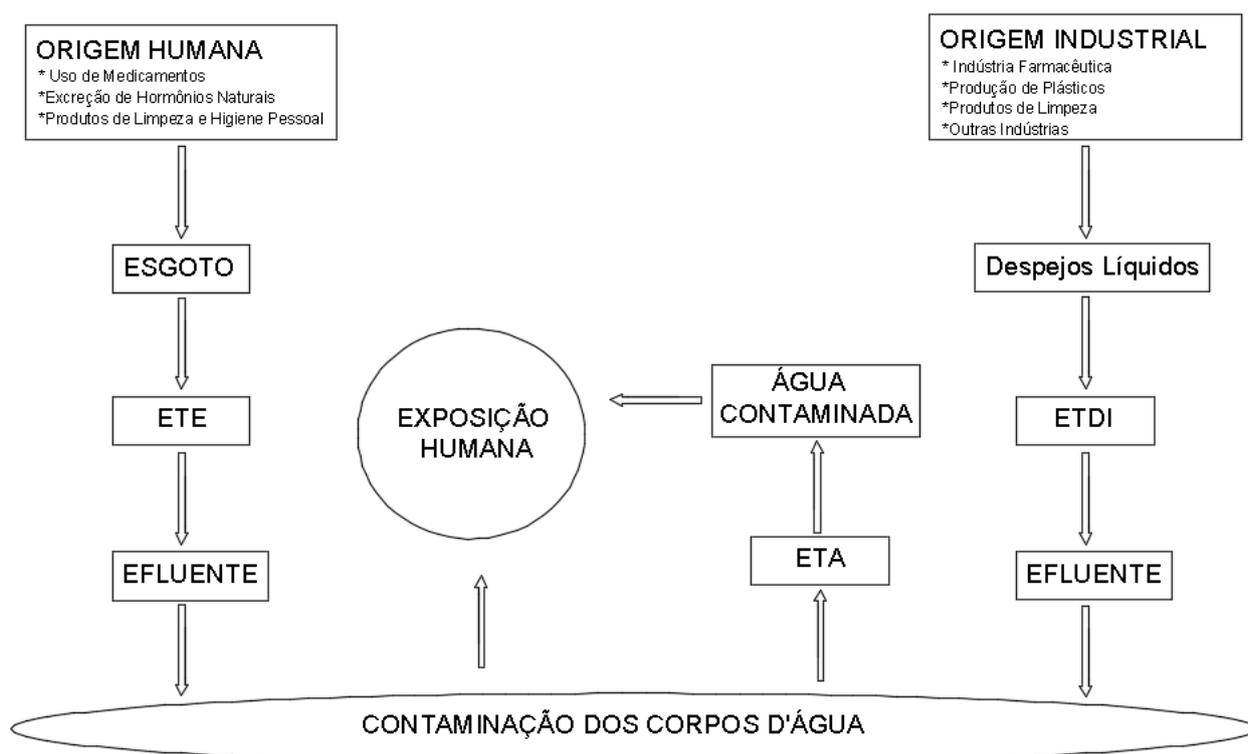
Atualmente, a maior parte das estações de tratamento de esgoto são destinadas para remoção de matéria orgânica e, em alguns casos, para a remoção de nutrientes com a utilização de processos biológicos. No entanto, esse tratamento empregado mais tradicional, tem enfrentado dificuldades quanto à presença e à remoção dos contaminantes emergentes (ALVARINO et al., 2018).

Existe uma grande preocupação no que se refere aos contaminantes emergentes quanto aos seus efeitos de toxicidade crônica, e também ao efeito tóxico agudo. Estes contaminantes são encontrados em baixas concentrações, mas estão presentes ao longo da vida de muitos organismos aquáticos, e com a dificuldade na biodegradabilidade desses compostos, estão presentes nas águas residuárias e também nos corpos hídricos, podendo causar efeitos colaterais em

organismos que tiverem contato, como causaria no consumo pretendido (JIANG et al., 2013).

Na Figura 2 é possível observar duas rotas de exposição dos seres humanos aos contaminantes emergentes, considerando o ciclo a partir da origem humana e industrial, passando pela contaminação dos corpos d'água e atingindo a população.

Figura 2 – Ciclo da contaminação e exposição humana aos contaminantes emergentes



Legenda: ETE: estação de tratamento de esgoto; ETDI: estação de tratamento de despejos industriais; ETA: estação de tratamento de água. Nesta representação não foram considerados os resíduos sólidos nem o lodo gerado nas estações.

Fonte: Adaptado de Aquino; Brandt; Chernicharo, 2013.

Quanto à legislação e às normativas brasileiras, existem poucos contaminantes e alguns pesticidas que são abordados e que apresentam concentrações máximas para lançamento em corpos hídricos. A Resolução CONAMA Nº 357/2005 aborda a classificação e o enquadramento dos corpos de água, e nesta resolução, encontram-se concentrações de nitrogênio, fósforo, alumínio, ferro, etc. e alguns pesticidas e contaminantes, como Atrazina,

Triclorofenol e Diclorofenol. Além dessa resolução, há também a CONAMA Nº 430/2011, que contempla condições e padrões de lançamentos de efluentes, entretanto, TCS e EE2 não são citados pela resolução.

Desse modo, nota-se o quanto ainda é necessário o avanço científico em referência aos contaminantes emergentes, tanto em formas de detecção dos compostos nas águas, de tratamento, análises, e legislações que possibilitem a descarga de forma correta e pesquisas que possam trazer soluções quanto à problemática.

3.5 REMOÇÃO BIOLÓGICA DOS CONTAMINANTES EMERGENTES

Os hormônios mais comuns detectados nos meios aquáticos são os estrogênios. Os hormônios terapêuticos são equivalentes sintéticos dos hormônios naturais, que podem interferir no sistema endócrino e causar mudanças e problemas na saúde humana e animal. Os esteroides estrogênicos sintéticos são consumidos em reposições terapêuticas para evitar gravidez precoce e controle de natalidade. Dessa forma, o estrogênio, hormônios, é considerado contaminantes emergentes em uma classe importante. Esses contaminantes emergentes podem causar diversos danos à vida aquática, e também à vida do ser humano devido ao uso e consumo das águas (TIWARI et al., 2017).

Além dos hormônios existem os produtos de higiene pessoal e de limpeza que também entram nesse grupo de contaminantes emergentes. Esses produtos que estão sendo citados como agentes nocivos ao meio ambiente e meios aquáticos, os contaminantes emergentes, são detectados nas águas em concentrações baixas que estão entre ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, no entanto, essas pequenas concentrações não fazem dessas substâncias menos nocivas, pois além de causarem grandes impactos mesmo em concentrações baixas, existe a dificuldade da detecção e análise desses contaminantes em laboratórios, sem contar que há uma grande variedade nos tipos dos analitos, dificultando ainda mais o processo de detecção (LUO et al., 2014).

Ainda hoje, a maior parte das estações de tratamento é focada no tratamento biológico para remoção de matéria carbonácea e nutrientes, o que ocorre devido aos custos de implantação e operação que no tratamento biológico são mais viáveis. Muitas estações de tratamento recorrem a combinações de reatores

biológicos do tipo anaeróbios, anóxicos e aeróbios que, em muitos casos, apresentam eficiência de remoção positiva. Todavia, o tratamento biológico encontra dificuldades na dos contaminantes emergentes, que cada vez mais vem preocupando quanto à qualidade dos efluentes e reuso das águas (ALVARINO et al., 2018).

Para o tratamento de esgoto, a biodegradação é considerada a transformação mais relevante, contudo, para os contaminantes emergentes o processo de biodegradação é restrito, pois pensando na cinética às pequenas concentrações encontradas nos esgotos brutos, dificultam a realização desse processo (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Contudo, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos buscando a análise e meios de detecção desses contaminantes, e muitos estudos de combinações de processos de tratamento, químicos e biológicos, vêm sendo feitos, visando encontrar um sistema que seja economicamente viável e eficiente na remoção dos contaminantes emergentes.

Oliveira et al. (2020) pesquisaram um sistema de reatores composto por um UASB, filtro biológico aerado (SABF) e um alagado construído de fluxo subsuperficial horizontal (HSSF-CW) para tratamento de efluente suíno. Foram quantificados diversos contaminantes emergentes, entre eles, 17α -etinilestradiol, diclofenaco, paracetamol e outros contaminantes. Obtendo remoções de 95% para o paracetamol e o diclofenaco, e para o hormônio 17α -etinilestradiol, eficiência de remoção superior a 95%.

Chtourou et al. (2018) estudaram um sistema com biorreator de membrana, que consistia em um tanque anóxico de 33 litros, e outro tanque de membrana de 26 litros, com um módulo de membrana de fibra oca de ultrafiltração. O sistema foi alimentado com afluente sintético, e recebeu a adição de três contaminantes emergentes: carbamazepina, cafeína e triclosan. As eficiências médias de remoção obtidas pelo sistema de tratamento foram $89,7 \pm 8,3\%$ para triclosan, $93,7 \pm 9,7\%$ para cafeína, e $36,2 \pm 6,8\%$ para carbamazepina.

Bueno, Botella e Rico (2018) analisaram um sistema combinado UASB-MBR, tendo 25 litros o reator tipo UASB, seguido de um MBR aeróbio, sendo um tanque aeróbio de 12 litros e um tanque de membrana de 8 litros. Com tempo de retenção hidráulica de 37 horas, vazão de $0,67 \text{ L h}^{-1}$, temperatura entre $28,3 \text{ }^\circ\text{C}$ e

31,3 °C, foi operado com duas taxas de DQO 0,09-0,15 Kg DQO m³ d⁻¹ (L1) e 0,60-0,80 Kg DQO m³ d⁻¹ (L2).

O sistema foi alimentado com afluente sintético e adicionado um mix de micropoluentes na concentração de entrada de 10 µg L⁻¹. Entre esses micropoluentes adicionados estão alguns produtos de higiene pessoal como metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno e triclosan; produtos farmacêuticos: carbamazepina, diclofenac e ibuprofeno; hormônios: estrona, 17α-etinilestradiol e 17β-estradiol; plastificantes: bisfenol A e surfactantes, 4-toctilfenol e 4-octilfenol.

Em relação à remoção no reator UASB, as eficiências de remoção dos hormônios 17α-etinilestradiol, 17β-estradiol e triclosan ficaram, em média, entre 74% e 99,7%. Tratando dos resultados do sistema UASB-MBR, anaeróbio-aeróbio, as remoções de triclosan alcançaram valores de 99%. Na Etapa L1, com concentrações menores de DQO, os hormônios 17α-etinilestradiol e 17β-estradiol obtiveram remoções de 96% e 90%, respectivamente. Já na Etapa L2, com o aumento da concentração de DQO, as eficiências de remoção chegaram a 99%.

Observou-se que, para todos os contaminantes emergentes, o aumento nas concentrações de DQO aumentaram as eficiências de remoção, e o reator UASB foi o principal agente na remoção, entretanto o MBR contribuiu para o aumento da remoção dos contaminantes.

Os autores Casas et al. (2015) avaliaram a biodegradação de produtos farmacêuticos em águas residuais hospitalares por um biofilme híbrido e um sistema de lodo ativado, e contaminantes como antibióticos, ibuprofeno, diclofenaco, entre outros. Chen et al. (2017) analisaram a remoção de antibióticos de águas residuais de suínos por sistema de filtro aerado biológico, a eficiência de tratamento e a cinética de biodegradação.

Alvarino et al. (2016) estudaram um reator UASB acoplado a um MBR aeróbio híbrido como configuração de planta inovadora para melhorar a remoção de micropoluentes orgânicos. Outrossim, Bernardelli et al. (2015) investigaram a remoção de estrógenos por lodo ativado sob diferentes condições usando experimentos em lote.

O 17α-etinilestradiol, também conhecido como EE2, é um hormônio muito utilizado em formulações de contraceptivos orais, sendo também muito estudado nos últimos anos, pois é encontrado em esgotos sanitários brutos, e até mesmo em

amostras de água. Ele tem sido citado em muitos trabalhos por causar diversos efeitos deletérios no sistema endócrino de várias espécies.

O triclosan é um composto bastante nocivo à saúde, e vem sendo pesquisado devido às concentrações encontradas nos efluentes de indústrias, efluentes domésticos, e até mesmo em águas de abastecimento. É muito utilizado em conservantes e produtos cosméticos, como sabonetes, desodorantes, shampoo, cremes dentais e detergentes. O triclosan vem sendo estudado como um forte indicador do causador de câncer no fígado.

3.6 REMOÇÃO BIOLÓGICA DO 17 α -ETINILESTRADIOL E TRICLOSAN

Existem dois tipos de substâncias que podem causar a desregulação endócrina em seres humanos e animais: as substâncias naturais que são os hormônios naturais e fitoestrogênios, e as substâncias estranhas ao organismo humano, como compostos químicos, hormônios sintéticos, anticoncepcionais, pesticidas, agentes de limpeza, produtos de higiene pessoal, entre outros (CLARA et al., 2004).

O 17 α -etinilestradiol (EE2) é um estrogênio sintético encontrado nas águas residuárias em estações de tratamento de esgoto, e a concentração desse composto é variável, pois depende da quantidade consumida pela população no uso de anticoncepcionais e na reposição hormonal, visto que entre 30% e 90% do que é ingerido de EE2 é posteriormente expelido pelo ser humano (BALEST et al., 2008).

O triclosan (TCS) é um fenol halogenado sendo um antimicrobiano muito utilizado na composição de detergentes, desinfetantes, cremes dentais, shampoos, produtos de higiene pessoal e cosméticos (DANN; HONTELA, 2010).

Como os produtos de higiene pessoal e cosméticos são muito utilizados pelo ser humano, o TCS é encontrado nas ETA, nos afluentes brutos, rios e lagos, e, conseqüentemente, pode aparecer em organismos vivos. Sendo assim, preocupa-se com a bioacumulação do TCS, pois pode ocorrer a absorção pelo ser humano, através da exposição e contato com alimentos contaminados como os peixes (BEDOUX et al., 2011).

A remoção do TCS pode ocorrer por meio de processos químicos, fotoquímicos e biológicos. Ressalta-se que a transformação desse composto pode gerar subprodutos, e que depende das concentrações e condições dos processos de tratamento. Os principais subprodutos do TCS gerados nos tratamentos químicos

são os clorofenóis, e nos tratamentos biológicos é o metiltriclosan (BEDOUX et al., 2011).

A biodegradação dos contaminantes emergentes pode ocorrer em zonas aeróbias na presença de oxigênio, em zonas anóxicas com baixo oxigênio, na presença de nitrato, e também em meios anaeróbios sem presença de oxigênio e nitrato. Com a variação das concentrações de contaminantes emergentes presentes em cada sistema, e com as variações nas condições de tratamento que cada tipo de sistema pode apresentar, a biodegradação pode atingir diversos níveis de remoção levando em conta que a biodiversidade microbiana pode mudar com esses fatores (PHAN et al., 2014).

Phan et al. (2016) avaliaram um MBR anóxico-aeróbio, com volume de 14 litros para o anóxico e 12 litros para o aeróbio, alimentado com afluente sintético, e analisaram diferentes tempos de retenção de sólidos (TRS) e recirculação interna, e 30 contaminantes orgânicos, entre eles, o triclosan, com uma concentração afluente de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada composto. O sistema obteve eficiência de remoção de TCS, com TRS infinito, de $96,4 \pm 0,3\%$ e com TRS de 25 dias, alcançou uma remoção de $95,4 \pm 1,7\%$. Na ausência da recirculação interna, constataram que o TCS foi removido, principalmente pelo mecanismo de adsorção no reator anóxico, e com a ausência da recirculação interna o reator anóxico mostrou baixa capacidade de transformação desse composto. Já o reator aeróbio mostrou uma grande eficiência para biodegradação do composto no sistema MBR.

Kent e Tay (2019) examinaram um SBR com volume de 5,5 litros, alimentado com afluente sintético, para remoção de alguns contaminantes emergentes, entre eles, o EE2, com uma concentração afluente de 530 mg L^{-1} . Durante o processo, observou-se que tanto a adsorção no lodo como a degradação estavam presentes como mecanismo de remoção do EE2, no entanto, a adsorção limita-se ao crescimento do novo lodo no sistema. Desta forma, atribui-se como o principal mecanismo de remoção do EE2 a biodegradação, chegando a 77% de eficiência de remoção no sistema.

Bizukojc, Galamon e Bernat (2018) analisaram a cinética da remoção biológica de alguns contaminantes emergentes, entre eles, o 17α -etinilestradiol (EE2), por ser um composto que pode causar problemas no sistema endócrino de seres humanos e animais. Foram aplicados testes nas amostras de contaminantes para análise da cinética, e utilizado um sistema de lodos ativados em laboratório,

alimentado com afluente sintético para o estudo. Em seus resultados, constataram que o EE2 possui 54,1% de grau de degradação, e em outro teste, chamado OECD (teste de frasco fechado), a biodegradação do EE2 chegou ao grau de 70%. Já o grau de sorção para o composto EE2 foi de $12,5 \pm 1,7\%$.

Kruglova et al. (2016) compararam dois sistemas, um MBR e um SBR, para remoção de alguns contaminantes emergentes. O sistema foi alimentado com afluente sintético, e entre os contaminantes avaliados tem-se o EE2. Dois reatores MBRs com volume de 15 litros, e com a temperatura mantida em 12 °C e 8 °C e com TRS de 60 e 90 dias. E dois reatores SBRs com volume de 12 litros foram operados com temperatura de 12 °C e TRS de 12 dias, e com 8 °C e TRS de 14 dias. Constataram que a condição mais adequada para remoção do contaminante é com temperatura de 12 °C e com TRS de 90 dias. Concluíram também que o sistema MBR mostrou maior eficiência de remoção em comparação com o SBR. Isso deve-se ao fato de que, provavelmente no reator MBR, encontra-se uma maior concentração de bactérias capazes de realizar biossorção do EE2, e o TRS maior contribui para o crescimento e desenvolvimento de novas bactérias, favorecendo a eficiência desse processo.

Gusseme et al. (2009) avaliaram um sistema MBR com uma cultura de Enriquecimento nitrificante, para remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2), com volume de 20 litros, e alimentado com afluente sintético, e uma concentração afluente de EE2 de $97 \pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$. O sistema alcançou uma eficiência de remoção de até 97%, sendo o principal mecanismo de remoção de EE2 a degradação biológica pela cultura nitrificante enriquecida.

Hai et al. (2011) estudaram a remoção de contaminantes emergentes em um MBR de escala de laboratório, com 9 litros e alimentado com afluente sintético. Entre o grupo dos 22 contaminantes que foram analisados neste sistema, estão o TCS e o EE2. Avaliaram também, a remoção e três temperaturas diferentes: 10, 20, 35 e 45 °C. Para o TCS, o sistema alcançou eficiência de remoção acima de 80%, atingindo maior remoção a 10 °C e menor em 45 °C. O mesmo ocorreu com o EE2. Na menor temperatura de 10 °C alcançou uma remoção acima de 80%, apresentando menor eficiência de remoção na temperatura mais alta, abaixo de 50%. Os autores atribuem essa maior remoção na faixa da menor temperatura à hidrofobicidade de cada composto, dado que para os compostos mais hidrofóbicos com $\log D > 3,2$, dentre os analisados, obtiveram maior eficiência de remoção em baixa temperatura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico foram descritas as metodologias aplicadas para desenvolvimento da pesquisa e para cumprir os objetivos apresentados, incluindo o aparato experimental, detalhes do sistema experimental, ensaios e procedimentos.

O sistema experimental estudado está em operação desde 2016, foi construído no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, e já passou por algumas mudanças de configuração e variações nas condições operacionais.

4.1 SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema foi instalado e operado no Laboratório de Saneamento (LabSan) do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville. O sistema é composto por três reatores em série, sendo um reator anaeróbio de leito fixo, um reator aeróbio de leito móvel e um reator anóxico de leito fixo, denominado sistema AOA. As principais características dos reatores anaeróbio, aeróbio e anóxico são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais Características dos Reatores: Anaeróbio-Aeróbio-Anóxico

Características	Anaeróbio	Aeróbio	Anóxico
Altura total (m)	1,0	1,0	1,0
Altura Útil (m)	0,9	0,9	0,9
Área da Base do Reator (m ²)	0,02	0,02	0,02
Volume Total (L)	25,0	21,4	21,4
Volume Útil (L)	19,8	19,8	19,8
Porcentagem de Meio Suporte (%)	34	69	87

Fonte: Autoria Própria (2020).

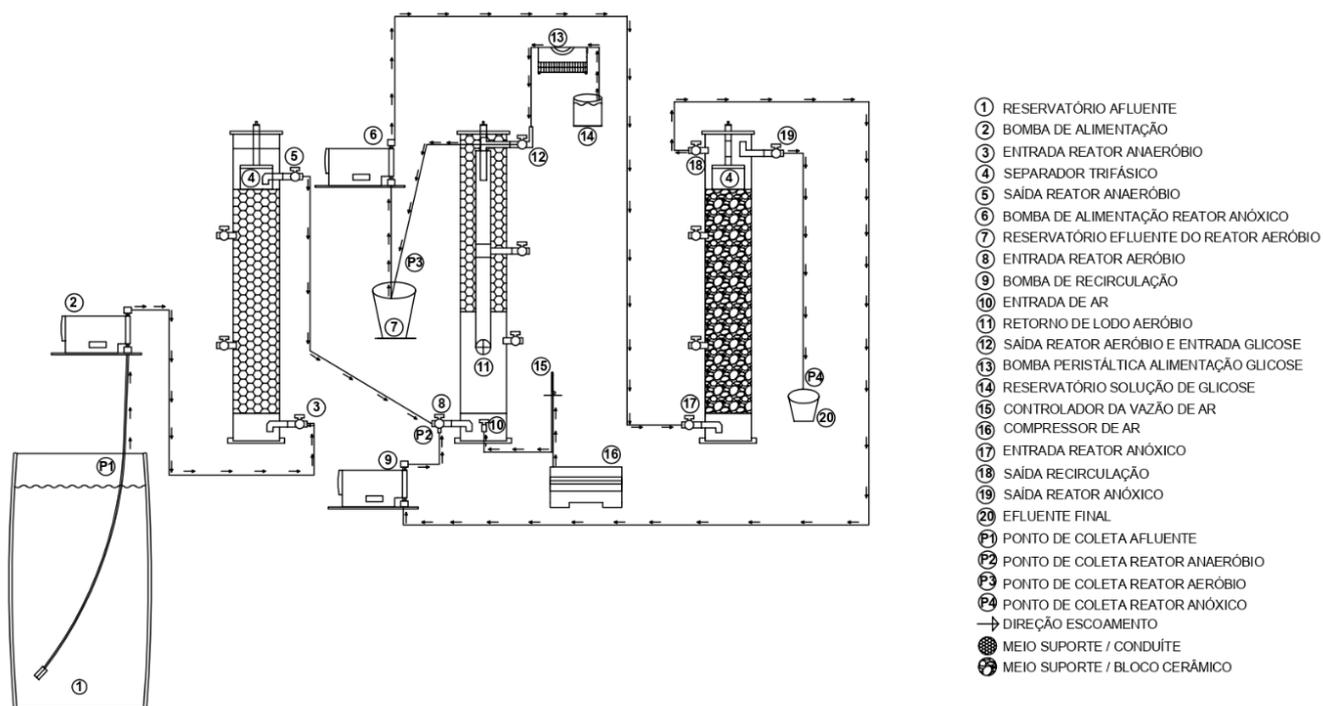
Na Figura 3 tem-se uma foto do sistema experimental, composto por reatores, bombas, tubulações e válvulas. Na Figura 4 tem-se um projeto esquemático detalhado, contendo reservatórios, pontos de coleta, fluxo do líquido, fluxômetro, bombas, entrada e saída de cada reator.

Figura 3 – Imagem do Sistema de Reatores Anaeróbio-Aeróbio-Anóxico



Fonte: Autoria Própria (2020).

Figura 4 – Representação esquemática do Sistema de Reatores Anaeróbio-Aeróbio-Anóxico



Fonte: Autoria Própria (2020).

O reator anaeróbio de leito fixo foi confeccionado em vidro temperado de 8 mm de espessura, com base retangular de dimensões 11,0 x 20,0 cm, 100 cm de

altura, volume total de 25 L e volume útil de 19,8 L. Na parte superior do reator anaeróbio foi instalado um sistema de coleta e separação de gases.

O reator aeróbio de leito móvel foi confeccionado em vidro temperado de 8 mm de espessura, com base retangular de dimensões 11,0 x 20,0 cm, altura de 100 cm, volume total de 21 L e volume útil de 19,8 L. A aeração do reator foi promovida por um compressor de ar, da marca BOYU modelo ACQ-008, medida por um fluxômetro. A difusão do ar foi proporcionada por um sistema constituído de seis pedras porosas, com dimensões de 0,04 x 0,05 m, posicionado na base do reator. A aeração intermitente foi programada e controlada por um *timer*.

O reator anóxico de leito fixo foi confeccionado em vidro temperado de 8 mm de espessura, com base retangular de dimensões 17,0 x 20,0 cm, altura de 100 cm, volume total de 21 L e volume útil de 19,8 L. Na parte superior do reator anóxico foi instalado um sistema de coleta e separação de gases.

O sistema foi alimentado com afluente sintético simulando esgoto sanitário, armazenado em um reservatório com volume de 200 L que ficava à temperatura ambiente. A alimentação do sistema foi realizada por uma bomba dosadora de diafragma solenóide ProMinent, modelo *Concept plus*. Os reatores foram operados com fluxo contínuo e sentido ascendente de escoamento e mantidos à temperatura ambiente.

A recirculação na Etapa 1 foi realizada do reator anóxico para o reator anaeróbio, promovida por uma bomba dosadora de diafragma solenóide ProMinent, modelo *Concept plus*. A recirculação teve como objetivo auxiliar na eficiência de remoção do nitrogênio e fósforo.

Uma solução aquosa de glicose foi utilizada como fonte externa de carbono para suplementar o reator anóxico e alcançar a desnitrificação. A solução foi armazenada em um reservatório de 18 L, sendo adicionada na entrada do reator anóxico com uma vazão de 0,095 L h⁻¹, e concentração de 190 mg L⁻¹ de glicose. A glicose foi utilizada por ser uma boa fonte de energia para os microrganismos, e matéria orgânica de fácil assimilação. Sua adição foi realizada por uma bomba peristáltica, confeccionada pela aluna, com motor de passo e componentes eletrônicos.

4.2 MEIO SUPORTE

O reator anaeróbio de leito fixo foi preenchido com anéis corrugados de Policloreto de Polivinila (PVC) de 1,0 cm de diâmetro e 2,5 cm de comprimento, que serviram de meio suporte para fixação da biomassa. A disposição desse material foi feita ao longo do leito do reator até o separador trifásico, ocupando 10,1% do volume útil do reator.

O mesmo material foi utilizado como meio suporte no reator aeróbio, e colocado a 35 cm do ponto de alimentação do efluente anaeróbio até a saída do reator, o que representa 7,7% do volume útil do reator. Com o mesmo intuito de fixação da biomassa para evitar as perdas de lodo do sistema.

Já no reator anóxico o meio suporte utilizado foram fragmentos de blocos de cerâmica vermelha, para auxiliar na remoção de fósforo através da adsorção no meio suporte. Preenchendo todo o leito do reator para a imobilização da biomassa, ocupando 38,6% do volume útil do reator.

O meio suporte é muito utilizado para evitar a saída do lodo do sistema, possibilitando a permanência dos microrganismos no interior dos reatores, sendo possível trabalhar com amostras de efluentes mais limpas sem a presença de biomassa e fazendo com que o inóculo fique aderido ao meio suporte.

4.3 INÓCULO

O sistema foi construído pelo grupo de pesquisa dos alunos de mestrado do laboratório de saneamento, localizado na UTFPR câmpus Ecoville, sendo assim, já havia sido inoculado e já estava em operação há aproximadamente quatro anos.

Após a montagem e instalação do sistema experimental, foi feita a inoculação dos reatores com lodo proveniente de Estações de Tratamento de Esgotos, da Região Metropolitana de Curitiba/PR.

O reator anaeróbio e anóxico foram inoculados com aproximadamente 4 L de lodo anaeróbio floculento (20% do volume), proveniente de um Reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF), com concentração média de ST (sólidos totais) de 90383 mg L⁻¹, de SFT (sólidos fixos totais) de 29637 mg L⁻¹, e SVT (sólidos voláteis totais) de 60746 mg L⁻¹ (BELINI, 2020).

O reator aeróbio, foi inoculado com aproximadamente 4 L de lodo aeróbio (20% do volume), proveniente de um taque de areação, com concentração média de ST (sólidos totais) de 5212 mg L⁻¹, de SFT (sólidos fixos totais) de 742 mg L⁻¹, e SVT (sólidos voláteis totais) de 4465 mg L⁻¹ (BELINI, 2020).

4.4 AFLUENTE

O sistema foi alimentado com esgoto sanitário sintético (afluente) por conta das dificuldades encontradas em trabalhar com o esgoto real, dependendo de vários fatores, como controle de DQO de entrada, custo de trabalho para a coleta e transporte do esgoto real, devido à distância entre a rede coletora de esgoto e o local de instalação do sistema.

O afluente sintético foi preparado de acordo com a composição adaptada de Torres (1992), como observa-se a descrição na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição do Esgoto Sintético

Componentes	Concentração (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)
Extrato de Carne	0,20	0,32
Amido Solúvel	0,05	0,17
Farinha de Trigo	0,20	0,13
Sacarose	0,06	0,18
Cloreto de Amônio	0,05	-
Cloreto de Sódio	0,25	-
Cloreto de Magnésio	0,01	-
Cloreto de Cálcio	0,004	-
Fosfato de Potássio	0,03	-
Bicarbonato de Sódio	0,20	-
17 α -etinilestradiol (EE2)	0,03	-
Triclosan (TCS)	0,03	-

Fonte: Adaptado de Torres (1992).

A partir desta composição o afluente utilizado apresentou características que variam entre médio e forte, segundo Metcalf; Eddy (2016), com concentrações médias de matéria carbonácea de 500 mg L⁻¹ de DQO, 50 mg L⁻¹ de NTK e 15 mg L⁻¹ de fósforo. As concentrações dos contaminantes emergentes foram definidas a partir do limite de detecção do método analítico utilizado.

4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O monitoramento do sistema teve início em maio de 2019, e os reatores continuaram a ser alimentados com afluente sintético produzido no laboratório, com a composição descrita na Tabela 3.

O fluxo foi mantido contínuo com vazão de 2,40 L h⁻¹ e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 h para cada reator.

Para alcançar os objetivos propostos, o sistema foi operado em duas Etapas, nas quais foram analisadas a influência da vazão de ar e da concentração de oxigênio dissolvido no reator aeróbio, e da adição da fonte externa de carbono no reator anóxico. Na Tabela 4 pode ser observado um resumo das condições adotadas para cada uma das Etapas de operação do sistema.

Tabela 4 – Condições operacionais que o sistema foi submetido

Etapa	Operação	Q (L h ⁻¹)			Qa (L min ⁻¹)		Re (%)	Qc	C/N	TDH (h)		
		An.	Ae.	Anx.	Ae.	Anx-An				(L h ⁻¹)	C/N	An.
1	1 a 49	2,40	2,40	2,40	5	200	-	-	-	8,0	8,0	8,0
2	50 a 105	2,40	2,40	2,40	10	-	0,095	4,5	8,0	8,0	8,0	

Legenda: (Q) = Vazão; (Qa) = Vazão de ar; (Qc) = Vazão de glicose como fonte de carbono; (Re) = Taxa de Recirculação; (C/N) = Relação carbono/nitrogênio do reator anóxico; TDH = Tempo de detenção hidráulica; (An.) = Reator Anaeróbio; (Ae.) = Reator Aeróbio; (Anx.) = Reator Anóxico.

Fonte: Autoria Própria (2020).

Como apresentado, a Etapa 1 foi iniciada após o sistema atingir o estado de equilíbrio dinâmico aparente (EEDA), com vazão de 2,40 L h⁻¹ e TDH de 8 h para o reator anaeróbio, 8 h no reator aeróbio e 8 h no reator anóxico, com recirculação do efluente do reator anóxico para o reator anaeróbio. Nessa Etapa, o sistema foi avaliado por meio de uma bateria de análises, em amostras líquidas brutas e filtradas, que eram realizadas uma vez por semana, avaliando os parâmetros físico-químicos listados na Tabela 5.

Entre as Etapas 1 e 2 foi realizado um monitoramento no R2 (reator aeróbio), para avaliar a influência da intermitência de aeração na eficiência do processo de nitrificação. Para isso foram avaliadas duas condições com intermitências de aeração diferentes. As medições da concentração de oxigênio

dissolvido no interior do reator aeróbio foram realizadas com uma sonda YSI, modelo F-1550A, para avaliar o comportamento das concentrações de oxigênio dissolvido durante o período sem aeração no reator.

Na condição 1, o compressor de ar permaneceu 3 horas ligado, com vazão de ar de 5 L min^{-1} , e 1 hora desligado. Na condição 2, representando a configuração da Etapa 2, o compressor de ar foi mantido ligado por 1 hora e 30 minutos, com vazão de ar de 10 L min^{-1} , e 30 minutos desligado.

Durante a condição 1, realizou-se o monitoramento da concentração de oxigênio dissolvido a cada 1 minuto a partir de 30 min sem aeração até 90 min após a sua ativação. Na condição 2, esse monitoramento foi realizado a cada 5 min a partir do desligamento da aeração até 1 h após a sua retomada.

Após esse monitoramento verificou-se que a intermitência de aeração mais indicada para o sistema seria aquela adotada na condição 2, com essa configuração o sistema poderia alcançar uma maior eficiência no processo de nitrificação.

Portanto, após essa constatação, iniciou-se a Etapa 2, com vazão de $2,40 \text{ L h}^{-1}$ e TDH de 8 h para cada reator. Com a intermitência de aeração e vazão de ar indicadas pelo monitoramento, mas, nesta Etapa foi adicionada uma solução de glicose como fonte externa de carbono na entrada do reator anóxico, com uma relação C/N superior a 4,5, adicionada com uma bomba peristáltica com vazão de $0,095 \text{ L h}^{-1}$. A concentração da solução de glicose foi de 5000 mg L^{-1} (2000 mg L^{-1} de carbono) em água potável. Essa solução, com DQO de 5311 mg L^{-1} , foi adicionada na saída do reator aeróbio, para ser diluída no efluente deste reator e, em seguida, inserida no reator anóxico. Até alcançar o EEDA da nova condição, o sistema foi monitorado semanalmente e somente após esse período, foi dado início às análises de monitoramento do sistema.

Na Tabela 5 é possível observar todos os parâmetros físico-químicos que foram realizados e monitorados nas análises das Etapas 1 e 2 no sistema AOA.

Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos analisados para o sistema AOA

Parâmetros	Método de Análise	Nº do método	Referência
TL (°C)	Potenciométrico	-	-
pH	Potenciométrico	4500_H ⁺	Rice et al. (2012)
Potencial de Oxirredução	Potenciométrico	2580_ORP	Rice et al. (2012)
AT (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Titulométrico	-	Ripley et al. (1986)
AB (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Titulométrico	-	Ripley et al. (1986)
AV (mgHAc L ⁻¹)	Titulométrico	-	Dillalo e Albertson (1961)
OD (mg L ⁻¹)	Polarográfico*	4500_O	Rice et al. (2012)
DQO (Amostras bruta e filtrada) (mg L ⁻¹)	Espectrofotométrico	5220_D	Rice et al. (2012)
NTK (mgNTK L ⁻¹)	Titulométrico	4500_NTK	Rice et al. (2012)
N-amoniaco (mgNH ₄ ⁺ L ⁻¹)	Titulométrico	4500_NH ₄ ⁺	Rice et al. (2012)
Nitrito (mgNO ₂ ⁻ L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500_NO ₂	Rice et al. (2012)
Nitrato (mgNO ₃ ⁻ L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500_NO ₃	Rice et al. (2012)
Fósforo (mgPO ₄ ⁻³ L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500_P	Rice et al. (2012)

Nota: * Concentração de oxigênio dissolvido determinada pela sonda YSI, modelo F-1550A.

Fonte: **Autoria Própria (2020)**.

4.6 EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO

As eficiências do sistema quanto à remoção de nitrogênio total, processo de nitrificação e de desnitrificação, foram calculadas para cada Etapa de acordo com as equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$NT (\%) = \frac{NTKAfl - NTKEfl - NO_3E - NO_2E}{NTKAfl} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Nitrificação } (\%) = \frac{NTKAfl - NTKEfl}{NTKAfl} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Desnitrificação } (\%) = \frac{NTKAfl - NTKEfl - NO_3E - NO_2E}{NTKAfl - NTKEfl} \times 100 \quad (3)$$

Em que:

NTKAflu = Concentração de NTK no afluente (mgNTK L⁻¹);

NTKEflu = Concentração de NTK no efluente (mgNTK L⁻¹);

NO₃E = Concentração de nitrato no efluente (mgNO₃⁻ L⁻¹);

NO₂E = Concentração de nitrito no efluente (mgNO₂⁻ L⁻¹).

4.7 ADIÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES

Os contaminantes emergentes adicionados ao sistema foram escolhidos através de análises preliminares e testes do método analítico. Os compostos adicionados ao sistema e analisados no decorrer do trabalho foram: 17 α -etinilestradiol (EE2), padrão E4876, fornecido pela empresa Sigma-Aldich e triclosan (TCS) largan DP-300, entregue pela Delaware. Foram preparadas soluções estoque na concentração de 500 mg L⁻¹, e soluções de trabalho na concentração de 100 mg L⁻¹, em metanol, grau HPLC. Após o preparo, os padrões foram armazenados no freezer a - 4°C. Essas soluções foram diluídas para a construção da curva analítica e para compor o afluente sintético na concentração final de 25 μ g L⁻¹. O manuseio dos padrões e das amostras contendo TCS e EE2 foi realizado sempre na ausência de luz, pois os compostos são fotossensíveis.

4.8 ANÁLISES DOS CONTAMINANTES EMERGENTES

4.8.1 Preparo das Amostras e dos Materiais

As amostras foram coletadas a partir da tubulação de saída de cada reator e no reservatório de esgoto sintético e foram imediatamente filtradas. Para isso, foram coletados 250 mL do efluente de cada reator e 50 mL do afluente bruto. As amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro, com porosidade de 0,45 μ m. Após esse processo, as amostras passam pela extração dos compostos. As filtrações foram realizadas em bomba à vácuo da marca Primatec, modelo 121. Todo o material utilizado no procedimento de extração dos contaminantes (frascos de coleta, balão de fundo redondo, bécker e sistema de filtração) foi limpo previamente, da seguinte forma: lavagem com detergente comum; lavagem em ultrassom a 40 kHz (Unique – USC-2800A) com detergente Extran por 15 min; enxágue 3 vezes com água potável, 3 vezes com água deionizada e 3 vezes com água ultrapura

(Millipore – Direct–Q 8 UV), seguida de calcinação em mufla (Zezimaq) a 440 °C por 2 horas.

4.8.2 Procedimento de Extração em Fase Sólida

O procedimento de extração em fase sólida (SPE) foi conduzido para promover a separação e pré-concentração dos analitos, utilizando sistemas de eluição sequencial fundamentados no uso de solventes de polaridade diferente.

Todos os solventes utilizados foram de grau cromatográfico. As Etapas de condicionamento e filtragem das amostras foram executadas com o auxílio de um sistema Manifold (Agilent Technologies) operado com bomba à vácuo (Prismatec 121). Nesse sistema são utilizados cartuchos C18, contendo 1000 mg de recheio e 6 mL de capacidade (Applied Separations) para cada uma das amostras. Em seguida, inicia-se o processo para condicionar e alinhar as cadeias carbônicas dos cartuchos, e para isso, foram inseridos 6 mL de metanol em cada cartucho, e depois 6 mL de água ultra pura; esse processo deve ser realizado de forma lenta.

Após o condicionamento é realizada a passagem das amostras pelo cartucho. Utilizando mangueiras de polietileno das quais uma ponta é submersa no recipiente com a amostra, e a outra ponta da mangueira é conectada ao cartucho com o auxílio de uma rolha de borracha. Esse procedimento é realizado para todas as amostras.

Em seguida, o vácuo é ligado e a amostra passa pelo cartucho, com uma vazão de filtração de aproximadamente 8 mL min⁻¹. Após a filtração de todas as amostras, as mangueiras são retiradas, deixando o vácuo ligado por 30 minutos para que ocorra a secagem completa do cartucho.

Depois de secos, os cartuchos são colocados em balões de fundo redondo, e com uma micropipeta são adicionados 10 mL de Acetonitrila, e com a ajuda de um pipetador do tipo pera, o solvente passa pelo cartucho, extraíndo todos os compostos adsorvidos na fase estacionária do cartucho C18. Em seguida, o balão

vai para um evaporador rotativo (marca IKA, modelo RV10 CONTROL), acoplado a uma bomba à vácuo da marca TECNAL, modelo TE-0581, em temperatura de 40 °C e rotação de 100 rpm, até evaporação completa do solvente. Posteriormente, com uma micropipeta, foi adicionado 1 mL de metanol em cada balão, estes são levados a um ultrassom por 1 minuto, para que os compostos se desprendam do fundo do balão. Logo após, o extrato obtido é transferido para vials âmbar com capacidade de 2 mL, para posterior leitura em um cromatógrafo.

4.8.3 Condições Cromatográficas

As análises de EE2 e TCS foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a dois detectores, arranjo de diodos e fluorescência (HPLC-DAD/FLU). Foi utilizado um cromatógrafo líquido da marca Agilent (modelo 1260 Infinity), equipado com os seguintes módulos: bomba quaternária G1311B, injetor automático 40 G1329B, detector DAD G4212B e detector de fluorescência (Agilent 1260); a separação foi obtida em coluna cromatográfica Zorbax Eclipse Plus C18 (250 x 4.6 mm, partículas de 5 µm), adaptada a uma coluna de guarda Eclipse Plus C18 (4,6 x 12,5 mm, 5 µm). A temperatura da coluna foi mantida a 35°C, o volume de injeção foi de 50 µL e a vazão de 1 mL min⁻¹.

A fase móvel utilizada consiste em água ultrapura (Millipore – Direct–Q 8 UV) e acetonitrila grau HPLC (H₂O:ACN). As proporções de solvente foram variadas da seguinte forma: uma condição inicial H₂O:ACN de 60:40 por 5 min, a proporção H₂O:ACN foi linearmente alterada para 40:60 ao longo de 1 min e mantida por 7 min; a proporção H₂O:ACN foi linearmente alterada para 10:90 ao longo de 10 min; a proporção de H₂O foi diminuída para zero ao longo de 1 min; a condição com apenas ACN foi mantida por 10 min (limpeza da coluna); e a razão H₂O:ACN foi linearmente alterada para 60:40 ao longo de 1 min e, em seguida, mantida a 60:40 ao longo de 10 min (balanceamento de coluna). O comprimento de onda monitorado por DAD foi de 210 nm, para TCS; já os valores de excitação e emissão para o

detector de fluorescência foram de 280/320 nm e 280/306 nm para EE2. Os cromatogramas foram registrados pelo software Chemstation.

A concentração dos compostos foi obtida por calibração externa a partir de uma curva analítica na concentração de 100; 200; 500; 1000; 1500 e 2500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os limites de detecção e quantificação do método analítico foram de 0,12 e 0,37 $\mu\text{g L}^{-1}$ para TCS, e 0,02 e 0,07 $\mu\text{g L}^{-1}$ para EE2, respectivamente. Considerando dois níveis de concentração (1,0 e 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), obteve-se os valores de exatidão, 89,8% para TCS e 101,6% para EE2. Os resultados estão dentro da faixa de recuperação aceitável de 70-120% (RIBANI et al. 2004), e precisão do método, 2,1% e 3,5% para TCS e EE2, respectivamente. Sendo que esse valor não deve exceder 20% para a análise de micropoluentes (RIBANI et al. 2004). O cromatógrafo encontra-se no Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais (LAMEAA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba.

4.9 AMOSTRAGEM DA COMUNIDADE MICROBIANA E SEQUENCIAMENTO METAGENÔMICO 16S RRNA

Para análise da comunidade microbiana, foram coletadas seis amostras de líquido e biomassa do sistema de tratamento avaliado neste estudo. As coletas se deram em dois pontos, com alturas distintas, em cada reator. Uma amostra foi coletada na parte inferior do reator, a 4 cm da base do reator, e a outra, retirada a uma altura de 30 cm da base do reator, de um total de 100 cm.

As amostras foram identificadas para as análises com a seguinte nomenclatura: R1LP – reator 1 (anaeróbio) ponto inferior; R1MP – reator 1 (anaeróbio) ponto médio; R2LP – reator 2 (aeróbio) ponto inferior; R2MP – reator 2 (aeróbio) ponto médio; R3LP – reator 3 (anóxico) ponto inferior; R3MP – reator 3 (anóxico) ponto médio.

As amostras foram coletadas em béquers de vidro, devidamente higienizados, para cada reator. Logo após, as amostras foram inseridas em tubos Falcon e centrifugadas em uma centrífuga de bancada modelo Excelsa II 2016-BL – Fanem, por um período de 5 minutos em rotação de 3500 rpm. Essa Etapa foi

realizada repetidamente para obtenção de maior quantidade de lodo. Todas as amostras foram preparadas em duplicata.

Após a centrifugação, as amostras foram congeladas a - 80 °C e enviadas ao laboratório da empresa GoGenetic (Curitiba, Brasil) para realização do sequenciamento metagenômico 16S rRNA usando o Miseq platform (Miseq™, Illumina Inc., USA).

As regiões variáveis V3-V4 do gene 16S do RNA ribossômico (16S rRNA) foram amplificadas usando os iniciadores universais 341F 5'-CCTACGGGRSGCAGCAG-3' (Wang e Qian, 2009) e 806R 5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT -3' (Caporaso et al. 2011).

Os dados gerados pelo sequenciamento foram processados utilizando *Quantitative Insights into Microbial Ecology* (QIIME2, versão 2019.10) (Bolyen et al. 2019), seguindo o QIIME2 *Moving Pictures* Tutorial com algumas modificações no VirtualBox (versão 6.1.10). Depois que os arquivos Fastq foram desmultiplexados, as leituras de sequenciamento foram filtradas, sem ruído, mescladas e as quimeras foram removidas usando DADA2 (Callahan et al. 2016) para controle de qualidade. Posteriormente, as sequências foram taxonomicamente classificadas usando o banco de dados Greengenes 13_8 (99% Unidade taxonômica operacional - OTUs, sequências de comprimento total) (DeSantis et al. 2006) e mitocôndrias ou características relacionadas ao cloroplasto foram removidas. A frequência média foi de 51.368 (mín: 17.684 - máx. 93.639) leituras, de modo que o número de sequências foi reduzido a 41.500 leituras para cada amostra às análises de diversidade adicionais. O *pipeline align-to-tree-mafft-fast tree* da *q2-phylogeny* foi usado para análises filogenéticas. As análises de diversidade alpha foram realizadas para avaliar a complexidade da diversidade microbiana para cada amostra, incluindo OTUs observados para medir a riqueza analisada; CHAO1 para riqueza estimada; o índice de Shannon para identificar a diversidade da comunidade e o *Good's coverage* para caracterizar a profundidade de sequenciamento.

As ordenações de análise de componentes principais (PCoA), usando os dados de abundância de gêneros, foram realizadas em QIIME2 com matrizes de diversidade beta Bray-Curtis para avaliar as diferenças na composição microbiana.

4.10 ESTATÍSTICA

Foram realizados testes para análise estatística dos principais parâmetros apresentados no trabalho: DQO bruta, N-amoniaco, NTK, nitrificação, fósforo, EE2 e TCS, com o intuito de comparar as Etapas 1 e 2. O software utilizado para as estatísticas descritivas foi o *BioEstat* 5.0, na versão gratuita.

O teste de normalidade aplicado nos dados foi de *Shapiro-Wilk*, em seguida para os testes de variância. Para identificar se havia diferença estatística entre cada comparativo foi aplicado o teste de ANOVA (um critério) para resultados com distribuição normal, e o teste *Kruskal-Wallis* para resultados com distribuição não normal.

Para avaliar a influência da intermitência de aeração do reator aeróbio, na eficiência do processo de nitrificação, remoção de NTK, N-amoniaco, DQO bruta, PT, EE2 e TCS, foram levantadas as seguintes hipóteses:

- H0: a mudança na intermitência de aeração no R2 não interfere na eficiência do processo de nitrificação, remoção de NTK, N-amoniaco, DQO bruta, PT, EE2 e TCS;
- H1: a mudança na intermitência de aeração no R2 interfere na eficiência do processo de nitrificação, remoção de NTK, N-amoniaco, DQO bruta, PT, EE2 e TCS.

Pra verificar o resultado da adição de uma fonte externa de carbono, no reator anóxico, quanto à eficiência da desnitrificação, remoção de NTK, PT, EE2 e TCS, foram levantadas as seguintes hipóteses:

- H0: a adição da fonte externa de carbono não interfere na eficiência do processo de desnitrificação, remoção de NTK, PT, EE2 e TCS;
- H1: a adição da fonte externa de carbono interfere na eficiência do processo de desnitrificação, remoção de NTK, PT, EE2 e TCS.

Para todas as avaliações e comparações, a hipótese nula (H0) foi aceita para p-valor > 0,05, sendo aceita então, a hipótese alternativa H1 para p-valor < 0,05 nestas condições.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação do sistema AOA em relação à Temperatura, pH, Alcalinidade, Ácidos Voláteis, Oxigênio Dissolvido e Potencial de Oxirredução

O sistema foi monitorado por meio de determinação de parâmetros físico-químicos e contaminantes emergentes.

Na Tabela 6 é apresentado um resumo dos resultados de temperatura, pH, alcalinidade total, ácidos voláteis, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução das Etapas 1 e 2.

Tabela 6 – Resultados obtidos da média, desvio padrão, valores máximos e mínimos, das análises físico-químicas para as Etapas 1 e 2

Parâmetros		Etapa 1				Etapa 2			
		Afl	R1	R2	R3	Afl	R1	R2	R3
T (°C)	Méd	18	18	18	18	21	22	22	22
	DVP	2	2	2	2	1	1	1	1
	Máx	20	20	20	20	23	23	23	23
	Mín	15	15	15	15	21	21	21	21
pH	Méd	6,5	7,5	7,6	7,6	6,7	7,2	6,6	7,1
	DVP	0,6	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2
	Máx	6,9	7,8	8,0	7,8	7,0	7,6	7,1	7,4
	Mín	5,1	7,1	7,2	7,1	6,3	6,9	6,1	6,9
AT (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Méd	63	92	67	71	79	126	15	41
	DVP	11	8	15	14	12	11	8	10
	Máx	82	102	86	88	89	142	27	49
	Mín	39	79	40	43	54	108	6	20
AV (mgHAc L ⁻¹)	Méd	117	55	33	32	135	96	66	61
	DVP	69	8	7	7	78	60	50	46
	Máx	284	66	41	46	286	196	183	165
	Mín	73	44	22	25	68	32	28	26
OD (mg L ⁻¹)	Méd	-	-	-	-	0,05	0,10	4,85	0,23
	DVP	-	-	-	-	0,02	0,09	0,24	0,13
	Máx	-	-	-	-	0,09	0,25	5,26	0,47
	Mín	-	-	-	-	0,04	0,01	4,57	0,08
POR (mV)	Méd	95	44	280	283	-51	-75	114	63
	DVP	48	59	66	62	17	26	24	81
	Máx	162	153	397	390	-34	-33	150	144
	Mín	27	-14	198	211	-78	-105	76	-64

Legenda: Méd = Média; DVP = Desvio Padrão; Mín = Valor Mínimo; Máx = Valor Máximo. Afl = afluente; R1= reator anaeróbio; R2 = reator aeróbio; R3 = reator anóxico; T = Temperatura; AT = Alcalinidade Total; AV = Ácidos Voláteis; OD = Oxigênio Dissolvido; POR = Potencial de Oxirredução.

**Na Etapa 1 ocorreu um problema com os resultados de OD, por isso não puderam ser apresentados.

Fonte: Autoria Própria (2020).

Observa-se na Tabela 6 que na Etapa 1, os reatores foram operados nos dias das análises com temperaturas entre 15 °C e 20 °C, e os valores de pH variaram entre 7,07 e 7,96. Na Etapa 2, as temperaturas no sistema variaram entre 21 °C e 23 °C e os valores de pH entre 6,08 e 7,64. Nota-se que na Etapa 1 houve maior variação de temperatura nos dias de análises do que na Etapa 2.

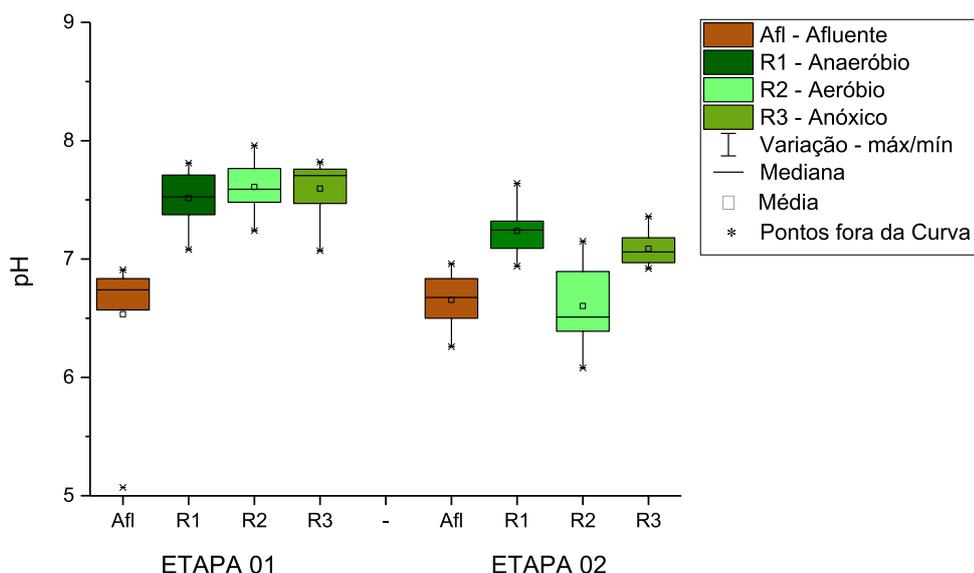
Segundo MetCalf; Eddy, (2016), as temperaturas ideais para atividades biológicas variam entre 25 °C e 35 °C. Nota-se que, durante as análises do sistema combinado, os reatores não foram operados dentro das faixas ideais de temperatura, no entanto, o sistema AOA alcançou eficiências de remoções satisfatórias para os parâmetros analisados, exceto para fósforo. No entanto, a temperatura não influenciou nesse resultado, estando relacionado ao descarte e recirculação de lodo no sistema.

Zhou et al. (2018) indicaram que baixas temperaturas interferem no metabolismo microbiano e conseqüentemente nas atividades biológicas, afetando a eficiência de remoção do sistema. Além de tudo, valores baixos de temperatura diminuem a taxa de crescimento microbiano, afetam a estrutura da comunidade microbiana, interferem nas atividades biológicas causando inúmeros problemas no processo de tratamento.

O sistema combinado AOA não registrou temperaturas muito baixas, abaixo de 15 °C nos dias de análises, trabalhando entre 15 °C e 23 °C em todos os reatores, em ambas as Etapas, não apontando problemas como citados por Zhou et al. (2018).

Na Figura 5, pode-se observar o gráfico *box-plot* dos valores medidos do pH nas amostras do: afluente bruto (Afl), efluente do reator anaeróbio (R1), efluente do reator Aeróbio (R2) e do efluente do reator anóxico (R3), nas Etapas 1 e 2 (com adição de fonte externa de carbono).

Figura 5 – Valores de pH aferidos nos reatores nas Etapas 1 e 2



Fonte: Autoria Própria (2020).

É possível observar na Figura 5 que os valores de pH se mantiveram na faixa de 6,5 para afluente, 7,5 para R1, 7,6 para R2 e 7,6 para R3 na Etapa 1. Na Etapa 2 estes valores alcançaram uma faixa de 6,7 para afluente, 7,2 para R1, 6,6 para R2 e 7,1 para R3. Observa-se que para ambas as Etapas e para todos os reatores, os valores de pH apresentaram pouca variação.

Na Etapa 2, as mudanças promovidas no sistema (na intermitência de aeração no R2, e adição da fonte externa de carbono no R3), não interferiram na variação da faixa de pH dos reatores, ou seja, as mudanças da Etapa 2 não alteraram a faixa de pH.

Segundo MetCalf; Eddy (2016), para o tratamento biológico valores altos de pH dificultam os processos de assimilação e tratamento, o ideal para atividades biológicas seria na faixa de 6 a 9. Concordando com os resultados obtidos no sistema AOA, verifica-se que o efluente do sistema está na faixa ideal para pH com variação de 6,5 a 7,6.

Para Campos (1999), a faixa ideal de pH para reatores anaeróbios varia entre 6,5 e 7,5. No sistema AOA, a faixa de pH no reator anaeróbio manteve-se em 7,5 para a Etapa 1 e 7,2 na Etapa 2, estando na faixa ideal indicada pelo autor.

Para Surampalli et al. (1997), a fim de se obter uma boa eficiência no processo de nitrificação, a faixa de pH deve ser de 7,5 a 8,0. No sistema AOA na

Etapa 1, o pH para R2 apresentou uma faixa de 7,6 reforçando a que foi descrita pelos autores. No entanto, na Etapa 2, na qual o sistema apresentou maior eficiência no processo de nitrificação (média 85,30%), o R2 demonstrou uma faixa de pH de 6,6, ficando abaixo da faixa recomendada por Surampalli et al., (1997), no entanto no R3 o pH voltou a subir no processo da desnitrificação.

De acordo com a Resolução CONAMA Nº 430/2011, para as condições e padrões de lançamentos de efluentes, os valores de pH devem estar na faixa entre 5 e 9 para lançamentos em corpos de água receptores. Certificando-se assim que o sistema AOA avaliado atende as condições de lançamento da Resolução CONAMA.

Verifica-se na Figura 5 que os valores de pH apresentados em ambas as Etapas de análises, encontram-se dentro da normalidade dos efluentes tratados, possuindo baixa variações.

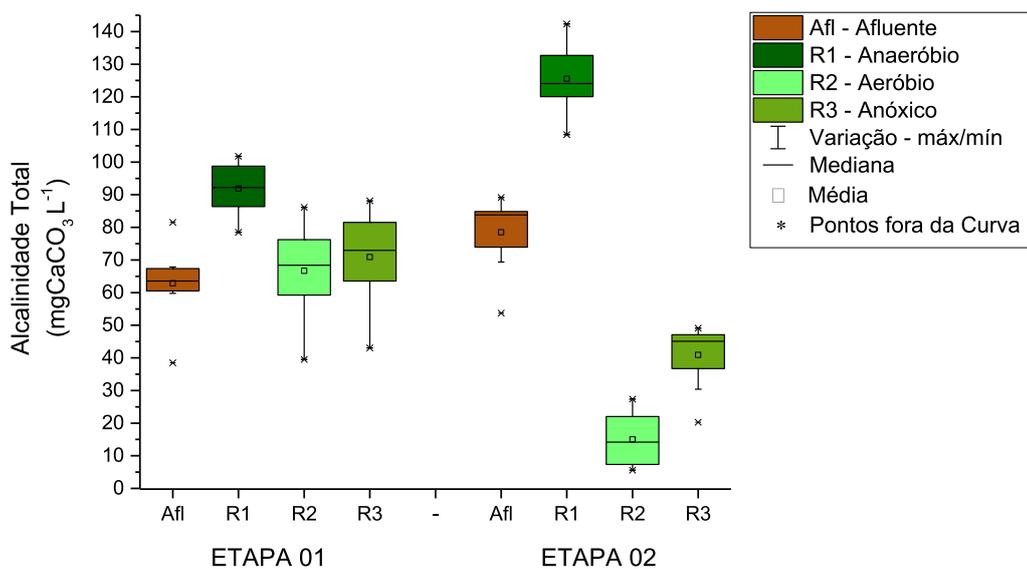
Observa-se que Zhang et al. (2018), operando um sistema SDR-AOA com volume total de trabalho da zona de reação de 84,48 L, com recirculação dupla de lodo e fluxo contínuo, não controlando o pH no sistema, obtiveram valores de pH na faixa de 6,9 a 7,3 na zona aeróbia, o que significa que, nessa faixa de pH, o sistema apresentou bom desempenho de operação. Consolidando o sistema AOA que trabalhou com a mesma faixa de valores de pH, e alcançou boas remoções no tratamento de afluente.

Liu et al. (2013) notaram pH variável de 7,0 a 7,5 em um sistema AOA de fluxo contínuo no tratamento de esgotos sanitários de origem doméstica, alcançando remoções acima de 90% para nutrientes, assim como no sistema AOA avaliado neste trabalho, que chegou a eficiências de remoção elevadas no tratamento de afluente com valores próximos encontrados para pH (faixa 6,5 a 7,5).

É possível observar na Tabela 6 os valores de alcalinidade total para as amostras do afluente e efluente dos reatores nas duas Etapas de operação. A alcalinidade total média obtida nas amostras do afluente foi de $63 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ na Etapa 1, e de $79 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ na Etapa 2.

Na Figura 6, é possível observar os valores de alcalinidade total para os reatores em ambas as Etapas de análises, e pelo gráfico de *box-plot* pode-se analisar os pontos médios encontrados, a mediana, os pontos encontrados fora da média avaliada, e a variação entre os reatores e as Etapas avaliadas.

Figura 6 – Valores de Alcalinidade Total para os reatores nas Etapas 1 e 2



Fonte: Autoria Própria (2020).

Na Etapa 1, vê-se valores médios para R1, R2 e R3 de 92, 67 e 71 mgCaCO₃ L⁻¹, por essa ordem. Para a Etapa 2, verificou-se valores médios de 126, 15 e 41 mgCaCO₃ L⁻¹ para R1, R2 e R3, respectivamente.

Na Tabela 7 é possível observar os valores de alcalinidade total que foram produzidos e consumidos durante a operação do sistema AOA, podendo ser observado de forma mais detalhada a produção e consumo entre as duas etapas e em cada reator.

Tabela 7 – Resultados obtidos da média, desvio padrão, valores máximos e mínimos, do consumo e produção de Alcalinidade Total e as eficiências dos processos de amonificação, nitrificação e desnitrificação em cada reator do sistema AOA

	ALCALINIDADE TOTAL					
	ETAPA 1			ETAPA 2		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	PROD	CONS	PROD	PROD	CONS	PROD
Méd	29	-25	4	47	-110	26
DVP	12	10	8	6	12	10
Máx	49	-10	19	57	-97	38
Mín	15	-39	-5	39	-131	13
	Amon	Nitri	Desnit	Amon	Nitri	Desnit
Méd	13%	49%	86%	88%	85%	92%
DVP	0.25	0.09	0.10	0.07	0.04	0.05
Máx	43%	65%	97%	96%	93%	98%
Mín	-28%	35%	71%	74%	80%	84%

Legenda: PROD = Produção; CONS = Consumo; Amon = Amonificação; Nitri = Nitrificação; Desnit = Desnitrificação; Méd = Média; DVP = Desvio Padrão; Mín = Valor Mínimo; Máx = Valor Máximo.

A alcalinidade é produzida em sistemas anaeróbios para o controle da variação da faixa de pH, para que o pH se mantenha neutro, e para promover o tamponamento do reator anaeróbio, quanto à produção de ácidos voláteis que ocorre em zonas anaeróbias (METCALF; EDDY, 2016).

Observa-se na Tabela 7, que tanto na Etapa 1 quanto na Etapa 2, a alcalinidade total aumentou de modo substancial no efluente do reator anaeróbio, como esperado. Logo, essa produção de alcalinidade no R1 indica bom funcionamento do reator.

Para Mota; Sperling (2009), na amonificação ocorre produção de alcalinidade de 50 g por mol de amônia (14 g N) amonificado. No processo de nitrificação há o consumo de alcalinidade de $2 \times 50 = 100$ g CaCO_3 por mol N (14 g), e na desnitrificação, a produção de 50 g CaCO_3 por mol N.

Na Tabela 7 é possível observar a produção de alcalinidade no R1 onde tem-se a amonificação, o consumo de alcalinidade no R2 onde ocorre a nitrificação, e em seguida a produção no R3 onde ocorre desnitrificação, corroborando com a verificação de Mota; Sperling (2009).

Isso pode explicar a mudança nos resultados de alcalinidade total obtidos na Etapa 2 sobre os obtidos na Etapa 1, pois na Etapa 2 houve aumento da alcalinidade no R1 de $92 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para $126 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, correspondendo a

diminuição de $67 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para $15 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ no R2, e de $71 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para $41 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ no R3, como pode ser verificado na Tabela 7 e na Figura 6.

Analisando a Figura 6 é possível constatar essa variação mencionada dos resultados de AT entre as duas Etapas, pois na Etapa 1 obteve-se uma eficiência menor na nitrificação (eficiência média de nitrificação na Etapa 1 de 49%, e para Etapa 2 de 85%), logo consumindo menos alcalinidade do que na Etapa 2 para o R2, é possível verificar na Tabela 7 que na Etapa 2 o R2 consumiu mais AT que na Etapa 1.

O mesmo ocorreu com o R3, posto que na Etapa 1, devido à baixa eficiência de nitrificação, identificou-se baixa concentração de nitrato no sistema, afetando o processo de desnitrificação, e produzindo menos alcalinidade no R3 em relação à Etapa 2 como verifica-se na Tabela 7. Portanto, os valores de alcalinidade total foram semelhantes entre os reatores R2 ($67 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) e R3 ($71 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) na Etapa 1, pois com a baixa eficiência nos processos de nitrificação e desnitrificação, o consumo e a produção de alcalinidade total também foram menores nessa Etapa, como pode ser observado na Tabela 7.

Outrossim, durante a Etapa 1, a recirculação do efluente do reator anóxico para o reator anaeróbio foi empregada no intuito de melhorar a remoção de fósforo. No entanto, esse processo contribui para a diminuição da concentração da amônia no reator anaeróbio devido à diluição do afluente, e acarretou na diminuição da alcalinidade no R1 na Etapa 1, justificando a diferença entre os valores de AT do R1 em ambas Etapas.

Observa-se então que na Etapa 2, na qual ocorreu a amonificação no anaeróbio (R1), a nitrificação no aeróbio (R2) e a desnitrificação no anóxico (R3) de forma mais eficiente, devido às mudanças que foram feitas no sistema (intermitência de aeração no R2, adição da fonte externa de carbono no R3 e a suspensão da recirculação), os valores de alcalinidade total foram condizentes como citado por Mota; Sperling (2009), tendo produção de alcalinidade no R1, consumo de alcalinidade no R2 e produção de alcalinidade no R3, por conta dos processos de nitrificação e desnitrificação, como pode ser verificado na Tabela 7.

Li e Irvin (2007) investigaram um sistema SBR ($1,7 \text{ m}^3$) utilizando água residuária sintética, comparando a alcalinidade e o ORP como indicadores de eficiência dos processos de nitrificação e desnitrificação, e chegaram à conclusão que o ORP não é um indicativo claro e de confiança quando correlacionado com a

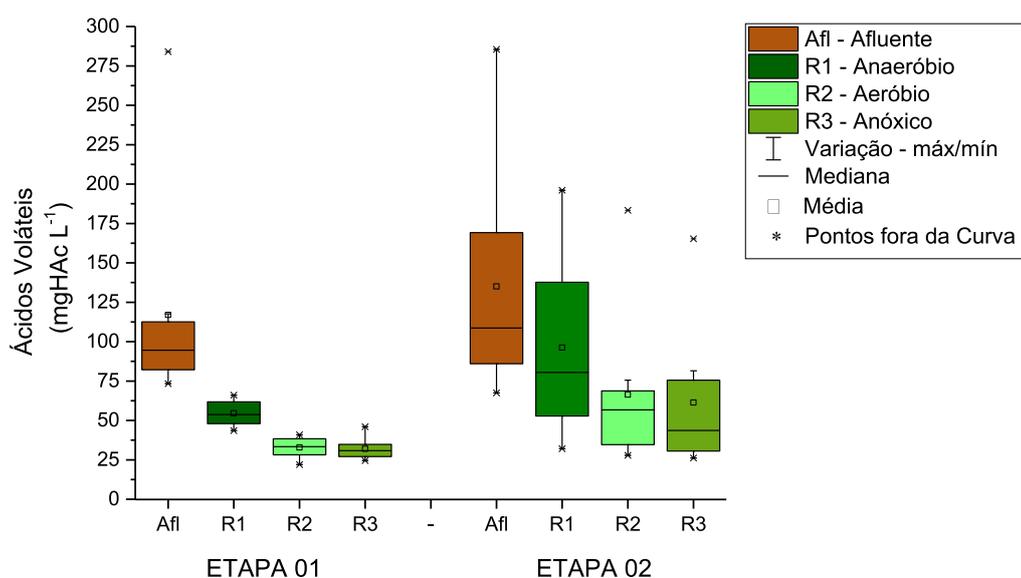
remoção de nitrogênio, pois os valores são muito variáveis. Já a alcalinidade foi constatada como um bom indicador, com relação linear, comparada à remoção de nitrogênio. Com os valores de alcalinidade relacionados à DQO foi possível notar quando a nitrificação e desnitrificação ocorriam de forma completa e eficiente, consumindo ou produzindo alcalinidade de acordo com processo.

Na Tabela 6, têm-se os valores obtidos de ácidos voláteis para as Etapas 1 e 2. Na Etapa 1, os valores médios de ácidos voláteis encontram-se em 117 mgHAc L⁻¹ para o afluente; 55 mgHAc L⁻¹ para efluente do R1; 33 mgHAc L⁻¹ para efluente do R2 e 32 mgHAc L⁻¹ para efluente do R3.

Na Etapa 2, observam-se valores médios de ácidos voláteis de 135, 96, 66 e 61 mgHAc L⁻¹, para o afluente, R1, R2 e R3, respectivamente. Nota-se que na Etapa 2, os valores de ácidos voláteis estão maiores que na Etapa 1, pois na Etapa 2 os processos de nitrificação e desnitrificação ocorreram de forma mais eficiente.

Na Figura 7, podem ser observados os resultados de ácidos voláteis, sendo possível verificar com mais detalhes, que houve uma grande diferença entre as Etapas 1 e 2.

Figura 7 – Valores de Ácidos Voláteis obtidos para os reatores nas Etapas 1 e 2



Fonte: Autoria Própria (2020).

Na Etapa 1, foram encontrados valores mínimos de 73, 44, 22 e 25 mgHAc L⁻¹ para afluente de R1, R2 e R3, nessa sequência, e valores máximos de 284, 66, 41 e 46 mgHAc L⁻¹, para afluente, R1, R2 e R3, respectivamente.

Já na Etapa 2, os valores mínimos encontrados foram de: 68 mgHAc L⁻¹ para afluente; 32 mgHAc L⁻¹ para R1; para o R2 28 mgHAc L⁻¹, 26 mgHAc L⁻¹ para R3. Os valores máximos ficaram em 286 mgHAc L⁻¹ para afluente; 196 mgHAc L⁻¹ para R1; para o R2 183 mgHAc L⁻¹ e 165 mgHAc L⁻¹ para R3.

No processo de fermentação que ocorre no meio anaeróbio, tem-se a conversão de matéria orgânica em ácidos voláteis, quando não está disponível oxigênio, nitrito e nitrato no meio (METCALF; EDDY, 2016).

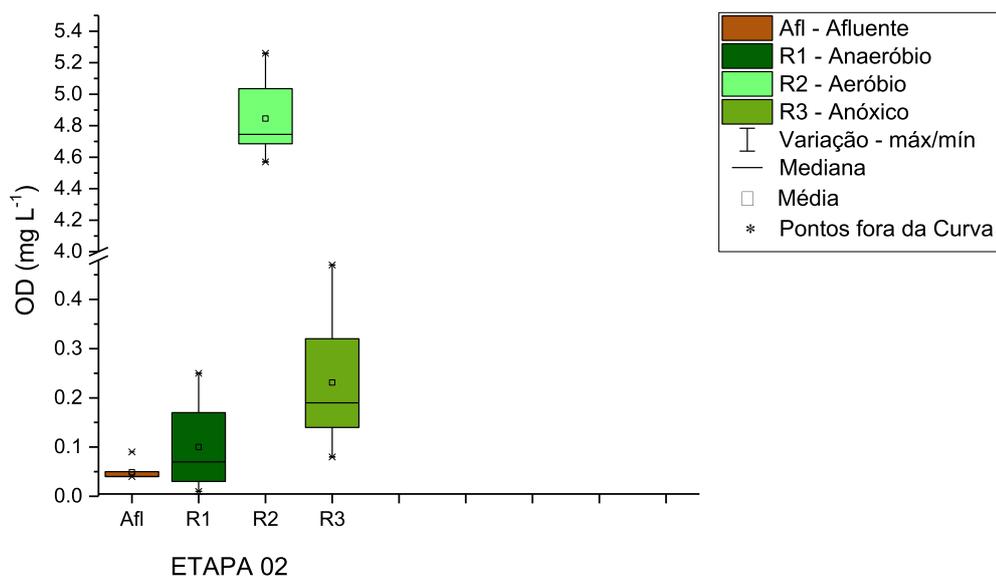
Apesar da grande amplitude de valores apresentados na Etapa 2 para ácidos voláteis, observa-se que a faixa de pH não sofreu grande variação, ficando na faixa de 7,24 a 7,09 nos reatores, assim, pode-se dizer que o sistema manteve-se estável nesse período, pois não houve queda na faixa de pH, nem inibição da atividade microbiana, já que as eficiências de remoções, e os processos de amonificação, nitrificação e desnitrificação aumentaram na Etapa 2.

Observa-se ainda na Tabela 6, os valores medidos de concentração de oxigênio dissolvido (OD) no sistema, para a Etapa 2. Destaca-se que na Etapa 1 houve um problema com os resultados de OD, por isso não foram apresentados.

Na Etapa 2, notam-se valores médios nas concentrações de OD para o afluente, R1, R2 e R3 de 0,05, 0,10, 4,85 e 0,23 mg L⁻¹, por essa ordem. Nessa Etapa, nota-se que os valores ficaram dentro das faixas ideais para ambientes anaeróbio, aeróbio e anóxico.

Na Figura 8 é possível observar as concentrações de OD para cada reator, podendo ser observado através do *boxplot* a variação na concentração, valores médios, mediana e pontos fora da curva.

Figura 8 – Valores de OD medidos nos reatores na Etapa 2



Fonte: Autoria Própria (2020).

De acordo com Metcalf; Eddy (2016), a concentração de OD de 2 mg L⁻¹ já se tem um ambiente favorável para que ocorra a nitrificação. No entanto, durante as análises e o monitoramento do sistema AOA, observou-se que para alcançar a eficiência no processo de nitrificação neste sistema, os valores médios da concentração de OD no reator aeróbio deviam permanecer acima de 4,0 mg L⁻¹.

Ainda, Metcalf; Eddy (2016) apontam que quando contém nitrato disponível para ser utilizado como receptor de elétrons em vez do oxigênio, para a degradação da matéria orgânica, tem-se a desnitrificação, para que esse processo ocorra e as concentrações de oxigênio dissolvido devem estar abaixo de 1 mg L⁻¹.

Observa-se na Figura 8 que na Etapa 2, tanto para o R2 (reator aeróbio), quanto para o R3 (reator anóxico), as médias das concentrações de OD mantiveram-se dentro das faixas citadas por Metcalf; Eddy (2016).

Liu et al. (2017) avaliaram um sistema AOA-SBR (11,5 litros) abastecido com águas residuárias municipais, para remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, que durante a operação, trabalharam com a concentração de OD de 1 a 4 mg L⁻¹. Observaram que trabalhando com a concentração de OD máxima de 4 mg L⁻¹, e aumentando o tempo da zona aeróbia para 3,25 horas, alcançaram o melhor desempenho de nitrificação e altas remoções de NT. Além disso, quando a concentração de OD manteve-se baixa, após 1 hora na fase aeróbia, os valores de pH começaram a diminuir. Concluíram também que, operando com baixas concentrações de OD, ocorreu o acúmulo de nitrito no sistema.

Jiang et al. (2016) estudaram um sistema composto por dois reatores AOA-SBR (9 litros), abastecido com água residuária municipal. Nesse estudo, o OD da fase aeróbia variou de 3,5 a 7,5 mg L⁻¹ e o TDH foi de 12 horas. Verificou-se que no período em que as concentrações de OD estiveram entre 4,0 a 5,5 mg L⁻¹, obteve-se altas eficiências na remoção de DQO, amônia e NT.

Na Tabela 6 é possível observar os valores de POR medido nos reatores nas Etapas 1 e 2. Verificou-se na Etapa 1 valores médios para POR de 95, 44, 280 e 283 mV para afluente, R1, R2 e R3, respectivamente. Já na Etapa 2, os valores médios de -51, -75, 114 e 63 mV foram obtidos para afluente, R1, R2 e R3, nesta sequência.

Para Metcalf; Eddy (2016), as concentrações de OD avaliadas no processo aeróbio-anóxico são importantes para definir a intermitência da aeração no sistema, e o POR também é um parâmetro essencial para essa análise, pois conforme as concentrações de OD diminuem, os valores de POR também diminuem.

Segundo Metcalf; Eddy (2016), quando o N-NO₃ presente no sistema é totalmente reduzido, ocorre diminuição expressiva nos valores de POR.

Verificou-se na Etapa 2 uma redução significativa nos valores de POR no R2 e R3, tendo valores de 113,75 e 62,88 mV, respectivamente, quando o N-NO₃ foi reduzido por intermédio da desnitrificação, consolidando a afirmação de Metcalf; Eddy (2016).

5.2 Avaliação do sistema AOA em relação a DQO, nitrogênio e fósforo

. Na Tabela 8 podem ser observados os valores encontrados, nas Etapas 1 e 2, para DQO das amostras brutas, DQO das amostras filtradas, NTK, Namon, Nitrito, Nitrato e Fósforo para afluente e efluente dos três reatores. Sendo possível verificar também os valores médios, desvio padrão, valores mínimos e máximos de cada parâmetro, apresentados em mg L⁻¹.

Tabela 8 – Resultados obtidos nas análises físico-químicas nas Etapas 1 e 2, em termos de DQO Bruta, DQO Filtrada, NTK, N-Amoniacal, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ e PT

Parâmetros		Etapa 1				Etapa 2			
		Afl	R1	R2	R3	Afl	R1	R2	R3
DQO Bruta (mg L ⁻¹)	Méd	419	74	23	13	553	45	37	24
	DVP	111	13	16	10	150	9	107	13
	Máx	648	92	57	23	852	55	337	40
DQO Filtrada (mg L ⁻¹)	Mín	294	55	8	1	370	29	18	-3
	Méd	323	55	15	13	254	31	13	28
	DVP	102	15	7	5	34	13	14	12
NTK (mg L ⁻¹)	Máx	568	78	27	21	315	47	26	43
	Mín	251	40	7	6	205	4	-20	7
	Méd	48	33	25	24	54	49	8	8
N-Amoniacal (mg L ⁻¹)	DVP	3	3	5	4	3	7	2	2
	Máx	53	36	32	30	58	56	12	11
	Mín	45	27	16	15	49	34	5	4
N-NO₂⁻ (mg L ⁻¹)	Méd	22	26	19	19	28	45	5	3
	DVP	3	3	8	5	3	7	4	2
	Máx	28	30	28	25	34	56	13	7
N-NO₃⁻ (mg L ⁻¹)	Mín	19	20	3	12	24	35	2	1
	Méd	0,04	0,01	0,17	0,55	0,01	0,004	0,56	0,31
	DVP	0,09	0,003	0,04	0,31	0,002	0,001	0,44	0,23
PT (mg L ⁻¹)	Máx	0,27	0,01	0,22	1,14	0,01	0,01	1,38	0,65
	Mín	0,02	0,001	0,09	0,18	0,002	0,002	0,19	0,02
	Méd	0,78	2,29	4,19	2,98	1,29	2,09	16,12	3,21
PT (mg L ⁻¹)	DVP	0,57	1,73	2,67	2,69	1,67	1,12	3,48	2,01
	Máx	1,41	5,08	8,42	6,22	4,07	3,77	20,90	6,31
	Mín	0,003	0,01	0,02	0,01	-1,02	0,49	10,91	0,53
PT (mg L ⁻¹)	Méd	11	10	10	10	11	10	9	8
	DVP	2	1	1	1	1	1	1	1
	Máx	14	11	11	11	13	11	10	9
PT (mg L ⁻¹)	Mín	10	8	8	9	9	9	7	7

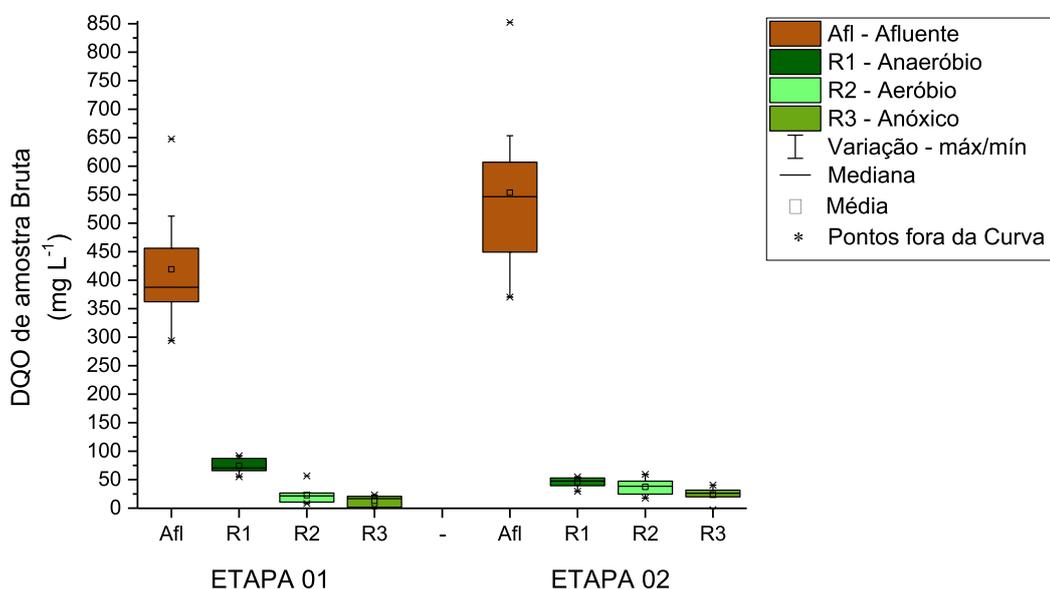
Legenda: Méd = Média; DVP = Desvio Padrão; Mín = Valor Mínimo; Máx = Valor Máximo. Afl = afluente; R1= reator anaeróbio; R2 = reator aeróbio; R3 = reator anóxico; NTK = Nitrogênio Total Kjeldahl; N-amoniacoal = Nitrogênio Amoniacoal; N-NO₂⁻ = Nitrito; N-NO₃⁻ = Nitrato; PT = Fósforo Total.

Fonte: Autoria Própria (2020).

5.2.1 Avaliação do desempenho do sistema AOA na remoção de matéria orgânica em termos de DQO

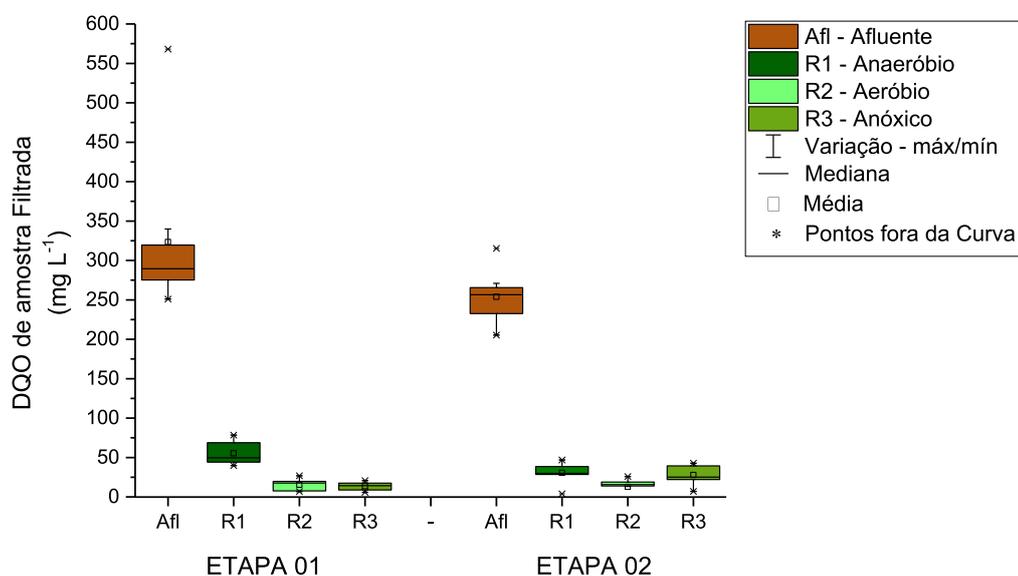
Nas Figuras 9 e 10 é possível observar os valores obtidos de DQO para as amostras brutas e filtradas em relação a cada Etapa em todos os reatores, e avaliando os gráficos de *box-plot*, têm-se a mediana, média, pontos fora da curva, e também uma análise da variação dos valores em cada reator, sendo possível comparar as duas Etapas.

Figura 8 – Valores obtidos nas análises de DQO de amostra bruta nas Etapas 1 e 2



Fonte: Autoria Própria (2020).

Figura 9 – Valores obtidos nas análises de DQO de amostra filtrada as Etapas 1



Fonte: Autoria Própria (2020).

Na Tabela 8, verifica-se os valores médios das concentrações de matéria orgânica expressa em relação à DQO de amostra bruta no sistema, apresentando valores médios de 419 mg L⁻¹ no afluente, 74 mg L⁻¹ para R1, 23 mg L⁻¹ em R2 e 13 mg L⁻¹ para R3 na Etapa 1. Já na Etapa 2, as concentrações médias encontram-se em 553, 45, 37 e 24 mg L⁻¹ para afluente, R1, R2 e R3, respectivamente.

Observam-se também valores médios de DQO de amostra filtrada para Etapa 1, de 323 mg L⁻¹ no afluente, 55 mg L⁻¹ para R1, 15 mg L⁻¹ em R2 e 13 mg L⁻¹ para R3. Na Etapa 2, para DQO filtrada, os valores estiveram nas médias de 254, 31, 13 e 28 mg L⁻¹ para afluente, R1, R2 e R3, respectivamente.

Analisando os resultados observa-se que, em ambas as Etapas, a eficiência na remoção de matéria orgânica no tocante à DQO de amostra bruta e DQO de amostra filtrada, apresentou valores médios de remoção de matéria carbonácea de 97,07% para DQO de amostra bruta, e 95,78% para DQO de amostra filtrada na Etapa 1, e para a Etapa 2, valores médios de 95,62% e 89,21% para DQO de amostra bruta e filtrada, respectivamente. Além disso, ao aplicar o teste de estatística para DQO de amostra bruta, verificou-se que não houve diferença significativa entre as duas Etapas de operação (p-valor= 0,2813), ou seja, as mudanças no sistema realizadas na Etapa 2 (intermitência de areação no R2 e a

adição da fonte externa de carbono no R3), não interferiram na eficiência de remoção de matéria carbonácea em relação à DQO de amostras bruta.

Observando as Figuras 9 e 10 nas concentrações de matéria orgânica expressa em termos de DQO de amostra bruta e DQO de amostra filtrada, na Etapa 2, houve aumento na concentração de matéria carbonácea do R2 para o R3, mas o mesmo não ocorreu na Etapa 1, havendo diminuição. Esse aumento é justificado pela adição da solução de glicose como fonte externa de carbono, no R3.

Verificou-se no sistema, no R1 (anaeróbio), uma elevada eficiência de remoção de matéria orgânica (acima de 80% em ambas as Etapas), podendo ser observado nas Figuras 9 e 10 a variação das concentrações de matéria orgânica relacionada à DQO de amostra bruta e filtrada nas Etapas 1 e 2, verificando a diminuição da concentração em termos de DQO, que já ocorreu no R1.

Os valores médios de remoção encontrados para o R1 na Etapa 1 foram de 81,70% para a DQO de amostra bruta, e para a DQO de amostra filtrada de 83,12%. Já para a Etapa 2, os valores encontrados para a DQO de amostra bruta foram de 91,38%, e para a DQO de amostra filtrada, de 88,22%.

Liu et al. (2013) verificaram, a partir de um monitoramento de um sistema contínuo AOA, alimentado com esgoto sintético, que a remoção do material orgânico ocorre em sua maioria no sistema anaeróbio com valores acima de 90% de eficiência de remoção, reforçando o que aconteceu no sistema AOA apresentado, que obteve sua maior eficiência de remoção de matéria orgânica no R1.

Alvarino et al. (2016) avaliaram um biorreator anaeróbio (UASB) e reator aeróbio híbrido, alimentado com esgoto sintético, e obtiveram uma remoção de DQO acima de 92% já no reator anaeróbio. Assim como no sistema AOA estudado, apresentando maior eficiência de remoção já no reator anaeróbio.

Observa-se nas Figuras 9 e 10 que na Etapa 1, o efluente dos três reatores apresentou concentração de matéria orgânica inferior a 75 mg L⁻¹. Já na Etapa 2, o efluente dos três reatores apresentou concentração de matéria orgânica inferior a 50 mg L⁻¹. O sistema combinado apresentou uma eficiência média de remoção de 97,07% para DQO de amostra bruta e 95,78% para DQO de amostra filtrada na Etapa 1, e para a Etapa 2 alcançou eficiência média de remoção de DQO de amostra bruta e DQO de amostra filtrada de 95,62% e 89,21%, respectivamente, e concentração média de DQO de amostra filtrada no efluente de 13 mg L⁻¹ para Etapa 1 e 28 mg L⁻¹ na Etapa 2.

Liu et al. (2020) investigaram um biorreator AOA-SBR (10 litros) utilizando águas residuárias sintéticas na remoção de matéria carbonácea em diferentes tempos de ciclo. Com essa configuração e tempo de ciclo de 6 horas, atingiu eficiência média na remoção de matéria carbonácea de 96,81%.

Para Liu et al. (2017), um sistema AOA-SBR utilizando águas residuárias municipais, com volume de 11,5 litros de trabalho e com concentrações de OD entre 1 e 4 mg L⁻¹, alcança valores médios na eficiência de remoção de DQO de 80,0%, constatando que quase toda a concentração de DQO foi removida na fase anaeróbia, e com DQO do efluente de aproximadamente 50,0 mg L⁻¹, em todo o período de estudo, reforçando assim, o que vem sendo apresentado pelo sistema AOA contínuo, com alta eficiência no R1 e valores abaixo 50,0 mg L⁻¹ no efluente final.

Verifica-se assim, que o sistema AOA, dentro de suas especificações, em ambas as Etapas, apresentou valores de eficiência acima de 89% na remoção de DQO, sendo assim, um sistema muito eficiente em relação à remoção de matéria carbonácea.

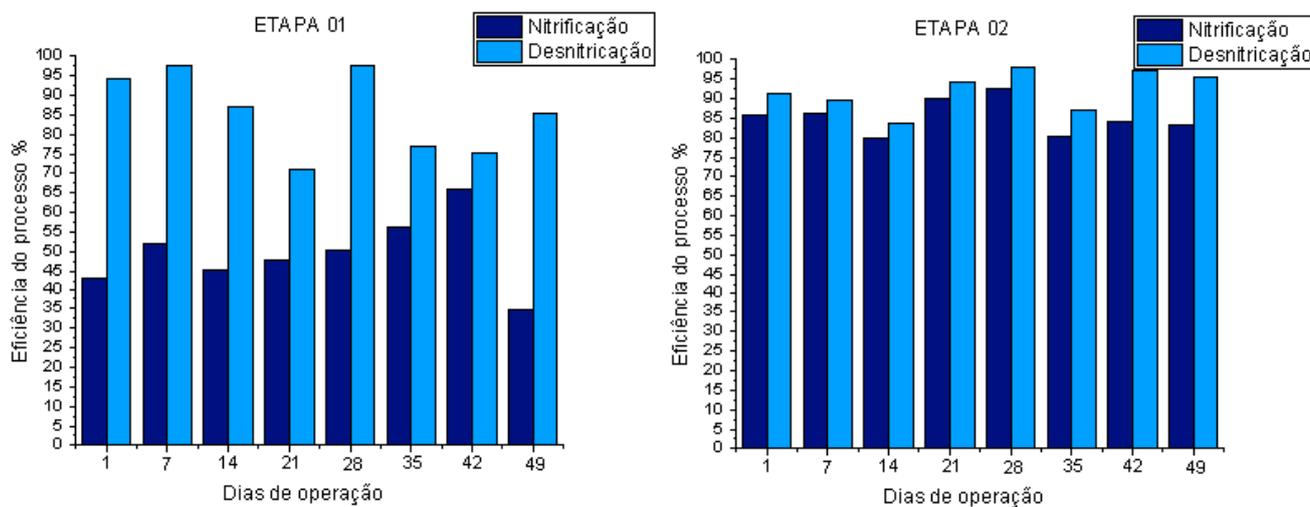
5.3 Avaliação do desempenho do sistema AOA na remoção de nutrientes

Na Figura 11, é possível observar os gráficos das eficiências (%) no processo de nitrificação e desnitrificação nas Etapas 1 e 2 (com diferença na intermitência da aeração, vazão de ar aplicada e adição da fonte externa de carbono).

Sendo na Etapa 1, vazão de ar de 5 L min⁻¹, intermitência de aeração de 3 horas com o compressor de ar ligado e 1 hora desligado, e sem a fonte externa de carbono, com recirculação do efluente do R3 para a entrada do R1.

A Etapa 2, com vazão de ar de 10 L min⁻¹, intermitência de aeração de 1 hora e 30 minutos com o compressor de ar ligado e 30 minutos desligado, e com a fonte externa de carbono com concentração da solução de glicose de 190 mg L⁻¹ e vazão de 0,095 L h⁻¹, adicionada no R3, sem recirculação.

Figura 10 – Valores de eficiência dos processos de nitrificação e desnitrificação para as Etapas 1 e 2



Fonte: Autoria Própria (2020).

Observa-se que o processo de nitrificação, na Etapa 1, alcançou eficiência máxima de 65,8%, média de 49,4% e mínima de 34,7%. O processo de desnitrificação atingiu eficiência de 97,74%, 71,06% e 85,64%, para valor máximo, mínimo e médio, respectivamente. As altas taxas de desnitrificação na Etapa 1 se devem ao fato de que a nitrificação não ocorreu de forma eficiente e deixou o sistema com baixa concentração de nitrato (média de 4,78 mg L⁻¹) no R2. Dessa forma, com baixa concentração de nitrato presente no R3, o sistema oxidou boa parte desse nitrato, apresentando uma alta eficiência de desnitrificação (média de 85,64%) no R3. No entanto, quando a concentração de nitrato aumentou no afluente do R3, a eficiência no processo da desnitrificação diminuiu, e algumas mudanças foram efetuadas no sistema, como será observado a seguir.

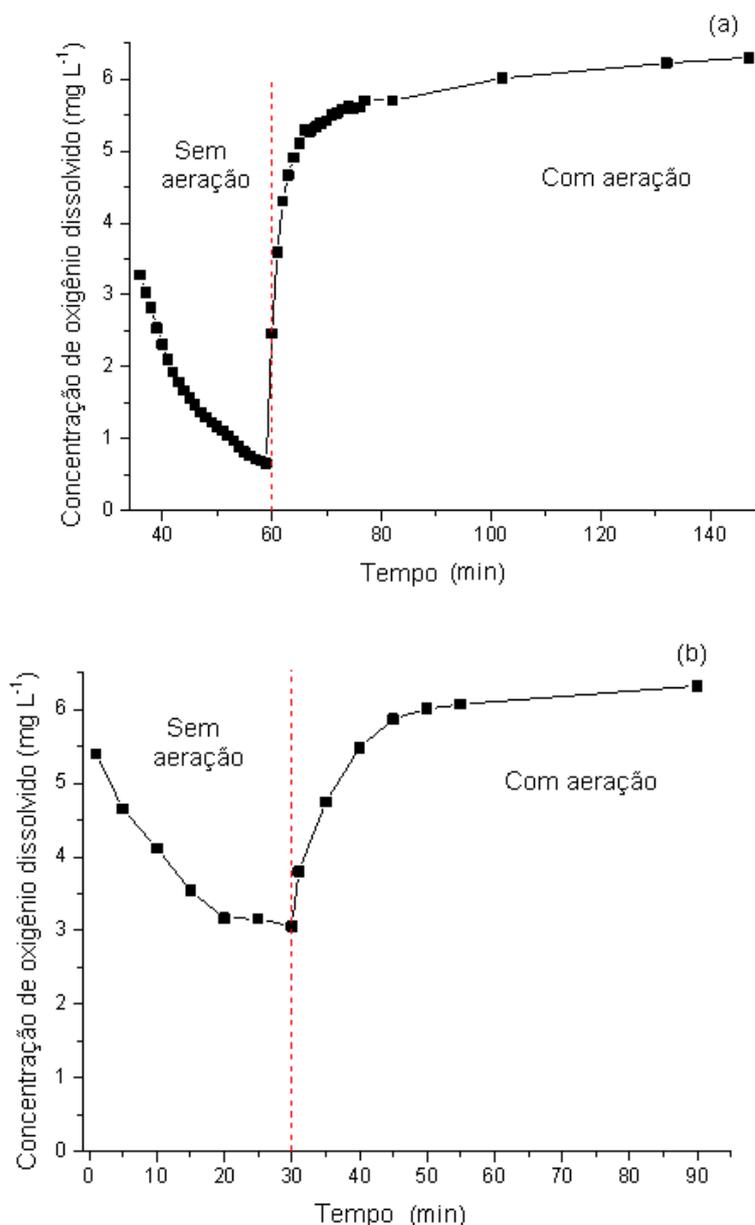
Após o término da Etapa 1 e considerando as baixas taxas na eficiência de nitrificação, o reator aeróbio foi monitorado em relação à intermitência da aeração, para avaliar o comportamento e a concentração de OD durante o período em que o reator aeróbio permanecia sem aeração.

Na Figura 12, é possível observar dois períodos de intermitência da aeração no qual houve o monitoramento. Na Figura 12(a) observa-se a condição 1, configuração que o sistema foi operado na Etapa 1, em que o compressor de ar permaneceu 3 horas ligado e 1 hora desligado. E a Figura 12(b) representa os

resultados do monitoramento da condição 2, (configuração do sistema na Etapa 2) sendo a intermitência da aeração 1 hora e 30 minutos ligada e 30 minutos desligada.

Durante a condição 1, realizou-se o monitoramento da concentração de oxigênio dissolvido, a cada 1 minuto, a partir de 30 min sem aeração, até 90 min após a sua ativação. Na condição 2, o monitoramento foi realizado a cada 5 minutos a partir do desligamento da aeração, até 1 h após a sua retomada.

Figura 11 – Valores de concentração de oxigênio dissolvido obtidos no monitoramento do reator aeróbio ao longo do tempo na condição 1 (1 hora com a aeração desligada) (a), e na condição 2 (30 minutos com aeração desligada) (b)



Fonte: Autoria Própria (2020).

Observa-se na Figura 12 (a), que apesar da vazão de ar ser de 10 L min^{-1} , o oxigênio dissolvido decresceu bruscamente após 35 minutos, e com 41 minutos com a bomba desligada, a concentração de OD foi inferior a 2 mg L^{-1} . Após uma hora, a aeração era ligada novamente, podendo-se observar um aumento brusco na concentração de OD, sendo superior a 2 mg L^{-1} em menos de 1 minuto, e continuou aumentando à medida que aumentava o tempo de aeração ligada.

Em contrapartida, na Figura 12 (b) observa-se um decaimento menos acentuado na concentração de OD, pois o tempo sem aeração é de apenas 30 minutos, para amenizar o decaimento do OD e impedir que o reator aeróbio permaneça com baixa concentração de oxigênio. Nota-se que em aproximadamente 30 minutos com aeração desligada, o OD ainda permanece acima de 3 mg L^{-1} . No momento em que a aeração é retomada, o OD se aproxima de valores próximos de 4 mg L^{-1} . Percebe-se que esta mudança na programação do funcionamento do compressor de ar pode resolver a limitação verificada na Etapa 1 no processo de nitrificação.

Vê-se na Figura 11 os valores da eficiência do processo de nitrificação para a Etapa 2, máximo de 92,60%, mínimo de 79,70%, e médios de 85,30%, constatando-se assim um aumento expressivo nos valores de eficiência da nitrificação comparados à Etapa 1 (média de 49,4%), sendo assim, as concentrações de nitrito e nitrato aumentaram no sistema.

Além do mais, ao aplicar o teste de estatística para a nitrificação, verificou-se que houve diferença significativa entre as duas Etapas de operação ($p\text{-valor} = <0,0001$), ou seja, a mudança no sistema realizada na Etapa 2 (intermitência de aeração no R2), influenciou no processo de nitrificação, verificando maior eficiência na Etapa 2.

Wang et al. (2020) avaliaram diferentes concentrações de OD 0,8; 1,8; 3,5 e $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ e diferentes relações DQO/N 20; 10; 6 e 2. Para a relação DQO/N igual a 2, os autores observaram que quanto maior a concentração de OD maior será a concentração de nitrato. Apesar de se tratar de sistemas diferentes, Wang et al. (2020) monitoraram *wetlands* construídos aerados, foi possível verificar semelhanças nos resultados obtidos, pois ambos tiveram aumento na taxa de nitrificação com maior concentração de oxigênio.

Cui et al. (2019) monitoraram 2 SBR, quanto a concentração de oxigênio, e verificaram inibição na taxa de oxidação de amônia quando a concentração de OD

foi reduzida de 2,5 para 0,5 mg L⁻¹. Wang et al. (2017) verificaram aumento gradativo na eficiência de remoção do NH₄⁺-N com aumento gradativo da concentração de OD de 1,3; 1,8; 3,0 e 3,5 mg L⁻¹, em um SBBR. Assim, como os autores Cui et al. (2019) e Wang et al. (2017) no sistema AOA também se verificou o aumento na remoção de NH₄⁺-N, e melhora na eficiência do processo de nitrificação com o aumento da concentração de OD.

Ainda na Figura 11, verificam-se as eficiências de desnitrificação na Etapa 2, em que se encontram valores acima de 90%. Destaca-se que na Etapa 2, quando os valores de concentração de nitrato aumentaram devido à mudança na aeração e na concentração de OD no reator aeróbio, o reator anóxico não atingiu valores significativos na eficiência de desnitrificação, por isso, uma solução de glicose foi adicionada no reator anóxico como fonte externa de carbono para que o processo de desnitrificação ocorresse de forma eficiente, assim, justificam-se os altos valores nas taxas de desnitrificação na Etapa 2.

Ramos; Paredes; Molina, (2017) estudaram um sistema AOA SBR em escala de laboratório para remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, com um reator com volume útil de 10,2 litros alimentado com água residual sintética, tendo a maior eficiência de remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo no ciclo de operação de 9,5 horas de tempo total, com 2 horas de período anaeróbio, 3 horas no período aeróbio e 3,5 horas em período anóxico, e com 1 hora de sedimentação, com resultados na eficiência no processo de nitrificação de 96,6%, chegando a eficiências de remoção de 96,62%, 68,62%, e 51,27% para matéria orgânica, NT e P, respectivamente.

Os autores destacam a importância de monitorar a concentração de matéria orgânica presente no período anóxico, uma vez que a disponibilidade de carbono nesta fase é essencial para a eficiência no processo de desnitrificação. No sistema AOA, nas fases anaeróbia e aeróbia, ocorreu uma alta remoção de matéria orgânica, sendo observada uma diminuição nas concentrações de carbono disponível no ambiente anóxico, desfavorecendo o processo de desnitrificação, e impossibilitando o sistema de alcançar remoções maiores de NT.

Esse fato corrobora com o que ocorreu na Etapa 1, quando foi observado que durante o processo anaeróbio e aeróbio do sistema AOA, ocorria uma alta remoção de DQO, dificultando a ocorrência da desnitrificação no reator anóxico,

justificando assim, a adição da fonte externa de carbono na Etapa 2, na entrada do reator anóxico.

Srinandan et al. (2012) avaliaram um reator de biofilme com lâminas de poliestireno suspensas para o desenvolvimento do biofilme, em escala de laboratório, com 1 litro, utilizando água residuária sintética, com $14 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^- \text{N}$ afluyente, e com TDH de 8,3 horas, avaliando quatro fontes externas de carbono, acetato, glicose, metanol e etanol com relação carbono/nitrato = 2,5. Os autores verificaram que a adição de glicose promoveu uma redução de quase 100% de $\text{NO}_3^- \text{N}$, com altas taxas de desnitrificação. No entanto, foi verificado acúmulo de nitrito com a utilização da glicose, e crescimento abundante de bactérias amonificadoras de nitrato em relação às bactérias desnitrificantes, podendo causar competição entre elas.

No presente estudo, no sistema AOA, utilizou-se uma relação real de C/N = $5,8 \pm 1,4$, e a glicose no reator anóxico como fonte externa de carbono, comparando o sistema AOA com o estudo de Srinandan et al. (2012), não se verificou acúmulo de nitrito na zona anóxica, como citado pelos autores. Além do que, o sistema AOA alcançou altas taxas de desnitrificação utilizando a glicose. Há que se destacar ainda, que o sistema AOA possui configurações diferentes do sistema de Srinandan et al. (2012), como nitrificação e desnitrificação que ocorrem em reatores separados e em série, que também podem ter contribuído para esses resultados.

Xu; Dai; Chai, (2018) avaliaram um sistema de biorreator em escala de laboratório, composto por três reatores de leito fixo com volume de 706,50 mL, utilizando água residuária sintética. Os autores analisaram um polímero, poli (3-hidroxi-butirato- co-3-hidroxi-valerato) / poli (ácido láctico) PHBV / PLA, glicose e acetato de sódio, como fontes externas de carbono para favorecer a desnitrificação. Em quatro Etapas com concentrações de $\text{NO}_3^- \text{N}$ no afluyente de $15,55 \text{ mg L}^{-1}$, $26,73 \text{ mg L}^{-1}$, $49,02 \text{ mg L}^{-1}$ e $50,60 \text{ mg L}^{-1}$ nas Etapas 1, 2, 3 e 4, respectivamente, e com relação C/N de 6:1, 6:1, 18:53,6:1, 18:53,6:1, respectivamente, e utilizando a glicose como fonte externa de carbono. As eficiências de desnitrificação para as Etapas 1, 2, 3 e 4 foram de 80%, 94%, 70% e 92%, respectivamente. Os autores concluíram que a glicose e o acetato apresentaram as maiores taxas de desnitrificação no sistema.

Assim como no sistema AOA apresentado neste trabalho, que alcançou valores médios de eficiência da desnitrificação de 92,11%, Xu; Dai; Chai, (2018),

encontraram taxas elevadas de desnitrificação também utilizando a glicose como fonte externa de carbono.

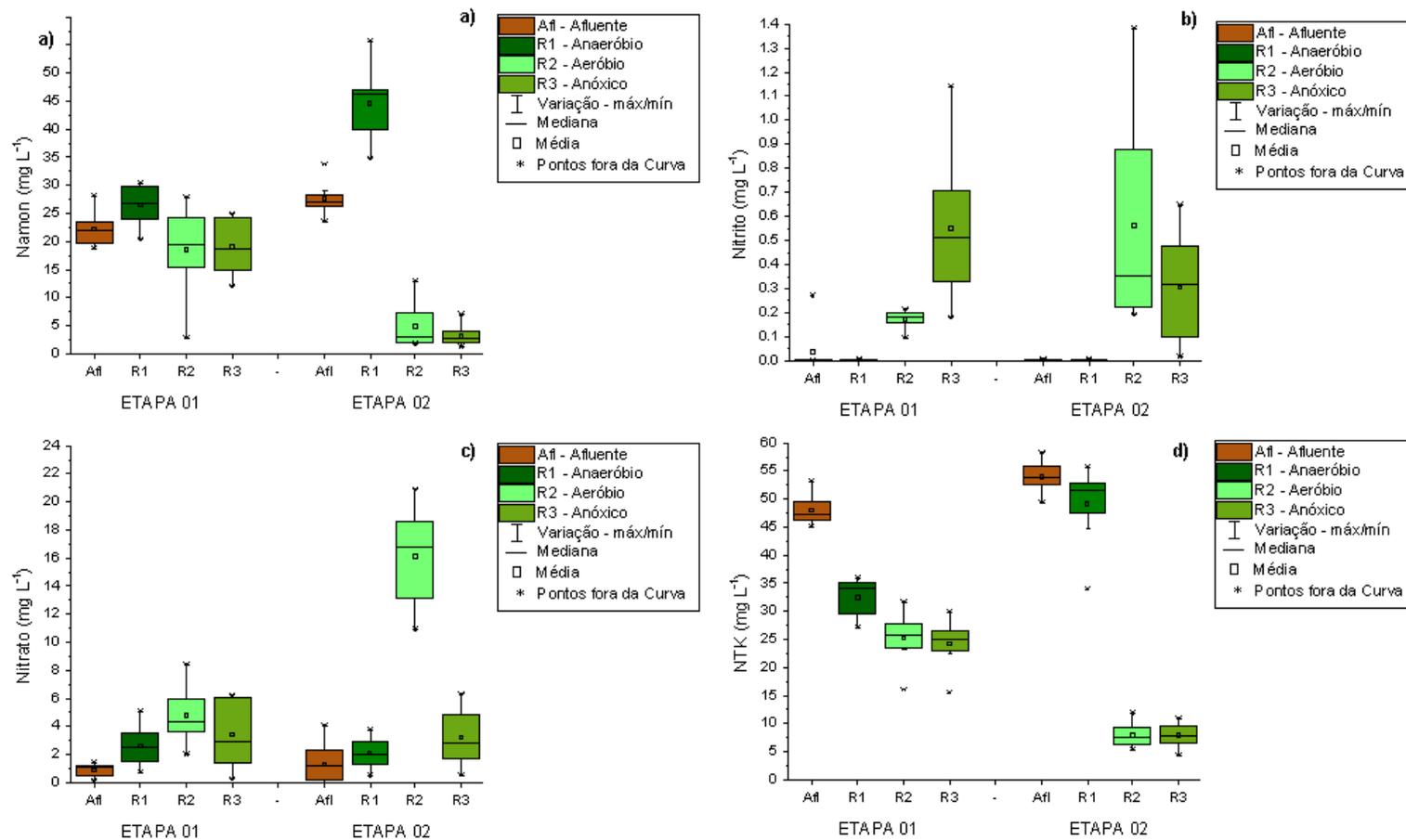
Chou et al. (2011) estudaram três fontes externas de carbono, sendo acetato de sódio, metanol e glicose na desnitrificação de um processo biológico de remoção de nutrientes, em múltiplos estágios: duas zonas anaeróbias, cinco zonas aeróbias e três zonas anóxicas em série, sendo as zonas aeróbias e anóxicas intercaladas, utilizando esgoto sintético.

O afluente sintético era composto pelas concentrações de nitrogênio amoniacal 20 de mg L^{-1} , NTK de 40 mg L^{-1} e DQO total de 300 mg L^{-1} . No processo, quando o tempo decorrido foi de 0,5 horas, a utilização da glicose como fonte externa de carbono para a desnitrificação mostrou uma taxa de utilização de nitrato eficiente, com eficiência remoção de NO_3 de 35,4%. Neste estudo também foi observado o maior acúmulo de nitrito pela utilização da glicose, com uma relação C/N = 4,5. A eficiência de remoção de NO_3 utilizando acetato de sódio foi de 34,8% e metanol de 38,5%, observando valores aproximados entre as três fontes externas de carbono avaliadas (Chou et al., 2011).

Considerando as características diferentes entre o processo apresentado por Chou et al. (2011) e o sistema AOA que foi estudado, em ambos os trabalhos a glicose utilizada como fonte externa de carbono apresentou resultados eficientes significativos em relação às taxas de desnitrificação. Apesar do trabalho de Chou et al. (2011) apresentar o metanol com maior eficiência, a glicose alcançou uma eficiência significativa no processo, estando com valores próximos ao alcançado pelo uso do metanol.

Na Figura 13, é apresentada a variação média na concentração das diferentes formas de nitrogênio em cada reator nas Etapas 1 e 2. Na Figura é possível observar a variação entre as concentrações de cada forma de nitrogênio em cada reator, possibilitando visualizar o comportamento do sistema em cada Etapa analisada. Por meio de uma análise das Figuras, com a variação dos *boxplot*, da mediana e observando os valores médios, é possível identificar alguns processos que ocorrem no sistema e sua eficiência em cada Etapa. Como, por exemplo, na Figura 13 (c), em que pode ser visualizada a diferença na concentração de nitrato no reator aeróbio, entre as Etapas 1 e 2, podendo verificar a diferença na eficiência do processo de desnitrificação entre as duas Etapas, sendo a Etapa 2 mais eficiente que a Etapa 1.

Figura 12 – Valores de concentração de Nitrito, Nitrato, Namon e NTK no sistema AOA nas Etapas 1 e 2



Fonte: Autoria Própria (2020).

Observa-se na Figura 13 (a), as concentrações de nitrogênio amoniacal no sistema AOA. Verifica-se na Tabela 8 os valores médios do afluente e do efluente dos reatores R1, R2 e R3 para nitrogênio amoniacal de 22, 26, 19 e 19 mg L⁻¹, respectivamente, na Etapa 1. Ainda observando a Tabela 8, os valores médios da Etapa 2 para nitrogênio amoniacal são 28 mg L⁻¹ para afluente, 45 mg L⁻¹ para R1, 5 mg L⁻¹ para R2 e 3 mg L⁻¹ para R3.

Nota-se que em ambas as Etapas a concentração de nitrogênio amoniacal aumentou no reator anaeróbico devido ao processo de amonificação que ocorre nesse ambiente. Porém percebe-se que na Etapa 2 a amonificação ocorreu de forma mais eficiente no reator anaeróbico aumentando de 28 mg L⁻¹ da entrada para 45 mg L⁻¹ para o efluente do R1, em seguida sendo reduzida para 5 mg L⁻¹ no R2. Na Etapa 1, como pode ser observado na Figura 13 (a), o processo de amonificação no reator anaeróbico apresentou uma baixa taxa (13,4%), isso pode ser justificado devido a recirculação do efluente do R3 para o R1 que ocorreu na Etapa 1, promovendo a diluição da concentração de N-amon no R1 e diminuindo a eficiência do processo de amonificação.

Em seguida, nos outros reatores, a redução da amônia também apresentou baixos valores de eficiência. Isso pode ser justificado, pois como visto anteriormente na Etapa 1 o processo de nitrificação e desnitrificação do sistema AOA não ocorreu de forma eficiente, devido às concentrações de OD no reator aeróbico e a baixa concentração de carbono disponível do reator anóxico. Assim, com a baixa eficiência nesses processos, o progresso nas conversões e reduções de todas as formas de nitrogênio no sistema foi afetado.

Desse modo, na Etapa 2, após as mudanças nas condições do sistema AOA, foram obtidas porcentagens de remoções mais elevadas no sistema, como pode ser observado na Figura 13 (a) com a variação das concentrações de N-amon, alcançando uma eficiência de remoção de 88,30% e uma concentração média de nitrogênio amoniacal de 3 mg L⁻¹ no efluente final.

Inclusive, ao aplicar o teste de estatística, para N-amoniacal, verificou-se que houve diferença significativa entre as duas Etapas de operação (p-valor = <0,0001), ou seja, a mudança no sistema realizada na Etapa 2 (intermitência de areação no R2), influenciou na eficiência de remoção de N-amoniacal, sendo maior na Etapa 2.

A resolução 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece a concentração máxima de 20 mg L^{-1} de nitrogênio amoniacal, para o lançamento de esgoto tratado (Brasil, 2011). Destaca-se que na Etapa 1 o sistema AOA não atendeu ao critério estabelecido por esta resolução, quanto a concentração de N-amon para o lançamento de esgoto tratado. No entanto esse critério foi atendido na Etapa 2, com uma concentração média no efluente final de 3 mg L^{-1} .

Liu et al. (2020) investigaram um biorreator AOA-SBR com 10 litros de volume útil e águas residuárias sintéticas na remoção de matéria carbonácea, nitrogênio e fósforo em diferentes tempos de ciclo. Utilizando concentração de entrada afluyente de $26 - 30 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{NH}_4^+\text{-N}$, no tempo de ciclo T2 com 12 horas, alcançou eficiência de remoção de 99,77% de $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Firmando o sistema AOA apresentado que alcançou valores médios na eficiência de remoção de N-amon acima de 85%, considerando condições diferentes entre os sistemas, como TDH, volume e operação, pode-se dizer que tanto o sistema de Liu et al. (2020) e o sistema AOA alcançaram taxas eficientes de remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Verifica-se na Tabela 8 as concentrações de nitrito e nitrato encontradas no sistema AOA nas Etapas 1 e 2. Observa-se que para nitrito na Etapa 1, foram encontrados valores médios de $0,0363 \text{ mg L}^{-1}$, $0,0048 \text{ mg L}^{-1}$, $0,173 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,551 \text{ mg L}^{-1}$, para afluyente, R1, R2 e R3, respectivamente. Enquanto isso, na Etapa 2 nota-se valores médios para nitrito de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ para afluyente, $0,004 \text{ mg L}^{-1}$ para R1, $0,562 \text{ mg L}^{-1}$ para R2 e $0,306 \text{ mg L}^{-1}$ para R3.

Observa-se na Etapa 1 que os valores médios de nitrato para afluyente, R1, R2 e R3 foram de $0,779$, $2,290$, $4,190$ e $2,980 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Já na Etapa 02 nota-se valores médios para nitrato de $1,29 \text{ mg L}^{-1}$ para afluyente, $2,09 \text{ mg L}^{-1}$ para R1, $16,12 \text{ mg L}^{-1}$ para R2 e $3,21 \text{ mg L}^{-1}$ para R3.

Percebe-se nas Figuras 13 (b) e (c) que na Etapa 1 as concentrações de nitrito e nitrato foram menores do que as concentrações apresentadas na Etapa 2 no reator aeróbio, isso porque, na Etapa 2 o processo de nitrificação alcançou uma eficiência média de 85,30%, enquanto que na Etapa 1 essa eficiência chegou a um valor médio de 49,40%, devido às mudanças no sistema, em relação à concentração de OD no R2, que possibilitou a melhor eficiência desse processo.

Além disso, verifica-se que na Etapa 2 a redução de nitrito e nitrato no sistema foi maior em relação à Etapa 1. Com o processo de conversão que ocorre no sistema em todas as formas de nitrogênio, através da nitrificação e desnitrificação que ocorrem na sequência dos reatores aeróbio e anóxico, o nitrito foi reduzido tendo um efluente final com $0,306 \text{ mg L}^{-1}$, e o nitrato com concentração final de $3,21 \text{ mg L}^{-1}$, o que se deve à alta taxa de eficiência de desnitrificação (92,11%) alcançada na Etapa 2.

A nitrificação foi obtida no reator aeróbio, que apresenta configuração MBBR (reator biológico com leito móvel), processo que possibilita a ação da biomassa em suspensão e biomassa aderida no meio suporte, a biomassa em suspensão é promovida por meio do sistema de aeração, além disso, para nitrificação têm-se valores de OD acima de $4,5 \text{ mg L}^{-1}$, com intermitência de aeração.

Segundo Biase et al. (2019), uma alternativa para alcançar a nitrificação completa é a utilização de um MBBR após um tratamento convencional de remoção de carbono, como o processo de lodos ativados. No presente estudo, no sistema AOA a maior parcela de remoção de matéria orgânica foi obtida no reator anaeróbio.

Segundo Philips et al. (2002), considerando a reação química entre glicose e nitrato, são necessários $2,68 \text{ g}$ de DQO para cada grama de nitrato, entretanto, o autor sugere que na prática esta relação seja superior a 4 para que a desnitrificação ocorra de forma rápida e completa. A adição de glicose, no reator anóxico, manteve a relação carbono/nitrato acima de 4,0 ($5,8 \pm 1,4$), desta forma, valores elevados nas taxas de eficiência da desnitrificação foram obtidos (entre 84% e 98%). Zhao et al. (2018) alcançaram uma eficiência de remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ acima de 98% com relação de C/N entre 2,5 e 5,3. Já a maior eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total (80,15%) foi alcançada com relação C/N de 5,3.

A elevada eficiência do processo de desnitrificação (92,11%), verificada no sistema AOA, foi alcançada principalmente no reator anóxico, devido às condições favoráveis neste ambiente, baixa concentração de OD e presença de uma fonte de carbono facilmente assimilável.

Para as concentrações de NTK, observam-se na Tabela 8 os valores médios, máximos e mínimos para as duas Etapas. Para a Etapa 1, verifica-se valores médios na concentração de NTK de 48, 323, 25 e 24 mg L^{-1} , para afluente, R1, R2 e R3, respectivamente. Enquanto que na Etapa 2 os valores médios das

concentrações de NTK ficaram em 54 mg L⁻¹ para afluente, 49 mg L⁻¹ para R1, 8 mg L⁻¹ para o R2 e 8 mg L⁻¹ para o efluente final, R3.

Como pode ser observado na Figura 13 (d), na Etapa 1, as concentrações de NTK em todos os reatores, verifica-se que o processo de remoção não alcançou altas taxas de eficiência, tendo um efluente final com concentração de 24 mg L⁻¹, quando a concentração afluente era de 48 mg L⁻¹, alcançando eficiência média de 49,43%. Ao contrário do que ocorreu na Etapa 2, em que o afluente apresentava concentração de 54 mg L⁻¹, e o efluente final do sistema chegou a valores de 8 mg L⁻¹, apresentando eficiência média de remoção de 85,29%. Com isso, percebe-se que em todo o ciclo de redução e conversão das formas de nitrogênio analisados no sistema AOA, a Etapa 2 foi a que apresentou melhores resultados nas eficiências de remoção.

Além disso, ao aplicar o teste de estatística para NTK, verificou-se que houve diferença significativa entre as duas Etapas de operação (p-valor = <0,0001), ou seja, as mudanças no.

sistema realizadas na Etapa 2 (intermitência de aeração no R2 e a adição da fonte externa de carbono no R3), interferiram na eficiência de remoção do NTK, sendo maior na Etapa 2.

A concentração de nitrogênio total reduziu gradativamente ao longo das unidades de tratamento, apresentando uma eficiência de remoção de 43,02% na Etapa 1, tendo uma concentração no efluente final de 28 mg L⁻¹, enquanto que na Etapa 2 o valor obtido na saída do sistema foi de 11 mg L⁻¹; na Etapa 2 a remoção de nitrogênio total também apresentou maior eficiência, com valores de 79,31%.

Luo et al. (2014) obtiveram desnitrificação parcial devido à presença de zonas anaeróbias/anóxicas no interior do biofilme formado na superfície do material suporte (esponja de poliuretano), em um sistema MBBR com remoção média de nitrogênio total de 44,3 ± 10,3%. Isto explica a necessidade do sistema anóxico para maior conversão de nitrato em nitrogênio gasoso, apesar da existência do biofilme no reator aeróbio.

Liu et al. (2013) avaliaram um sistema AOA contínuo em escala de laboratório para remoção de nutrientes, com quatros reatores biológicos (4 L cada) e um decantador (8 L), utilizando água residuária sintética. O sistema foi avaliado em

duas Etapas, sendo na Etapa 1 com TDH de 2 horas no reator anaeróbio, 4 horas no reator aeróbio e 2 horas no reator anóxico.

Na Etapa 2 com o TDH de 2 horas no reator anaeróbio, 2 horas no reator aeróbio e 4 horas no reator anóxico. Os autores obtiveram eficiência de remoção de amônia de $89,2 \pm 8,4\%$, e eficiência de nitrogênio total de $65,4 \pm 3,5\%$, com concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ de $50,0 \pm 2,6 \text{ mg L}^{-1}$, no afluente na Etapa 1 (LIU et al., 2013).

Enquanto isso, na Etapa 2, além das mudanças nos TDH dos reatores aeróbio e anóxico, foi elevada a concentração de OD de $0,4 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para $1,2 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$, para melhorar a remoção de amônia e nitrogênio total, com isso, obteve-se valores médios de eficiência de remoção de $95,1 \pm 1,6\%$ para $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e acima de 90% para nitrogênio total com efluente final com concentração inferior a $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ (LIU et al., 2013).

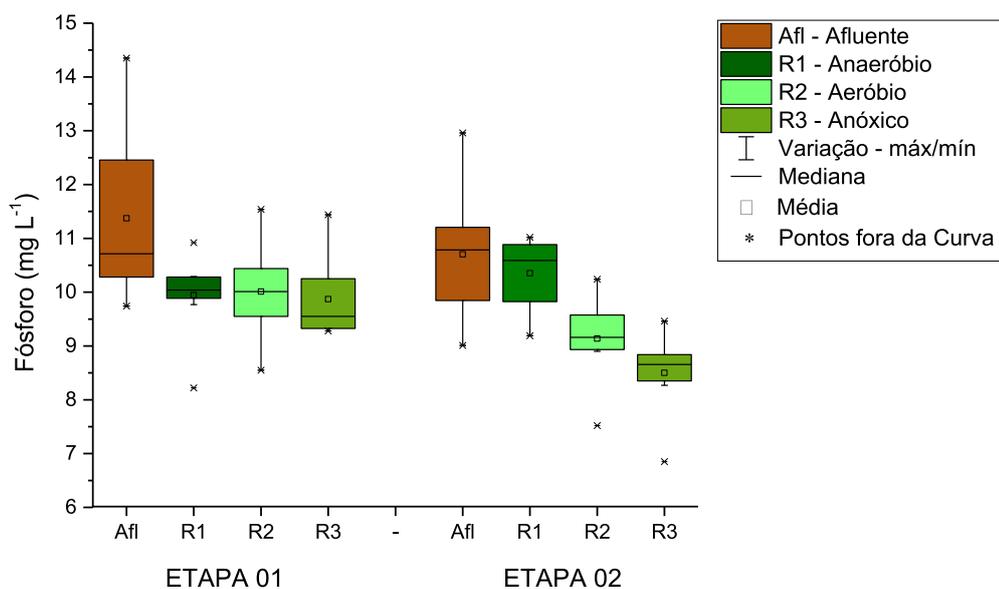
Assim como ocorreu com o sistema apresentado neste trabalho, Liu et al. (2013), realizaram alterações no segundo ciclo de análises, aumentando a concentração de OD no reator aeróbio, para alcançar maiores eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal e total.

Ramos, Paredes e Molina (2017), investigaram um sistema AOA sob condições SAG-SBR (reator em lote de sequenciamento de crescimento suspenso e aderido), em escala de laboratório. Com um reator de volume útil de 10,2 litros, alimentado com água residuária sintética. Foram avaliados 4 ciclos de trabalho em diferentes TDH das fases anaeróbio-aeróbia-anóxica-sedimentação. Com afluente apresentando valores de concentração de NTK entre $39,57 \text{ mg L}^{-1}$ e $40,04 \text{ mg L}^{-1}$, nos 4 ciclos avaliados, o sistema alcançou eficiência de remoção de NTK acima de 95% em todos os ciclos avaliados. O ciclo C com 11,5 horas de TDH e afluente de $39,96 \text{ mg L}^{-1}$ de NTK, apresentou maior eficiência de remoção para NTK de 98,72%, e alta eficiência no processo de nitrificação.

Pode-se dizer que o sistema AOA apresentado obteve alta eficiência de remoção de NTK, acima de 80%, endossando os autores Ramos; Paredes; Molina, (2017), que também obtiveram altas remoções de NTK no sistema analisado, mesmo com diferenças na configuração de cada sistema.

Na Figura 14 é possível observar os valores das concentrações de fósforo em todo o sistema nas Etapas 1 e 2.

Figura 13 – Valores obtidos de Fósforo nos reatores nas Etapas 1 e 2



Fonte: Autoria Própria (2020).

Por meio da Figura 14 é possível verificar as concentrações em mg L⁻¹ em cada reator e no afluente em cada Etapa, podendo identificar valores médios, pontos fora da curva, mediana e a variação na concentração de fósforo no sistema.

Observando a Tabela 8, verificam-se os valores médios, máximos e mínimos de fósforo. Nota-se que na Etapa 1 os valores médios para PT, ficaram em 11, 10, 10 e 10 mg L⁻¹ para afluente, R1, R2 e R3, respectivamente. Percebe-se, na Figura 14, que ocorreu diminuição de remoção média de 10,49% na concentração de PT no reator anaeróbio, um pequeno aumento no reator aeróbio, e uma pequena diminuição no reator anóxico, sem variação significativa nas concentrações entre os reatores durante o processo na Etapa 1.

Enquanto que na Etapa 2 o sistema apresentou valores médios nas concentrações de PT de 11 mg L⁻¹ para afluente, 10 mg L⁻¹ para R1, 9 mg L⁻¹ para o R2 e 8 mg L⁻¹ para R3. Nesta Etapa, como pode ser observado na Figura 14, houve uma redução das concentrações de PT ao longo de todo o sistema, apresentando valor médio de eficiência de remoção de 20,15%.

Ao aplicar o teste de estatística, para PT, verificou-se que não houve diferença significativa entre as duas Etapas de operação (p-valor = 0,0725), ou seja, as mudanças no sistema realizadas na Etapa 2 (intermitência de aeração no R2 e a adição da fonte externa de carbono no R3), não interferiram na eficiência de remoção de PT.

Luo et al. (2014), utilizando um sistema MBBR, (40 L) em escala de bancada, com TDH de 24 horas, obtiveram remoção de fósforo de 35%, portanto, a presença do biofilme não é suficiente para promover remoção satisfatória de fósforo. Assim como no sistema AOA, a presença de biofilme do reator aeróbio, não foi suficiente para aumentar a remoção de fósforo do sistema.

Biase et al. (2019), em sua revisão sobre reatores MBBR, verificaram que a remoção biológica de fósforo pode ser implementada por meio de sistemas integrados de lodo ativado por filme fixo (IFAS), a configuração é composta por uma zona anaeróbia, seguida por MBBRs aerados para remoção de carbono e nitrogênio, e a recirculação do lodo secundário para a zona anaeróbia. Portanto, os ambientes anaeróbios e aeróbios favorecem o metabolismo dos organismos acumuladores de fósforo (PAO). A separação final de sólidos pode ocorrer em um decantador ou em um MBR externo ou integrado.

Mota; Sperling, (2009) referem-se à remoção biológica de fósforo utilizando uma condição chamada absorção em excesso de fósforo pelo lodo. Em uma zona anaeróbia ocorre a liberação de fosfato do lodo para a fase líquida do reator, em seguida, o efluente passa por uma zona aeróbia em que os organismos absorvem o fósforo liberado. Após esse processo, é efetuado o descarte do excesso de lodo produzido no reator, e, dessa forma, o fósforo retido no lodo é retirado por meio do descarte de lodo, promovendo a remoção de P do sistema.

Sobre os princípios da remoção biológica de fósforo, para Mota; Sperling (2009), um mecanismo conhecido para remoção de fósforo é sua absorção no lodo para que seja retirado do sistema juntamente com o lodo excedente. Como feito nos sistemas convencionais de lodos ativados, nestes sistemas cerca de 2,5% do peso do lodo retirado se constitui de fósforo. Observa-se assim que, como no sistema AOA apresentado, não foi realizado o processo de retirada do lodo do sistema, esse fato pode ter influenciado nas eficiências de remoção de fósforo.

Mota; Sperling, (2009) destacam a importância da recirculação do lodo para o reator anaeróbio e remoção de fósforo, porém, ressalta o problema de introduzir muito nitrato no ambiente anaeróbio porque o excesso do nitrato pode influenciar na remoção de fósforo, pois a matéria orgânica disponível que seria necessária, pode ser utilizada para remoção de nitrato, interferindo na eficiência do processo de remoção.

Portanto, a recirculação do lodo da fase anóxica para anaeróbia e o descarte do lodo desempenham um papel fundamental no processo de remoção de fósforo em sistemas biológicos, e a ausência dessas Etapas podem ter contribuído para o baixo desempenho do sistema AOA na remoção desse nutriente.

Somado a isso, Ferro et al. (2021), avaliando um sistema contínuo AOA, alimentado com esgoto sintético, com TDH e volume de 8 h (22,1 L) para o reator anaeróbio, 7,3 h (19,9 L) para o reator aeróbio e 6,4 h (17,4 L) para reator anóxico. Quando uma fonte externa de carbono foi adicionada no reator anóxico, utilizando 20% de afluente sintético bruto, os autores observaram redução na eficiência de remoção de fósforo. Ao contrário do que ocorreu no sistema AOA apresentado, pois, quando foi adicionado a glicose como fonte externa de carbono no R3, a eficiência média de remoção de fósforo aumentou de 12,24% (Etapa 1), para 20,15% (Etapa 2).

Dong et al. (2021), avaliando o impacto do triclosan na remoção de fosfato em lodos ativados, em dois SBRs operados no modo AOA, verificaram que a adição de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de TCS afeta adversamente os PAOs. A variação média na eficiência de remoção de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, entre a amostra controle (sem adição de TCS) e a amostra fortificada, foi de 16%. Após período de adaptação de, aproximadamente 110 dias, as taxas de remoção foram semelhantes, sendo para o sistema AOA na Etapa 2, uma média de remoção de 20,15%.

Dessa forma, observa-se que todos estes fatores podem ter contribuído para o baixo desempenho do sistema combinado na remoção de fósforo.

5.4 Avaliação do desempenho do sistema AOA na remoção dos contaminantes emergentes

Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos para os contaminantes emergentes EE2 (17 α -etinilestradiol) e TCS (triclosan).

Tabela 9 – Resultados obtidos nas análises dos contaminantes emergentes nas Etapas 1 e 2

Parâmetros	Etapa 1				Etapa 2				
	Afl	R1	R2	R3	Afl	R1	R2	R3	
EE2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Méd	18,91	12,65	8,61	9,59	16,29	13,95	3,79	3,00
	DVP	2,22	2,44	3,01	3,66	1,08	1,23	0,67	1,37
	Máx	21,50	15,19	12,57	13,60	17,54	15,49	4,81	5,32
	Mín	14,57	8,85	4,70	4,51	14,74	11,29	3,05	1,56
TCS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Méd	8,51	4,24	1,18	1,04	6,87	4,16	0,26	0,33
	DVP	2,77	1,20	0,44	0,57	1,76	1,09	0,38	0,25
	Máx	10,99	6,10	1,84	1,95	9,06	5,55	1,19	0,93
	Mín	2,65	2,69	0,79	0,41	2,92	1,84	0,08	0,16

Legenda: Méd = Média; DVP = Desvio Padrão; Mín = Valor Mínimo; Máx = Valor Máximo.

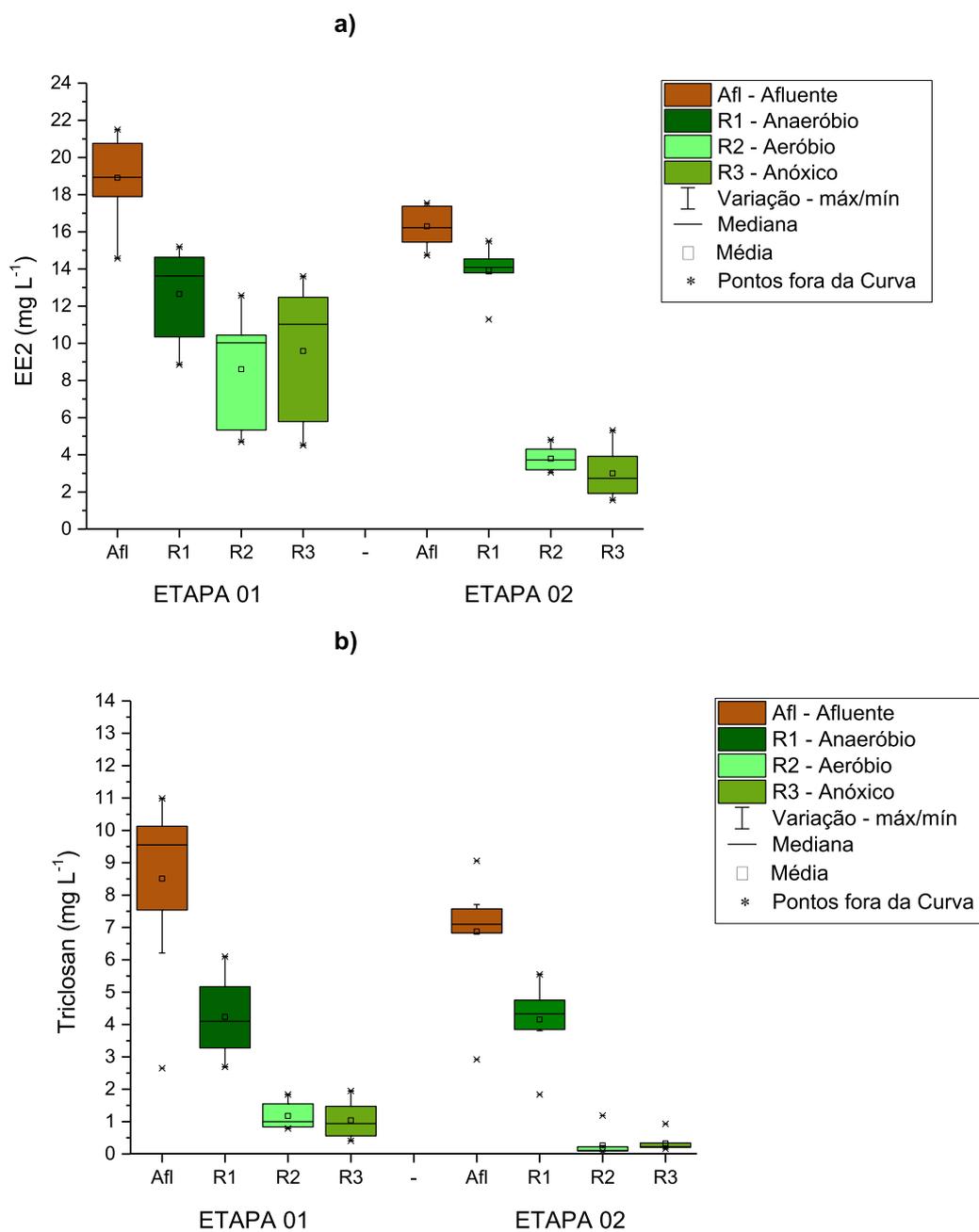
Analisando a Tabela 9, os valores médios das concentrações de EE2 e TCS, verifica-se que para ambos os compostos a redução foi mais eficiente na Etapa 2, com eficiência de remoção de TCS de 93,13% e EE2 de 81,68%, com concentrações médias no efluente final de $3,00 \mu\text{g L}^{-1}$ para EE2 e $0,33 \mu\text{g L}^{-1}$ para TCS.

Verifica-se na Etapa 1 valores médios nas concentrações de EE2 de 18,91, 12,65, 8,61 e $9,59 \mu\text{g L}^{-1}$ para afluente, e efluente de R1, R2 e R3, respectivamente. Para a Etapa 2 observam-se valores médios para EE2 de $16,29 \mu\text{g L}^{-1}$ para o afluente, $13,95 \mu\text{g L}^{-1}$ para R1, $3,79 \mu\text{g L}^{-1}$ para R2 e $3,00 \mu\text{g L}^{-1}$ para o R3.

Para o TCS nota-se maior eficiência de remoção comparado ao EE2, apresentando concentrações médias de 8,51, 4,24, 1,18 e $1,04 \mu\text{g L}^{-1}$ para afluente, R1, R2 e R3, respectivamente, na Etapa 1. Percebe-se na Etapa 2 um aumento na eficiência de remoção do TCS com valores médios de concentração de 6,87, 4,16, 0,26 e $0,33 \mu\text{g L}^{-1}$ para afluente, R1, R2 e R3, de modo respectivo.

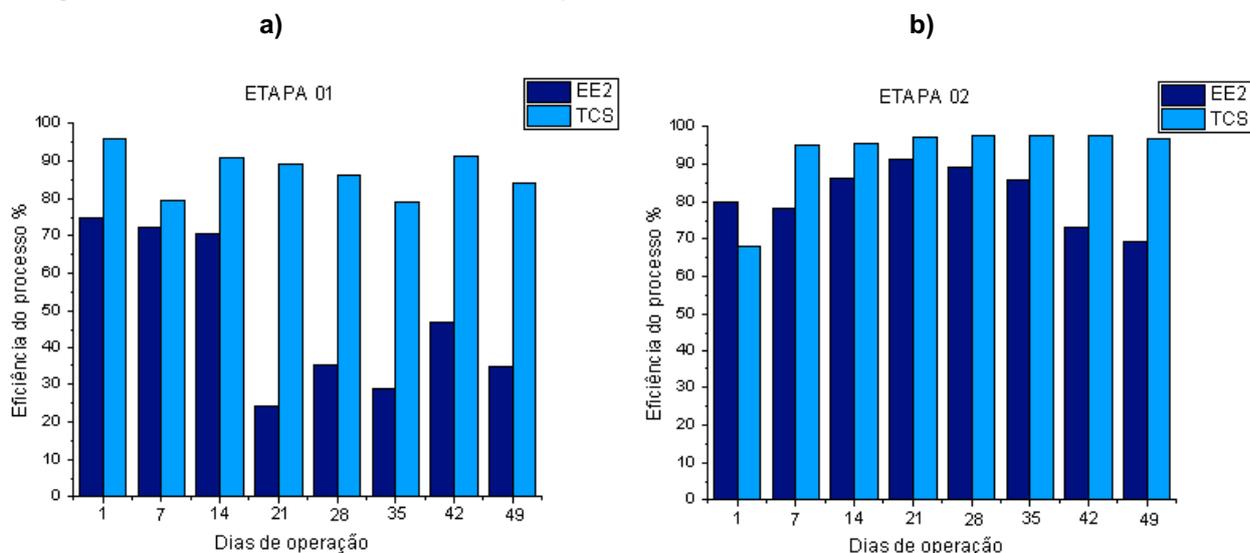
Na Figura 15 (a), podem ser verificadas as concentrações de EE2 e na Figura 15 (b) as concentrações de TCS no afluente e efluente de cada reator, e os referentes valores médios, pontos fora da curva e mediana. Acrescentando que puderam ser verificadas as variações e mudanças em ambas às Etapas.

Figura 14 – Valores das concentrações de EE2 e TCS em todo os reatores obtidos nas análises, das Etapas 1 e 2



Na Figura 16 (a) podem ser observados os valores de eficiência de remoção dos compostos EE2 e TCS ao longo do período de análise da Etapa 1 e na Figura 16 (b), podem ser observados os valores de eficiência de remoção dos compostos EE2 e TCS ao longo do período de análise da Etapa 2.

Figura 15 – Valores da eficiência de remoção de EE2 e TCS no sistema AOA, nas Etapas 1 e 2



Fonte: Autoria Própria (2020).

Visualizando a Figura 16 (a), os resultados de eficiência de remoção dos contaminantes emergentes, obteve-se durante o tratamento realizado na unidade anaeróbia uma remoção de 45,01% de TCS e de 32,16% de EE2 para Etapa 1, e observando a Figura 16 (b) para a Etapa 2, uma remoção de 38,83% de TCS e de 14,31% de EE2. Já a remoção média de TCS obtida nas unidades subsequentes foi superior a 80% para o R2 e para R3 acima de 85% na Etapa 1, enquanto que na Etapa 2, tanto para R2 quanto para R3, a remoção manteve-se acima de 90%.

O EE2 obteve redução de 53,75% no R2 e 48,45% no R3 na Etapa 1. Já na Etapa 2 apresentou 76,74% de remoção no R2, e a eficiência final do sistema foi de 81,68% com concentração média de $3,00 \mu\text{g L}^{-1}$ no efluente.

A remoção média de TCS foi de 87,10% ($24,8 \mu\text{g L}^{-1} \text{ d}$) na Etapa 1, e 93,13% na Etapa 2 ($20,1 \mu\text{g L}^{-1} \text{ d}$). Verifica-se, portanto, que esse composto é facilmente biodegradado. Orhon et al. (2018) verificaram uma remoção biológica de 94 % de TCS, utilizando uma carga de 0,5 e $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}$. Segundo os autores, valores superiores (entre 10 e $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}$) diminuem consideravelmente a eficiência da remoção do processo de lodos ativados. Petrie et al. (2014) constataram que o triclosan é preferencialmente removido por biodegradação, com eficiência de remoção de 84% utilizando um reator aeróbio com TDH de 24 h e idade do lodo de 30 dias.

Verificou-se a partir dos valores obtidos para EE2 que, provavelmente, o processo de biodegradação foi dominante. Alvarino et al. (2016) relacionaram a

remoção de EE2 e a nitrificação, e observaram baixa eficiência de remoção de EE2, quando o processo de nitrificação não foi efetivo, e atribuíram esse fato à presença da amônia monooxigenase (AMO), responsável pela nitrificação e capaz de realizar o cometabolismo. Portanto, assim como no estudo realizado por Casas et al. (2015), no qual foram estudados três MBBR em série, verificou-se que a degradação de micropoluentes ocorreu paralelamente à remoção de nitrogênio e matéria orgânica, indicando que a remoção dos compostos de interesse ocorreu a partir do cometabolismo.

Com isso, voltado aos estudos de Alvarino et al. (2016) e Casas et al. (2015), pode-se justificar a melhor eficiência de remoção do composto EE2 alcançada na Etapa 2 pelo sistema AOA, pois nessa Etapa obteve-se maior eficiência no processo de nitrificação e maiores remoções de NT, comparados com a Etapa 1. Portanto, relacionando a eficiência de remoção do composto EE2 ao cometabolismo, verifica-se que a Etapa 2 alcançou maior eficiência de remoção, devido às mudanças efetuadas no sistema (aeração no R2 e adição da fonte externa de carbono no R3).

Luo et al. (2014) verificaram elevada remoção dos hormônios estrogênicos, superior a 85%, incluindo EE2, e dos produtos químicos industriais, superior a 70%, incluindo TCS com remoção em torno de 90%. Os autores atribuíram os altos valores de remoção à alta hidrofobicidade dos compostos ($\text{LogD} > 3,2$). EE2 e TCS são compostos neutros e, portanto, apresentam valores de LogD iguais aos valores de LogKow , 3,7 e 4,8, respectivamente. Ainda no estudo realizado por Luo et al. (2014b), eles calcularam a carga dos micropoluentes removida do MBBR por sorção e biodegradação. Os resultados obtidos mostram que o TCS apresentou a biodegradação como principal via de remoção, e o EE2 apresentou o cometabolismo como principal via de remoção; valores de sorção de TCS foram inferiores a 6%, e para EE2 a sorção foi ainda menor. Já os valores para o processo de biodegradação ultrapassaram os 70% para EE2 e foram superiores a 85% para TCS.

Odize et al. (2017) constataram que a remoção de EE2 está diretamente relacionada às condições específicas de cada unidade de tratamento. Em ensaios em batelada, os autores verificaram que a remoção por biodegradação é dominante em lodos nitrificantes e desnitrificantes (58% e 74%, respectivamente, do total descartado), já para o lodo secundário o processo dominante foi a sorção (77%).

Phan et al. (2014) avaliaram um MBR anóxico-aeróbio em escala de laboratório, utilizando um reator anóxico com 13,8 litros e um aeróbio com 11,7 litros com um módulo imerso de membrana de fibra oca de ultrafiltração, com TDH de 24 horas sendo 13 horas no reator anóxico e 11 horas no reator aeróbio, alimentado com água residuária sintética. Constataram que alguns produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais como o triclosan, são retirados em zonas com baixo OD e POR. Sendo o triclosan um composto hidrofóbico, ele pode ser eliminado por sorção e/ou biodegradação. Ressaltaram ainda que a maior concentração de compostos hidrofóbicos como o triclosan no lodo em uma zona anaeróbia, confirmou a elevada eficiência de sorção do lodo anóxico/anaeróbio.

Corroborando com a verificação de Phan et al. (2014), no sistema AOA apresentado ocorreu remoção significativa de TCS em uma zona com baixo OD e POR, e a eficiência de remoção alcançada para TCS no reator anaeróbio ficou acima de 45%. Já no reator anóxico não foi possível identificar, pois a concentração de entrada do TCS foi muito baixa, próxima ao limite de quantificação do método.

Em relação à adsorção ao lodo, Phan et al. (2014) avaliaram a recirculação interna entre os reatores anóxico e aeróbio, e constataram que durante o período em que ocorreu a recirculação interna, a sorção no lodo foi similar entre os reatores, devido à mistura dos efluentes, no entanto, no período sem a recirculação interna, foi observada sorção muito mais elevada no reator anóxico.

Kent; Tay, (2019) analisaram um SBR com volume de 5,5 litros e com TDH de 8,3 horas, alimentado com afluente sintético. Com uma concentração afluente de $530 \mu\text{g L}^{-1}$ de EE2. Como o sistema SBR possui pouco crescimento de lodo, o mecanismo de remoção por adsorção vai diminuindo com o tempo e a saturação. No início do processo com o crescimento do novo lodo, o mecanismo principal de remoção do EE2 foi a adsorção, embora a degradação também esteve presente. Após a verificação da diminuição na eficiência de remoção do EE2, perto do ciclo 145, em que a eficiência atingiu 49% e começou a diminuir, é observada uma mudança no mecanismo de remoção desse composto, sendo predominante a degradação.

Kent; Tay, (2019) ressaltam que a degradação não possui um resultado estável e sua curva pode aumentar, diminuir ou ficar constante de acordo com a concentração do contaminante presente. Com os testes de adsorção realizados no SBR, Kent; Tay, (2019) constataram que a eficiência de remoção de 49% de EE2 foi

por meio do mecanismo de adsorção que, após o ciclo 145 o lodo saturou e, apesar disso, a remoção de EE2 chegou a 77% de eficiência, e permaneceu até o final do experimento (ciclo 326).

Observaram ainda, que com a saturação do lodo, o resultado de adsorção alcançado seria devido ao crescimento do novo lodo no sistema, no entanto, a eficiência de remoção de 77% de EE2 foi atribuída ao mecanismo de remoção por degradação, pois o crescimento do lodo e a porcentagem de remoção por adsorção, a partir do período de saturação do lodo, seriam muito baixos, em torno de 0,09%, assim a degradação se sobressai como principal mecanismo de remoção neste estudo (KENT; TAY, 2019).

Balest et al. (2008) avaliaram um reator SBBGR (reator granular de biofiltro em batelada sequencial), de escala de laboratório com volume de 30 litros, alimentado com efluente primário de uma ETER, para remoção de desreguladores endócrinos. O funcionamento do reator é composto por enchimento, reação em uma zona aeróbia e extração. Verificou-se no afluente uma concentração média de EE2 de $17,6 \text{ ng L}^{-1}$, e o sistema obteve eficiência média de remoção de 84%, mostrando que esse tipo de sistema apresenta um bom desempenho para remoção deste composto.

Assim pode-se notar que entre as Etapas 1 e 2 apresentadas para o sistema AOA, a Etapa 2 apresentou maiores eficiências de remoção tanto para EE2 (81,68%) quanto para TCS (93,13%). Isso deve-se às mudanças realizadas no sistema quanto à concentração de OD, que na Etapa 1 teve uma intermitência de areação de 3 horas ligada e 1 hora desligada, e na Etapa 2 com 1 hora e 30 minutos ligada e 30 minutos desligada, que ocorreu no reator aeróbio e a adição da fonte externa de carbono no reator anóxico com concentração da solução de glicose de 190 mg L^{-1} e vazão de $0,095 \text{ L h}^{-1}$, que melhoraram a eficiência nos processos de nitrificação e desnitrificação, melhorando consideravelmente o desempenho da eficiência de remoção dos contaminantes emergentes no sistema.

Além disso, ao aplicar o teste de estatística para EE2 e TCS, verificou-se que houve diferença significativa entre as duas Etapas para os dois contaminantes (p-valor = 0,0013 para EE2) e (p-valor = 0,0202 para TCS), ou seja, as mudanças no sistema realizadas na Etapa 2 (intermitência de areação no R2 e a adição da fonte externa de carbono no R3), influenciaram na eficiência de remoção de EE2 e TCS, sendo maior na Etapa 2.

Por fim, é possível observar que os mecanismos de adsorção e degradação podem estar presentes no mesmo sistema de tratamento, dependendo de alguns fatores como concentração dos compostos, comunidade bacteriana, idade do lodo, crescimento do lodo e TDH. No sistema AOA apresentado, pode-se dizer que o principal mecanismo de remoção foi a biodegradação, em consequência das altas eficiências de remoção alcançadas para EE2 e TCS concordando com os resultados obtidos pelos autores Alvarino et al. (2016), Luo et al. (2014), Casas et al. (2015) e Kent; Tay, (2019), que encontraram altas remoções desses compostos em reatores biológicos com características semelhantes às condições do sistema AOA.

Na Tabela 10, pode ser observado um resumo dos valores médios de eficiência de remoção alcançados no sistema AOA, para matéria carbonácea em termos de DQO de amostra bruta e DQO de amostra filtrada, NTK, N-amoniacoal, nitrificação, desnitrificação, fósforo, EE2 e TCS, das Etapas 1 e 2.

Tabela 10 – Resumo da eficiência média de remoção dos principais parâmetros analisados nas Etapas 1 e 2

Parâmetros	Eficiência média de remoção	
	Etapa 1	Etapa 2
DQO amostra bruta	97,1%	95,6%
DQO amostra filtrada	95,8%	89,2%
NTK	49,4%	85,3%
N-amon	13,4%	88,3%
Nitrificação	49,4%	85,3%
Desnitrificação	85,6%	92,1%
PT	12,2%	20,2%
EE2	48,5%	81,7%
TCS	87,1%	93,1%

NTK = Nitrogênio Total Kjeldahl; N-amon = Nitrogênio Amoniacoal; PT = Fósforo Total; EE2 = 17 α – etinilestradiol; TCS = Triclosan.

Fonte: Autoria Própria (2020).

Analisando as eficiências de remoções na Tabela 10, é possível observar que a Etapa 2 alcançou melhores resultados, e que as mudanças no sistema em relação à intermitência de aeração no R2 e a fonte externa de carbono no R3 contribuíram para o aumento da eficiência do sistema.

Destacam-se as eficiências de remoção de NTK (de 49,4% para 85,3%) e N-amon (de 13,4% para 88,3%) que aumentaram significativamente na Etapa 2, e também o aumento na eficiência dos processos de nitrificação e desnitrificação. Além disso, destaca-se a melhoria na eficiência de remoção de EE2 (de 48,5% para 81,7%) e TCS (de 87,1% para 93,1%) que, na Etapa 2, alcançaram melhores resultados, visto que o cometabolismo é um dos mecanismos responsáveis por essa remoção, estando relacionado à remoção de nitrogênio.

5.5 Avaliação da comunidade microbiana do sistema AOA

Após o sequenciamento das amostras de lodo de cada reator, coletadas em duas alturas distintas (4cm da base do reator e 30cm da base do reator), foi realizado o tratamento dos dados obtidos pelo sequenciamento 16S. Nesse tratamento, além do controle de qualidade realizado para eliminar erros de sequenciamento e gerar dados mais acurados, são gerados os índices de diversidade alpha (referente a diversidade da comunidade microbiana de cada amostra) e beta (comparação da diversidade das amostras entre sistemas distintos). Na sequência, é gerada a classificação taxonômica dos microrganismos sequenciados.

Na diversidade alpha foram obtidos os índices OTUs (riqueza observada), Chao1 (riqueza estimada) e Shannon (diversidade e riqueza). Conforme apresentado na Tabela 11, as sequências efetivas das amostras totais somaram 308.213 e essas leituras foram agrupadas em um total de 4.638 unidades taxonômicas operacionais (OTUs), com um nível de similaridade de 99%. Comparando as amostras de um mesmo reator, verificou-se que o número de OTUs é maior nas amostras coletadas no segundo ponto.

Essa mesma tendência também foi observada para o estimador de biodiversidade Chao. Em geral, a riqueza de bactérias aumentou do primeiro para o segundo ponto de coleta de cada reator, provavelmente, devido a menor concentração de lodo na parte inferior dos reatores, causada pela entrada de afluente, e, além disso, a presença do material suporte possibilita maior concentração de lodo ao longo do corpo dos reatores.

O índice de diversidade da população microbiana, estimador de Shannon, apresentou valores elevados para todas as amostras, com exceção de R2LP, e a maior diversidade (Shannon 8,52) foi encontrada em R3MP. Além disso, a partir da análise de rarefação, foram obtidas curvas assintóticas para todas as amostras, portanto, a cobertura verificada foi superior a 99%, indicando que o sequenciamento das amostras apresentou elevada profundidade.

Tabela 11 – Número de seqüências, OTUs, Chao1 e Shannon para os três reatores em diferentes alturas

Amostras	Número de seqüências	OTUs	Shannon <i>index</i>	Chao1 <i>index</i>
R1LP	41608	580	6,07	580
R1MP	42480	859	7,19	861
R2LP	17684	*	*	520
R2MP	68983	673	6,63	686
R3LP	43819	795	6,67	796
R3MP	93639	1731	8,52	1904

R1LP = Reator 1 (anaeróbio) ponto inferior; R1MP = Reator 1 (anaeróbio) ponto médio; R2LP = Reator 2 (aeróbio) ponto inferior; R2MP = Reator 2 (aeróbio) ponto médio; R3LP = Reator 3 (anóxico) ponto inferior; R3MP = Reator 3 (anóxico) ponto médio.

*As seqüências foram normalizadas em 41500, portanto, esta amostra não obteve valores de índices.

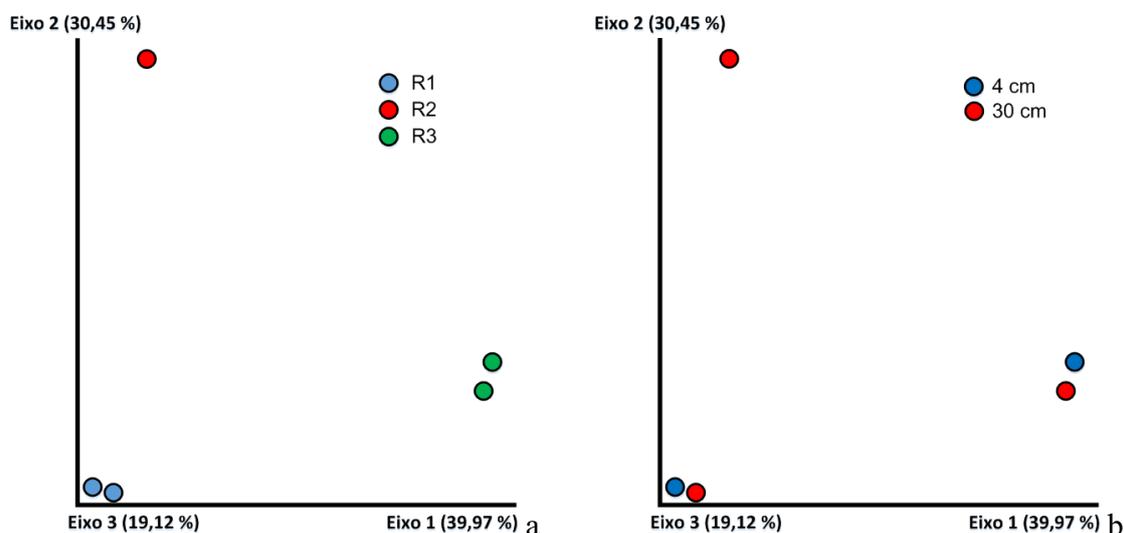
Fonte: Autoria Própria (2020).

A diversidade beta foi representada a partir dos gráficos de PCoA. Verificou-se que as amostras foram agrupadas de acordo com a condição de oxigenação de cada sistema, e, dessa forma, as amostras de cada reator estão em diferentes quadrantes (Figura 17a).

Quando o gráfico foi plotado considerando a altura em que as amostras foram coletadas, observa-se que esta variável apresenta pouca interferência na distribuição dos resultados, pois não houve agrupamento das amostras coletadas em alturas iguais (Figura 17b).

Assim, os resultados do PCoA confirmam que a principal diferença na comunidade microbiana, entre os três reatores em série, foi a oxigenação do sistema, condição que interfere diretamente na atividade desenvolvida por cada grupo de microrganismos em todos os reatores.

Figura 16 – Gráfico de análise de coordenadas principais (PCoA) usando distâncias de Bray-Curtis, condição de oxigenação (a), altura de coleta no reator (b).



Fonte: Aatoria Própria (2020).

Com relação à classificação taxonômica, o grau de identificação (nível taxonômico) variou de acordo com a classificação de cada microrganismo (a partir da classificação gerada pelo banco de dados utilizado). Os filos mais abundantes para R1 foram: *Firmicutes*, *Proteobacteria*, *Bacteroidetes*, *Chloroflexi*, *Synergistetes* e *Chlorobi*; para R2 foram: *Proteobacteria*, *Bacteroidetes*, *Firmicutes*, *Nitrospirae*, e para R3 foram: *Proteobacteria*, *Firmicutes*, *Chloroflexi*, *Bacteroidetes*, *Chlorobi*, nesta ordem, considerando o somatório do número de sequências das duas amostras de cada reator (Figura 18). Esses filos são representativos de sistemas de tratamento biológico de águas residuárias municipais.

Nie et al. (2019) avaliaram um reator MBR anaeróbio, e entre os filos identificados estão *Firmicutes* e *Bacteroidetes*, que segundo os autores, estão envolvidos nos processos de acidificação anaeróbia e de hidrólise. Observa-se, no sistema AOA avaliado, uma maior abundância do filo *Firmicutes* no R1 (Figura 18), portanto, a presença desse filo pode ter contribuído para o bom desempenho do reator anaeróbio.

Uma predominância de *Proteobacteria* foi verificada no R2 superior a 55% (57,4% e 67,9%), e no R3 (50,9% e 33,6%). Já no R1, o filo *Firmicutes* foi o mais representativo (50,42% e 27,42%), *Bacteroidetes* está presente nos três reatores

entre 6,7% (R3MP) e 15,9% (R2LP) (Figura 1). Liu et al. (2017), He et al. (2018) e Liu et al. (2020) avaliaram sistemas AOA-SBR. Na identificação taxonômica dos sistemas os filos encontrados em maior abundância foram *Proteobacteria* e *Bacteroidetes*. *Chloroflexi* (14,4% em R3) e *Chlorobi* (6,7% em R1) são encontrados em maior quantidade em R1 e R3, considerando o número total de sequências de cada amostra, *Nitrospirae* apresentou abundância de 2,67% (R2LP) e 1,50% (R2MP) (Figura 18), valores próximos aos encontrados por He et al. (2018). Esse filo representa os principais microrganismos responsáveis pelo processo de nitrificação.

No R3 foram encontrados os principais filos de bactérias desnitrificantes (Figura 18), comuns em águas residuárias, segundo Shen et al. (2013) e Lu, Chandran and Stensel (2014). Lu, Chandran and Stensel (2014), em sua revisão, fizeram um levantamento dos principais filos envolvidos no processo de desnitrificação: *proteobacteria*; *firmicutes*; *chloroflexi*; *bacteroidetes*; *chlorobi*; *verrucomicribia*; *armatimonadetes* (todos do reino das Bactérias) e *euryarchaeota* (do reino das *Archaeas*).

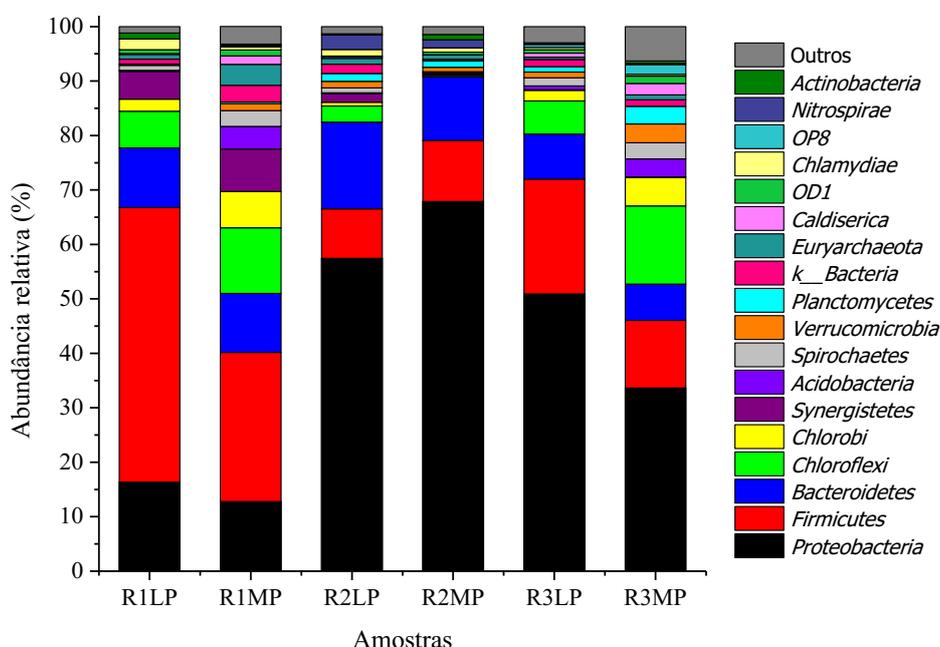
Shen et al. (2013) avaliaram um biorreator de leito fixo no desempenho do processo de desnitrificação, bem como sua comunidade microbiana presente no biofilme. Os principais filos encontrados foram: *Proteobacteria*, *Bacteroidetes*, *Chloroflexi*, *Firmicutes*, *Spirochaetes* e *Actinobacteria*, sendo o filo *Proteobacteria* o mais abundante com 85,50%. Os autores encontraram altas taxas de desnitrificação no sistema, ressaltando a participação das *Proteobacterias* nesse processo. Liu et al. (2017) concluíram que bactérias pertencentes aos filos *Proteobacteria* e *Bacteroidetes* podem ter exercido função significativa no processo da desnitrificação na zona anóxica do sistema. Todos os filos citados, relacionados ao processo de desnitrificação, foram encontrados no R3 (Figura 18).

Ye et al. (2018) estudaram um sistema com dois reatores foto-SBRs na remoção de nutrientes e matéria orgânica. Na avaliação da comunidade microbiana foram detectados como principais filos: *Proteobacteria*, *Bacteroidetes*, *Actinobacteria*, *Chloroflexi*, *Planctomycetes*, *Acidobacteria*, *Ignavibacteria* e *Chlorobi*, sendo o filo de maior abundância, o *Proteobacteria*. Além disso, os autores relataram que esse filo foi o mais resistente às mudanças nas condições do sistema; trata-se de um filo que apresenta diversas espécies metabólicas envolvidas na degradação de matéria orgânica e na remoção de nitrogênio e fósforo. No presente estudo, com

exceção do *Ignavibacteria*, foram encontrados todos esses filos nas amostras dos 3 reatores avaliados (Figura 18).

Os filos *Proteobacteria*, *Chloroflexi*, *Actinobacteria*, *Bacteroidetes* e *Nitrospirae* foram predominantes no trabalho realizado por Dai et al. (2020), em que diferentes concentrações de triclosan foram avaliadas. Dai et al. (2021) verificaram que o filo *Proteobacteria* contribui para a biodegradação de TCS. Zhang et al. (2020) verificaram que *Proteobacteria* pode ser sensível à presença de TCS, e avaliaram concentrações de 1, 2,5 e 4 mg L⁻¹.

Figura 17 – Abundância relativa de Bactérias e Archaea em nível de filo; amostras coletadas em alturas diferentes nos três reatores



R1LP = Reator 1 (anaeróbio) ponto inferior; R1MP = Reator 1 (anaeróbio) ponto médio; R2LP = Reator 2 (aeróbio) ponto inferior; R2MP = Reator 2 (aeróbio) ponto médio; R3LP = Reator 3 (anóxico) ponto inferior; R3MP = Reator 3 (anóxico) ponto médio.

Fonte: Autoria Própria (2020).

Assim como verificado por Wu et al. (2020) em um sistema anaeróbio, a classe mais abundante no R1 foi a *clostridia*, dentro do filo *Firmicutes*; dizem os autores os gêneros afiliados a essa classe podem realizar funções como hidrólise, fermentação e oxidação de ácido orgânico sintrófico em suas várias vias metabólicas. No presente estudo, os principais gêneros identificados dentro da

classe *clostridia* foram: *f_Veillonellaceae*, *Anaeromusa*, *Proteiniclasticum*, *f_Clostridiaceae*, *Veillonella*, *o_Clostridiales* e *Clostridium* (Figura 19a).

Aeromonas, *Leptothrix*, *Arcobacter*, *Thermononas* e *Sphaerotilus* estão entre os gêneros de *proteobacterias* que apresentaram maiores valores de abundância relativa nas amostras do R2 (Figura 19b). Dentre esses, *Aeromonas* e *Thermomonas*, além de *Flavobacterium*, *Cloacibacterium*, *Shewanella* que foram identificados como grupos fortemente relacionados à concentração de $\text{NH}_3\text{-N}$, de acordo com Yang et al. (2018). *Aeromonas* e *Thermomonas* apresentaram alta abundância relativa no R2 e aumento no número de sequências da amostra R2LP para a amostra R2MP, sendo que esses grupos também registraram aumento na abundância relativa em amostras analisadas ao longo do reator vertical de fluxo ascendente no estudo desenvolvido por Yang et al. (2018); conforme os autores, a diversidade e distribuição da comunidade bacteriana diferem na direção espacial em conformidade com as condições operacionais do reator.

Os organismos *Clostridium*, *Azospira*, *f_Comamonadaceae*, *Lactococcus*, *Dechloromonas* e *Sulfurospirillum* foram encontrados em elevada abundância relativa no R3 (Figura 19c). *Clostridium* está relacionado à remoção de nitrogênio, no processo de desnitrificação, observado em diferentes estudos (Niu et al., 2018; Li et al., 2019; Souza et al., 2020). *Azospira* e *f_Comamonadaceae*, no trabalho de He et al. (2018), foram classificadas como bactérias desnitrificantes.

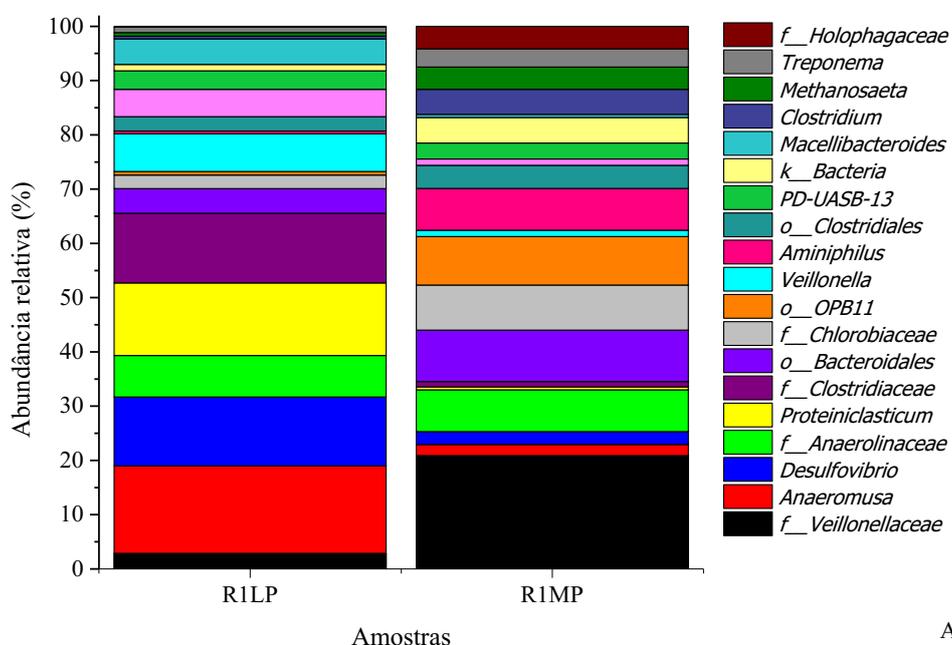
O gênero *Lactococcus* foi verificado nos três reatores. Phan et al. (2016) identificaram a participação de algumas bactérias, dentre elas, o gênero *Lactococcus*, na degradação de traço de contaminante orgânico (trace organic contaminant - TrOC). Portanto, esse grupo pode estar envolvido na remoção de TCS.

A ordem *Rhizobiales*, presente no R3 (Figura 19c), apresentou um aumento na abundância relativa na presença de TCS no trabalho de Aguilar-Romero et al. (2020). As famílias *Xanthomonadaceae* e *Chitinophagaceae* também foram identificadas na presença de TCS por Aguilar-Romero et al. (2020). Nesse estudo, os gêneros *Thermomonas* e *Ferruginibacter*, respectivamente, representam essas famílias no R2 (Figura 19b).

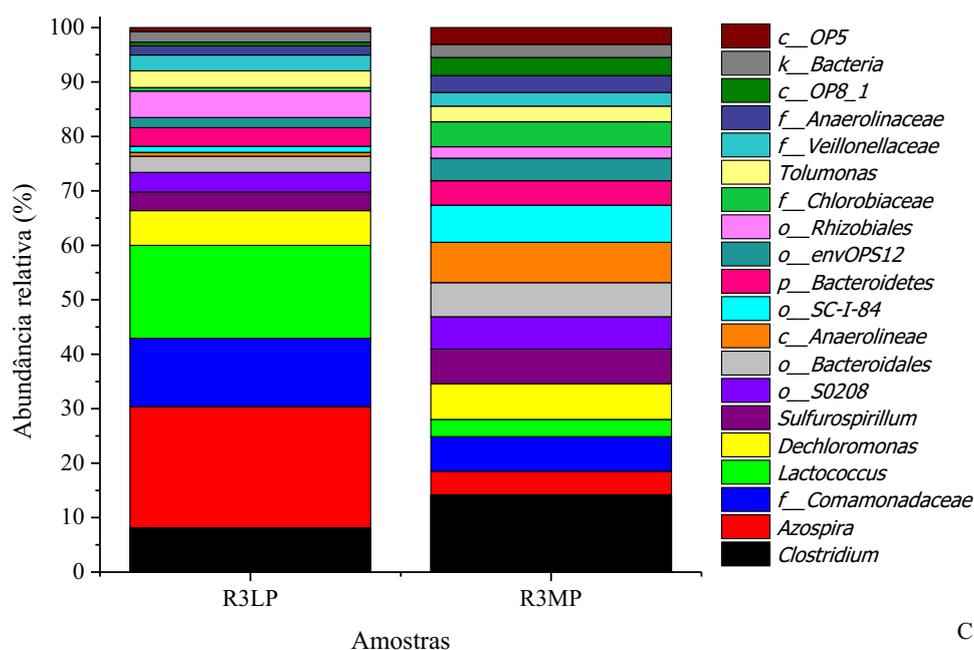
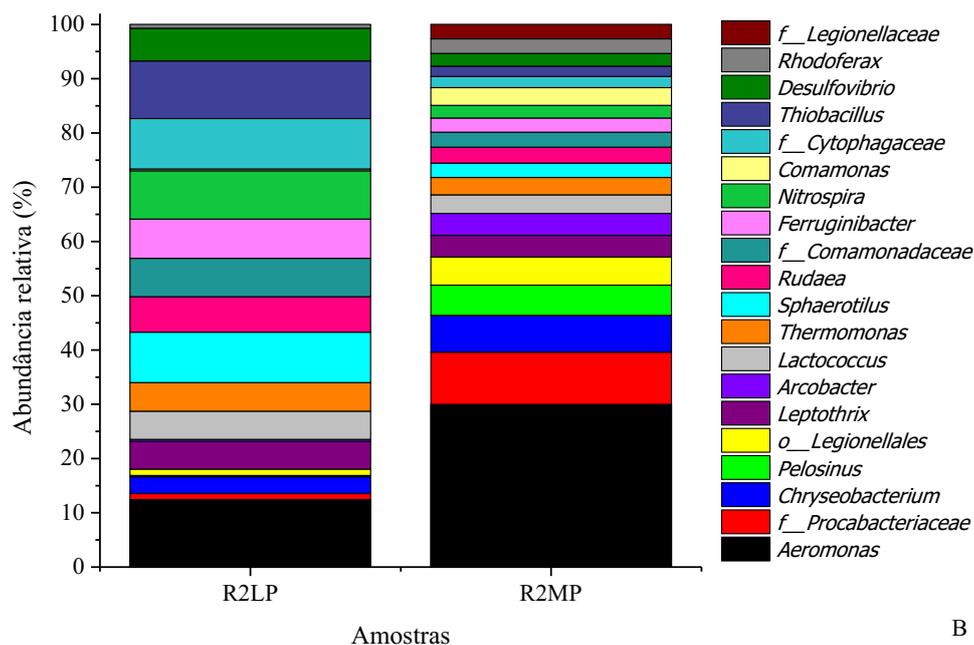
Dai et al. (2021) investigaram os microrganismos envolvidos na biodegradação de TCS durante o processo de nitrificação, e verificaram que *Thauera* e

Dechloromonas foram responsáveis pela propagação e transferência de genes resistentes a antibióticos (*antibiotics resistance genes* - ARGs). Segundo os autores, a evolução de bactérias envolvidas nos processos de nitrificação e desnitrificação pode contribuir com a disseminação de ARGs. Portanto, *Dechloromonas* pode ter desempenhado esta função no R3, no qual sua abundância relativa foi de 6.5% nas duas amostras.

Figura 18 – Abundância relativa de bactérias, em nível de gênero, para as amostras dos reatores R1 (a), R2 (b) e R3 (c) em diferentes alturas: L 4 cm, M 30 cm.



A



R1LP = Reator 1 (anaeróbio) ponto inferior; R1MP = Reator 1 (anaeróbio) ponto médio; R2LP = Reator 2 (aeróbio) ponto inferior; R2MP = Reator 2 (aeróbio) ponto médio; R3LP = Reator 3 (anóxico) ponto inferior; R3MP = Reator 3 (anóxico) ponto médio.

**Alguns organismos não foram identificados até gênero; nestes casos, as letras indicam a classificação: k – reino; p – filo; c – classe; o – ordem; f – família.

*Archaea – Methanosaeta.

Fonte: Autoria Própria (2020).

Liu et al. (2017) identificaram o gênero *Accumulibacter*, pertencente aos PAOs, e que favoreceu a alta remoção de fósforo no sistema AOA-SBR. He et al. (2018) verificaram que a diminuição, de 5,0% para 0,8%, na abundância relativa do

gênero *Candidatus Competibacter*, pertencente ao grupo dos PAOs, foi acompanhada pela redução na eficiência de remoção, de 95% para 70%, de fósforo total. Entretanto, no presente estudo, os gêneros *Accumulibacter* e *Candidatus Competibacter* não foram identificados, o que pode ter contribuído para a baixa eficiência de remoção de fósforo desse sistema.

Finalmente, os resultados das análises realizadas para avaliar a estrutura da comunidade microbiana foram condizentes com os processos identificados em cada sistema de tratamento.

6 CONCLUSÕES

Os resultados da pesquisa permitem concluir que, para o sistema AOA analisado, em ambas as Etapas, a eficiência média de remoção de DQO manteve-se acima de 95%, alcançando resultados muito satisfatórios quanto à degradação de matéria carbonácea.

Em relação às eficiências de remoção de N-amon e NTK para o sistema AOA, conclui-se que a Etapa 2 apresentou melhor desempenho comparada à Etapa 1, apresentando eficiências médias de remoção de 49,43% para NTK e 13,37% para N-amon na Etapa 1, e 85,29% e 88,30% para NTK e N-amon na Etapa 2, respectivamente. Possível concluir então, que a adição da fonte externa de carbono no reator anóxico e o aumento da concentração de OD no reator aeróbio, contribuíram para melhorar o desempenho do sistema AOA quanto à eficiência dos processos de nitrificação e desnitrificação.

No que diz respeito à remoção de fósforo, o sistema atingiu maior eficiência na Etapa 2, alcançando valor médio de remoção de 20,15%. Esse resultado pode ser justificado considerando que o sistema não possuiu a recirculação de lodo, em função da importância dessa condição para remoção de fósforo, citada por muitos autores. Além disso, os gêneros *Accumulibacter* e *Candidatus Competibacter* que pertencem ao grupo dos PAOs, responsável pela remoção biológica do fósforo não foram identificados nas amostras do sistema AOA analisado, podendo ser uma justificativa para a baixa eficiência de remoção de fósforo.

Com relação aos contaminantes emergentes, conclui-se que a Etapa 2 alcançou maiores eficiências de remoção (média de 81,68% para EE2 e 93,13% para TCS). Pode-se afirmar que o principal mecanismo de remoção desses contaminantes foi a biodegradação. O aumento da eficiência dos processos de nitrificação e desnitrificação contribuiu para melhorar o desempenho do sistema AOA na remoção de EE2 e TCS, concluindo assim, que as bactérias que promovem a remoção de nitrogênio, por meio de suas enzimas, podem degradar esses compostos, utilizando o cometabolismo como mecanismo de remoção.

A partir da verificação da comunidade microbiana, constatou-se que a principal diferença entre os três reatores em série foi a oxigenação do sistema. Essa condição interfere diretamente na atividade desenvolvida por cada grupo de

microrganismos em cada reator. Os principais filos encontrados são os seguintes: *Proteobacteria*, *Firmicutes* e *Bacteroidetes*, e gêneros identificados no sistema foram *f_Veillonellaceae*, *Anaeromusa*, *Aeromonas*, *Azospira* e *Clostridium*. Esses grupos são característicos de sistemas biológicos de tratamento, em que os processos de nitrificação e desnitrificação são verificados. Enfim, conclui-se que os principais microrganismos, identificados nas análises da comunidade microbiana do sistema AOA, condizem com as atividades verificadas, e com o desempenho de remoção dos reatores.

REFERÊNCIAS

AGUILAR-ROMERO, I.; ROMERO, E.; WITTICH, R.; & VAN DILLEWIJN, P. Bacterial ecotoxicity and shifts in bacterial communities associated with the removal of ibuprofen, diclofenac and triclosan in biopurification systems. **The Science of the Total Environment**, 741, 140461, 2020.

ALVARINO, T.; SUÁREZ, S.; LEMA, J. M.; & OMIL, F. Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies. **Science of The Total Environment**, 615, 297–306, 2018.

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

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. F.; & CHERNICHARO, C. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

ARCOVERDE, W. P.; LOPES, D. D.; DAMIANOVIC, M. H.; FORESTI, E.; GRANATO, D.; BARANA, A. C. Removal of COD and nitrogen from animal food plant wastewater in an intermittently-aerated structured-bed reactor. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 154, p.145-150, 2015.

ASHRAFI, E.; ZEINABAD, A. M.; BORGHEI, S. M.; TORRESI, E.; SIERRA, J. M. Optimising nutrient removal of a hybrid five-stage Bardenpho and moving bed biofilm reactor process using response surface methodology. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 7, n. 1, p.102861-102861. Elsevier BV, 2019.

BALEST, L.; LOPEZ, A.; MASCOLO, G.; & DI IACONI, C. Removal of endocrine disrupter compounds from municipal wastewater using an aerobic granular biomass reactor. **Biochemical Engineering Journal**, 41(3), p. 288–294, 2008.

BEDOUX, G.; ROIG, B.; THOMAS, O.; DUPONT, V.; & LE BOT, B. Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. **Environmental Science and Pollution Research**, 19(4), p. 1044–1065, 2011.

BIASE, A. di; KOWALSKI, M. S.; DEVLIN, T. R.; OLESZKIEWICZ, J. A. Moving bed biofilm reactor technology in municipal wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 247, p. 849-866, 2019.

BO, Y.; JINZHAO, W.; JUNFENG, W.; HUI, X.; XINSHAN, S.; YUHUI, W.; FANG L.; YANBIAO L.; JUNHONG, B. Correlating microbial community structure with operational conditions in biological aerated filter reactor for efficient nitrogen removal of municipal wastewater, **Bioresource Technology**. v. 250, p. 374-381, ISSN, 0960-8524, 2018.

BRASIL BERNARDELLI, J. K.; LIZ, M. V.; BELLI, T. J.; LOBO-RECIO, M. A.; & LAPOLLI, F. R. Removal of estrogens by activated sludge under different conditions using batch experiments. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32(2),p. 421–432, 2015.

BUENO, M. H.; BOTELLA, N. B.; RICO, D. P. Mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by a combined UASB-MBR system. **WIT Transactions on the Built Environment**, v. 179, p. 293-302, 2018.

BUENO, R. F.; CAMPOS, F.; RIVERA, M. M.; LENIS, C.; PIVELI, R. P. Remoção simultânea de material orgânico, nitrogênio e fósforo em um reator em bateladas sequenciais com biofilme de leito móvel operado pelo processo anaeróbio-atóxico-oxico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s.l.], p.1-14, 2019, FapUNIFESP (SciELO).

CALLAHAN, B. J.; MCMURDIE, P. J.; ROSEN, M. J.; HAN, A. W.; JOHNSON, A. A.; HOLMES, S. P. DADA2: High-resolution sample inference from Illumina amplicon data. **Nat. Methods** 13, p. 581–583, 2016.

CAMPOS, R. J. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 464 p.: il. Projeto PROSAB.

CAPORASO, J. G.; LAUBER, C. L.; WALTERS, W. A.; BERG-LYONS, D.; LOZUPONE, C. A.; TURNBAUGH, P.J.; FIERER, N.; KNIGHT, R. Global patterns of 16S rRNA diversity at a depth of millions of sequences per sample. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.** 108, p. 4516–4522, 2011.

CASAS, M. E.; CHHETRI, R. K.; OOI, G.; HANSEN, K. M.; LITTY, K.; CHRISTENSSON, M.; KRAGELUND, C.; ANDERSEN, H. R.; BESTER, K. Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by a hybrid biofilm and activated sludge system (Hybas). **Science of The Total Environment**, p. 530-531, 2015.

CHEN, J.; LIU, Y. - S.; ZHANG, J. - N.; YANG, Y. - Q.; HU, L. - X.; YANG, Y.- Y.; YING, G. - G. Removal of antibiotics from piggery wastewater by biological aerated filter system: Treatment efficiency and biodegradation kinetics. **Bioresource Technology**, 238, p. 70–77, 2017.

CHTOUROU, M.; MALLEK, M.; DALMAU, M.; MAMO, J.; SANTOS-CLOTAS, E.; SALAH, A. B.; MONCLÚS, H. Triclosan, carbamazepine and caffeine removal by activated sludge system focusing on membrane bioreactor. **Process Safety and Environmental Protection**, 118, p. 1–9, 2018.

CLARA, M.; STRENN, B.; SARACEVIC, E.; & KREUZINGER, N. Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol to sewage sludge. **Chemosphere**, 56(9), p. 843–851, 2004.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n. 357 de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n. 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 2011.

CUI, B.; YANG, Q.; LIU, X.; HUANG, S.; YANG, Y.; & LIU, Z. The effect of dissolved oxygen concentration on long-term stability of partial nitrification process. **Journal of Environmental Sciences**, 2019.

DAI, H.; GAO, J.; WANG, S.; LI, D.; WANG, Z. The key active degrader, metabolic pathway and microbial ecology of triclosan biodegradation in an anoxic/oxic system. **Bioresource Technology**, 317, 124014, 2020.

DAI, H.; GAO, J.; LI, D.; WANG, Z.; & DUAN, W. Metagenomics combined with DNA-based stable isotope probing provide comprehensive insights of active triclosan-degrading bacteria in wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, 404(Pt B), 124192, 2021.

DANN, A. B.; & HONTELA, A. Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. **Journal of Applied Toxicology**, 31(4), p. 285–311, 2010.

DE GUSSEME, B.; PYCKE, B.; HENNEBEL, T.; MARCOEN, A.; VLAEMINCK, S. E.; NOPPE, H.; VERSTRAETE, W. Biological removal of 17 α -ethinylestradiol by a nitrifier enrichment culture in a membrane bioreactor. **Water Research**, 43(9), p. 2493–2503, 2009.

DESANTIS, T. Z.; HUGENHOLTZ, P.; LARSEN, N.; ROJAS, M.; BRODIE, E. L.; KELLER, K.; HUBER, T.; DALEVI, D.; HU, P.; ANDERSEN, G. L. Greengenes, a chimera-checked 16S rRNA gene database and workbench compatible with ARB. **Appl. Environ. Microbiol.** 72, p. 5069–5072, 2006.

DONG, X.; HE, Y.; PENG, X.; & JIA, X. Triclosan in contact with activated sludge and its impact on phosphate removal and microbial community. **Bioresource Technology**, 319, 124134, 2021.

FERRO, T. N.; CARVALHO, K. Q.; LIMA, M. X.; BARANA, A. C.; KREUTZ, C.; GAUZA, O. R.; & PASSIG, F. H. Influence of HRT and carbon source on the enhancement of nutrient removal in an Anaerobic-Oxic-Anoxic (AOA) system. **Environmental Technology**, 2021.

GE, S.; PENG, Y.; WANG, S.; LU, C.; CAO, X.; & ZHU, Y. Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: The effects of carbon sources and COD/NO₃-N. **Bioresource Technology**, 114, p. 137–143, 2012.

GODINHO, J. P.; PASSIG, F. H.; ARANTES, J. E.; CARVALHO, Q. K.; BELINI, D. A. Avaliação hidrodinâmica de um reator anaeróbio híbrido (UAHB) submetido à variação senoidal cíclica da vazão afluyente. **Revista DAE**. São Paulo, 2019.

HAI, F. I.; TESSMER, K.; NGUYEN, L. N.; KANG, J.; PRICE, W. E.; & NGHIEM, L. D. Remoção de micropoluentes por biorreator de membrana sob variação de temperatura. **Journal of Membrane Science**, v. 383, p. 144-151, 2011.

HE, Q.; SONG, Q.; ZHANG, S.; ZHANG, W.; & WANG, H. Simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal in an aerobic granular sequencing batch reactor with mixed carbon sources: reactor performance, extracellular polymeric substances and microbial successions. **Chemical Engineering Journal**, 331, p. 841–849, 2018.

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

KARANASIOS, K. A.; VASILIADOU, I. A.; TEKERLEKOPOULOU, A. G.; AKRATOS, C. S.; PAVLOU, S.; & VAYENAS, D. V. Effect of C/N ratio and support material on heterotrophic denitrification of potable water in bio-filters using sugar as carbon source. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 111, p. 62–73, 2016.

KENT, J., & TAY, J. H. Treatment of 17 α ethinylestradiol, 4nonylphenol, and carbamazepine in wastewater using an aerobic granular sludge sequencing batch reactor. **Science of The Total Environment**, 2019.

KORDKANDI, S. A.; KHOSHFETRAT, A. B. Influence of carbon/nitrogen ratio and non-aerated zone size on performance and energy efficiency of a partially-aerated submerged fixed-film bioreactor. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], p.1-24, 2015. Elsevier BV.

KRUGLOVA, A.; KRÅKSTRÖM, M.; RISKA, M.; MIKOLA, A.; RANTANEN, P.; VAHALA, R.; & KRONBERG, L. Comparative study of emerging micropollutants removal by aerobic activated sludge of large laboratory-scale membrane bioreactors and sequencing batch reactors under low-temperature conditions. **Bioresource Technology**, 214, p. 81–88, 2016.

LI, B.; & IRVIN, S. The comparison of alkalinity and ORP as indicators for nitrification and denitrification in a sequencing batch reactor (SBR). **Biochemical Engineering Journal**, 34 (3), 2007.

LIU, G.; XU, X.; ZHU, L.; XING, S.; CHEN, J. Biological nutrient removal in a continuous anaerobic–aerobic–anoxic process treating synthetic domestic wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 225, p. 223–229, 2013.

LIU, J.; YUAN, Y.; LI, B.; ZHANG, Q.; WU, L.; LI, X.; & PENG, Y. Enhanced nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater in an anaerobic-aerobic-anoxic sequencing batch reactor with sludge fermentation products as carbon source. **Bioresource Technology**, 244, p. 1158–1165, 2017.

LIU, S.; DAIGGER, G. T.; LIU, B.; ZHAO, W.; & LIU, J. Enhanced performance of simultaneous carbon, nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater in an anaerobic-aerobic-anoxic sequencing batch reactor (AOA-SBR) system by alternating the cycle times. **Bioresource Technology**, 301, 122750, 2020.

LIWARSKA-BIZUKOJC, E.; GALAMON, M.; & BERNAT, P. Kinetics of Biological Removal of the Selected Micropollutants and Their Effect on Activated Sludge Biomass. **Water, Air, & Soil Pollution**, 229 (11), 2018.

LU, H.; CHANDRAN, K.; STENSEL, D. Microbialecolgy of denitrification in biological wastewater treatment. **Water research (Oxford)**. 01 November 2014, v. .64, pp.237-254.

LU, Y-.; WANG, H.-F.; KOTSOPOULOS, T. A.; ZENG, R. J. Advanced phosphorus recovery using a novel SBR system with granular sludge in simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal process. **Applied Microbiology And Biotechnology**, [s.l.], v. 100, n. 10, p. 4367-4374, 2016. Springer Nature.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. Uma revisão sobre a ocorrência de micropoluentes no meio aquático e seu destino e remoção durante o tratamento de efluentes. **Science of The Total Environment**, 473-474,619-641, 2014.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; KANG, J.; XIA, S.; ZHANG, Z.; PRICE, W. E. Removal and fate of micropollutants in a sponge-based moving bed bioreactor. **Bioresour Technol.** 159, p. 311–319, 2014.

METCALF, L.; EDDY, H. **Tratamento de Efluente e Recuperação de Recursos**. 5. ed. São Paulo: Mcgraw-hill - AMGH, 2016. 1819 p.

MOTA, S. F.; VON SPERLING, M. **Nutrientes de Esgoto Sanitários: Utilização e Remoção**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 428 p.:il. Projeto PROSAB.

NBR 9648 – **Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário**. ABNT. 1986.

NIE, Y.; CHEN, R.; TIAN, X.; LI, Y.-Y. Characterization of the effect of surfactant on biomass adaptation and microbial community in sewage treatment by anaerobic membrane bioreactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 76, 268-276, 2019.

NIU, W.; GUO, J.; LIAN, J.; NGO, H. H.; LI, H.; SONG, Y.; LI, H.; YIN, P. Effect of fluctuating hydraulic retention time (HRT) on denitrification in the UASB reactors. **Biochemical Engineering Journal**. 132, p. 29–37, 2018.

ODIZE, V.; RAHMAN, A.; JONES, K.; KHUNJAR, W.; MURTHY, S. Removal of 17a-ethinylestradiol, salicylic acid, trimethoprim, carbamazepine and nonylphenol through biological carbon and nitrogen removal processes. **Water and Environment Journal**, 31, 440–449, 2017.

OLIVEIRA, J. F.; FIA R.; RODRIGUES, F. N.; FIA, F. L.; MATOS, M. P.; SINISCALCHI, L. B.; SANSON, A. L. Quantification, removal and potential ecological risk of emerging contaminants in different organic loads of swine wastewater treated by integrated biological reactors. **Chemosphere**. 260, 127-516, 2020.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141-4166, 2010.

ORHON, A. K.; ORHON, K. B.; YETIS, U.; DILEK, F. B. Fate of triclosan in laboratory-scale activated sludge reactors - Effect of culture acclimation. **Journal of Environmental Management**, v. 216, p. 320-327, 2018.

PETRIE, B.; MCADAM, E. J.; LESTER, J. N.; CARTMELL, E. Obtaining process mass balances of pharmaceuticals and triclosan to determine their fate during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, 497–498, p. 553–560, 2014.

PHAN, H. V.; HAI, F. I.; KANG, J.; DAM, H. K.; ZHANG, R.; PRICE, W. E.; & NGHIEM, L. D. Simultaneous nitrification/denitrification and trace organic contaminant (TrOC) removal by an anoxic–aerobic membrane bioreactor (MBR). **Bioresource Technology**, 165: 96–104, 2014.

PHAN, H.; HAI, F.; ZHANG, R.; KANG, J.; PRICE, W.; & NGHIEM, L. Bacterial community dynamics in an anoxic-aerobic membrane bioreactor – Impact on nutrient and trace organic contaminant removal. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 109(C), p. 61-72, 2016.

PHILIPS, S.; LAANBROEK, H. J.; VERSTRAETE, W. Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments, Rev. **Environ. Sci. Biotechnol.** 1: 115–141, 2002.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SANT'ANNA JUNIOR, G. L. **Tratamento Biológico de Efluentes: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência. 2010.

SHAH, A. I.; DIN DAR, M. U.; BHAT, R. A.; SINGH, J. P.; SINGH, K.; & BHAT, S. A. (2020). Prospectives and challenges of wastewater treatment technologies to combat contaminants of emerging concerns. **Ecological Engineering**, 152, 105882.

SHEN, Z.; ZHOU, Y.; HU, J.; & WANG, J. Denitrification performance and microbial diversity in a packed-bed bioreactor using biodegradable polymer as carbon source and biofilm support. **Journal of Hazardous Materials**, 250-251, 431–438, 2013.

SOUZA, A. R.; BATISTA, M. M.; LEAL, C. D.; FIA, R.; ARAÚJO, J. C.; SINISCALCHI, L. A. Evaluation of nitrogen removal and the microbial community in a submerged aerated biological filter (SABF), secondary decanters (SD), and horizontal subsurface flow constructed wetlands (HSSF-CW) for the treatment of kennel effluent. **Environmental Science and Pollution Research**. 27:43125–43137, 2020.

SRINANDAN, C. S.; D'SOUZA, G.; SRIVASTAVA, N.; NAYAK, B. B.; & NERURKAR, A. S. Carbon sources influence the nitrate removal activity, community structure and biofilm architecture. **Bioresource Technology**, 117, p. 292–299, 2012.

TIWARI, B.; SELLAMUTHU, B.; OUARDA, Y.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D.; & BUELNA, G. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, 224, 1–12, 2017.

XU, Z.; DAI, X.; & CHAI, X. Effect of different carbon sources on denitrification performance, microbial community structure and denitrification genes. **Science of The Total Environment**, 634, 195–204, 2018.

YE, J.; LIANG, J.; WANG, L.; MARKOU, G.; JIA, Q. Operation optimization of a photo-sequencing batch reactor for wastewater treatment: Study on influencing factors and impact on symbiotic microbial ecology. **Bioresource Technology**, 252, 7-13, 2018.

WANG, Y.; QIAN, P.Y. Conservative fragments in bacterial 16S rRNA genes and primer design for 16S ribosomal DNA amplicons in metagenomic studies. **PLoS One** 4. 2009.

WANG, J.; RONG, H.; & ZHANG, C. Evaluation of the impact of dissolved oxygen concentration on biofilm microbial community in sequencing batch biofilm reactor. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 125(5), 532–542, 2017.

WANG, J.; HOU, J.; XIA, L.; JIA, Z.; HE, X.; LI, D.; & ZHOU, Y. The combined effect of dissolved oxygen and COD/N on nitrogen removal and the corresponding mechanisms in intermittent aeration constructed wetlands. **Biochemical Engineering Journal**, 153, 107400, 2020.

WANJIN L.; YONG J. L.; SIMON M.- Y. L.; KAI M. M.; & TIANWEI H. Nitrogen Removal in Moving Bed Sequencing Batch Reactors with Polyurethane Foam Cube and Luffa Sponge Carrier Materials. **Journal of Environmental Engineering**. 145(6): 04019025, 2019.

ZHANG, D.; GAO, J.; ZHANG, L.; ZHANG, W.; JIA, J.; DAI, H.; WANG, Z. Responses of nitrification performance, triclosan resistome and diversity of microbes to continuous triclosan stress in activated sludge system. **Journal of Environmental Sciences (China)**, 92, 211-223, 2020.

ZHAO, W.; WANG, M.; LI, J.; HUANG, Y.; LI, B.; PAN, C.; LI, X.; PENG, Y. (2018). Optimization of denitrifying phosphorus removal in a predenitrification anaerobic/anoxic/post-aeration+ nitrification sequence batch reactor (pre-A2NSBR) system: Nitrate recycling, carbon/nitrogen ratio and carbon source type. **Environ. Sci. Eng.** 12(5):8.

ZHOU, H.; LI, X.; XU, G.; YU H. (2018). Overview of strategies for enhanced treatment of municipal/domestic wastewater at low temperature. **Science of The Total Environment**, 643, 225-237.

ZONG-LIN W.; ZHI L.; ZHAO-YONG S.; MIN G.; ZI-YUAN X.; YUE-QIN T. (2020). A comparative study of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of municipal sludge with high-solids content: Reactor performance and microbial community. **Bioresource Technology**. 302, 122851.