

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOSÉ ARNALDO DE FREITAS JUNIOR

CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE GLICEROL E ESGOTO SANITÁRIO
PARA ADEQUAÇÃO AMBIENTAL E GERAÇÃO DE METANO EM
REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIZADO EM BATELADA
SEQUENCIAL (ANSBFBR)

SÃO CARLOS – SP

2025

JOSÉ ARNALDO DE FREITAS JUNIOR

CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE GLICEROL E ESGOTO SANITÁRIO
PARA GERAÇÃO DE METANO EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO
FLUIDIZADO EM BATELADA SEQUENCIAL (AnSBFBR)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Silva

SÃO CARLOS – SP

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Freitas Junior, José Arnaldo de

Codigestão anaeróbia de glicerol e esgoto sanitário para geração de metano em reator anaeróbio de leite fluidizado em batelada sequencial (AnSBFBR) / José Arnaldo de Freitas Junior -- 2025.
112f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Edson Luiz Silva

Banca Examinadora: Edson Luiz Silva, Marcelo Zaiat, José Alberto Domingues Rodrigues

Bibliografia

1. Bioenergia. 2. Cometabolismo. 3. Tratamento de efluente. I. Freitas Junior, José Arnaldo de. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Folha de aprovação

Membros da banca examinadora da defesa de dissertação de José Arnaldo De Freitas Junior apresentada ao programa de Pós-Graduação Em Engenharia Química Da Universidade Federal de São Carlos, em 25/11/2025.

Prof. Dr. Edson Luiz Silva
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues
Universidade Estadual Paulista

Dedico ao meu sobrinho, Peter. Que você continue crescendo, sendo a nossa esperança mais firme e a luz inspiradora para um futuro brilhante.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço a Deus, Nossa Senhora e todas as divindades que me protegem, me guiam e me deram o dom da vida.

Agradeço aos pais que a vida me deu, minha avó Iracilda e meu tio Rinaldo. Obrigado por todos os esforços comigo e meus irmãos que nunca nos deixou faltar nada. Por todo incentivo aos estudos e agradeço imensamente por serem meus modelos de conduta e inspiração.

A minha mãe Iracelia, por todo amor, compaixão e esforços para que eu chegasse até aqui. A senhora é minha motivação para ser melhor.

Aos meus irmãos, Átila, Isadora e Ingrid. Por todo companheirismo, cumplicidade e amor que só irmãos tem do seu próprio jeito.

Ao Prof. Dr. Edson Luiz Silva (Tininho) por ter me possibilitado crescer e evoluir como profissional. Agradeço a orientação, a paciência, e ensinamentos dentro e fora do laboratório.

Ao Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues e ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat pelas valiosas considerações no Exame de Qualificação.

Ao Oscar, Amadeu e Gabriel, pela prontidão e generosidade em me auxiliar nas manutenções e imprevistos dentro do LCA-II, vocês foram imprescindíveis para a realização da minha pesquisa.

Aos meus melhores amigos da vida, por sempre estarem presentes, mesmo com a distância física. Jade, Luana, Beatriz, Lucas, Arthur e Geovana. que sempre tiveram um lugar guardado no meu coração. Obrigada por vibrarem com as minhas conquistas.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório, Kauanna e Alexandre. Que a todo momento estiveram comigo, seja tirando dúvidas sobre a pesquisa ou tomando um café e conversando com a vida. A companhia de vocês foi imprescindível para realização desse trabalho, expresse minha profunda gratidão por servirem de inspiração e modelo em minha jornada.

Ao meu lar durante a minha estadia em São Carlos, República Demorô e seus moradores. Trancado, Pinscher, Desisto, Dobby, Whisky, Fuleco e todos os outros que passaram. Obrigado pela experiência que não sabia que precisava, mas amei passar, por tudo que a república me ensinou e por todos os momentos que me fizeram lembrar que não eram apenas pessoas com quem eu dividia a casa. Dividir a vida com vocês tornou ela mais prazerosa.

As minhas amigas da República Convento. Pac, Rick, Ivair, BC, Migué dentre outras. Obrigado por todos os incontáveis momentos que passamos juntos, pela companhia, conversas e risadas.

Meus sinceros agradecimentos

RESUMO

A crescente produção de biodiesel no Brasil tem gerado volumes significativos de glicerol bruto, um subproduto de baixo valor comercial e potencial passivo ambiental. Nesse contexto, a digestão anaeróbia surge como alternativa promissora para a valorização energética desses resíduos. Este estudo avaliou a codigestão anaeróbia de glicerol e esgoto sanitário sintético em reatores anaeróbios de leito fluidizado operados em batelada sequencial (AnSBFBR), investigando a eficiência de remoção de matéria orgânica, conversão de cossustrato, geração de metano e remoção de micropoluentes emergentes. Dois reatores foram operados com diferentes materiais de suporte (areia – AnSBFBR/A e pneu triturado – AnSBFBR/P), variando o tempo de ciclo (TC), o regime de alimentação e a carga orgânica. Foram monitorados parâmetros operacionais (pH, alcalinidade, ácidos voláteis) e remoção de sete micropoluentes: cafeína, ibuprofeno, diclofenaco, atenolol, propranolol, sucralose e carbamazepina. Em condições intermediárias de operação, os reatores mantiveram eficiência elevada na remoção de matéria orgânica, acima de 75% nas cinco primeiras fases, com máximos de 91,7% para AnSBFBR/A (Fase 3: TC – 8 h; B – 15 min; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) e 96% para AnSBFBR/P (Fase 2: TC – 8 h; BA – 3 h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹). A adição de glicerol como cossustrato favoreceu a formação de metano (44,91% e 53,69% no AnSBFBR/A e AnSBFBR/P respectivamente), mas também intensificou a acidogênese. A partir da Fase 6 (TC – 8 h; 0,7 g_{DQO}.L⁻¹) houve acúmulo progressivo de ácidos gráxicos voláteis (AVT), provocando na Fase 8 (maior carga de glicerol aplicada 1,5 g_{DQO}.L⁻¹) uma queda na eficiência de remoção de DQO (74,4% no AnSBFBR/A e 64,7% no AnSBFBR/P), aumento dos AVT (≈ 48 mg·L⁻¹ no AnSBFBR/A e $\approx 45,8$ mg·L⁻¹ no AnSBFBR/P) e redução do pH (6,90 no AnSBFBR/A e 6,80 no AnSBFBR/P), evidenciando acidificação e sobrecarga orgânica que inibiram a atividade metanogênica. Quanto à remoção de micropoluentes, compostos como cafeína, atenolol, propranolol e sucralose apresentaram as maiores eficiências de remoção, especialmente no AnSBFBR/P, que atingiu até 98,2% para cafeína e 90,9% para atenolol. Em contrapartida, fármacos recalcitrantes como diclofenaco e carbamazepina apresentaram remoções baixas (15,91 e 0,77% respectivamente), indicando persistência no meio e a necessidade de tecnologias complementares para sua mitigação. Os resultados obtidos demonstram que o AnSBFBR é uma configuração promissora para o tratamento de efluentes contendo micropoluentes emergentes, associando elevada remoção de matéria orgânica, conversão eficiente de cossustratos e geração de biogás renovável.

Este estudo contribui para o avanço do conhecimento sobre o comportamento de micropoluentes em sistemas anaeróbios de leito fluidizado e fornece subsídios para otimizações operacionais voltadas à maior eficiência no tratamento de águas residuárias.

Palavras-chave: cometabolismo; energia renovável; micropoluentes; subproduto de biodiesel.

ABSTRACT

The increasing production of biodiesel in Brazil has generated significant volumes of crude glycerol, a low-value byproduct with potential environmental liability. In this context, anaerobic digestion emerges as a promising alternative for the energetic valorization of these residues. This study evaluated the anaerobic codigestion of glycerol and synthetic domestic wastewater in anaerobic sequential batch fluidized bed reactors (AnSBFBRs), investigating organic matter removal efficiency, cosubstrate conversion, methane generation, and removal of emerging micropollutants. Two reactors were operated with different support materials (sand – AnSBFBR/A and shredded tire – AnSBFBR/P), varying cycle time, feeding mode, and organic loading rate. Operational parameters (pH, alkalinity, volatile acids) and the removal of seven micropollutants—caffeine, ibuprofen, diclofenac, atenolol, propranolol, sucralose, and carbamazepine—were monitored. Under intermediate operational conditions, both reactors maintained high organic matter removal efficiencies, above 75% during the first five phases, reaching maximum values of 91.7% for AnSBFBR/A (Phase 3: CT – 8 h; B – 15 min; $0.5 \text{ gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$) and 96% for AnSBFBR/P (Phase 2: CT – 8 h; FB – 3 h; $0.5 \text{ gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$). The addition of glycerol as a cosubstrate favored methane production (44.91% and 53.69% in AnSBFBR/A and AnSBFBR/P, respectively) but also intensified acidogenesis. From Phase 6 (CT – 8 h; $0.7 \text{ gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$) onward, a progressive accumulation of volatile fatty acids (VFA) was observed, leading in Phase 8 (highest glycerol load applied, $1.5 \text{ gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$) to a decrease in COD removal efficiency (74.4% in AnSBFBR/A and 64.7% in AnSBFBR/P), an increase in VFA concentrations ($\approx 48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in AnSBFBR/A and $\approx 45.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in AnSBFBR/P), and a reduction in pH (6.90 in AnSBFBR/A and 6.80 in AnSBFBR/P), indicating acidification and organic overload that inhibited methanogenic activity. Regarding micropollutant removal, compounds such as caffeine, atenolol, propranolol, and sucralose showed the highest removal rates, especially in AnSBFBR/P, which achieved up to 98.2% removal for caffeine and 90.9% for atenolol. In contrast, recalcitrant pharmaceuticals such as diclofenac and carbamazepine exhibited modest or even negative removal efficiencies, indicating persistence in the medium and the need for complementary technologies for their mitigation. The results demonstrate that the AnSBFBR configuration is a promising alternative for treating wastewater containing emerging micropollutants, combining high organic matter removal, efficient cosubstrate conversion, and renewable biogas generation. This study contributes to advancing the understanding of micropollutant behavior in anaerobic fluidized bed systems and provides insights for operational optimization aimed at improving wastewater treatment efficiency.

Keywords: cometabolism; renewable energy; micropollutants; biodiesel byproduct;

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Geração de glicerol no Brasil.....	28
Figura 2 – Areia utilizada como meio suporte.....	55
Figura 3 – Pneu triturado utilizado como meio suporte	56
Figura 4 – Representação do reator utilizado	57
Figura 5 – Cinética de remoção de matéria orgânica no AnSBFBR/A	77
Figura 6 – Cinética de remoção de matéria orgânica no AnSBFBR/P	78
Figura 7 – Mortalidade de <i>Chironomus sancticaroli</i> no AnSBFBR/A: (a) Fase 1; (b) Fase 2; (c); Fase 6; (d) Fase 7.....	79
Figura 8 – Mortalidade de <i>Chironomus sancticaroli</i> no AnSBFBR/P: (a) Fase 1; (b) Fase 2; (c); Fase 6; (d) Fase 7.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo da literatura sobre as condições para produção de biogás a partir de esgoto sanitário e glicerol;	32
Tabela 2 – Dimensões dos reatores.....	57
Tabela 3 – Composição do esgoto sanitário sintético.....	57
Tabela 4 – Caracterização do glicerol.....	58
Tabela 5 – Descrição dos micropoluentes utilizados.....	59
Tabela 6 – Frequência de análises reatores.....	61
Tabela 7 – Resumo das condições dos reatores.....	62
Tabela 8 – Indicadores de performance no reator AnSBFBR/A	63
Tabela 9 – Indicadores de performance no reator AnSBFBR/P	67
Tabela 10 – Conversão (%) de glicerol nos reatores	70
Tabela 11 – Teor de CH ₄ nos reatores	72
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos ajustados	74
Tabela 13 – Remoção (%) média de MP no AnSBFBR/A	83
Tabela 14 – Remoção (%) média de MP no AnSBFBR/P.....	84

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

AGS	Lodo granular anaeróbio
AGV	Ácidos grálicos voláteis
AI	Alcalinidade intermediária
AINEs	anti-inflamatórios não esteroides
AnMBR	Biorreator de membrana anaeróbico
AOPs	Processos oxidativos avançados
AP	Alcalinidade parcial
ASBR	Reator Anaeróbio Sequencial em Batelada
ASTBR	Reator de leito estruturado fixo anaeróbio
AT	Alcalinidade total
ATL	Atenolol
AV	Acidez volátil
B	Batelada
BA	Batelada alimentada
CAF	Cafeína
CBZ	Carbamazepina
C_s	Concentração de matéria orgânica no reator
C_{SF}	Concentração da alimentação
C_{S0}	Concentração inicial no reator
C_{SR}	Concentração residual no reator
DFC	Diclofenaco
DGGE	Eletroforese em gel com gradiente desnaturante
DNA	Ácido desoxirribonucleico

DQO	Demanda química de oxigênio
EF	Electro-Fenton
EGSB	Reator anaeróbico de leito granular expandido
ESI	Ionização por eletrospray
ESS	Esgoto sanitário sintético
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FOMBR	Biorreator de membrana de osmose direta submerso
Glic	Glicerol
HC-PS	Cavitação hidrodinâmica e persulfato de sódio
IBU	Ibuprofeno
k	Constante cinética de primeira ordem
LC-MS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa
MP	Micropoluentes
MWCNTs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
PCR	Reação em cadeia da polimerase
PG	Grafeno poroso
pH	Potencial hidrogeniônico
PNP	Propanolol
PPCPs	Produtos de cuidados pessoais
RAHLF	Reator anaeróbio horizontal de leito fixo
RALF	Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado
RALFE	Reator anaeróbio de leito fixo empacotado
RALFO	Reator anaeróbio de leito fixo ordenado
SBR	Reator de batelada sequencial

SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
SUC	Sucralose
t	Tempo
TC	Tempo de ciclo
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
TOC	Carbono orgânico total
TP	Produtos de transformação
TrOCs	Traços de contaminantes orgânicos
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente
UHPLC	Cromatografia líquida de ultra-alta performance

Sumário

CAPÍTULO I	21
1 INTRODUÇÃO	21
CAPÍTULO II.....	25
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
CAPÍTULO III	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 BIODIESEL E GLICEROL	27
3.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA	29
3.3 CODIGESTÃO.....	30
3.4 MICROPOLUENTES	33
3.4.1 Cafeína.....	34
3.4.2 Diclofenaco	37
3.4.3 Ibuprofeno.....	39
3.4.4 Atenolol.....	41
3.4.5 Propanolol	44
3.4.6 Carbamazepina.....	46
3.4.7 Sucralose.....	48
3.5 REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDZADO.....	50
3.6 AnSBFBR.....	51
CAPÍTULO IV.....	53
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 INÓCULO	53
4.2 MATERIAL SUPORTE.....	53
4.2.1 Areia.....	54
4.2.2 Pneu	55

4.3	AnSBFBR.....	56
4.4	ÁGUAS RESIDUAIS	57
4.4.1	Esgoto sanitário sintético	57
4.4.2	Glicerol	58
4.5	MICROPOLUENTES	58
4.6	CINÉTICA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA	59
4.7	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	60
4.8	MÉTODOS ANALÍTICOS	61
4.9	PROTOCOLO DE ESTUDO	61
CAPÍTULO IV.....		63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	DESEMPENHO E ESTABILIDADE DA METANOGÊNESE Erro! Indicador não definido.	
5.1.1	AnSBFBR/A.....	63
5.1.2	AnSBFBR/P	67
5.2	CONVERSÃO DE GLICEROL.....	70
5.3	COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS	72
5.4	CINÉTICA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA	74
5.5	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	79
CAPÍTULO VI.....		Erro! Indicador não definido.
6	REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES.....	83
6.1	CAFEÍNA.....	85
6.2	DICLOFENACO	87
6.3	ATENOLOL	90
6.4	PROPANOLOL	92
6.5	IBUPROFENO	93
6.6	CARBAMAZEPINA.....	95

6.7 SUCRALOSE.....	95
CAPÍTULO VII.....	98
7 CONCLUSÃO.....	98
CAPÍTULI VIII.....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia, aliada à necessidade de reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar os impactos ambientais associados às emissões de gases de efeito estufa, tem impulsionado a busca por fontes renováveis e processos sustentáveis de produção de energia. Uma abordagem promissora é a produção de biogás através da digestão anaeróbia, que utiliza resíduos orgânicos, como os provenientes da agroindústria, para gerar energia, principalmente metano CH_4 e hidrogênio H_2 . Essa tecnologia não apenas oferece uma valiosa fonte de energia renovável, mas também contribui diretamente para a gestão de resíduos e a redução da pegada de carbono, tornando-se uma solução duplamente benéfica para a problemática energética e a sustentabilidade ambiental.

No Brasil o biodiesel ocupa papel de destaque na expansão da matriz energética renovável, por ser um combustível renovável, biodegradável e de menor impacto ambiental. No último ano houve um aumento de 20,4% em relação a 2022, impulsionada pela elevação do percentual de mistura obrigatória ao diesel para 12% a partir de abril de 2023 (Brasil, 2004; AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO-ANP, 2023).

O avanço da produção de biodiesel, entretanto, gera simultaneamente grandes volumes de glicerol bruto, subproduto com baixa pureza e limitado valor de mercado (10% do volume de biodiesel gerado é glicerol) que, se não for adequadamente tratado ou valorizado, representa um passivo ambiental e econômico.

Diante desse cenário, a digestão anaeróbia tem se destacado como uma alternativa promissora para o tratamento e a valorização energética de resíduos orgânicos. Trata-se de um processo biológico no qual consórcios microbianos degradam matéria orgânica na ausência de oxigênio, produzindo biogás (principalmente metano e hidrogênio) e reduzida quantidade de lodo (CHERNICHARO, 2007). Essa tecnologia apresenta vantagens sobre processos aeróbios, como menor consumo energético, possibilidade de operação com altas cargas orgânicas e recuperação energética a partir do biogás produzido (METCALF; EDDY, 2016). Recentemente, a codigestão anaeróbia tem recebido atenção crescente por permitir o processamento conjunto de dois ou mais substratos de características complementares, favorecendo o equilíbrio nutricional, a diluição de compostos inibidores, a maior estabilidade operacional e o incremento do rendimento de biogás (MARAÑÓN *et al.*, 2012; HAGOS *et al.*, 2017). No caso específico do glicerol, sua elevada biodegradabilidade e alto teor de carbono fazem dele um co substrato atrativo para resíduos de baixa carga orgânica

ou ricos em nutrientes, como esgoto sanitário ou manipueira (PRAKASH *et al.*, 2018; AMUI, 2023; DEVENS *et al.*, 2025). Estudos conduzidos em diferentes configurações de reatores têm demonstrado que a adição controlada de glicerol pode elevar significativamente a produção de CH₄ e H₂ e melhorar a remoção de matéria orgânica (AYABE, 2018; ADAMES, 2022; MENEZES, 2022; ALMEIDA *et al.*, 2023; AMUI, 2023; DEVENS *et al.*, 2025).

Apesar dos avanços, ainda existem lacunas importantes. A maior parte dos estudos de codigestão com glicerol utiliza reatores de batelada ou configurações convencionais como reator anaeróbio de manta de lodo (do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* UASB) e reatores horizontais de leito fixo (ADAMES, 2022; AYABE, 2018). Nos estudos com reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALF) o glicerol tem se mostrado um substrato de rápida degradação pela biomassa acidogênica, porém com potencial de instabilidade quando utilizado em concentrações elevadas. Como substrato único, pesquisas como as de Simões (2017) e Costa (2017) demonstraram que a elevada solubilidade do glicerol resulta em rápida conversão em ácidos voláteis, principalmente acético, propiônico e butírico, levando à queda do pH e ao risco de inibição da metanogênese quando a capacidade tampão do sistema é insuficiente. Quando utilizado como cossustrato, o glicerol pode enriquecer afluentes pobres em carbono, como esgotos sanitários, promovendo aumento na produção de biogás e na eficiência de remoção de matéria orgânica. Nesse contexto, Adames (2022) verificou que a codigestão de glicerol e esgoto sanitário em reatores horizontais de leito fixo manteve teores de metano entre 60–70% em baixas e médias cargas, mas cargas mais elevadas resultaram em acúmulo de ácidos e redução do desempenho.

Apesar dos avanços no desempenho de reatores, a complexidade do tratamento de águas residuárias tem crescido substancialmente, uma vez que, nas últimas décadas, o crescimento populacional e o conseqüente aumento no consumo de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais têm intensificado a presença de micropoluentes (MPs) no meio ambiente. Como o corpo humano não metaboliza totalmente essas substâncias, elas são excretadas e atingem corpos hídricos, onde se encontram em concentrações muito baixas (mg.L⁻¹ a ng.L⁻¹) o que dificulta sua detecção e monitoramento (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013). Essa característica, somada ao potencial de bioacumulação e aos efeitos toxicológicos ainda não completamente elucidados, aumenta a preocupação quanto aos impactos ambientais e sanitários desses compostos. Além disso, a complexidade e o alto custo dos métodos analíticos para detecção de MPs em águas superficiais, subterrâneas e solos atrasam a implementação de legislações eficazes, mantendo-os como micropoluentes

emergentes com potencial de causar danos significativos ao ambiente (FONSECA; OLIVEIRA; ZAIAT, 2018).

Diversos estudos relatam a presença frequente de MPs em efluentes de estações de tratamento de esgoto, hospitais, fazendas de gado, indústrias farmacêuticas, matadouros e residências, destacando seu risco aos ecossistemas aquáticos (MOLINA *et al.*, 2020; RIGUETO *et al.*, 2020; USMAN, FAROOQ, HANNA, 2020; ZHU *et al.*, 2013). Resíduos dessas substâncias podem alterar o metabolismo de organismos, induzir efeitos tóxicos e favorecer a proliferação de cepas resistentes a medicamentos. Os processos convencionais de tratamento de águas residuárias, como os empregados em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), nem sempre são eficazes na remoção desses compostos, o que contribui para sua persistência no ambiente e para os riscos crescentes à saúde humana associados à exposição ambiental (CARNEIRO *et al.*, 2024; GRANATTO *et al.*, 2021).

O Reator Anaeróbio Sequencial em Batelada de Leito Fluidizado (AnSBFBR) combina as vantagens do processo em batelada sequencial (SBR) com o princípio do leito fluidizado, constituindo um sistema para a degradação de matéria orgânica e remoção de contaminantes em águas residuárias. Diferentemente de um RALF convencional, que opera em regime contínuo e apresenta menor flexibilidade frente a variações na carga orgânica e na composição do afluente, o AnSBFBR associa o princípio do leito fluidizado à operação em batelada sequencial, permitindo maior controle do processo. Enquanto o RALF tradicional depende da estabilidade da alimentação para evitar acúmulo de ácidos voláteis, o AnSBFBR executa ciclos de enchimento, reação, sedimentação e descarte que podem ser ajustados conforme as condições operacionais, favorecendo a retenção e adaptação da biomassa e aumentando a tolerância a flutuações de carga (DAMASCENO, 2004).

Essa configuração intensifica o contato entre biomassa e substrato, resultando em maior taxa de transferência de massa e potencial para remoção eficiente de poluentes orgânicos e micropoluentes. Além disso, a operação em leito fluidizado do AnSBFBR possibilita maior retenção de biomassa e degradação eficiente mesmo em tempos de retenção hidráulica reduzidos, minimizando problemas de entupimento comuns em reatores anaeróbios convencionais (GHOCHLAVI *et al.*, 2022).

Neste contexto, este estudo propõe avaliar a codigestão anaeróbia de glicerol com esgoto sanitário em reator anaeróbio de leito fluidizado, investigando diferentes condições operacionais (carga orgânica, tempo de ciclo e regime de alimentação) e seu impacto sobre a remoção de matéria orgânica, a conversão do glicerol e a produção de metano. Diferentes parâmetros operacionais foram avaliados, como tempo de ciclo, carga orgânica e remoção

de 7 micropoluentes (caféina, ibuprofeno, diclofenaco, atenolol, propanolol, sucralose e carbamazepina, atenolol). Estima-se que este estudo contribua para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis para o tratamento de águas residuárias contendo MP, visando a proteção da saúde humana e do meio ambiente.

CAPÍTULO II

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar o reator anaeróbio de leito fluidizado operado em batelada e batelada alimentada sequenciais (AnSBFBR), contendo biomassa imobilizada em suporte inerte, aplicado à monodigestão de esgoto sanitário sintético e codigestão de esgoto sanitário sintético e glicerol, visando a remoção de matéria orgânica e de micropoluentes, além da produção de metano, avaliando a viabilidade do sistema e a influência da carga orgânica aplicada.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho, visando uma abordagem do reator AnSBFBR que privilegia aspectos fundamentais (cinética e microbiologia molecular) e tecnológico (viabilidade, flexibilidade e robustez operacionais, além de ecotoxicidade) no intuito de obter resultados para fomentar a aplicação em escala plena, foram:

- Avaliar a viabilidade operacional do reator anaeróbio de leito fluidizado operando no modo em batelada e batelada alimentada sequenciais (AnSBFBR) em relação à operação no modo contínuo (RALF) em condição similar de carga orgânica aplicada;
- Avaliar a flexibilidade operacional do reator AnSBFBR pela influência do tempo de alimentação (batelada e batelada alimentada) e tempo de ciclo, mantendo-se a concentração afluente, em relação à estabilidade e eficiência do sistema (remoção de matéria orgânica e micropoluentes, além da composição/produção de biogás);
- Analisar os resultados considerando os aspectos tecnológicos (monitoramentos) e os aspectos fundamentais (parâmetros cinéticos dos modelos de remoção de matéria orgânica e micropoluentes);
- Analisar os resultados considerando os aspectos de aplicação em relação à ecotoxicidade do efluente do reator;

CAPÍTULO III

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL E GLICEROL

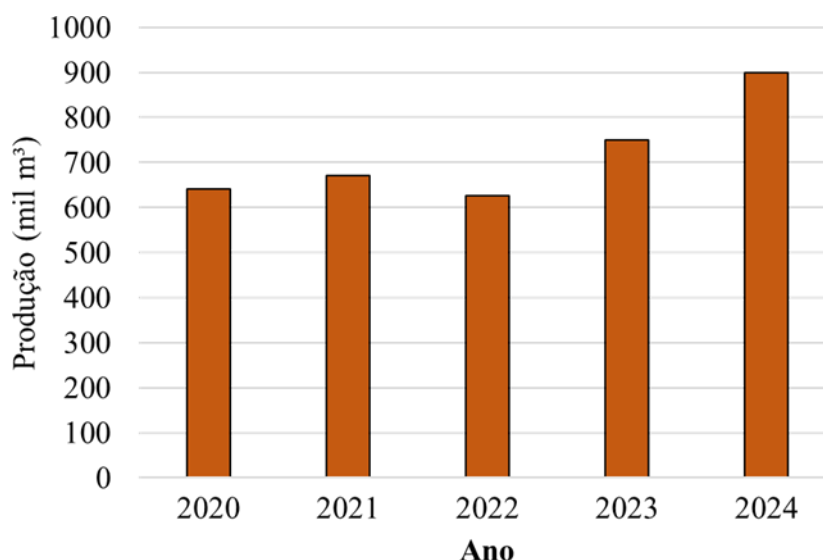
A trajetória do desenvolvimento social está intrinsecamente ligada à evolução das fontes de energia. Historicamente, a matriz energética transitou do uso de biomassa e carvão para o domínio dos combustíveis fósseis, como petróleo e gás natural. Atualmente, a limitação dos recursos fósseis e a crescente preocupação com impactos ambientais, notadamente as emissões de gases de efeito estufa, impulsionam a transição energética global. Essa mudança para fontes renováveis e sustentáveis constitui um desafio central para as políticas energéticas contemporâneas, visando a mitigação de danos ambientais, a redução da dependência geopolítica de recursos não renováveis e a garantia de segurança energética a longo prazo (SILVA, 2021; MENEZES, 2022; AMUI, 2023).

A transição para fontes renováveis é um dos desafios centrais das políticas energéticas atuais, impulsionada pela necessidade de mitigar emissões de gases de efeito estufa, reduzir a dependência de combustíveis fósseis e garantir segurança energética. No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi lançado em 2004 para incentivar a produção e o uso do biodiesel no Brasil, com foco na agricultura familiar, na mamona e nas regiões Norte e Nordeste. A Lei nº 11.097, de 2005, tornou a mistura de biodiesel no diesel obrigatória em todo o país, começando com 2% em 2008 e subindo para 5% em 2013, e depois 10% em 2018. Essa medida impulsionou a produção nacional, que cresceu 56,4% entre 2014 e 2018 (SILVA, 2021; ANP, 2025).

O processo de produção de biodiesel ocorre tipicamente via transesterificação de um triglicerídeo com álcool (metanol ou etanol), podendo ser empregados também catalisadores alcalinos (hidróxido de sódio e potássio) e gera, além do éster (biodiesel), um subproduto denominado glicerol bruto ou glicerina bruta, contaminado com álcool, sais, água e resíduos oleosos. A razão volumétrica aproximada é de 10% de glicerol bruto para cada litro de biodiesel produzido, ou seja, a cada 100 kg de biodiesel produzidos, 10 kg de glicerol são gerados, o que significa que a expansão da produção nacional de biodiesel gera, simultaneamente, grandes volumes desse subproduto. Segundo a ANP, a produção nacional de biodiesel registou um volume recorde de mais de 7,5 bilhões de litros em 2023, um aumento de 20,4% em relação a 2022, impulsionada pela elevação do percentual de mistura obrigatória ao diesel para 12% a partir de abril de 2023 (MENEZES, 2022; AMUI, 2023; DEVENS *et al.*, 2025; ANP, 2025).

A Figura 1 apresenta a produção de glicerol no Brasil nos últimos anos. A purificação do glicerol até níveis comerciais (aproximadamente 99%) é economicamente onerosa, exigindo etapas de destilação e refino, o que inviabiliza seu aproveitamento direto por pequenos e médios produtores e gera excedentes com preço reduzido (MARÇOM, 2010).

Figura 1 – Geração de glicerol no Brasil



Fonte: Autoria própria

Nesse contexto, diferentes estratégias têm sido estudadas para valorizar o glicerol bruto. Entre as possibilidades destacam-se a valorização química (conversão em compostos como 1,3-propanodiol, ácidos orgânicos, álcoois e polióis (SILVA, 2021) e a valorização energética via digestão anaeróbia, tanto em monodigestão quanto em codigestão com outros resíduos (SIMÕES, 2017; DEVENS *et al.*, 2025). A digestão anaeróbia do glicerol é atrativa por sua elevada biodegradabilidade e por permitir rotas fermentativas que geram hidrogênio e/ou ácidos voláteis seguidos de metanogênese, dependendo das condições operacionais (COSTA, 2017).

Estudos recentes em reatores de alta taxa, especialmente reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALF), evidenciam as potencialidades dessa abordagem. Simões (2017) demonstrou que, em RALF mesofílico alimentado com glicerol, diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) e taxas de carregamento orgânico (TCO) influenciaram fortemente a produtividade e a composição do biogás, obtendo elevadas frações de hidrogênio em regime acidogênico e altos teores de metano em reatores metanogênicos adaptados, além da produção relevante de 1,3-propanodiol como coproduto. Costa (2017), operando em condições termofílicas com glicerol bruto, reportou máximos de produção de hidrogênio em TDH curtos

e produções volumétricas de metano dependentes da adaptação do reator às cargas aplicadas, destacando que reatores não adaptados a altas cargas podem sofrer acúmulo de ácidos voláteis e perda de metanogênese.

3.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um processo biológico de degradação da matéria orgânica na ausência de oxigênio, conduzido por consórcios microbianos que atuam de forma sequencial nas etapas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Esse processo apresenta vantagens sobre os sistemas aeróbios, como menor consumo energético, menor produção de lodo e a possibilidade de recuperação energética pela geração de biogás (METCALF; EDDY, 2016; GARCIA, 2019). Por outro lado, requer maior tempo de partida e estabilização, além de ser mais sensível a variações operacionais, como pH e temperatura.

Na digestão anaeróbia os compostos orgânicos são degradados em quatro etapas principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Há também a etapa de sulfetogênese em substratos com alto teor de sulfatos, acarretando a produção de H_2S . Dependendo do substrato consumido, essa conversão pode ser por duas vias: acetoclástica (com arqueias metanogênicas acetoclásticas que utilizam o acetato como fonte de energia) ou hidrogenotrófica (com arqueias metanogênicas hidrogenotróficas que utilizam o hidrogênio como fonte de energia) (ADEKUNLE; OKOLIE, 2015; KHAN *et al.*, 2018).

Quando o meio reacional e as condições ambientais no reator são favoráveis, os ácidos orgânicos intermediários são consumidos rapidamente, não se acumulando e mantendo o pH em uma faixa favorável, caso as arqueias metanogênicas estejam expostas a condições desfavoráveis ou não estejam presentes em quantidade suficiente, elas não serão capazes de consumir os ácidos presentes na mesma taxa em que são produzidos pelas bactérias acidogênicas, assim a alcalinidade do meio é consumida rapidamente, provocando uma queda no pH, provocando desequilíbrio no reator (CHERNICHARO, 1997).

Muitos poluentes são resistentes ao crescimento microbiano e a energia advinda da biodegradação não é suficiente para apoiar o crescimento microbiano e induzir enzimas. Desse modo, os contaminantes não podem ser a única fonte de carbono ou energia, assim há a necessidade de um substrato para manter a biomassa e induzir as enzimas e cofatores correspondentes para a biodegradação. Esse processo é conhecido como cometabolismo ou codigestão. A codigestão pode diluir a concentração do contaminante, melhorar o balanço de

nutrientes e, principalmente, aumentar a concentração de matéria orgânica biodegradável (ALBUQUERQUE; RATUSZNEI; RODRIGUES, 2019; SANG *et al.*, 2014; YU; GUO, 2022).

3.3 CODIGESTÃO

A codigestão é definida como a digestão anaeróbia de uma mistura de dois ou mais substratos de características complementares, visando melhorar a estabilidade do processo e aumentar o rendimento de biogás (ALONSO *et al.*, 2016; ALATRISTE-MONDRAGÓN *et al.*, 2006). Segundo Marañón *et al.*, (2012), a codigestão possibilita o ajuste da relação C/N, dilui compostos inibidores, aumenta a concentração de macro e micronutrientes e favorece a diversidade microbiana, o que contribui para maior estabilidade operacional e eficiência de conversão.

A utilização da codigestão se fundamenta em alguns fatores como: a possibilidade de tratar resíduos complexos que são difíceis de se tratar individualmente; a diluição de substâncias tóxicas que possam ser inibitórias para o processo; a possibilidade de efeitos sinérgicos sobre a biomassa; a facilidade no controle de condições como o pH; além da otimização da relação carboidrato:proteína (GIOANNIS *et al.*, 2013).

O glicerol, subproduto da produção de biodiesel, tem atraído grande interesse como cossubstrato na digestão anaeróbia devido à sua alta biodegradabilidade, elevado teor de carbono e baixo custo, decorrente do excedente gerado pela indústria de biocombustíveis (ALBUQUERQUE, 2014; ADEKUNLE; OKOLIE, 2015). O emprego do glicerol em codigestão visa não apenas reduzir a fase de latência do processo, mas também intensificar a atividade microbiana e aumentar a produção de biogás, contribuindo para o equilíbrio C/N e para a diluição de compostos inibitórios presentes em outros resíduos (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2011; GIOANNIS *et al.*, 2013; HAGOS *et al.*, 2017).

No caso específico da codigestão de glicerol com esgoto sanitário, a adição desse cossubstrato supre a baixa carga orgânica do efluente doméstico e melhora o desempenho dos reatores anaeróbios, aumentando tanto a remoção de matéria orgânica quanto a geração de metano e hidrogênio (PRAKASH *et al.*, 2018; RODRIGUES *et al.*, 2020).

Amui (2023) operou um RALF metanogênico (RALF-CM) alimentado com esgoto sintético e glicerol e verificou que a melhor condição ocorreu para concentração de 1,5 gDQO·L⁻¹ de glicerol e TDH de 8 h (Fase 2), alcançando 75% de remoção de DQO, 96% de conversão do glicerol e rendimento de metano de 169,3 mL CH₄·gDQO⁻¹ cons, com 70% de CH₄ no biogás e produtividade de 30,5 mL CH₄·L⁻¹·h⁻¹. Concentrações mais altas (2,5

gDQO·L⁻¹) reduziram o desempenho, evidenciando o papel do esgoto como diluente e fonte de nutrientes para equilibrar o processo.

Prakash *et al.*, (2018) estudaram a produção de hidrogênio a partir da codigestão de esgoto doméstico e glicerol bruto utilizando *Bacillus amyloliquefaciens* e *Bacillus thuringiensis* imobilizados em cartuchos de coco seco. Nos reatores em batelada, obtiveram-se produções entre 55 e 110 L H₂·L⁻¹ cultura, com 56 - 70% de H₂ no biogás; já nos reatores contínuos sem suporte, a produção decaiu até zerar no 30º dia, confirmando a importância do suporte para manter a atividade fermentativa.

Adames (2022) avaliou a codigestão de esgoto sanitário e glicerol bruto em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) em dois estágios (acidogênico e metanogênico) e observou seleção da microbiota e das rotas metabólicas com o aumento do teor de glicerol, confirmando a influência das proporções de cossustratos sobre a produção de hidrogênio e metano.

Diversos estudos reforçam o potencial do glicerol como cossustrato no tratamento de resíduos agroindustriais. Almeida (2021) operou um RALF para a produção combinada de hidrogênio e metano a partir da codigestão de soro de queijo e glicerol, avaliando diferentes proporções de glicerol no afluente e taxas de carregamento orgânico. O estudo demonstrou que a adição controlada de glicerol elevou a estabilidade do processo e resultou em incremento simultâneo das produções de H₂ e CH₄. Os melhores resultados foram obtidos em condições intermediárias de carga, onde houve equilíbrio entre as fases acidogênica e metanogênica, evitando acúmulo excessivo de ácidos voláteis. De forma complementar, Devens *et al.*, (2025) investigou a codigestão de manipueira e glicerol em um sistema de dois estágios, utilizando RALFs separados para as fases acidogênica e metanogênica. O estudo destacou que a configuração em dois estágios proporcionou maior eficiência de conversão do glicerol, maximizando a produção de H₂ na primeira fase e de CH₄ na segunda, além de mitigar problemas ambientais e econômicos associados ao descarte desses subprodutos agroindustriais.

A Tabela 1 apresenta um resumo dos trabalhos na literatura envolvendo codigestão de glicerol e esgoto sanitário.

Tabela 1 – Resumo da literatura sobre as condições para produção de biogás a partir de esgoto sanitário e glicerol;

Reator	Temperatura (°C)	TDH (H)	TCO (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	Biogás	Produção de biogás	Rendimento na produção de biogás	Referência
Batelada	37	-	-	Hidrogênio	-		Prakash <i>et al.</i> (2018)
Contínuo	37	48	-	Hidrogênio	2,4 - 3,0 LH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹	0,53 - 063 mol H ₂ .mol ⁻¹ ¹ Glicerol	Prakash <i>et al.</i> (2018)
UASB	25	8	5,68	Metano	2,66 LCH ₄ .d ⁻¹	66,64 mL CH ₄ .g ⁻¹ ¹ DQO _{removida}	Ayabe (2018)
UASB híbrido	25	8	2,09	Metano	126 mLCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹	75 mL CH ₄ .g ⁻¹ ¹ DQO _{removida}	Garcia (2019)
Batelada	30	-	-	Hidrogênio	35,82 mmolH ₂ .L ⁻¹	0,74 mol H ₂ .mol ⁻¹ ¹ Glicerol	Rodrigues <i>et al.</i> (2020)
RAHLF	37	24 192	18,06 3,59	Hidrogênio Metano	44,70 L CH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹	- -	Adames (2022)
UASB	37	48	1,5	Metano	92,16 L CH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹	200 mL CH ₄ .g ⁻¹ ¹ DQO _{removida}	Logan <i>et al.</i> (2023)
RALF	30	18		Metano	-	200 mL CH ₄ gDQO ⁻¹ adicionado	Amui (2023)

RAHLF: Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo.

Assim, a literatura demonstra que a codigestão é uma estratégia eficaz para aumentar a biodegradabilidade de substratos, otimizar a produção de H₂ e CH₄ e garantir maior estabilidade aos reatores anaeróbios.

3.4 MICROPOLUENTES

Derivados de diversas fontes e de grande preocupação para a saúde humana, os micropoluentes são grupos químicos de origem natural ou sintética e fazem parte da composição de medicamentos como produtos farmacêuticos, corantes, pesticidas, produtos de cuidados pessoais e aditivos industriais (FARRÉ *et al.*, 2008; BASHEER, 2018; PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019).

A identificação desses compostos na natureza encontra-se em concentrações entre micrograma e nanograma e é advinda de atividades domésticas, agrícolas e industriais. Essas substâncias são acumulativas no meio ambiente e capazes de alterar a estrutura da comunidade microbiana, promovendo o desenvolvimento de patógenos humanos resistentes, causando, dessa forma, uma grave ameaça à saúde pública, visto que muitas infecções não podem ser tratadas com os medicamentos atualmente conhecidos (KARTHIKEYAN; MEYER, 2006).

Os efeitos dos micropoluentes ainda não estão bem esclarecidos, mas há indícios claros de que eles impactam o ecossistema por motivos de: (1) potencial de se acumular em organismos aquáticos e corpos humanos (bioacumulação), (2) toxicidade e (3) resistência à degradação no meio ambiente (CHAU *et al.*, 2018; CHAVOSHANI *et al.*, 2020).

A crescente contaminação das águas por micropoluentes tem motivado a busca por tecnologias eficazes para sua remoção. A degradação de poluentes através de uma abordagem biológica é relativamente nova e sustentável, ganhando recentemente uma importância crescente para a degradação de micropoluentes. Nessa abordagem, os microrganismos utilizam poluentes orgânicos como substrato para crescimento celular, produzindo enzimas que convertem micropoluentes recalcitrantes em moléculas menores e menos tóxicas. A biodegradação é um processo verde que possui um conjunto de vantagens como segurança, baixa necessidade de energia e pode ser aplicado para tratar concentrações muito baixas (BHATT, BHANDARI, BILAL, 2022; TRAN *et al.*, 2013).

O lodo ativado é comumente utilizado em estações de tratamento de esgoto (ETE); este processo utiliza o metabolismo microbiano para catabolizar carbono e poluentes

orgânicos não tóxicos e inclui a adição de microrganismos aeróbios ao efluente industrial em um biorreator aerado (BHATT, BHANDARI, BILAL, 2022). Entretanto, por conter aeração, a produção de lodo e o consumo de energia são altos.

A digestão anaeróbia como alternativa apresenta qualidades como o baixo consumo de energia, tendo em vista que não necessita da introdução forçada de oxigênio no meio e a baixa produção de lodo. Entretanto, necessita de um longo período para estabilização do sistema e apresenta sensibilidade a condições operacionais como temperatura e pH. Contudo, são problemas que podem ser controlados ou evitados com habilidades operacionais (METCALF; EDDY, 2016).

3.4.1 Cafeína

A cafeína (CAF) é um alcaloide natural que atua como um potente estimulante no sistema nervoso central. Por ser um ingrediente comum de produtos alimentícios, bebidas e produtos farmacêuticos (incluindo remédios para resfriado, analgésicos, estimulantes e drogas ilegais), a cafeína tem sido considerada a droga mais amplamente usada no mundo todo (KLEYWEGT *et al.*, 2019; KOSMA *et al.*, 2014). É um estimulante do sistema nervoso central que tem o efeito de rejuvenescer temporariamente o corpo e restaurar o estado de alerta. O consumo médio global de cafeína é estimado entre 80 e 400 mg por pessoa diariamente. A cafeína é metabolizada pelo fígado em humanos e a maior parte ingerida é convertida em metabólitos secundários. Assim, cerca de 0,5% a 10% é excretado através da urina e das fezes (BATISTA, 2023).

A presença de cafeína no solo também pode afetar a fertilidade do solo, pois inibe a germinação das sementes e o crescimento das mudas (NANJUNDAIAH, MUTTURI, BHATT, 2017). Em animais, a ingestão de cafeína tem efeitos adversos no sistema nervoso e digestivo. A cafeína tende a persistir na água devido a sua alta solubilidade e baixa volatilidade sendo frequentemente observada em ambientes aquáticos incluindo água residuária, águas superficiais e águas subterrâneas, a cafeína pode ser um marcador antropogênico para fontes de água contaminadas e foi listada como um contaminante orgânico emergente (CHEN; JIANG; LI, 2018; EDWARDS, KULIKOV, GARNER- O'NEALE, 2015; QI, CHU, XU, 2014).

No Brasil a detecção de cafeína em águas superficiais foi encontrada com concentração de 129.585 ng.L⁻¹ Rio Monjolinho, São Carlos; 3.300 ng.L⁻¹ no rio de Atibaia; 3.800 ng.L⁻¹ no rio em Campinas. Nas estações de tratamento de esgoto já apresentaram eliminação de 81-

100%, sendo mais profunda quando o tratamento secundário (por exemplo, tratamento biológico) é empregado (EDWARDS, KULIKOV, GARNER-O'NEALE, 2015). Mesmo apresentando eficiência na remoção durante o tratamento de água residuária, o seu consumo significativo, a quantidade de cafeína que entra na água é muito maior do que aquela que é degradada. A cafeína é considerada um excelente indicador de contaminação por atividades humanas, sendo sua presença associada à introdução de outros contaminantes. No entanto, os impactos da cafeína sobre a saúde e o meio ambiente ainda são pouco compreendidos. A cafeína é relativamente persistente no meio ambiente, sendo difícil de degradar por processos biológicos ou fotolíticos (CARVALHO *et al.*, 2022).

Matamoros *et al.*, (2016) utilizaram microalgas como *Chlorella sp.* e *Scenedesmus sp.*, testadas em diferentes condições de luz, aeração e presença de água residual sintética e real para avaliar os mecanismos pelos quais as microalgas contribuem para a remoção de contaminantes emergentes, incluindo a cafeína, em sistemas de tratamento de águas residuárias. Os resultados mostraram que a cafeína foi eficientemente removida dos reatores contendo microalgas, com uma eficiência de remoção de até 99% após 10 dias de incubação. O estudo destacou o potencial das microalgas em melhorar a eficiência dos tratamentos de efluentes, contribuindo para a remoção de compostos difíceis de tratar pelos métodos convencionais.

Uma alternativa a fim de otimizar o processo de remoção de micropoluentes é a utilização de método físico-químico combinado a método biológico. Ganzenko *et al.*, (2018) utilizaram uma combinação de oxidação avançada, o Electro-Fenton (EF), com um tratamento biológico, para remover contaminantes como cafeína e 5-fluorouracil de efluentes de fábricas farmacêuticas, explorando duas sequências de tratamento: a primeira aplicando o EF antes do tratamento biológico (EF/SBR) e a segunda aplicando-o depois (SBR/EF), com o objetivo de identificar a abordagem mais eficiente para cada tipo de efluente. Os resultados mostraram que o tratamento EF foi altamente eficaz na remoção completa da cafeína e de outros compostos farmacêuticos em poucas horas.

No entanto, a combinação dos processos apresentou diferenças importantes dependendo da sequência adotada. No tratamento SBR/EF, a fase biológica inicial foi capaz de remover parcialmente a matéria orgânica e os compostos farmacêuticos, mas a etapa EF subsequente foi necessária para eliminar os resíduos mais persistentes. Já no modo EF/SBR, o EF pré-tratou o efluente, aumentando sua biodegradabilidade, o que facilitou a atuação dos microrganismos na etapa biológica posterior. Os autores concluíram que a escolha da sequência adequada depende das características do efluente a ser tratado, como a sua

biodegradabilidade inicial. No caso de efluentes com baixa biodegradabilidade, o pré-tratamento com EF seguido de um processo biológico mostrou-se uma estratégia eficaz para garantir a remoção de poluentes com menor consumo de energia (GANZENKO *et al.*, 2018). O uso de biorreatores como alternativa para o tratamento de água residuária tem se mostrado uma opção eficiente. Chen *et al.*, (2018) investigaram a eficiência de remoção de cafeína utilizando um biorreator de membrana anaeróbico (AnMBR). Os resultados mostraram que o AnMBR alcançou uma remoção média de 87,5% ao longo de operações contínuas. Durante os testes de potencial de metano, onde a cafeína foi utilizada como único substrato, observou-se que a conversão completa da cafeína em metano era possível em concentrações de até 2000 mg.L⁻¹. A degradação envolveu etapas de conversão da cafeína em intermediários, que, por sua vez, foram transformados em metano.

A utilização de sistemas de fluidização em processos de tratamento de água e efluentes tem se mostrado promissora para aumentar a eficiência de remoção de poluentes, pois promove uma melhor mistura entre as fases sólida e fluida, intensificando o contato entre os poluentes e os agentes de remoção, o que resulta em um desempenho superior do processo. Martins *et al.*, (2023), utilizaram um biorreator anaeróbico de biomassa imobilizada com fluxo horizontal para a remoção contínua de cafeína de efluentes aquosos. O biorreator foi operado por 45 semanas, sendo a cafeína adicionada a partir da 24^a semana em concentrações de 300, 600 e 900 µg.L⁻¹. O biorreator alcançou uma remoção de até 93% da cafeína e 88% de remoção de matéria orgânica. Além disso, os resultados revelaram que cinco produtos de transformação (TPs) da cafeína foram identificados, utilizando técnicas de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (LC-MS/MS). Esses produtos foram formados principalmente por processos de N-desmetilação, oxidações sucessivas e carboxilação, resultando em compostos como xantinas, monometilxantinas e hipoxantina. O estudo observou que a maior parte da remoção da cafeína ocorreu nas primeiras horas de retenção hidráulica no biorreator, mostrando que o sistema é eficiente para o tratamento contínuo de efluentes.

A eficiência de remoção de micropoluentes em sistemas de tratamento de água e efluentes pode ser influenciada por diversos fatores, incluindo a concentração inicial desses poluentes. Em geral, sistemas de tratamento podem apresentar maior dificuldade em remover micropoluentes presentes em baixas concentrações. Por outro lado, concentrações muito elevadas de micropoluentes podem sobrecarregar os sistemas de tratamento, diminuindo sua eficiência e exigindo etapas adicionais de remoção. Sellar-Brison *et al.* (2024) analisaram como diferentes níveis de exposição microbiana a traços de contaminantes orgânicos (TrOCs) influenciam a capacidade dos microrganismos de degradar compostos como a cafeína,

estudando os mecanismos de biotransformação de TrOCs em lodo ativado. A cafeína foi um dos compostos que apresentaram rápida biodegradação nos experimentos com lodo ativado, com tempos de meia-vida (DT50) inferiores a 17 horas, independentemente do tratamento do lodo. A biodegradação da cafeína foi estável em diferentes condições, sugerindo que os microrganismos presentes no lodo ativado já estavam adaptados para degradar esse composto, possivelmente devido à sua exposição frequente em estações de tratamento de esgoto.

A pesquisa também indicou que a cafeína pode ser degradada tanto por cometabolismo, onde os microrganismos a transformam sem usá-la como fonte principal de energia, quanto por catabolismo, onde a cafeína é efetivamente utilizada como nutriente. Taxas específicas de biodegradação foram atribuídas a *Pseudomonas* sp., uma bactéria amplamente conhecida por sua capacidade de degradar a cafeína.

3.4.2 Diclofenaco

Utilizado com o intuito de aliviar dores para fins humanos e veterinários, o diclofenaco (DFC) é um analgésico da classe de anti-inflamatórios não esteroides (AINEs), e está entre os compostos antimicrobianos mais comumente usados em todo o mundo e é classificado como “de alta prioridade” em processos de remoção e estudos de biodegradação (PEDROLONGO *et al.*, 2024).

O DFC é o analgésico mais popular do mundo, utilizado para tratamento de dores agudas e sintomas de reumatismo, mas também causa toxicidade gástrica e renal crônica em certos pacientes. É comumente utilizado via oral, mas também pode ser aplicado à pele. O Brasil é um dos países que mais consomem esse fármaco; estima-se que 940 toneladas de DCF por ano são consumidas mundialmente (AYCAN *et al.*, 2018; KRAIGHER; MANDIC-MULEC, 2020).

Em sistemas de tratamento de água e efluentes, o Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) é um parâmetro crucial, pois representa o tempo que o efluente permanece dentro do reator ou sistema de tratamento. Em TDH curtos, o efluente pode não permanecer tempo suficiente no sistema de tratamento, o que impede que os processos de remoção de poluentes ocorram de forma completa. Já TDH longos podem levar à formação de subprodutos indesejáveis ou ao consumo desnecessário de energia. Granatto *et al.*, (2021) investigou a remoção de fármacos de esgoto sanitário utilizando um reator anaeróbico de leito granular expandido (EGSB). O estudo buscou entender como diferentes TDH e a adição de etanol como cossubstrato influenciam a eficiência de remoção desses compostos recalcitrantes. A remoção

do diclofenaco foi de aproximadamente 35% a 37% nas fases I e II (TDH de 36 e 20 horas respectivamente), com pouca influência do TDH. A baixa remoção está associada à estrutura molecular do diclofenaco, que apresenta características recalcitrantes. Na fase III (TDH de 20 horas), com a adição de etanol, a remoção do diclofenaco aumentou para 42%, sugerindo que a atividade metabólica dos microrganismos foi estimulada pela presença de um substrato mais facilmente degradável.

O diclofenaco apresenta um desafio para os processos de tratamento de água residuária devido à sua estrutura molecular complexa, que inclui grupos clorados e múltiplos anéis aromáticos. Essa estrutura dificulta a biodegradação do diclofenaco por métodos biológicos convencionais. Elshikh *et al.*, (2022) utilizaram lodo ativado para remoção de diclofenaco de águas residuárias e avaliaram a resistência bacteriana presente no lodo. O lodo ativado é um processo biológico amplamente utilizado no tratamento de águas residuárias, que consiste em uma comunidade complexa de microrganismos, incluindo bactérias, protozoários e fungos. Essa comunidade microbiana é capaz de degradar diversos poluentes presentes na água residuária, incluindo alguns fármacos. O estudo revelou que o lodo ativado foi capaz de eliminar mais de 80% do diclofenaco de águas residuárias, em concentrações iniciais de 1 mg.L⁻¹. A remoção foi superior a 99% quando a concentração de diclofenaco foi elevada para 100 mg.L⁻¹. O equilíbrio do processo de adsorção foi alcançado cerca de 8 dias depois, e o período de contato teve um impacto significativo na eliminação do poluente. A eficiência de remoção do diclofenaco foi maior em pH ácido, devido à maior capacidade de adsorção do lodo ativado em ambientes ácidos, comparada a ambientes alcalinos. O estudo destacou que o pKa do diclofenaco (4,7) facilita essa adsorção em pH ácido. O estudo também revelou a presença de várias cepas de bactérias multirresistentes no lodo ativado, incluindo *Enterococcus* resistentes à vancomicina e *Staphylococcus aureus* resistentes à meticilina. Essa presença de bactérias resistentes levanta preocupações sobre a segurança do uso de lodo em contextos ambientais.

Bessa *et al.* (2022) exploraram o uso de lodo granular aeróbio (AGS) em reatores em batelada sequenciais (SBR) bioaumentados com a bactéria *Labrys portucalensis* F11 para remover diclofenaco, o longo de 286 dias de operação do reator. Embora a bactéria *Labrys portucalensis* tenha sido eficaz na degradação do diclofenaco em ensaios isolados, no ambiente do reator AGS a remoção do composto foi limitada, com o diclofenaco sendo apenas parcialmente adsorvido ao lodo granular, sem degradação significativa durante os ciclos de operação do reator. A concentração de diclofenaco na água não foi significativamente reduzida, sugerindo que o tempo de operação de cada ciclo do reator não foi suficiente para

permitir uma biodegradação eficiente. Apesar da baixa remoção do diclofenaco, o reator manteve suas principais funções biológicas, como a remoção de demanda química de oxigênio, fósforo e amônia, mesmo na presença do micropolvente. A presença contínua do diclofenaco no reator não comprometeu a capacidade de remoção de nutrientes, e as bactérias nitrificantes conseguiram se adaptar ao poluente, recuperando sua atividade.

Pirete (2022) avaliou a remoção de ibuprofeno em reatores em batelada e contínuo de leito fluidizado, operando sob condições desnitrificantes em ambas as configurações de reatores. A autora obteve uma remoção de 52,9%, em que o sistema operou com etanol como cossustrato e sem adição de nitrato. O cometabolismo com etanol e a ausência de nitrato criaram um ambiente redutor propício para processos como a descloração reductiva. Esse mecanismo permite a remoção de átomos de cloro na estrutura do diclofenaco, transformando-o em intermediários menos resistentes à biodegradação.

Assim como o ibuprofeno, a remoção do diclofenaco se beneficiou da β -oxidação, que é uma via metabólica comum em ambientes anaeróbios e contribui para a degradação de compostos aromáticos complexos. A β -oxidação facilita a fragmentação da molécula em compostos menores e mais acessíveis para a degradação microbiana completa. Nos ensaios em batelada com condições desnitrificantes, a remoção do diclofenaco foi baixa, com uma eficiência máxima de apenas 17,5%. Esse resultado evidencia que a remoção do diclofenaco é muito dependente de condições específicas, como o ambiente redutor e a presença de cossustratos, que favorecem processos como a descloração reductiva e a β -oxidação (PIRETE, 2022).

3.4.3 Ibuprofeno

O ibuprofeno (IBU) é o segundo medicamento mais produzido no mundo com uma produção global de 15 mil toneladas por ano. O IBU pertence a classe dos analgésicos da classe anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) e está entre os compostos antimicrobianos mais comumente usados em todo o mundo e são classificados como “de alta prioridade” em processos de remoção e estudos de biodegradação (World Health Organization, 2019). Embora 85 % de IBU ingerido seja excretado pela urina e/ou fezes 24 sem ser metabolizado, este não é altamente persistente e é mais susceptível à degradação nas ETE em comparação com o diclofenaco (JIA *et al.*, 2020)

A influência do TDH e de condições de aeração sobre a remoção de ibuprofeno e outros contaminantes de águas residuárias urbanas usando foi estudado por López-Serna *et al.*,

(2019) utilizando fotobiorreatores com algas e bactérias. Dois sistemas foram avaliados: um fotobiorreator anóxico-aeróbico e um fotobiorreator anaeróbico-anóxico-aeróbico. A remoção do ibuprofeno foi devido principalmente pela biodegradação, potencializada pela interação sinérgica entre algas e bactérias nos fotobiorreatores. A absorção do ibuprofeno pelas células de microalgas teve um papel secundário devido à carga negativa da molécula de ibuprofeno e das paredes celulares das algas. O sistema anaeróbico-anóxico-aeróbico obteve remoção de até 94% para o ibuprofeno em condições ideais, enquanto o sistema anóxico-aeróbico alcançou uma remoção de 91%. Isso indica que a etapa anaeróbica adicional melhora a eficiência geral. Tempos de retenção mais longos e maior disponibilidade de oxigênio dissolvido nas fases aeróbicas contribuíram para a melhoria da eficiência de remoção, especialmente no sistema anaeróbico-anóxico-aeróbico. O aumento da oxigenação facilitou a degradação do ibuprofeno por processos biológicos.

Granatto *et al.*, (2021) utilizou um reator anaeróbico de leito granular expandido (EGSB) para investigar a remoção de ibuprofeno de esgoto sanitário, buscando entender como diferentes tempos de retenção hidráulica (TDH) e a adição de etanol como cosubstrato influenciam a eficiência de remoção desse composto. O ibuprofeno foi removido com uma eficiência de 43% a 44% nas fases I e II.

Pirete (2022) avaliou a remoção de ibuprofeno em reatores em batelada e contínuo de leito fluidizado, operando sob condições desnitrificantes em ambas as configurações de reatores. A autora obteve uma remoção de 55,8% na Fase IV, em que o sistema operou com etanol como cosubstrato e sem adição de nitrato. A adição de etanol na fase IV facilitou o cometabolismo, um processo em que o metabolismo microbiano é estimulado pela presença de um substrato adicional facilmente biodegradável, favorecendo a produção de enzimas que também atacam compostos recalcitrantes como o ibuprofeno.

Em condições anaeróbicas, a degradação do ibuprofeno ocorre pela transformação inicial do anel aromático, tornando-o mais suscetível a etapas de clivagem enzimática e mineralização parcial. Esse processo é potencializado no leito fluidizado devido ao contato intenso entre a biomassa microbiana e o substrato, facilitado pelo fluxo contínuo do leito fluidizado. Nos ensaios em batelada com condições desnitrificantes, onde não havia o mesmo grau de fluxo e mistura que no leito fluidizado, o ibuprofeno apresentou uma eficiência de remoção consideravelmente menor. Esses resultados indicam que o cometabolismo induzido pelo etanol e as condições de fluxo e contato no reator foram determinantes para a maior eficiência na remoção de ibuprofeno.

A digestão anaeróbia como ferramenta para o processo de remoção de micropoluentes

foi estudada por Carneiro *et al.*, (2024), que examinaram a transformação de vários produtos farmacêuticos, incluindo o ibuprofeno. O estudo buscou entender os caminhos de biotransformação de produtos fármacos e de cuidados pessoais (PPCPs), com foco em processos biológicos que ocorrem nas duas fases da digestão anaeróbica: acidogênese e metanogênese. Os resultados indicaram que IBU demonstrou uma remoção parcial, com eficiência de 47% nos reatores de duas fases (acidogênese seguida de metanogênese). O principal produto de biotransformação identificado para o ibuprofeno foi o BTP-222, que corresponde ao hidróxi-ibuprofeno. Esse produto é resultado de uma reação de hidroxilação do ibuprofeno, um processo de oxidação comum em ambientes anaeróbicos. No entanto, o ibuprofeno demonstrou ser relativamente persistente, com remoção limitada quando comparado a outros PPCPs, como o sulfametoxazol e o ciprofloxacino, que apresentaram remoção superior a 90%. A fase acidogênica desempenhou um papel crucial na geração do BTP-222, e a metanogênese continuou o processo de remoção, embora com uma eficiência menor. Isso sugere que a separação das fases de digestão melhora a biodegradabilidade de compostos mais persistentes, como o ibuprofeno.

3.4.4 Atenolol

Atenolol (ATL) é um inibidor da recaptação de β -adrenérgico, um bloqueador seletivo de receptores β_1 , amplamente usado no tratamento de hipertensão, angina e arritmias cardíacas. Aproximadamente de 50% a 85% do atenolol é eliminado na urina e nas fezes humanas, seja como composto principal ou metabólitos. Em virtude de sua composição química aromática, que inclui um grupo amino e um átomo de nitrogênio, o atenolol apresenta resistência à degradação biológica (REZAI *et al.*, 2022).

A persistência desse composto em processos convencionais nas estações de tratamento de esgoto (ETEs) foi avaliada por Subedi *et al.*, (2017), que avaliaram a presença e a eficácia na eliminação de vários compostos farmacêuticos e adoçantes sintéticos em cinco ETEs na Índia. Nas estações de tratamento estudadas, o atenolol apresentou uma remoção média de 62%. Apesar das diferenças na eficiência de remoção entre as estações, o atenolol mostrou uma persistência superior em relação a outros compostos, indicando que, embora uma parcela do atenolol seja biodegradada por processos biológicos, uma parte considerável permanece nos efluentes tratados, sendo necessários tratamentos adicionais para remoção completa.

A adsorção com nanotubos de carbono tem se destacado como uma alternativa

eficiente para a remoção de contaminantes emergentes. Nesse contexto, Dehdashti *et al.*, (2019) utilizaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) modificados por hipoclorito de sódio e tratamento ultrassônico para avaliar a remoção de atenolol de águas residuárias. A maior remoção do atenolol obtida foi de 87,89% quando foi utilizado o adsorvente ativado por 10 segundos com NaOCl 30%. Os MWCNTs modificados conseguiram remover mais de 92% do atenolol, enquanto nas mesmas condições, os MWCNTs não modificados removeram aproximadamente 58%. O processo de adsorção atingiu o equilíbrio a um pH ótimo de 6.

Os processos de separação por membranas têm se mostrado uma alternativa para a remoção de fármacos de águas residuárias, devido à sua alta eficiência na retenção de micropoluentes. Giacobbo *et al.*, (2020) estudaram a remoção de atenolol de águas residuárias usando duas membranas de nanofiltração diferentes (NF 90 e NF 270), testadas com soluções de atenolol em diferentes concentrações (8 mg.L⁻¹ e 16 mg.L⁻¹). Ambas as membranas removeram efetivamente o atenolol, demonstrado através dos coeficientes de rejeição intrínseca e os coeficientes experimentais de transferência de massa medidos. Embora ambas as membranas demonstrassem eficiência, a remoção não foi a mesma. O estudo demonstrou que quando a concentração de soluto se acumula perto da superfície da membrana, ocorre polarização de concentração, podendo impactar a remoção do atenolol, pois a extensão deste fenômeno pode variar com base nos parâmetros operacionais, afetando assim o desempenho de cada membrana.

A busca por materiais avançados para a remoção de contaminantes emergentes tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias de filtração, sendo o grafeno poroso (PG) uma das opções mais promissoras. Nesse contexto, Khalil *et al.*, (2020) estudaram a eficiência de remoção de contaminantes emergentes em vários tipos de água: água destilada, água cinza sintética e efluentes de águas residuárias reais, utilizando grafeno poroso (PG) como meio filtrante. Os autores utilizaram o PG em uma configuração de filtração mais realista e avaliaram o desempenho através de estudos de coluna. Os autores utilizaram uma solução mista de produtos farmacêuticos que continha atenolol e o PG demonstrou sua capacidade de remover eficazmente esse contaminante, mesmo na presença de íons concorrentes e outras matérias orgânicas. O estudo relatou que o PG alcançou uma eficiência de remoção superior a 99% para o atenolol quando testado em várias matrizes de água, indicando que o PG é altamente eficaz na adsorção de atenolol de água contaminada.

A remoção de fármacos em ETEs é um desafio, especialmente em regiões insulares, onde a reutilização da água é uma necessidade. A ocorrência e remoção de onze compostos

farmacêuticos foram estudadas por Guedes-Alonso *et al.*, (2020) em estações de tratamento de águas residuárias na ilha de Gran Canaria, Espanha. O estudo comparou a eficácia das tecnologias de tratamento convencionais e dos processos naturais de purificação na remoção desses contaminantes emergentes. Os resultados indicaram que tanto as estações de tratamento de águas residuárias convencionais quanto as naturais foram capazes de remover atenolol, demonstrando uma eficiência média de remoção superior a 90% em ambos os sistemas de tratamento após o tratamento secundário.

Khajeh *et al.*, (2021) investigaram a remoção de atenolol por meio de cavitação hidrodinâmica e persulfato de sódio (HC-PS). A maior remoção de ATL por HC ocorreu em pH 3, enquanto o processo HC-PS alcançou maior remoção em pH 6. A remoção de atenolol aumentou significativamente com o aumento de pH de 3 para 6 (38,9% para 64,5%). Contudo, ao elevar o pH para 9, a remoção diminuiu para 27,4%. A pesquisa indica que pHs mais baixos estimulam a formação de radicais sulfato, mais eficientes na degradação do ATL, em contraste com os radicais hidroxila, que prevalecem em pHs mais altos.

Stojanović *et al.*, (2024) buscaram identificar o adsorvente mais eficiente entre os biochars (material sólido e rico em carbono, semelhante ao carvão vegetal, produzido a partir da pirólise de biomassa) preparados a partir das folhas de *Ailanthus altissima* para a remoção de diferentes fármacos, incluindo o atenolol. A utilização da planta para a produção de adsorventes tem como objetivo proporcionar uma alternativa ecológica para o tratamento de águas residuárias, utilizando uma planta invasora. O carvão ativado preparado a partir das folhas a 800°C foi o adsorvente mais eficiente, removendo 34,1% do atenolol em um pH de 6,5, sob razão sólido-líquido de 0,34 mg.mL⁻¹ e força iônica de 165 mM KCl. Os principais mecanismos de adsorção identificados foram interações hidrofóbicas, preenchimento de poros e ligações de hidrogênio. O estudo também destacou que o carvão ativado por ZnCl₂ ofereceu melhores resultados do que o biochar não ativado.

Mora-Gómez *et al.*, (2024) investigaram a remoção de atenolol através de processos fotoeletroquímicos utilizando eletrodos cerâmicos revestidos com ferritas de cádmio e cálcio. O uso dos eletrodos revestidos aumentou a remoção do atenolol, sendo a ferrita de cádmio mais eficaz do que a de cálcio. A ferrita de cádmio conseguiu degradar até 96% do atenolol, enquanto a ferrita de cálcio atingiu 91% de degradação sob as mesmas condições. Além da degradação, a ferrita de cádmio também apresentou uma maior mineralização do atenolol (84,3%), em comparação com a ferrita de cálcio (61,88%).

A remoção de atenolol por meio biológico foi estudada por Inyang *et al.*, (2019), que utilizaram um sistema de tratamento de remoção biológica de nutrientes, investigando como

diferentes condições de redox (anaeróbicas, anóxicas e aeróbicas) podem afetar a degradação desse composto. O atenolol apresentou biodegradação sob todas as condições redox, com maior eficiência de remoção nas condições aeróbicas (99%). Em ambientes aeróbicos, a degradação do atenolol foi significativamente maior, sugerindo que os microrganismos nesses ambientes são mais eficientes em sua remoção. Mesmo apresentando remoção menor, as condições anaeróbicas e anóxicas contribuíram para a remoção do composto no processo.

Sayed *et al.*, (2024) avaliaram a remoção de 19 compostos farmacêuticos, incluindo o atenolol, utilizando o fungo *Ganoderma lucidum*, uma espécie conhecida por suas capacidades bioativas e enzimáticas, em um biorreator com águas residuárias municipais da Malásia. Os resultados mostraram que o *Ganoderma lucidum* foi eficaz na remoção de vários compostos; entretanto, para o atenolol, o estudo obteve uma remoção de 26,04%, sugerindo que o fungo enfrentou dificuldades para degradar esse composto específico.

A adsorção de micropoluentes orgânicos a microplásticos de polietileno foi explorada por Poursat *et al.*, (2024), em águas residuárias. Os resultados mostraram que a remoção do atenolol foi influenciada pela presença de microplásticos de polietileno de alta densidade e pelo desenvolvimento de biofilmes sobre essas partículas. Embora parte do atenolol tenha sido degradada, sua remoção foi inferior quando comparada a outros compostos estudados, como o irbesartan e o benzotriazol. O estudo conclui que os microplásticos podem atuar como vetores para a remoção de certos micropoluentes, influenciando tanto a sorção quanto a biodegradação, embora o desempenho varie entre os diferentes compostos químicos.

3.4.5 Propranolol

Propranolol (PNL) é um β -bloqueador amplamente utilizado no tratamento de condições cardiovasculares, como hipertensão, angina e arritmias cardíacas, além de ser utilizado para enxaquecas e transtornos de ansiedade. Ele age bloqueando os receptores β -adrenérgicos, o que reduz a frequência cardíaca e a pressão arterial, além de diminuir a demanda de oxigênio pelo coração (GODOY *et al.*, 2015).

O propranolol tem gerado preocupações ambientais devido à sua presença em sistemas aquáticos, pois é liberado no ambiente por meio de esgotos e sistemas de tratamento de água que não conseguem degradá-lo completamente. Mesmo em baixas concentrações, o propranolol pode afetar negativamente organismos aquáticos, causando efeitos como redução da frequência cardíaca de peixes, moluscos e crustáceos (GODOY *et al.*, 2015).

A utilização de processos com biofilme foi estudada por Ooi *et al.*, (2018), que

avaliaram a eficiência de remoção de fármacos presentes em efluentes hospitalares utilizando um sistema de tratamento biológico em escala piloto, com etapas de nitrificação e desnitrificação. O sistema em condições tanto de nitrificação quanto de desnitrificação foi capaz de remover o propranolol. Nos experimentos em batelada, onde as concentrações de propranolol foram aumentadas, a remoção variou entre 85% e 95%, destacando a capacidade do sistema de tratamento de degradar esse β -bloqueador. Nos experimentos de fluxo contínuo, a remoção foi menos expressiva do que nos testes de batelada, devido à presença de uma maior variedade de compostos e suas formas conjugadas no efluente real. As condições de nitrificação foram eficazes na degradação do propranolol, devido à maior atividade microbiana aeróbica presente nos reatores nitrificantes. Os reatores desnitrificantes também contribuíram para a remoção do propranolol, mas em quantidade inferior em comparação com os reatores nitrificantes. Esse comportamento sugere que a combinação de ambas as condições de tratamento pode otimizar a remoção de compostos farmacêuticos resistentes como o propranolol.

A utilização de processos de adsorção com carvão ativado foi avaliada por Thue *et al.*, (2020), que utilizaram semente de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) impregnada com NiCl_2 para remoção de propranolol e nicotina. O material magnético ativado apresentou uma capacidade máxima de adsorção de $335,4 \text{ mg.g}^{-1}$ para propranolol, conforme ajustado pelo modelo de isoterma de Liu (2003). O resultado foi superior em comparação com o obtido para nicotina. O adsorvente foi também avaliado em efluentes simulados da indústria farmacêutica, conseguindo remover até 99,1% dos compostos orgânicos existentes, evidenciando sua capacidade para uso em sistemas de tratamento de efluentes. Os resultados indicam que o carvão ativado magnético produzido tem grande capacidade para a remoção de propranolol de soluções aquosas, podendo ser aplicado a tratamento de águas e efluentes.

A combinação de processo biológico com processo oxidativo foi utilizada por Rosal *et al.*, (2010) para investigar a remoção de mais de 70 compostos farmacêuticos e produtos de cuidado pessoal presentes em águas residuárias urbanas. Os resultados mostraram que a remoção de propranolol durante o tratamento biológico foi inferior a 20%, o que indica que este composto é recalcitrante. No entanto, a ozonização foi capaz de melhorar sua remoção. O propranolol foi completamente removido após a aplicação de doses de ozônio (cerca de 90 mM). Os autores demonstraram a importância da ozonização como um processo complementar eficaz para a remoção de compostos farmacêuticos como o propranolol, que apresentam baixa degradabilidade nos tratamentos biológicos tradicionais.

Com o objetivo de investigar como fatores ambientais afetam a degradação de

fármacos em águas residuárias, Yin *et al.*, (2017) avaliaram a degradação e persistência de cinco fármacos, incluindo o propranolol, em condições ambientais simuladas ao longo de um ano. A pesquisa foi realizada em diferentes valores de pH, sob luz fluorescente e em escuridão. Dentre os cinco compostos estudados, o propranolol foi o fármaco mais rapidamente degradado, com tempo de meia-vida variando de 5,7 a 28,5 dias, dependendo do pH e das condições de luz. A degradação foi mais rápida em pH alcalino, e o processo de fotodegradação foi predominante em comparação à hidrólise. O estudo concluiu que o propranolol é fotossensível e sua remoção é eficaz principalmente pela exposição à luz, tornando-se um fármaco menos persistente no ambiente comparado a outros compostos, como a fluoxetina.

A adição de cossustrato para remoção de atenolol foi estudada por Granatto *et al.*, (2021) em um reator anaeróbico de leito granular expandido (EGSB). A remoção de propranolol foi negativa, indicando um aumento da concentração do composto no efluente. Esse comportamento pode ser atribuído à liberação de formas conjugadas do propranolol durante o processo de tratamento, resultando na desorção do composto da biomassa presente no reator.

Sayed *et al.*, (2024) realizaram um estudo abrangente sobre a remoção de compostos farmacêuticos em águas residuárias municipais da Malásia, utilizando o fungo *Ganoderma lucidum* em um biorreator. A pesquisa avaliou a remoção de 19 compostos diferentes, incluindo o propranolol, e demonstrou a eficiência do *Ganoderma lucidum* na remoção desse β -bloqueador específico, com uma remoção de 86,52%. Indicando viabilidade de processos biológicos para remoção do micropoluentes.

3.4.6 Carbamazepina

Carbamazepina (CBZ) é um medicamento antiepilético usado no tratamento de epilepsia, dor neuropática e transtornos psiquiátricos, possui um volume de consumo global de 1.014 toneladas por ano. Este medicamento é quase totalmente metabolizado em humanos, sendo excretado principalmente como metabólitos hidroxilados e conjugados (ZHANG *et al.*, 2008).

A remoção de CBZ utilizando lodo ativado foi avaliada por Wang e Wang (2017). Os autores avaliaram a remoção de carbamazepina de águas residuárias utilizando um tratamento combinado de radiação gama e biodegradação com lodo ativado. A radiação gama sozinha alcançou uma remoção de até 99,8% da carbamazepina com uma dose de 800

Gy. No entanto, a mineralização da matéria orgânica total (TOC) foi limitada, atingindo apenas 25,7% com a radiação. A combinação de radiação gama e tratamento biológico melhorou a mineralização, elevando a eficiência de remoção de TOC para 79,3% após o processo biológico. Isso demonstra que a radiação gama ajuda a quebrar a estrutura da carbamazepina, tornando os subprodutos mais acessíveis para a ação microbiana. A radiação gama gerou radicais hidroxila (OH⁻), que atacaram a estrutura da carbamazepina, resultando em diversos subprodutos intermediários. Esses intermediários foram posteriormente degradados durante o tratamento biológico, o que permitiu uma maior eficiência na redução do TCO.

A presença desse medicamento em águas residuárias tem gerado crescente preocupação devido aos seus potenciais efeitos adversos no meio ambiente e na saúde humana. A eficiência de remoção por métodos convencionais em ETEs foi avaliada por Guedes-Alonso *et al.*, (2020) que investigaram a ocorrência e eficiência de remoção de onze compostos farmacêuticos diferentes em estações de tratamento de águas residuárias (ETE) na ilha de Gran Canaria, Espanha por um período de dois anos, aplicando extração em fase sólida e cromatografia líquida de ultra-alta performance acoplada à espectrometria de massas em tandem (UHPLC-MS/MS). Os resultados mostraram que a carbamazepina apresentou comportamento recalcitrante em ambas as ETEs convencionais e no sistema de tratamento natural. O estudo sugere que, embora os tratamentos biológicos convencionais e naturais tenham mostrado eficácia na remoção de vários compostos farmacêuticos, a carbamazepina se destaca como um composto difícil de degradação, sendo necessária a adoção de tecnologias avançadas, como osmose reversa, para alcançar uma remoção significativa.

Yao *et al.*, (2020) investigaram a remoção de carbamazepina de águas residuárias utilizando um biorreator de membrana de osmose direta submerso (FOMBR), combinando a rejeição da membrana com a biodegradação por lodo ativado para melhorar a eficiência de remoção. O sistema FOMBR alcançou uma remoção de carbamazepina entre 88,2% e 94,45%, dependendo das condições operacionais e da concentração inicial do contaminante. A eficiência de remoção de carbamazepina mostrou-se ligeiramente menor em concentrações mais altas do fármaco, o que pode ser atribuído à inibição da diversidade microbiana devido à toxicidade do contaminante em maiores doses. A bactéria *Delftia* foi identificada como uma das principais responsáveis pela biodegradação da carbamazepina no sistema, desempenhando um papel significativo no processo.

A remoção de CBZ em reator de leito de lodo anaeróbico ascendente (UASB) seguido por um reator biológico de membrana (MBR) foi estudada em Moya-Llamas *et al.*, (2021).

O sistema foi operado por 193 dias em três diferentes estágios de carga orgânica (0,7, 0,4 e 0,1 $\text{g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) para investigar como diferentes taxas de carga orgânica influenciam a eficiência de remoção da CBZ e parâmetros operacionais como tempo de retenção de lodo, acidez, produção de biogás e atividade microbiana. Os resultados indicam que o reator UASB foi o principal responsável pela degradação da CBZ, com remoções médias de 48,9%, 48,0% e 38,2% para as cargas de 0,7, 0,4 e 0,1 $\text{g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente. As eficiências de remoção foram incrementadas, resultando em uma eficiência global do sistema UASB-MBR de 70,0%, 59,6% e 49,8%, respectivamente, devido ao tratamento aeróbio subsequente no MBR. O estudo concluiu que a combinação UASB-MBR é eficaz na remoção de CBZ de águas residuárias urbanas em situações de elevada carga orgânica.

A remoção de CBZ por abordagem biológica utilizando microalgas, especificamente a *Chlorella vulgaris*, foi explorada por Liang *et al.* (2022). O estudo investigou se a imobilização de microalgas com polímeros de polivinil álcool e alginato de sódio pode aliviar os efeitos tóxicos da carbamazepina nas microalgas, protegendo sua capacidade fotossintética e sistemas antioxidantes. Os resultados mostraram que, após a imobilização das microalgas, a eficiência de remoção da carbamazepina aumentou de 67% para 84% em concentrações de carbamazepina de 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Além disso, a imobilização das microalgas reduziu significativamente os efeitos tóxicos da carbamazepina, melhorando a capacidade de fotossíntese das microalgas e aumentando seu crescimento em comparação com microalgas não imobilizadas. A pesquisa também revelou que o principal mecanismo de remoção da carbamazepina foi a biodegradação, representando mais de 80% da remoção total, enquanto a biosorção e a bioacumulação contribuíram com pequenas proporções.

3.4.7 Sucralose

Sucralose (SUC) é um adoçante artificial amplamente utilizado devido à sua alta estabilidade e resistência à degradação, ela é encontrada em corpos d'água em concentrações significativas após o tratamento de efluentes, tornando-se um dos poluentes emergentes de preocupação no campo da química ambiental (SUN *et al.*, 2023). Ela serve como indicativo de contaminação de origem antropogênica, especialmente pela presença de resíduos de esgoto doméstico e industrial, a sucralose é altamente resistente à biodegradação, o que resulta em sua persistência no meio ambiente por longos períodos (OPPENHEIMER *et al.*, 201).

Por se encontrar em concentrações muito baixas, em corpos d'água geralmente é

realizada por técnicas avançadas de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS). A remoção da sucralose por meio de tecnologias convencionais de tratamento de água é bastante limitada. Os métodos convencionais de remoção, como adsorção e filtração, são ineficazes para eliminar a sucralose, necessitando de tecnologias avançadas (FERRER; THURMAN, 2013; MAWHINNEY *et al.*, 2011).

A eficiência de processos com lodo ativado foi estudada por Tran *et al.* (2015) na remoção de adoçantes artificiais, como ciclamato e sucralose, em sistemas de tratamento de águas residuárias. A sucralose demonstrou ser nos processos de tratamento de esgoto, com remoção variando de 0,8% a 34,5%. Em alguns casos, as concentrações de sucralose aumentaram no efluente tratado, possivelmente devido à liberação de formas conjugadas do composto durante o tratamento. Assim como o ciclamato, a sorção da sucralose nos sólidos suspensos foi mínima, com valores de K_d baixos, o que indica que o composto não se adere facilmente aos sólidos do lodo. A baixa remoção da sucralose foi atribuída principalmente à sua estrutura química, que contém grupos de cloro e sulfonato, tornando-a resistente à degradação biológica nos processos de tratamento convencionais.

A eficiência dos processos convencionais nas ETEs foi avaliada por Li *et al.*, (2018) na remoção de adoçantes artificiais, como sucralose e ciclamato, em estações de tratamento de esgoto. Os resultados mostraram que a sucralose é altamente persistente nos processos de tratamento, em alguns casos, a concentração de sucralose nos efluentes tratados foi maior do que no afluente (remoção variando de -13,59% a -79,29%), possivelmente devido à sua resistência à biodegradação e à liberação de formas conjugadas durante o tratamento. Os resultados indicaram que os métodos tradicionais de tratamento biológico não são suficientes para eliminar a sucralose, sugerindo a necessidade de processos de tratamento avançados, como a oxidação UV/H₂O₂ ou UV/PDS, para sua remoção eficaz.

A presença de edulcorantes em ambientes naturais tem despertado preocupação devido à sua persistência e potencial impacto ambiental. Nesse contexto, Biel-Maeso *et al.* (2019) investigaram a sorção e degradação desses compostos em dois tipos de solo sob condições aeróbias e anaeróbias. Os coeficientes de sorção de Freundlich (K_f) variaram entre 16 e 17 L.kg⁻¹, o que indica uma baixa afinidade com o solo, facilitando sua mobilidade no ambiente. A sucralose mostrou-se um dos compostos mais recalcitrantes e móveis em condições aeróbicas e anaeróbicas, tornando-a um potencial contaminante de águas subterrâneas e de sistemas aquáticos. A meia-vida da sucralose variou de 30 a 40 dias no ambiente aeróbico, enquanto, em condições anaeróbicas, a sucralose foi ainda mais persistente, com uma meia-vida de até 65 dias. A baixa sorção e a persistência da sucralose tanto em condições aeróbicas

quanto anaeróbicas sugerem que ela pode persistir em ambientes terrestres e aquáticos por longos períodos, podendo penetrar nas águas subterrâneas.

A degradação biológica da sucralose foi estudada por Huang *et al.*, (2023) através de consórcios microbianos enriquecidos com lodo ativado. Os autores obtiveram uma remoção de até 73% de carbono orgânico total (TOC), com uma degradação máxima de 3,87 mg de sucralose por grama de sólidos suspensos voláteis por hora. A análise metagenômica revelou que as comunidades microbianas envolvidas na degradação de sucralose eram dominadas pelos filos *Proteobacteria*, *Bacteroidota*, *Chloroflexota* e *Planctomycetota*. O estudo demonstrou que consórcios microbianos em condições aeróbicas são capazes de degradar a sucralose, desafiando a visão anterior de que esse composto é completamente recalcitrante, sugerindo o potencial de aplicação para a remoção de sucralose em tratamentos de águas residuárias.

3.5 REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDZADO

Os reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALF) são reatores verticais de fluxo ascendente nos quais partículas (material suporte) fornecem superfície para o desenvolvimento de biofilme, sendo mantidas em suspensão pela velocidade do fluido ascendente. A condição de leito fluidizado permite a separação trifásica (sólido-líquido-biogás) e favorece o contato substrato-biofilme, combinando elevada retenção de biomassa com redução do tempo de detenção hidráulica necessário ao tratamento. A configuração foi inicialmente desenvolvida na década de 1970 e tem sido amplamente adotada para tratamento de águas residuárias e para produção de hidrogênio e metano em estudos recentes (AMUI, 2023).

A biomassa adere ao meio inerte e desenvolve-se, formando posteriormente um biofilme em contato com o substrato. Após essa formação, o consórcio microbiano é envolvido em uma matriz de substâncias poliméricas extracelulares, com produção de polímeros insolúveis (WERTHER; HARTGE, 2002). Dentre os materiais de suporte, destacam-se carvão ativado, areia, basalto, argila expandida (cinasita) e até partículas de pneu triturado, especialmente em estudos voltados para a remoção de compostos orgânicos em esgoto sanitário. A escolha desses materiais é determinada por ensaios que avaliam porosidade, rugosidade e carga elétrica, influenciando diretamente a formação do biofilme. As principais vantagens do RALF apontadas na literatura incluem alta fixação de biomassa e, portanto, maior capacidade de operação em altas taxas de carregamento orgânico (TCO);

possibilidade de tempo de detenção hidráulica (TDH) reduzido; melhor transferência de massa entre líquido e biofilme; e fácil desprendimento do biogás devido à agitação da fase líquida. Estudos experimentais demonstram que a seleção e o pré-tratamento do suporte impactam diretamente a eficiência de remoção de matéria orgânica e a produção de gases (AMUI, 2023; PIRETE, 2022; DEVENS *et al.*, 2025).

3.6 AnSBFBR

Um Reator Anaeróbio Sequencial em Batelada de Leito Fluidizado (AnSBFBR) é um sistema de tratamento biológico utilizado para a degradação de matéria orgânica e remoção de contaminantes em águas residuárias. Esse tipo de reator combina características do processo em batelada sequencial (SBR) com o princípio do leito fluidizado, promovendo condições ideais para a atividade microbiana anaeróbia.

SBR operam em ciclos sequenciais de enchimento, reação, sedimentação e descarte. O leito fluidizado, que consiste em partículas inertes (como areia ou polímeros) com biomassa microbiana aderida, mantém o efluente em recirculação continuamente, essa recirculação mantém as partículas em suspensão, promovendo um contato intenso entre o substrato (matéria orgânica) e a biomassa, o que facilita a degradação dos compostos presentes no efluente. (DAMASCENO, 2004).

A alta taxa de transferência de massa entre a biomassa e o substrato é uma das principais vantagens do sistema, que possibilita uma remoção mais eficiente de poluentes orgânicos e micropoluentes, como fármacos (GHOCHLAVI *et al.*, 2022). Além disso, o AnSBFBR opera em um ambiente anaeróbio, o que permite a produção de biogás como subproduto, uma fonte de energia renovável. Outra vantagem é a flexibilidade operacional: devido ao ciclo em batelada, o reator pode ser ajustado para diferentes cargas e condições de alimentação, proporcionando estabilidade frente a variações na composição do efluente. Entre as características principais do AnSBFBR, destacam-se a imobilização da biomassa no leito fluidizado e a capacidade de suportar altas cargas orgânicas sem problemas de entupimento, comuns em reatores anaeróbios convencionais. A operação em leito fluidizado permite uma maior retenção de biomassa, promovendo uma degradação eficiente mesmo em tempos de retenção hidráulica reduzidos. Além disso, a recirculação constante do efluente evita o acúmulo de sólidos no fundo do reator, o que mantém a eficiência do processo e facilita a manutenção (PEREIRA *et al.*, 2022).

3.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O avanço da produção de biodiesel tem implicado na geração crescente de glicerol bruto, subproduto caracterizado por elevada concentração de matéria orgânica e limitada aplicação comercial, configurando-se como um potencial passivo ambiental quando descartado inadequadamente. A literatura evidencia que a gestão desse resíduo representa um desafio técnico e ambiental, sobretudo em países com produção expressiva de biodiesel, como o Brasil, reforçando a necessidade de alternativas de tratamento que promovam sua estabilização e redução do impacto ambiental associado.

Nesse contexto, a digestão anaeróbia apresenta-se como uma tecnologia consolidada para o tratamento de efluentes e resíduos orgânicos de elevada carga, permitindo a conversão da matéria orgânica em produtos mais estáveis e a redução significativa da demanda química de oxigênio. A codigestão anaeróbia do glicerol com esgoto sanitário destaca-se, assim, como uma alternativa viável para o tratamento desse resíduo, ao possibilitar o balanceamento nutricional do meio, a diluição da carga orgânica e a maior estabilidade operacional do sistema. Estudos reportados na literatura indicam que a associação desses substratos contribui para a melhoria da eficiência de remoção de matéria orgânica e para a robustez do processo, especialmente quando aplicada em reatores com elevada retenção de biomassa, como os reatores anaeróbios de leito fluidizado.

Adicionalmente, o esgoto sanitário contém uma ampla variedade de micropoluentes emergentes que não são eficientemente removidos em sistemas de tratamento convencionais. Nesse sentido, a aplicação da codigestão anaeróbia em configurações reacionais mais flexíveis, como reatores operados em batelada sequenciais, pode favorecer mecanismos de biodegradação e cometabolismo desses compostos. A aplicação do reator anaeróbio de leito fluidizado operado em batelada sequenciais (AnSBFBR) justifica-se pela combinação das vantagens hidrodinâmicas do leito fluidizado com a flexibilidade operacional do regime sequencial. Essa configuração permite elevada retenção de biomassa imobilizada, intensificação da transferência de massa e maior tolerância a variações de carga orgânica e composição do afluente, características particularmente relevantes no tratamento de resíduos altamente biodegradáveis, como o glicerol. Assim, a literatura aponta para o potencial desses sistemas não apenas na adequação ambiental do glicerol, mas também na melhoria da qualidade do efluente tratado, justificando o desenvolvimento da presente pesquisa.

CAPÍTULO IV

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e a metodologia empregados neste estudo são detalhados nesta seção. Todas as etapas da pesquisa foram conduzidas no Laboratório de Controle Ambiental II (LCA II) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), com algumas análises realizadas em colaboração com o Laboratório de Processos Biológicos (LPB) e o Laboratório de Geoprocessamentos (LGBQEA) no departamento de Química da UFSCar.

4.1 INÓCULO

O inóculo utilizado foi proveniente do reator de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves (Avícula Dacar Industrial S.A.), sediada em Tietê, SP. Por conta da sua variedade genética, esse inóculo apresenta alta diversidade microbiana, promovendo alto potencial metabólico para vários bioprocessos como degradação de compostos aromáticos. Estudos anteriores já foram realizados utilizando lodo proveniente de abatedouro de aves como inóculo no tratamento de esgoto sanitário para produção de metano (CHEBEL *et al.*, 2006).

O inóculo apresentou pH de 7,28, sólidos totais e voláteis iguais a 3,3 g.L⁻¹ e 2,2 g.L⁻¹. O lodo foi triturado para melhor adesão ao material suporte. Para a partida do reator, o tanque de alimentação foi preenchido com 10 litros, sendo 10% do volume total com o lodo e deixado em recirculação por alguns dias. A matéria orgânica foi introduzida gradativamente nos reatores ao fim de evitar sobrecarga das comunidades microbianas. Após os reatores apresentarem estabilidade na remoção de matéria orgânica, iniciaram a operar nas condições estabelecidas no estudo.

4.2 MATERIAL SUPORTE

Os materiais de suporte utilizados para a imobilização da biomassa foram areia e pneu triturado; os materiais se mostraram eficientes como meio de suporte para a formação de biofilme através de estudos realizados por Niciura (2005).

4.2.1 Areia

O uso de areia como suporte para a formação de biofilmes em Reatores Anaeróbios de Leito Fluidizado (RALF) é frequente devido às características físicas e à estabilidade da areia, favorecendo a adesão das bactérias e aumentam a eficácia do processo de tratamento anaeróbio. A adesão de microrganismos é favorecida devido a uma superfície áspera e granulosa, possibilitando a criação de biofilmes sólidos. Este biofilme é formado por grupos de microrganismos que atuam na degradação de matéria orgânica e micropoluentes encontrados no esgoto. A estrutura porosa da areia amplia a superfície que pode ser colonizada por microrganismos, fator crucial para otimizar a capacidade de tratamento do RALF (DANESI; BUFFON, 2019).

A areia é um material de baixo custo e amplamente disponível, tornando-se uma opção economicamente viável para aplicações em larga escala em estações de tratamento. Além disso, o uso da areia evita custos elevados de aquisição e manutenção de materiais mais sofisticados, como polímeros ou partículas revestidas (OLIVEIRA; SANTOS, 2018).

A formação de biofilme sobre as partículas de areia é fundamental para a operação do RALF, pois permite uma alta retenção de biomassa, mesmo sob condições de alta taxa de recirculação e velocidade de escoamento do efluente. Esse biofilme proporciona uma retenção eficiente de micro-organismos, maximizando o contato entre o substrato e a biomassa e, assim, favorecendo a remoção de matéria orgânica e compostos recalcitrantes, como fármacos e outros micropoluentes (MORAES; SANTANA, 2017).

A areia utilizada como material suporte pode ser observada pela Figura 2. A areia foi selecionada e possui granulometria entre #12 e #14 mesh (1,4 e 1,7 mm). O material foi lavado com ácido fluorídrico para eliminar impurezas e seco em estufa a 105 °C por 24 horas.

Figura 2 – Areia utilizada como meio suporte



Fonte: Autoria própria

4.2.2 Pneu

A utilização de pneus como material suporte para geração de biofilme em reatores anaeróbios é uma abordagem que aproveita um material de descarte para promover a aderência e o crescimento microbiano, fundamental para o tratamento de esgoto e a degradação de poluentes. O pneu triturado utilizado pode ser observado na Figura 3.

O pneu tem uma superfície porosa e texturizada que facilita a adesão dos microorganismos, permitindo a formação de biofilmes densos. Esse biofilme é essencial para o tratamento anaeróbio, pois contém consórcios microbianos que realizam a degradação de matéria orgânica e compostos recalcitrantes, como fármacos e outros micropoluentes presentes no esgoto (LOPES; BARBOSA, 2019).

A borracha dos pneus é um material altamente resistente ao desgaste físico e à degradação química, especialmente em condições anaeróbias, onde há pouco oxigênio e diferentes produtos metabólicos. Isso faz com que o pneu seja uma escolha robusta para o uso em reatores, suportando o movimento constante do leito fluidizado sem perder sua integridade estrutural, diferentemente de materiais mais frágeis (SILVA *et al.*, 2020).

Figura 3 – Pneu triturado utilizado como meio suporte

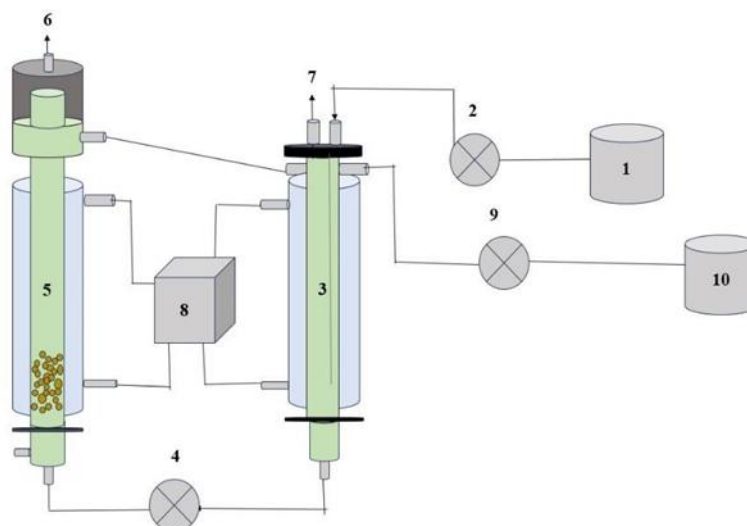


Fonte: Autoria própria

4.3 AnSBFBR

O modelo dos reatores utilizados está representado pela Figura 4. Os reatores foram confeccionados em acrílico e suas dimensões podem ser observadas na Tabela 2. A cada reator estão acopladas 3 bombas e um banho térmico (8) para controlar a temperatura da camisa do reator e do reservatório, além da serpentina do reator. A alimentação é bombeada do reservatório de alimentação (1) através da bomba de alimentação (2) para o reservatório (3), a bomba de recirculação (4) bombeia a matéria orgânica para o reator (5) através do fluxo ascendente, onde estão presentes o inóculo aderido ao material suporte, ao final do tempo de ciclo (TC) a matéria passa para o reservatório por gravidade, em seguida a bomba de saída (9) bombeia o material para o reservatório de saída (10). O biogás gerado é captado pelas mangueiras 6 e 7. Toda a operação foi automatizada com ajuda de 3 temporizadores ligados as bombas de alimentação, recirculação e saída.

Figura 4 – Representação do reator utilizado. (1) Tanque de alimentação; (2) Bomba de alimentação; (3) Reservatório; (4) Bomba de recirculação; (5) Leito do reator; (6) Headspace do reator; (7) Captação de biogás no reservatório; (8) Banho termostático.



Fonte: Autoria própria

Tabela 2 – Dimensões dos reatores

Reator	Diâmetro (cm)	Altura (cm)	Volume (L)
AnSBFBR/A	3,35	160	1,41
Reservatório	5,5	123	3,01
AnSBFBR/P	4	158	1,98
Reservatório	5,5	104	2,47

4.4 ÁGUAS RESIDUARIAS

4.4.1 Esgoto sanitário sintético

O esgoto sanitário utilizado nos experimentos foi uma solução preparada em laboratório para manter $500 \text{ mg}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1}$ cuja composição foi adaptada da elaborada por Chebel (2006). Constituintes minerais normalmente encontrados no esgoto sanitário também foram adicionados. As concentrações do substrato sintético e das soluções de sais minerais utilizadas foram adaptadas e estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição do esgoto sanitário sintético

Componente	Concentração (mg.L⁻¹)
Sacarose	68,8
Amido	158,9
Extrato de Carne	291,1
NaHCO ₃	277,8
Óleo de soja	72,2

Fonte: Adaptado de Chebel (2006)

4.4.2 Glicerol

O glicerol é amplamente utilizado como cossustrato em processos de digestão anaeróbia devido a várias características que aumentam a eficiência e estabilidade do sistema. Como cossustrato, ele é um composto prontamente biodegradável que favorece a atividade microbiana, promovendo a degradação de matéria orgânica e a remoção de compostos recalcitrantes, como micropoluentes.

O glicerol utilizado, também denominado glicerina, foi coletado na Indústria Biobrotas Oleoquímica Ltda (Brotas, SP, Brasil), na Tabela 4 estão descritas suas especificações.

Tabela 4 – Caracterização do glicerol

Determinações	
pH	9,03
DQO (g.L ⁻¹)	1,14
Glicerol (g.L ⁻¹)	0,73
ST (g.L ⁻¹)	10,22
STV (g.L ⁻¹)	10,22
Umidade (%)	13,1

ST – Sólidos totais; STV – Sólidos totais voláteis;

4.5 MICROPOLUENTES

Um dos objetivos deste trabalho foi avaliar a capacidade dos reatores de remover micropoluentes. Desta forma, foram realizados experimentos de adição de diferentes classes de micropoluentes aos reatores, cujas concentrações foram estudadas por Grosseli *et al.*,

(2016). A escolha de micropoluentes para cada reator e sua concentração podem ser observadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Descrição dos micropoluentes utilizados

Micropoluyente	Classificação	Concentração (ng.L ⁻¹)	Reator
Cafeína	Alcaloide	92000	AnSBFBR/A, AnSBFBR/P
Diclofenaco	AINE	400	AnSBFBR/A, AnSBFBR/P
Atenolol	β-Bloqueador	6400	AnSBFBR/A, AnSBFBR/P
Propranolol	β-Bloqueador	270	AnSBFBR/A
Sucralose	Edulcorante	22000	AnSBFBR/A
Carbamazepina	Antiepilépticos	340	AnSBFBR/P
Ibuprofeno	AINE	1200	AnSBFBR/P

Fonte: Grosseli (2016)

4.6 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

Para cada Fase um modelo de primeira ordem (1) foi definido e ajustado aos dados experimentais de matéria orgânica nos reatores, levando em consideração a concentração residual de matéria orgânica filtrada (C_{SR}), que foi determinada como o valor da concentração de matéria orgânica no reator na qual a taxa de reação é igual a zero.

$$(-r_S) = k * (C_S - C_{SR}) \quad (1)$$

Para operação em batelada o balanço de massa pode ser representado pela Equação (2), em que C_S é a concentração de DQO (mg.L⁻¹) no reator.

$$\frac{dC_S}{t} = (-r_S) \quad (2)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k * (C_S - C_{SR}) \quad (3)$$

Em que C_{S0} é a concentração de matéria orgânica no reator no início do ciclo, k é a constante cinética aparente de primeira ordem, t é o tempo do ciclo. Deve-se mencionar que o modelo cinético proposto foi formulado assumindo uma cinética de reação homogênea, ou

seja, o parâmetro cinético k é, na verdade, uma constante aparente, pois inclui em sua síntese a resistência à transferência de massa interna e externa para os grânulos, bem como o fenômeno bioquímico da reação:

As formas linearizada e não linearizadas podem ser observadas nas equações (4) e (5) respectivamente.

$$\ln\left(\frac{C_S - C_{SR}}{C_{S0} - C_{SR}}\right) = -k \cdot t \quad (4)$$

$$C_S = (C_{S0} - C_{SR}) \cdot e^{-k \cdot t} + C_{SR} \quad (5)$$

A constante de velocidade k da cinética de primeira ordem foi determinada por meio de ajuste não linear dos dados experimentais da concentração ao longo do tempo, utilizando a ferramenta Solver do Microsoft Excel. Para tal, ajustou-se o modelo integrado da equação cinética (5) aos dados experimentais, minimizando a soma dos quadrados dos resíduos entre os valores observados e os valores calculados pelo modelo e otimizando o valor de k por meio do algoritmo de gradiente reduzido generalizado (GRG) disponível no Solver. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2) e pelo erro quadrático médio (RMSE), garantindo que o modelo descrevesse adequadamente a dinâmica da depleção do substrato, conforme metodologias similares empregadas na literatura para o ajuste de constantes cinéticas por regressão não linear no Excel (LUKA, 2025).

A concentração inicial no reator C_{S0} foi determinada a partir da concentração residual C_{SR} no reator e da concentração no tanque de alimentação (C_0) com base na equação (6).

$$C_{S0} \cdot V_T = C_{SR} \cdot V_R + C_0 \cdot V_0 \quad (6)$$

Onde V_R é o volume útil do reator, V_0 o volume de alimentação (1,5 L) e V_T o volume total de substrato no reator.

Para operação em batelada alimentada a seguinte equação foi utilizada, onde F é a vazão de alimentação ($L \cdot h^{-1}$) e C_{SF} a concentração de alimentação em $mg_{DQO} \cdot L^{-1}$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{SF} - C_S) - k \cdot (C_S - C_{SR}) \quad (7)$$

4.7 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Afim de avaliar a toxicidade do efluente dos reatores, amostras de cada Fase foram levadas ao Laboratório de Processos Biológicos (LPB) na Universidade de São Paulo (USP)

em São Carlos. Foram realizados testes agudos foram realizados com a espécie *Chironomus sancticaroli* e consistiram em cinco indivíduos com tamanho médio de 5 mm, colocados abaixo da superfície da água em frascos contendo 100 mL da diluição de teste e 40 g de sedimento fino (autoclavados por 4 h a 550 °C) (Corbi *et al.*, 2015). Após 96 h a mortalidade dos indivíduos foi observada.

4.8 MÉTODOS ANALÍTICOS

O monitoramento do reator foi realizado através de análises em triplicata de afluente (coletadas na entrada), efluente (coletadas na saída), biogás e biomassa relativos a cada fase. A Tabela 6 apresenta os parâmetros analisados e suas respectivas frequências e metodologias.

Tabela 6 – Frequência de análises reatores

Determinações	Referência	Frequência
DQO		Diariamente
Carboidrato	(APHA, 2017; DUBOIS <i>et al.</i> , 1956)	Diariamente
pH		Diariamente
Alcalinidade	Ripley, Boyle e Converse (1986)	Diariamente
Biogás	Walker <i>et al.</i> , (2009)	Diariamente
Glicerol	Bondioli e Della Bella (2005)	Diariamente
Micropoluentes	SPE-UHPLC-MS	Diariamente
Microbiologia	Microscopia óptica e amplificação do rRNA 16S	Ao final de cada fase
Cinética	Levenberg-Maquardt method	Ao final de cada fase
Ecotoxicidade	Exposição aos organismos bentônicos	Ao final de cada fase

4.9 PROTOCOLO DE ESTUDO

Inicialmente, foi utilizado esgoto sanitário sintético para adaptação da biomassa

anaeróbia ao material suporte, após a adsorção do inóculo no material suporte, os micropoluentes foram adicionados. Foram realizados ensaios para os estudos sobre as influências da estratégia de alimentação (batelada com alimentação em 15 min – B; e batelada alimentada com alimentação em 1/3 do tempo de ciclo – BA), tempo de ciclo (6 e 8 h).

A partir da Fase 6, o glicerol foi adicionado como cossustrato para investigar seu impacto no processo. As concentrações de glicerol foram variadas nas Fases 6, 7 e 8, utilizando 200, 500 e 1000 mg.L⁻¹, respectivamente. Durante essas fases, a concentração de DQO proveniente do esgoto sanitário sintético foi mantida fixa em 500 mg.L⁻¹. O resumo das condições de operação pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 – Resumo das condições dos reatores

Fase	Composto	Estratégia de alimentação	Tempo de ciclo (h)
Inoculação	ESS	-	-
1	ESS	BA	8
2	ESS + MP	BA	8
3	ESS + MP	B	8
4	ESS + MP	BA	6
5	ESS + MP	B	6
6	ESS + MP + Glic (200 mg _{DQO} .L ⁻¹)	*	*
7	ESS + MP + Glic (500 mg _{DQO} .L ⁻¹)	*	*
8	ESS + MP + Glic (1000 mg _{DQO} .L ⁻¹)	*	*

ESS – Esgoto sanitário sintético; MP – Micropoluentes; Glic – Glicerol; B – Batelada; BA – Batelada Alimentada. * - Escolhido com base nos resultados anteriores.

CAPÍTULO IV

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos nesta pesquisa, referentes à operação e ao monitoramento dos reatores, seguindo os objetivos estabelecidos.

5.1 MONITORAMENTO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO REATOR

5.1.1 AnSBFBR/A

A avaliação do desempenho do reator foi realizada com base no monitoramento de parâmetros operacionais e de estabilidade, como pH, remoção de demanda química de oxigênio (DQO), relação entre alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP) e concentração de ácidos voláteis totais (AVT) no efluente. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Indicadores de performance no reator AnSBFBR/A

Fases	pH	DQO remoção (%)	AI/AP Efluente	AVT Efluente (mg. L ⁻¹)
1	7,55 ± 0,34	89,1	0,70 ± 0,20	26,06 ± 7,41
2	7,19 ± 0,59	88,5	0,93 ± 0,26	24,40 ± 5,75
3	7,25 ± 0,90	91,7	1,00 ± 0,42	13,72 ± 6,81
4	7,01 ± 0,13	86,7	1,28 ± 0,35	25,22 ± 17,84
5	7,73 ± 0,34	91,3	0,68 ± 0,29	12,00 ± 4,31
6	7,21 ± 0,38	82,9	0,81 ± 0,34	17,30 ± 8,09
7	7,12 ± 0,40	89,6	0,64 ± 0,29	14,57 ± 8,58
8	6,90 ± 0,65	74,4	0,89 ± 0,31	47,95 ± 10,25

Na Fase 1 deste estudo, em que o reator anaeróbico de leito fluidizado operou em batelada sequencial tratando somente esgoto sanitário, foi obtida uma eficiência de remoção de matéria orgânica de 89 %. Ao comparar esse resultado com reatores anaeróbios contínuos tradicionais, observa-se que o desempenho do sistema sequencial se encontra na faixa ou superior aos valores típicos reportados para reatores em diferentes plantas de tratamento

combinadas, eficiências de remoção de DQO entre 45 % e 88 %. A operação em batelada sequencial permitiu que, após a alimentação, o sistema permanecesse em condição fechada durante a fase reacional, assegurando que a matéria orgânica residual permanecesse disponível para conversão biológica até níveis mais avançados de degradação. Outra vantagem relevante diz respeito à redução do impacto das flutuações típicas do esgoto sanitário bruto. Em sistemas contínuos, variações horárias de vazão e concentração orgânica afetam diretamente o ambiente reacional, podendo provocar instabilidades metabólicas e perda de eficiência (ARTHUR, 2022).

O pH é um fator crucial para o bom funcionamento de reatores anaeróbios, pois afeta diretamente a atividade dos microrganismos responsáveis pela digestão. A faixa de pH ideal para a metanogênese, processo final da biodegradação da matéria orgânica, é geralmente de 6,8 a 7,5. Manter o pH dentro desse intervalo é essencial para garantir a eficiência do reator (ZHU *et al.*, 2008). Os resultados obtidos mostraram que o pH do reator se manteve, em sua maioria, na faixa adequada (6,90 a 7,73).

A partir da Fase 2 (TC – 8h; BA – 3h; 0,5 $\text{g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$), foi observada uma redução do pH do efluente (7,55 para 7,19), tornando-se necessária a adição de NaHCO_3 ao barrilete de alimentação, visto que os valores de pH do efluente apresentaram-se abaixo do pH desejado para o reator metanogênico. Seguindo o que foi proposto por Mockaitis *et al.*, (2006), a máxima concentração de bicarbonato de sódio afluente obedeceria a uma proporção de 50% $\text{mg NaHCO}_3\cdot\text{mg}_{\text{DQO}}^{-1}$ ou seja, para 1000 $\text{mg}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$ a proporção máxima a ser utilizada seria de 500 $\text{mg NaHCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Já para Costa (2017), a proporção máxima de alcalinizante a ser adicionada segue a relação de 1,0 $\text{gNaHCO}_3\cdot\text{g}_{\text{DQO}}^{-1}$.

Na Fase 2 (TC – 8h; BA – 3h; 0,5 $\text{g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$), foram adicionados 250 $\text{mgNaHCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ ao barrilete de alimentação, quantidade que foi reduzida gradativamente até retornar à quantidade inicial de bicarbonato. O controle de pH então foi realizado com adição de NaOH 6M. A adição de glicerol a partir da Fase 6 (TC – 8h; B – 15min; 0,7 $\text{g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$) provocou decremento no pH à medida que era adicionado.

A queda de pH para 6,90 na Fase 8 (TC – 8h; B – 15min; 1,5 $\text{g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$) pode ser o resultado de um acúmulo de AVT. Isso ocorre quando a taxa de produção de ácidos pelos microrganismos acidogênicos é maior do que a taxa de consumo desses ácidos pelos microrganismos metanogênicos. Esse desequilíbrio pode levar a uma acidificação progressiva do reator, o que, se não for corrigido, pode inibir a atividade das arqueas e comprometer a produção de biogás (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Segundo Ripley *et al.*, (1986), a relação AI/AP reflete o equilíbrio entre a alcalinidade fornecida pelo sistema (alcalinidade parcial, AP) e a acidez causada pelo acúmulo de ácidos voláteis (alcalinidade intermediária, AI). Os resultados obtidos indicam que o reator operou, na maior parte do tempo, em uma zona de risco, com uma tendência crônica à acidificação.

O valor de 1,28 na Fase 4 (TC – 6h, BA – 2h, 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) indica uma condição crítica de acidificação. Mesmo com uma boa remoção de DQO de 86,7%, o valor elevado de AI/AP sugere que o reator estava acumulando ácidos voláteis em um ritmo mais rápido do que a sua capacidade de tamponamento. Embora não tenha ocorrido uma falha completa, os valores intermediários de AI/AP (0,64 a 1,00) demonstram uma condição de estresse constante, tornando o reator vulnerável a pequenas variações de carga orgânica ou pH, que poderiam facilmente desencadear uma acidificação e, conseqüentemente, uma redução brusca na eficiência de remoção de DQO e na produção de biogás. A Fase 7 (TC – 8h; B – 15 min; 1,0 g_{DQO}.L⁻¹) apresentou o valor mais baixo e, portanto, o mais estável entre as fases analisadas.

Na operação contínua de um RALF para codigestão de esgoto sanitário e glicerol, Amui (2023) reportou valores de pH no intervalo de 7,65 a 8,22, entretanto, a autora utilizou até 2 g NaHCO₃.L⁻¹ valores superiores ao utilizado no presente trabalho. O estudo destacou que a integração entre a fase acidogênica e a metanogênica favoreceu o controle do pH e a estabilidade global, permitindo altas produtividades de biogás. No presente estudo, a adição de NaHCO₃.L⁻¹ foi significativamente menor, resultando em menor reserva alcalina do sistema. A maior suplementação de bicarbonato no estudo de Amui foi determinante para neutralizar os ácidos produzidos na fase acidogênica e sustentar a metanogênese, enquanto no presente estudo a alcalinidade limitada deixou o sistema mais suscetível à acidificação e perda de desempenho quando submetido a incrementos de carga orgânica com glicerol.

Ayabe (2018) operou um reator UASB com glicerol e esgoto sanitário e também observou diminuição de pH com aumento da concentração de glicerol. Ao elevar a DQO aplicada de 1,75 para 1,895 g_{DQO}.L⁻¹, no reator, houve um decréscimo do pH de 7,38 para 6,78 devido à geração de ácidos naturalmente gerados durante a fermentação do glicerol. Assim como no estudo de Ayabe, a intensificação da carga de glicerol no AnSBFBR/A resultou em acidificação do meio, evidenciando que, mesmo com configurações diferentes de reatores, o acúmulo de metabólitos intermediários limita a estabilidade metanogênica sob condições de alcalinidade restrita.

A eficiência de remoção de DQO é um indicador crucial do desempenho do reator, pois quantifica a matéria orgânica removida do efluente. O reator atingiu suas maiores eficiências, com 91,7% e 91,3% de remoção de DQO nas Fases 3 (TC – 8h; B – 15min; 0,5

$\text{g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$) e 5 (TC – 6h; B – 15min; $0,5 \text{ g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$) respectivamente.

O reator apresentou seu melhor desempenho durante a operação em batelada, sugerindo que a operação em batelada permite um controle mais preciso das condições e do tempo de contato entre os microrganismos e o substrato, sendo mais eficaz na degradação da matéria orgânica em comparação com a batelada alimentada.

O desempenho do reator na Fase 8 (TC – 8h; B – 15min; $1,5 \text{ g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$) levantou preocupações, apesar da eficiência de remoção de DQO ter sido, em geral, satisfatória em outras fases. A queda na remoção de DQO, aliada ao aumento dos ácidos voláteis totais (AVT) e à redução do pH para 6,90, sugere um desequilíbrio microbiano no sistema. Essa alteração das condições ambientais provavelmente inibiu a atividade das arqueias metanogênicas. Com a sua atividade reduzida, o substrato (os ácidos voláteis) se acumulou, levando à queda da eficiência de remoção de DQO total e, conseqüentemente, a um menor rendimento de biogás. Essa correlação é clara e demonstra a sensibilidade do sistema a variações que afetam a estabilidade da comunidade microbiana.

A redução da eficiência de remoção de DQO observada a partir da Fase 6 (TC – 8h; B – 15min, $0,7 \text{ g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$) pode ser atribuída a redução do pH do reator provocada pelo acúmulo de ácidos. O glicerol é um composto altamente solúvel e rapidamente metabolizado por bactérias acidogênicas, resultando em maior produção de AVT. Esse acúmulo elevou a relação AI/AP e levou ao consumo da alcalinidade, promovendo tendência à acidificação e leve redução do pH (7,73 a 6,90), fatores que inibem a atividade metanogênica e reduzem a eficiência do processo. Segundo Aquino e Chernicharo (2005), a elevação das concentrações de AVT e hidrogênio dissolvido pode causar inibição termodinâmica e sintrófica da etapa acetogênica, dificultando a conversão dos ácidos intermediários e comprometendo a estabilidade do sistema.

Os resultados obtidos foram superiores aos observados por Amui (2023), que obteve uma remoção de DQO de 75% operando RALF em duas fases com DQO de $1,17 \text{ g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$ para codigestão de esgoto sanitário e glicerol. Quando elevou a DQO aplicada para $2,97 \text{ g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$, a eficiência de remoção de DQO do reator diminuiu para 33%. Esse resultado indica que o incremento gradual da carga, tanto no sistema de codigestão de esgoto sanitário quanto de glicerol em uma quanto em duas etapas, resultou em uma sobrecarga orgânica, comprometendo o desempenho do sistema. Isso causou um desequilíbrio no meio, comprometendo a eficiência do processo.

Adames (2022) utilizou em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) instalados em série para digestão de esgoto e glicerol. Ao aumentar a DQO proveniente do

glicerol, também foi percebida a diminuição da eficiência na remoção de matéria orgânica pelo reator metanogênico. Ao aumentar de 1,5 para 2% (v/v) o reator apresentou uma queda na eficiência de remoção de 98,16 para 75,68%. Isso indica que o aumento da concentração de glicerol sobrecarregou o sistema, comprometendo a atividade do reator e revelando um limite operacional para a eficiência de degradação da matéria orgânica em condições de alta carga. A estratégia de operar os reatores em série permitiu, entretanto, que os AGVs fossem gradualmente consumidos, evitando quedas bruscas de pH e mantendo a conversão eficiente para metano. O estudo evidenciou a importância da configuração sequencial para sustentar a estabilidade do sistema em cargas mais elevadas.

5.1.2 AnSBFBR/P

Assim como no reator AnSBFBR/A a avaliação do desempenho do AnSBFBR/P foi realizada com base no monitoramento de parâmetros operacionais e de estabilidade, como pH, remoção de DQO, relação entre alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP) e concentração de ácidos voláteis totais (AVT) no efluente. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabelas 9.

Tabela 9 – Indicadores de performance no reator AnSBFBR/P

Fases	pH	DQO remoção (%)	AI/AP Efluente	AVT Efluente (mg. L ⁻¹)
1	7,58 ± 0,23	90,5	0,64 ± 0,23	21,72 ± 3,12
2	6,81 ± 0,34	96,3	0,96 ± 0,31	26,20 ± 8,93
3	7,17 ± 0,45	91,9	1,10 ± 0,38	13,03 ± 4,72
4	7,09 ± 0,27	88,9	1,06 ± 0,22	21,22 ± 11,24
5	7,58 ± 0,39	87,0	0,68 ± 0,17	16,38 ± 4,83
6	7,05 ± 0,50	74,6	0,70 ± 0,24	26,24 ± 22,31
7	6,91 ± 0,43	76,7	1,12 ± 0,39	45,18 ± 17,89
8	6,80 ± 0,46	64,7	1,43 ± 0,52	45,77 ± 22,08

Assim como no reator AnSBFBR/A o pH se manteve na faixa adequada para metanogênese (6,80 – 7,58) em todas as fases. A partir da Fase 2 (TC – 8h; BA – 3h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) observou-se diminuição do pH que foi contornada com adição de 250 mg

$\text{NaHCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. De acordo com Logan *et al.*, (2023), a adição de $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 foi fundamental para seus reatores UASB que operaram com água residuária sintética e glicerol que necessitaram de alcalinidade externa em todas as fases. O controle do pH efluente entre 7,5 e 8,5, foi o fator chave para evitar o acúmulo de AGVs, conforme relataram os autores.

A adição de glicerol a partir da Fase 6 (TC – 8h; BA – 3h; $0,7 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1}$) provocou declínio no pH à medida que sua era adicionada em maior concentração, assim como no reator AnSBFBR/A (7,21 – 6,90), entretanto, esse fenômeno aconteceu de forma mais acentuada no reator AnSBFBR/P (7,05 – 6,80). A relação AI/AP permaneceu alta desde as Fases iniciais (0,96 – 1,10) após um breve alívio nas Fases 5 e 6 (0,68 e 0,70), voltou a subir para 1,12 na Fase 7 (TC – 8h; BA – 3h; $1,0 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1}$), enquanto o pH caiu para 6,81. Esse conjunto indica o consumo da alcalinidade disponível e a consequente redução da capacidade tamponante, fenômeno comum quando a produção de ácidos voláteis supera a taxa de conversão metanogênica. Esse comportamento já foi descrito por Al-Sulaimi *et al.*, (2022) e Economou *et al.*, (2023), que destacam que o acúmulo de ácidos compromete o poder de neutralização do sistema e aumenta o risco de acidificação.

Enquanto no reator AnSBFBR/A o acúmulo de ácidos ocorreu majoritariamente na Fase 8 (TC – 8h; BA – 3h; $1,5 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1}$), no AnSBFBR/P esse acúmulo pode ser sentido já na Fase 7 (TC – 8h; BA – 3h; $1,0 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1}$) indicando um possível desequilíbrio que se manifestou desde as Fases iniciais e que persistiu até as Fases 6 e 7.

A concentração de ácidos voláteis totais acompanhou essa dinâmica, apresentando baixos valores nas Fases iniciais (13,03 a $26,20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ até a Fase 5), o que indica conversão eficiente dos intermediários para metano. Contudo, a partir da Fase 6 (TC – 8h; BA – 3h; $0,7 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1}$), houve acúmulo progressivo de ácidos, atingindo $45,18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ na Fase 7 e $45,77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ na Fase 8 (TC – 8h; BA – 3h; $1,5 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1}$). Esse comportamento indica que a taxa de produção de ácidos pelas bactérias acidogênicas excedeu a capacidade de consumo das arqueas metanogênicas, provocando o desequilíbrio do consórcio microbiano.

Em conjunto, os resultados de pH, AI/AP e AVT indicam que, apesar da boa estabilidade operacional até a Fase 5 (TC – 6h; B – 15min; $0,5 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1}$), o sistema entrou em desequilíbrio metabólico a partir da Fase 6 (TC – 8h; BA – 3h; $0,7 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1}$), culminando em acúmulo de ácidos e redução da capacidade de neutralização do reator. Esse comportamento sugere que, mesmo sob o mesmo carregamento orgânico aplicado, AnSBFBR/P operou próximo do limite de estabilidade e foi mais sensível à sobrecarga causada pela adição de glicerol.

Simões (2017) operou RALF em condições mesofílicas, avaliando separadamente

fases acidogênica e metanogênica para o processamento de glicerol bruto. O pH no reator acidogênico apresentou tendência de queda, atingindo valores próximos de 5,5 em cargas orgânicas mais elevadas, devido à intensa produção de ácidos voláteis — principalmente acético, propiônico e butírico. No reator metanogênico, o pH manteve-se entre 6,8 e 7,2, estabilizado pela maior capacidade de consumo dos AGVs e suplementação de bicarbonato. Quando a taxa de carregamento orgânico foi elevada, ocorreu acúmulo de AGVs, resultando em aumento da relação AI/AP para valores próximos de 0,5, sinalizando risco de instabilidade. De forma análoga, o presente estudo também evidenciou estabilidade do pH em condições de baixas cargas orgânicas e queda gradual do pH com o aumento da adição de glicerol.

O reator apresentou boa performance com eficiência de remoção superior a 75% nas 5 primeiras fases. Apesar de ambos os reatores terem operado sob o mesmo carregamento orgânico, o comportamento da remoção de DQO foi diferente. No AnSBFBR/P, os valores iniciais foram mais altos, atingindo 96,3% na Fase 2 (TC – 8h; BA – 3h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹), enquanto no AnSBFBR/A a máxima eficiência foi de 91,7% na Fase 3 (TC – 8h; B – 15min; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹).

O ciclo de 8 horas se mostrou superior ao de 6 horas em ambos os reatores, uma vez que o tempo adicional permitiu que as arqueias tivessem mais tempo para degradar a matéria orgânica, resultando em uma maior eficiência de remoção de DQO. No AnSBFBR/P, a batelada alimentada foi mais eficaz que a batelada convencional, isso sugere que a adição gradual do substrato evitou sobrecargas e ajudou a manter o equilíbrio do sistema. Já no AnSBFBR/A, a operação em batelada se destacou, indicando que, nesse reator, o tempo de contato prolongado com todo o substrato foi eficaz no processo.

A acidificação do reator a partir da Fase 6 (TC – 8h; BA – 3h; 0,7 g_{DQO}.L⁻¹) ocasionou em uma redução na eficiência de remoção progressivamente com o decorrer do experimento atingindo 64,7% na Fase 8 (TC – 8h; BA – 3h; 1,5 g_{DQO}.L⁻¹). Essa redução pode ser atribuída ao acúmulo de ácidos voláteis, que sobrecarregou o sistema e alterou o equilíbrio microbiano. O glicerol, por ser rapidamente degradado, gerou uma quantidade de ácidos muito superior à capacidade das arqueias metanogênicas de consumi-los. O desequilíbrio do sistema resultou em uma acidificação do meio, com a consequente redução do pH, o que, por sua vez, inibiu a atividade das arqueias metanogênicas. Esse processo gerou um ciclo de retroalimentação negativa, em que a inibição enzimática das arqueias leva ao acúmulo de intermediários ácidos, perpetuando o desequilíbrio.

Assim como o presente trabalho, Amui (2023) também utilizou pneu triturado como

material suporte para digestão de glicerol e esgoto sanitário em RALF operando em uma e duas fases. apresentou desempenho moderado, com eficiência máxima de aproximadamente 75% durante a segunda fase operacional, considerada a mais estável. Em concentrações mais altas de glicerol houve acúmulo de ácidos voláteis e consequente queda na eficiência, chegando a 39% a 46% nas fases intermediárias. O aumento do TDH ajudou a recuperar a remoção de DQO na fase 6, indicando que, em sistemas carregados com glicerol, aumentar o tempo de contato favorece a conversão metanogênica e evita acúmulo.

O estudo de Ayabe (2018), que utilizou um reator UASB metanogênico a 25 °C para tratar esgoto sanitário e glicerol, obteve resultados de remoção de DQO mais expressivos em relação ao presente trabalho. Ayabe (2018) investigou o aumento da taxa de carga orgânica (TCO) de 1,74 g_{DQO}.L⁻¹.d⁻¹ para 6,92 g_{DQO}.L⁻¹.d⁻¹ mantendo um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 horas. O reator alcançou sua máxima eficiência de remoção, 90% de matéria orgânica, com uma carga aplicada de 5,24 g_{DQO}.L⁻¹.d⁻¹. Sinais de sobrecarga orgânica, no entanto, foram observados quando a TCO atingiu 6,92 g_{DQO}.L⁻¹.d⁻¹.

Garcia (2019) operou um reator UASB a 25 °C, tratando esgoto pré-tratado e glicerol. O estudo manteve um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 horas e variou a taxa de carga orgânica (TCO) de 0,72 g_{DQO}.L⁻¹.d⁻¹ a 2,48 g_{DQO}.L⁻¹.d⁻¹. Nesse trabalho, a TCO máxima suportada pelo reator foi de 2,48 g_{DQO}.L⁻¹.d⁻¹, com uma eficiência de 76% na remoção de matéria orgânica. O sistema começou a mostrar sinais de sobrecarga nessa carga máxima, como acúmulo de ácidos e queda de pH.

5.2 CONVERSÃO DE GLICEROL

Com relação à conversão de glicerol, os valores médios das concentrações afluente e efluente e as conversões alcançadas pelos reatores ao longo das fases podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10 – Conversão (%) de glicerol nos reatores

Fase	AnSBFBR/A			AnSBFBR/P		
	Afluente (g. L ⁻¹)	Efluente (g. L ⁻¹)	Remoção (%)	Afluente (g. L ⁻¹)	Efluente (g. L ⁻¹)	Remoção (%)
6	0,18	0,04	75,85	0,17	0,04	74,80
7	0,46	0,04	90,66	0,46	0,04	90,21
8	0,84	0,05	94,05	0,88	0,07	92,05

Ambos os reatores, AnSBFBR/A e AnSBFBR/P, responderam positivamente à adição de glicerol. Na Fase inicial, quando o cossustrato foi introduzido, a conversão alcançou valores moderados de 75% e 74% para o AnSBFBR/A e o AnSBFBR/P, respectivamente.

O aumento da concentração de glicerol nas Fases seguintes impulsionou a conversão, resultando em eficiências ainda maiores. O AnSBFBR/A atingiu 94% de conversão, enquanto o AnSBFBR/P alcançou 92%, demonstrando a capacidade dos reatores de se adaptarem e processarem cargas orgânicas mais elevadas. Analisando-se os valores encontrados de glicerol efluente nos reatores, percebe-se que, para quase todas as Fases, as concentrações foram de 0,04 g.L⁻¹ a 0,05 g.L⁻¹. Isso demonstra que o glicerol não teve dificuldades em ser convertido, independentemente da TCO aplicada.

No estudo de Amui (2023), a conversão de glicerol apresentou desempenho elevado no reator metanogênico de fase única, com conversão acima de 92% em todas as fases, alcançando até 98% para fases que operaram com DQO afluente de 2,5 g.L⁻¹. Na configuração em duas fases (acidogênica + metanogênica), a etapa acidogênica apresentou conversões elevadas próximas de 80% nas duas fases iniciais, favorecendo a produção de ácidos graxos voláteis, os quais foram subsequentemente utilizados pelo reator metanogênico para produção de metano. Entretanto, a autora percebeu que o aumento da TCO refletiu no consumo de glicerol, que caiu de 88% na Fase 1 para 40% na Fase 3. Esse declínio pode ser atribuído à inibição por retroalimentação, um mecanismo em que o excesso de substrato eleva a concentração do produto final, que passa a atuar como um inibidor alostérico. Esse processo, resulta na diminuição da velocidade da via metabólica. A etapa metanogênica foi fundamental para complementar a digestão do material restante na Fase 3 (TC – 8h; B), alcançando conversões superiores a 97%.

No trabalho de Adames (2022), a codigestão de esgoto sanitário e glicerol em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo também demonstrou alta eficiência. A fase metanogênica foi crucial para o processo, alcançando uma conversão de 90% para uma concentração de glicerol de 1,5% (v/v). Ao final das três fases estudadas por Adames, todo o glicerol aplicado foi consumido, com concentrações residuárias inferiores a 0,01 g.L⁻¹. Essa completa conversão corroborou a nossa própria conclusão de que o glicerol, devido à sua elevada degradabilidade, não apresenta dificuldades para ser totalmente consumido nos sistemas de digestão anaeróbia.

5.3 COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

Nas fases iniciais não foi possível detectar CH₄ nos reatores, apenas CO₂; isso pode estar tanto relacionado com a adição de bicarbonato nas fases iniciais para controle de pH quanto com a baixa carga orgânica aplicada. Nas etapas em que houve adição de glicerol, foi detectada a presença de CH₄ e CO₂, indicativa do processo anaeróbio e da presença de organismos metanogênicos no reator. Não foi possível realizar a medição volumétrica do biogás por meio do deslocamento de líquido, visto que a taxa de produção interna no reator não gerou pressão positiva suficiente para superar a carga hidrostática da coluna. A composição média de metano no biogás produzido pelos reatores está apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Teor percentual de CH₄ nos reatores

Fases	DQO g.L ⁻¹	AnSBFBR/A CH ₄ (%)	AnSBFBR/P CH ₄ (%)
1 – 5	0,5	ND	ND
6	0,7	44,91	53,69
7	1,0	63,81	59,97
8	1,5	49,95	47,59

ND – Não detectado;

A partir da adição de glicerol na Fase 5 (0,2 g_{DQO}.L⁻¹), o reator AnSBFBR/P demonstrou uma maior concentração de metano, com uma composição de 53,69% de metano no biogás, comparado aos 44,91% do reator AnSBFBR/A. Isso indica que o meio microbiano do AnSBFBR/P estava mais bem adaptado para a conversão de glicerol em metano. O aumento da carga orgânica para 0,7 g_{DQO}.L⁻¹ na Fase 6 impulsionou a concentração de metano em ambos os reatores. Essa foi a fase com a maior composição de metano, alcançando 63,81% no AnSBFBR/A e 59,97% no AnSBFBR/P. Demonstrando a capacidade dos microrganismos de se adaptarem em resposta a uma maior disponibilidade de substrato. A composição de metano mais elevada nessa fase indica que as condições operacionais e a carga orgânica aplicada foram ótimas para a atividade metanogênica.

Com o aumento da carga orgânica para 1,0 g_{DQO}.L⁻¹ na Fase 7, a composição de metano no biogás diminuiu drasticamente. Esse declínio demonstra o pior desempenho dos

reatores em relação à metanogênese, principalmente devido ao acúmulo de ácidos voláteis. O excesso de ácido fez com que o pH do meio caísse para fora da faixa ideal para a atividade dos microrganismos metanogênicos, inibindo a conversão do substrato e, conseqüentemente, reduzindo a produção de metano.

Amui (2023) obteve resultados mais expressivos do que o presente estudo. No reator metanogênico de fase única, a percentagem máxima de CH_4 obtida foi de 76,6% na TCO de $3,3 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Com o aumento da TCO para $5,1 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, constatou-se um decréscimo na porcentagem de metano para 70,3%, que decaiu para 51,4% ao aplicar uma TCO de $10,1 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, menor valor obtido ao longo da operação. Essa diminuição foi percebida juntamente com uma queda na capacidade de remoção de matéria orgânica e com a presença de ácidos voláteis no sistema, fatos que são indícios do desequilíbrio da digestão anaeróbia pelo aumento da carga orgânica. O estudo evidenciou que a separação das fases favoreceu o enriquecimento seletivo do biogás, permitindo maior produção de hidrogênio na etapa inicial e maior pureza de metano na etapa final.

Adames (2022) também observou que o aumento da carga de glicerol também comprometeu a eficiência da metanogênese. O autor utilizou reatores RAHLF sequenciais para tratar esgoto e glicerol, apresentou uma composição de 68,3% de CH_4 no biogás com uma TCO de $3,59 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ e 1,5% de glicerol. No entanto, o aumento da concentração de glicerol para 2% (TCO de $7,57 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) e 3% (TCO de $10,24 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) resultou em uma queda na produção de biogás, com porcentagens de metano de 48,0% e 53,7%, respectivamente.

Os resultados obtidos pelo presente estudo divergem de Ayabe (2018) e Garcia (2019). Ayabe, (2018) ao aumentar a TCO de 1,74 para $6,92 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ o reator (UASB) produziu uma maior quantidade de biogás, com uma predominância incomum de metano. Os valores de metano atingiram mais de 95%, mesmo quando o reator apresentava sinais de instabilidade. Segundo o autor, esse resultado atípico, que supera os valores normalmente observados em reatores anaeróbios, pode ser explicado pela atividade homoacetogênica. Nesse processo, bactérias homoacetogênicas consomem o CO_2 produzido, contribuindo para a dominância do CH_4 . Da mesma forma, Garcia (2019) obteve resultados semelhantes ao digerir glicerol e esgoto sanitário em UASB. A média de metano no biogás produzido foi de 92%, e em alguns momentos, não foi detectada a presença de dióxido de carbono. A autora também atribuiu esse fenômeno incomum à atividade de bactérias homoacetogênicas, que consomem o CO_2 do sistema, resultando em um biogás com uma concentração de metano muito alta.

De forma geral, os resultados obtidos demonstraram que a composição do biogás esteve condicionada às estratégias operacionais e à carga orgânica aplicada refletindo a sensibilidade dos microrganismos metanogênicos às variações de substrato. A maior fração de metano foi alcançada em condições intermediárias de carga, evidenciando o equilíbrio entre disponibilidade de substrato e manutenção do pH na faixa ótima de atividade microbiana. Por outro lado, a queda observada em concentrações mais elevadas de DQO confirma o risco de inibição da metanogênese pelo acúmulo de ácidos voláteis. Assim, os resultados ressaltam a importância de ajustar cuidadosamente as condições operacionais para maximizar a fração metanogênica do biogás e garantir a estabilidade do sistema.

5.4 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

A Tabela 12 apresenta os valores de concentração inicial, parâmetro cinético (k) obtido a partir do modelo cinético de primeira ordem ajustado aos valores experimentais de concentração de matéria orgânica, com respectivo coeficiente de correlação ao quadrado (R^2) para ambos reatores. As Figuras 5 e 6 demonstram os perfis de concentração de matéria orgânica dentro do reator em cada Fase, podemos observar que as concentrações no tempo zero são menores que as concentrações afluentes (500 a $1500 \text{ mg}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$) devido à diluição causada pelo volume inicial no reator contendo a biomassa sedimentada e o volume residual do ciclo anterior.

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos ajustados

Fase	AnSBFBR/A			AnSBFBR/P		
	C_{S0} ($\text{mg}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$)	k (h^{-1})	R^2	C_{S0} ($\text{mg}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}$)	k (h^{-1})	R^2
Fase 1	288,58	0,3379	0,9784	239,52	0,4388	0,9968
Fase 2	328,49	0,8184	0,9953	306,50	0,4755	0,9995
Fase 3	282,22	0,1773	0,9774	250,20	0,2310	0,9603
Fase 4	332,90	0,5406	0,9995	310,60	0,5089	0,9992
Fase 5	302,19	0,6012	0,9932	293,53	0,1864	0,9376
Fase 6	443,77	0,4183	0,9895	361,34	0,2943	0,9941
Fase 7	417,45	0,2787	0,9940	404,68	0,0916	0,9254
Fase 8	1093,52	0,3323	0,9795	950,34	0,0621	0,9661

C_{S0} – Concentração inicial; k – Constante cinética de primeira ordem; R^2 - Coeficiente de

correlação;

Os valores de k ajustados para o consumo da matéria orgânica ao longo das diferentes fases experimentais apresentaram variações entre 0,06 e 0,81 h^{-1} , com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,9, indicando boa adequação do modelo de primeira ordem aos dados experimentais. As fases intermediárias (especialmente as fases 3 e 4) exibiram as maiores constantes, refletindo condições mais favoráveis de biodegradação, enquanto as fases finais apresentaram valores mais baixos, associados à redução da metanogênese devido ao acúmulo de AGV.

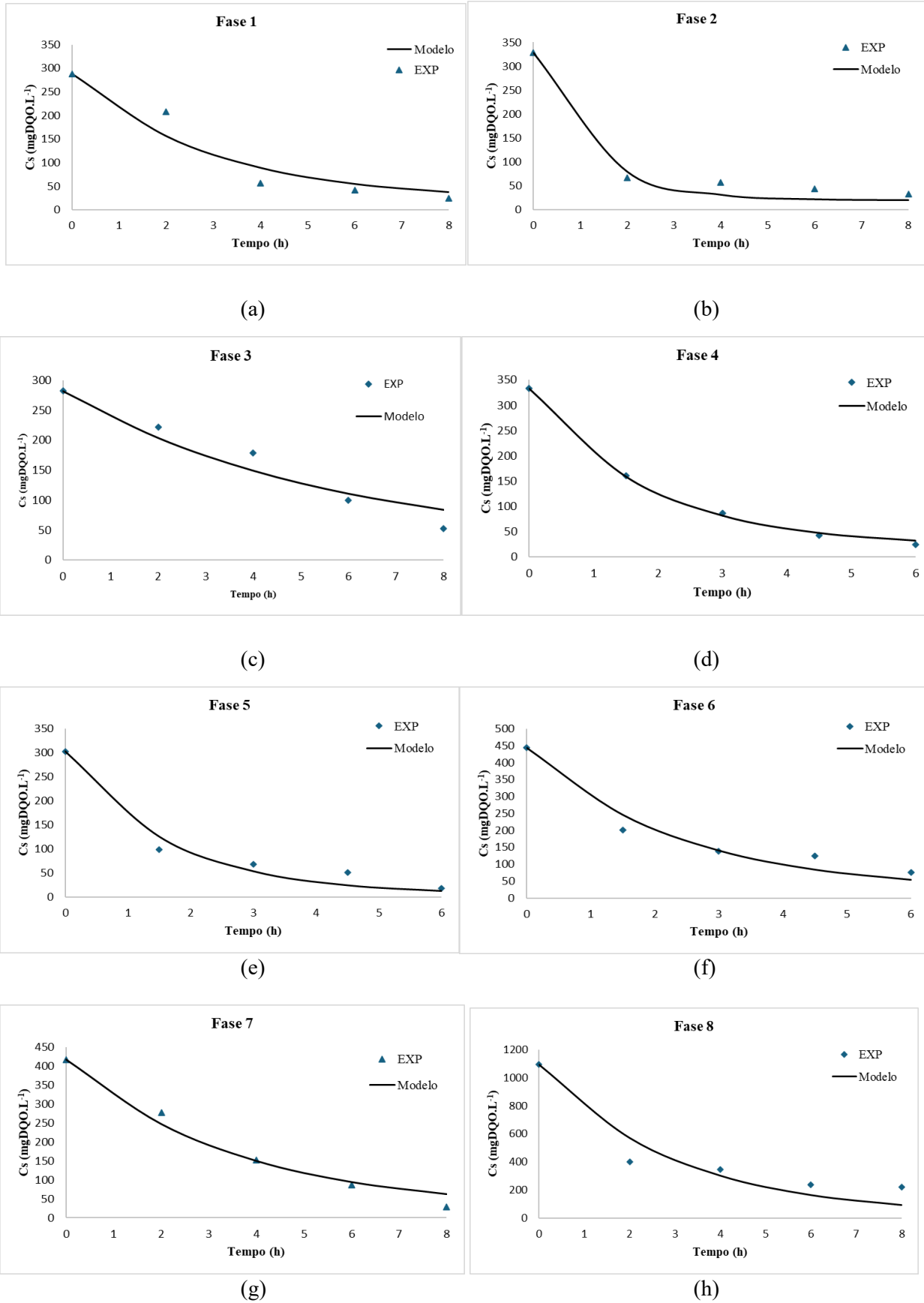
Os resultados obtidos evidenciam cinéticas significativamente mais rápidas do que aquelas reportadas por Santos *et al.*, (2019), que investigaram a biodigestão anaeróbia de vinhaças de diferentes origens e obtiveram constantes de primeira ordem variando entre 0,015 e 0,036 h^{-1} para a degradação de DQO total e solúvel. A diferença de uma ordem de grandeza entre os valores pode ser atribuída à maior biodegradabilidade do glicerol e à ausência de compostos inibitórios, como fenóis e sulfatos, presentes nas vinhaças analisadas por Santos *et al.*, (2019). Além disso, o reator empregado neste estudo (AnSBFBR) promoveu maior retenção de biomassa ativa e melhor contato entre substrato e microrganismo em comparação aos sistemas em batelada simples utilizados pelos autores, o que também contribuiu para as maiores taxas observadas.

Albanez *et al.*, (2016) ajustaram um modelo de primeira ordem para descrever a degradação de substratos complexos em um AnSBBR operado com vinhaça e melaço. Os autores relataram constantes aparentes de consumo de substrato próximas de 0,8 h^{-1} , valores próximos aos obtidos nas fases de maior atividade do presente estudo. Essa semelhança sugere que reatores de leito fixo ou fluidizado, com biomassa imobilizada, apresentam comportamento cinético semelhante em condições de substratos predominantemente solúveis e alta atividade fermentativa.

Dias *et al.*, (2021) relataram que o tratamento anaeróbio de efluente hidrotérmico de borra de café apresentou forte dependência da composição e da presença de fenóis, sendo observada redução acentuada na constante de primeira ordem quando a concentração de compostos aromáticos ultrapassava 900 mg.L^{-1} . Essa observação sugere que k está intimamente relacionada à recalcitrância do substrato e à toxicidade do meio. No presente estudo, a ausência desses compostos e o balanço nutricional proporcionado pela mistura de glicerol e esgoto sintético favoreceram a rápida conversão da matéria orgânica, resultando em valores de k mais elevados.

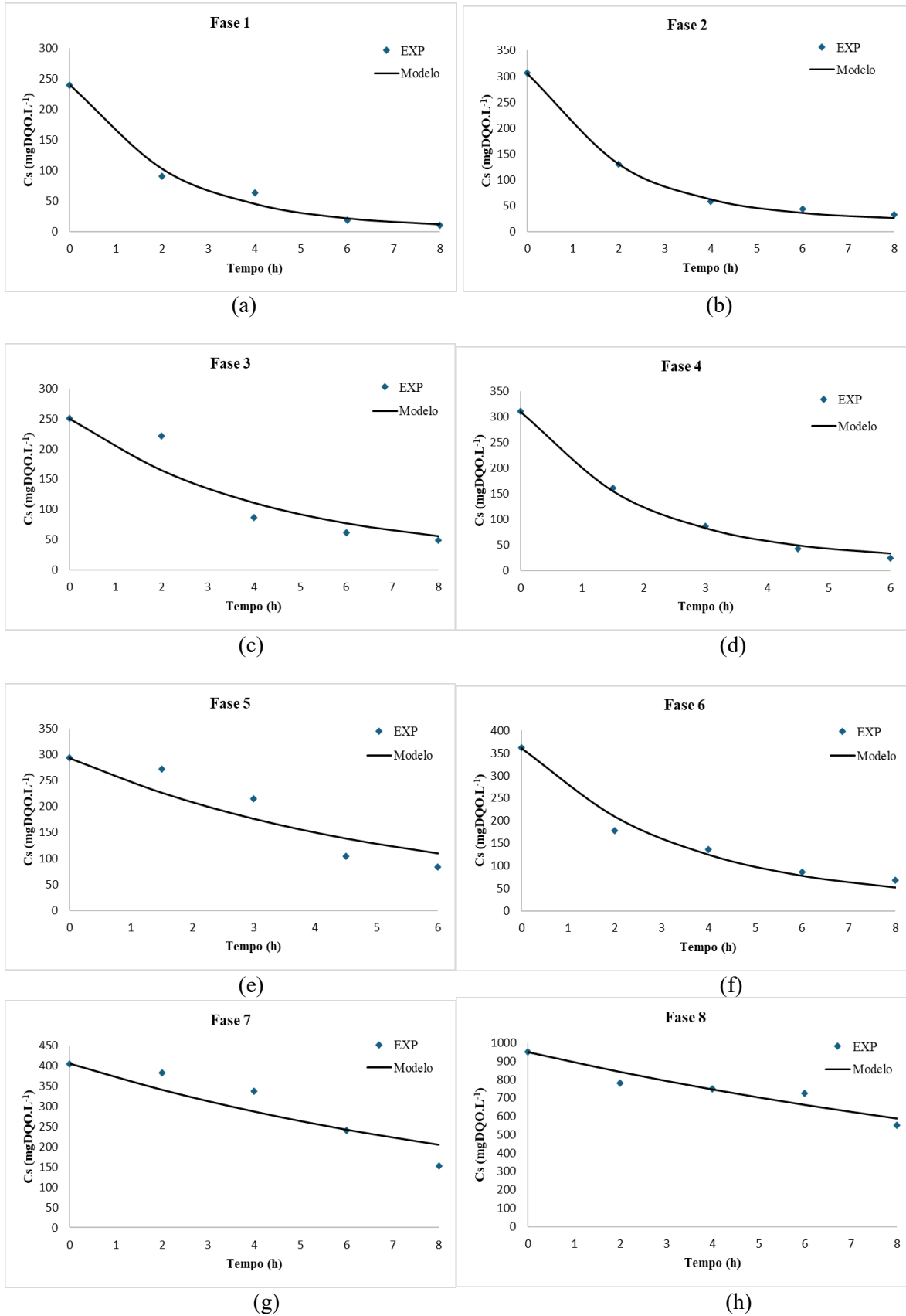
Além do substrato, a configuração do reator também exerce influência direta sobre os parâmetros cinéticos. O sistema de leito fluidizado utilizado neste trabalho garantiu maior dispersão da biomassa e maior transferência de massa entre fases, o que se reflete em constantes mais altas em comparação a reatores em batelada ou UASB convencionais. Essa tendência também foi observada por Albanez *et al.*, (2016), que atribuíram as maiores constantes às condições de mistura e à maior acessibilidade do substrato à biomassa imobilizada.

Figura 5 – Cinética de remoção de matéria orgânica no AnSBFBR/A



Fonte: Autoria própria

Figura 6 – Cinética de remoção de matéria orgânica no AnSBFBR/P



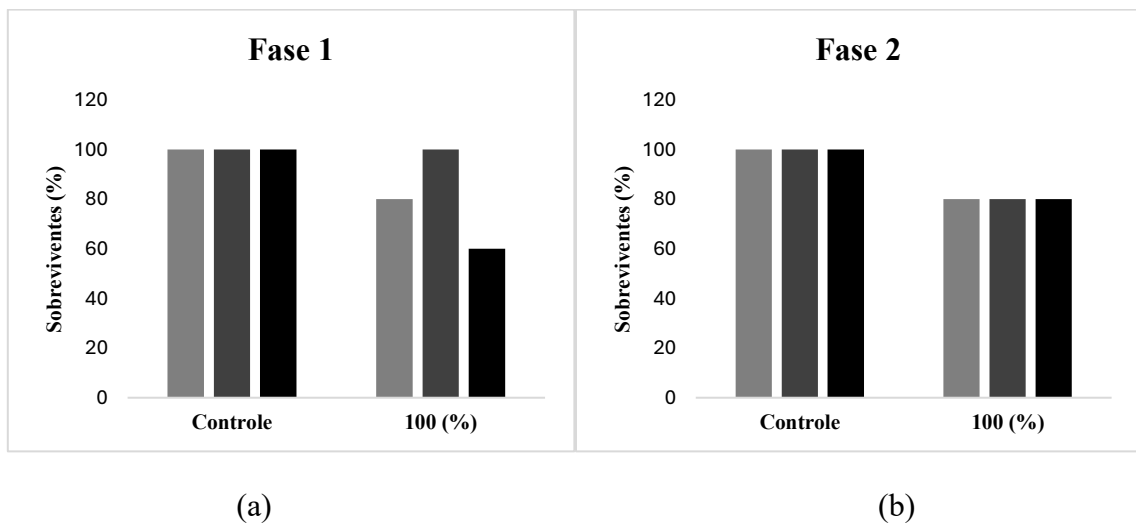
Fonte: Autoria própria

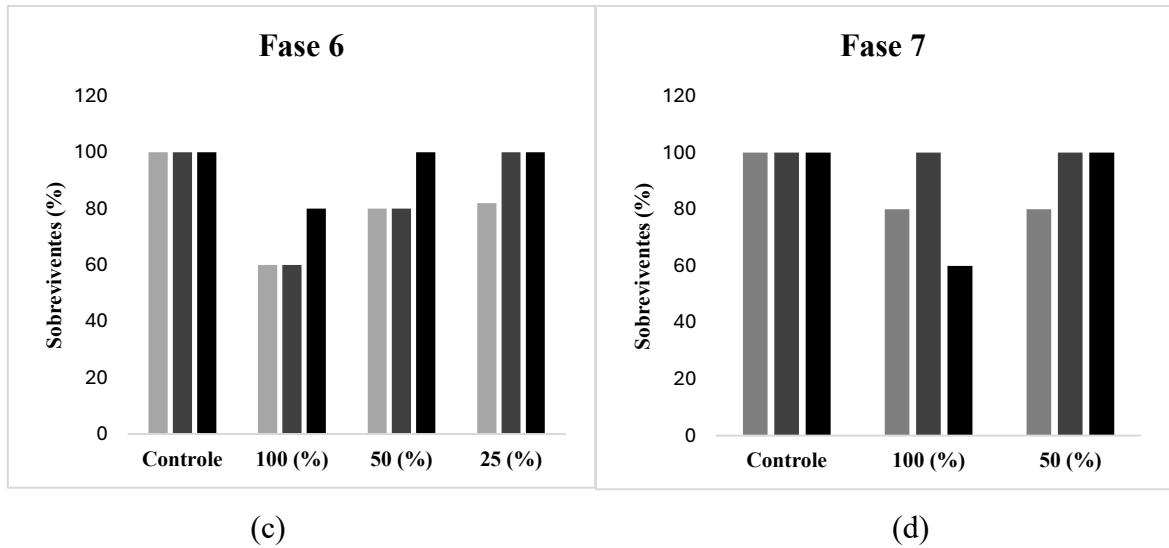
Os valores de k obtidos neste trabalho demonstram a eficiência da configuração do AnSBFBR. A variação dos valores entre as fases experimentais indica sensibilidade do processo às condições operacionais (tempo de alimentação, carga orgânica e tempo de ciclo), reforçando a necessidade de ajuste fino desses parâmetros para otimizar a taxa de degradação da matéria orgânica.

5.5 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Os ensaios agudos realizados com *Chironomus sancticaroli* tiveram como objetivo avaliar o potencial tóxico dos efluentes dos reatores empregando diferentes condições operacionais e composições de substrato ao longo das fases experimentais. A resposta biológica dos organismos-teste foi expressa em termos de percentual de sobrevivência, comparado ao controle negativo (água reconstituída). As Figuras 7 e 8 apresentam as quantidades de sobreviventes em cada ensaio nos reatores AnSBFBR/A e AnSBFBR/P respectivamente, onde cada barra representa um ensaio realizado com 5 organismos.

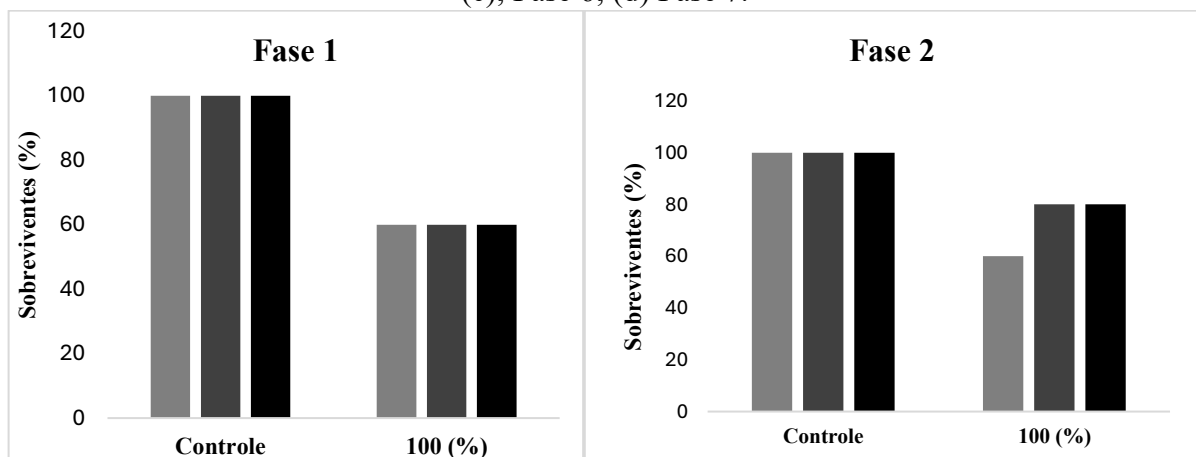
Figura 7 – Mortalidade de *Chironomus sancticaroli* no AnSBFBR/A: (a) Fase 1; (b) Fase 2; (c); Fase 6; (d) Fase 7.

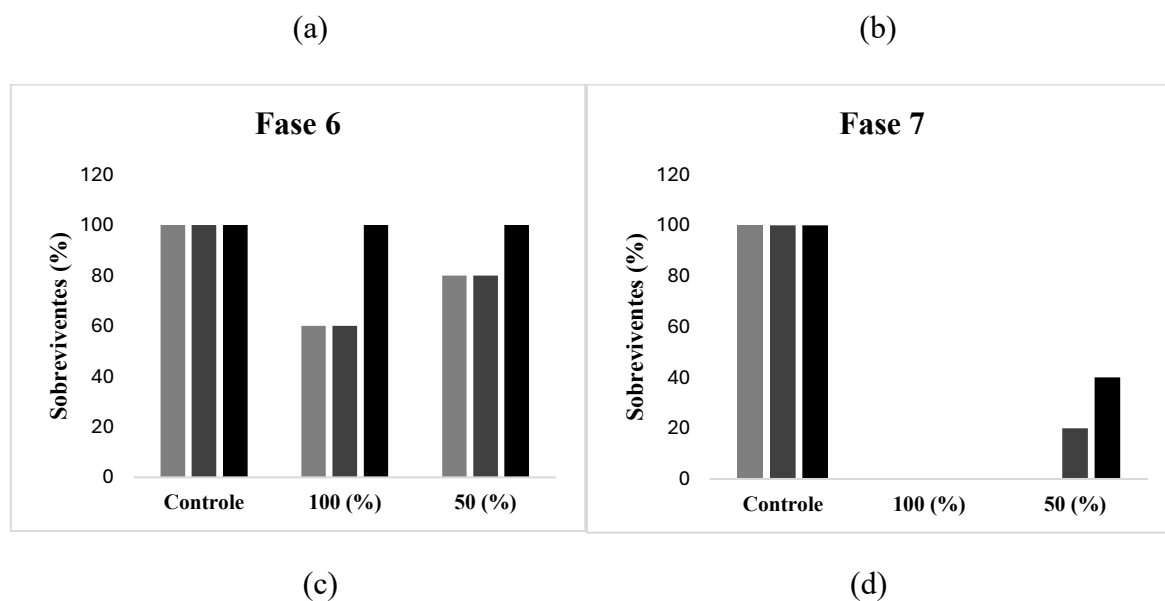




Embora a Fase 1 tenha sido conduzida sem micropoluentes, os ensaios agudos com *Chironomus sancticarloi* revelaram efeito tóxico moderado nos efluentes de ambos os reatores, com uma quantidade de sobrevivência média de 80% e 60% no AnSBFBR/A e AnSBFBR/P respectivamente. Esses valores de sobrevivência podem ser um indicativo durante o início da operação, as comunidades microbianas anaeróbias ainda não estavam plenamente adaptadas ao substrato sintético. Com o avanço das fases e a estabilização dos reatores (Fase 2 em diante), observou-se redução progressiva da toxicidade, ainda assim, a toxicidade foi considerada moderada, sugerindo que parte dos compostos foi degradada ou transformada em produtos de menor toxicidade ao longo do processo. Na Fase 6, a adição de glicerol em baixa concentração ($200 \text{ mg DQO.L}^{-1}$) teve impacto positivo na resposta biológica dos organismos (Figuras 7c e 8c). As larvas apresentaram alta sobrevivência, especialmente nas diluições de 50% e 25% dos efluentes.

Figura 8 – Mortalidade de *Chironomus sancticarloi* no AnSBFBR/P: (a) Fase 1; (b) Fase 2; (c); Fase 6; (d) Fase 7.





Na Fase 7, com aumento da concentração de glicerol para $500 \text{ mg DQO.L}^{-1}$, observou-se diferença acentuada entre os dois materiais de suporte. No AnSBFBR/A (Figura 7d), a sobrevivência permaneceu alta, próximas a 80–100% em todas as diluições, indicando que a elevação da carga orgânica não gerou toxicidade significativa. Já no reator com AnSBFBR/P (Figura 8d), verificou-se mortalidade acentuada, principalmente nas amostras sem diluição, onde nenhum organismo foi encontrado vivo. Ao aumentar a diluição para 50% houve um acréscimo da mortalidade de até 40%.

Essa diferença pode estar relacionada à interação entre o material de suporte e os compostos orgânicos. O pneu, por ser material polimérico pode adsorver micropoluentes e posteriormente liberá-los no meio líquido, intensificando a toxicidade do efluente. Além disso, a alta carga de glicerol pode e o acúmulo de ácidos voláteis e redução temporária do pH, pode ter contribuído para a mortalidade observada.

De forma semelhante, o estudo de Carneiro *et al.*, (2024) validou os efeitos ecotoxicológicos do efluente de um reator anaeróbio de leito fixo o tratamento de esgoto doméstico contendo antibióticos sulfametoxazol e ciprofloxacina, demonstrando que, embora o reator tenha atingido elevadas eficiências de remoção ($85 \pm 10\%$ e $81 \pm 16\%$, respectivamente) e eliminado a toxicidade aguda sobre *Chironomus sancticaroli*, concentrações residuais desses compostos ainda inibiram o desenvolvimento larval e reduziram em até 50% a ocorrência de adultos após 17 dias de exposição. Dessa forma o desempenho ecotoxicológico observado em ambos os estudos reflete a sensibilidade do *Chironomus sancticaroli* a efluentes com substâncias recalcitrantes ou intermediários tóxicos, reforçando sua aplicabilidade como bioindicador.

O estudo de Bernegossi *et al.*, (2024) avaliou a remoção do tetrabromobisfenol A (TBBPA) em um reator anaeróbio de leito fixo e seus efeitos ecotoxicológicos sobre organismos bentônicos, incluindo *Chironomus sancticaroli*. O sistema apresentou elevada eficiência na degradação do TBBPA e eliminou a toxicidade aguda nos organismos-teste. Em contraste, no presente trabalho, os efluentes dos reatores apresentaram toxicidade variável conforme a fase operacional. Na Fase 1 (TC – 8h; BA – 3h, 500 mg_{DQO}.L⁻¹), mesmo sem a presença de micropoluentes, observou-se toxicidade moderada associada à instabilidade microbiana inicial. Nas Fases 6 (700 mg_{DQO}.L⁻¹) e 7 (1000 mg_{DQO}.L⁻¹), a adição de glicerol como cossustrato mitigou parcialmente os efeitos tóxicos, embora concentrações elevadas tenham provocado aumento da toxicidade no reator AnSBFBR/P, possivelmente devido à liberação de compostos do material de suporte. Assim, enquanto Bernegossi *et al.*, (2024) demonstraram a capacidade do AFBBR em eliminar a ecotoxicidade de efluentes contendo contaminantes emergentes, os resultados do presente estudo evidenciam que o desempenho ecotoxicológico de reatores anaeróbios depende fortemente da estabilização microbiana, da natureza do suporte e do equilíbrio na relação entre carga orgânica e micropoluentes, fatores que determinam a geração ou eliminação de compostos tóxicos no efluente final.

5.6 REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES

Nessa seção serão avaliados os resultados de remoção de micropoluentes do esgoto sanitário. A remoção dos micropoluentes (Tabelas 13 e 14) foi avaliada por meio da diferença entre a concentração de cada composto no afluente e no efluente do reator.

Tabela 13 – Remoção (%) média de MP no AnSBFBR/A

Composto	Grosseli (2016) (ng.L ⁻¹)	Fase 2			Fase 3			Fase 4		
		Afluente	Efluente	Remoção (%)	Afluente	Efluente	Remoção (%)	Afluente	Efluente	Remoção (%)
Cafeína*	92	82,75	58,29	29,56	60,65	10,21	83,16	77,27	42,32	45,23
Diclofenaco	400	369,44	364,84	1,25	369,44	310,67	15,91	369,44	419,01	-13,42
Atenolol	6400	5731,67	2690,89	53,05	5872,23	2269,56	61,35	5591,10	3822,94	31,62
Propanolol	270	220,91	45,93	79,21	220,91	53,80	75,65	220,91	28,99	86,88
Sucralose*	22	33,78	6,84	79,74	16,01					

*mg.L⁻¹

Tabela 14 – Remoção (%) média de MP no AnSBFBR/P

Composto	Grosseli (2016) (ng.L ⁻¹)	Fase 2			Fase 3			Fase 4		
		Afluente	Efluente	Remoção (%)	Afluente	Efluente	Remoção (%)	Afluente	Efluente	Remoção (%)
Cafeína*	92	93,52	24,24	74,08	53,02	1,25	97,65	64,20	35,15	45,25
Diclofenaco	400	430,99	476,50	-10,56	435,65	216,27	50,36	440,34	478,52	-8,67
Atenolol	6400	6114,19	1892,13	69,05	6114,19	322,02	94,73	6114,19	2179,91	64,35
Ibuprofeno	1200	1234,46	726,67	41,13	1005,43	166,60	83,43	1463,50	1240,03	15,27
Carbamazepina	340	408,17	405,02	0,77	410,31	448,90	-9,41			

*mg.L⁻¹

5.6.1 Cafeína

A cafeína é um composto biodegradável em condições ideais, porém pode persistir em sistemas de tratamento convencionais devido às altas concentrações (CARVALHO, 2022). Uma concentração elevada pode ter excedido a capacidade enzimática imediata da comunidade microbiana presente no reator, mesmo que subgrupos específicos possuam o potencial de metabolizar a cafeína. Substâncias concorrentes podem competir com a cafeína pelo mesmo grupo de microrganismos responsáveis por sua degradação, reduzindo a eficiência.

A Fase 3 (TC – 8h; B – 15min; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹), apresentou a maior eficiência de remoção em ambos os reatores (83,16 e 97,65 % nos reatores AnSBFBR/A e AnSBFBR/P respectivamente), sugerindo que a operação em batelada favoreceu a remoção da cafeína. O reator AnSBFBR/P demonstrou melhor desempenho na remoção de cafeína em comparação com o AnSBFBR/A nas duas primeiras fases de operação, com 29,56 e 74,08% nos reatores AnSBFBR/A e AnSBFBR/P respectivamente na Fase 2 (TC – 8h; BA – 3h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹), sugerindo que o consórcio microbiano nesse reator estava mais adaptado. A redução do tempo de ciclo para 6 horas na Fase 4 (TC – 6h; BA – 2h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) resultou em uma redução na eficiência de remoção em ambos os reatores (45,23 e 45,25% nos reatores AnSBFBR/A e AnSBFBR/P respectivamente), uma vez que os microrganismos tiveram menos tempo para degradar o composto.

Em operação em batelada simples, a DQO fácil é consumida rapidamente, depois o sistema entra em fase de baixa DQO, em que os microrganismos passam mais tempo usando reservas intracelulares e cometabolizando micropoluentes. Quando se alimenta em apenas 1/3 do tempo de ciclo, a carga de DQO chega em pulsos mais concentrados, mantendo longos períodos com carbono facilmente disponível, o que reduz o estímulo para atacar compostos mais recalcitrantes como os micropoluentes (LOPES *et al.*, 2023; TORRESI *et al.*, 2019)

A influência do pH na remoção da cafeína, conforme destacado por Anastopoulos *et al.*, (2020), é um fator relevante a ser considerado. Os autores observaram maior remoção em meio ácido, possivelmente devido à otimização da atividade de enzimas como a desmetilase e a hidrolase, cruciais na degradação da cafeína. No presente estudo, o Ph permaneceu em torno de 7 (ideal para microrganismos metanogênicos). No entanto, a diversidade da comunidade microbiana presente no reator anaeróbio de leito fluidizado pode ter proporcionado a presença de outros microrganismos com enzimas alternativas capazes

de metabolizar a cafeína em uma faixa de pH mais neutra.

O estudo de Chen *et al.*, (2018) utilizando um biorreator de membrana anaeróbico (AnMBR) demonstrou uma eficiência média de remoção de cafeína de 87,5% em operação contínua, com conversão completa em metano em concentrações de até 2000 mg.L⁻¹, atribuída à retenção eficiente de biomassa pela membrana. Os resultados foram mais expressivos do que os encontrados no presente trabalho, com exceção da Fase 3 (98,21%). A diferença na eficiência pode ser explicada pela operação contínua e pela maior retenção de biomassa no AnMBR, que promove condições mais estáveis e eficiências de degradação superiores. No entanto, o AnSBFBR apresenta vantagens em termos de simplicidade operacional e custo, sugerindo potencial na remoção de cafeína.

No estudo de Wongphoom *et al.*, (2022), foi observado que concentrações de cafeína acima de 350 mg.L⁻¹ inibiram significativamente a atividade das bactérias anammox, reduzindo a remoção de nitrogênio de 83% para 55% quando a concentração atingiu 500 mg.L⁻¹, devido ao aumento das concentrações de amônia livre. Em contraste, no presente estudo, a concentração de cafeína utilizada foi de 92 mg.L⁻¹, valor inferior ao limiar de inibição identificado por Wongphoom *et al.*, (2022). Essa diferença sugere que, em concentrações mais baixas, como as empregadas neste trabalho, a cafeína pode não exercer um efeito inibitório significativo sobre processos anaeróbios, permitindo uma operação estável e eficiente do reator. Portanto, a concentração de cafeína utilizada neste estudo está dentro de uma faixa que não compromete a atividade microbiana, diferentemente dos efeitos observados em concentrações mais elevadas.

No estudo de Martins *et al.*, (2023), um biorreator anaeróbico de biomassa imobilizada com fluxo horizontal demonstrou alta eficiência na remoção contínua de cafeína, alcançando até 93% de remoção em concentrações de 300, 600 e 900 µg.L⁻¹, com uma remoção de matéria orgânica de 88%. A maior parte da degradação ocorreu nas primeiras horas de retenção hidráulica, indicando um sistema eficiente para tratamento contínuo. A biomassa imobilizada no reator do autor pode ter proporcionado uma maior retenção e atividade microbiana, contribuindo para a maior eficiência observada. De forma semelhante, no presente estudo, ambos reatores apresentaram remoções expressivas de cafeína (83,16% e 97,65%), quando operado com tempo de ciclo de 8 horas e alimentação em batelada. Esses resultados indicam que, mesmo sob regime descontínuo, o RALF apresentou desempenho comparável, e em alguns casos superior, ao reportado por Martins *et al.* (2023), evidenciando o potencial da configuração em batelada sequencial para a remoção eficiente desse micropoluentes.

Estima-se que a adição de glicerol tenha incrementado a remoção de cafeína. Essa estratégia visa potencializar a degradação por cometabolismo, em que o glicerol atua como uma fonte de carbono adicional, aumentando a atividade metabólica dos microrganismos, como reportado no estudo de Sellar-Brisson *et al.*, (2024). Os autores observaram que a cafeína apresenta rápida biodegradação em lodos ativados, com meia-vida (DT50) inferior a 17 horas. A degradação ocorreu tanto por cometabolismo quanto por catabolismo, com destaque para a ação de bactérias como *Pseudomonas sp.*, que demonstraram alta capacidade de degradar a cafeína devido à exposição frequente a esse composto em estações de tratamento.

5.6.2 Diclofenaco

O diclofenaco destaca-se entre os anti-inflamatórios pela elevada resistência à degradação, sendo comumente detectado em efluentes de estações de tratamento de esgoto. Seus efeitos ecotoxicológicos, como alterações fisiológicas em peixes e invertebrados, reforçam a urgência de encontrarmos soluções eficazes para sua remoção. Além disso, o diclofenaco possui baixa capacidade de se decompor naturalmente no ambiente; isso significa que poucos microrganismos conseguem quebrá-lo adequadamente. Nas estações de tratamento de águas residuárias urbanas e industriais também é comum que compostos como o diclofenaco não sejam totalmente decompostos devido à falta de microrganismos especializados ou enzimas específicas capazes de transformá-lo em componentes simples e inertes como dióxido de carbono e água (GÓMEZ *et al.*, 2007).

Dentre os micropoluentes estudados, o diclofenaco apresentou uma maior resistência a degradação, na qual só foram observadas remoções significativas na Fase 3 (TC – 8h; B – 15min; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) com 15,91 e 50,36% de remoção nos AnSBFBR/A e AnSBFBR/P respectivamente. O pneu triturado tem caráter mais orgânico e superfícies mais hidrofóbicas que a areia. Compostos como diclofenaco e outros anti-inflamatórios não esteroidais exibem afinidade por fases orgânicas e por superfícies com carbono orgânico aumentando remoção por retenção física e partição na fase orgânica do material (PHASUPHAN *et al.*, 2019).

Remoções negativas foram observadas em ambos reatores (-13,42 e -8,67% nos AnSBFBR/A e AnSBFBR/P respectivamente) na Fase 4 (TC – 6h; BA – 2h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) e na Fase 2 (TC – 8h; BA – 3h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) no AnSBFBR/P. Grosseli (2016) também verificou maior concentração de DFC na saída de reatores biológicos em relação à saída. A liberação de DCF pode ser atribuída à quebra de seus conjugados glucuronídeos. Esses

conjugados, que são excretados pelo corpo humano, podem sofrer biodegradação ou transformações químicas, como a hidrólise, que reconstituem o DCF em sua forma original. Entretanto, por se tratar de esgoto sintético, diferente de Grosseli que trabalhou com esgoto real, a maior concentração de diclofenaco pode estar oriunda da dessorção desse composto da biomassa de ciclos anteriores.

Este composto é difícil de remover em estações de tratamento de águas residuárias em comparação com outras substâncias da mesma classe, como o ibuprofeno. O diclofenaco possui uma estrutura química estável e complexa, com anéis aromáticos e grupos funcionais que tornam a molécula resistente à degradação. Essas estruturas são difíceis de quebrar, exigindo reações de oxidação intensas que geralmente não ocorrem em condições de tratamento convencionais (KÜMMERER, 2019).

Outro fator significativo é a resistência do diclofenaco em ambientes anaeróbicos, onde a falta de oxigênio dificulta as reações oxidativas que poderiam facilitar a clivagem de sua estrutura aromática. A ausência de oxigênio limita as reações de oxidação e a quebra do anel benzênico, essenciais para a degradação desses compostos (TADYSZAK; RAYMOND, 2016).

Pirete *et al.*, (2022), registraram eficiências entre 27% e 53% na remoção de diclofenaco em um reator de leito fluidizado desnitrificante. A maior eficiência obtida pode estar associada a diferentes condições operacionais e microbiológicas. Pirete *et al.* (2022) verificaram melhor desempenho em condições acidogênicas, após a supressão do nitrato como aceptor de elétrons, no presente estudo a comunidade microbiana adaptada ao ambiente anaeróbio pode ter favorecido consórcios capazes de realizar transformações redutivas, clivagem de anéis aromáticos e processos de descloração, resultando em remoção mais expressiva do fármaco. Assim como o ibuprofeno, a remoção do diclofenaco se beneficiou da β -oxidação, que é uma via metabólica comum em ambientes anaeróbios e contribui para a degradação de compostos aromáticos complexos. A β -oxidação facilita a fragmentação da molécula em compostos menores e mais acessíveis para a degradação microbiana completa. Nos ensaios em batelada com condições desnitrificantes, a remoção do diclofenaco foi baixa, com uma eficiência máxima de apenas 17,5%. Esse resultado evidencia que a remoção do diclofenaco é muito dependente de condições específicas, como o ambiente redutor e a presença de cossustratos, que favorecem processos como a descloração redutiva e a β -oxidação (PIRETE, 2022).

De modo geral, as eficiências observadas no presente trabalho foram inferiores às relatadas por Pirete *et al.*, (2022). Essa diferença pode estar associada a condições

microbiológicas e operacionais distintas, enquanto os autores observaram melhor desempenho em meio acidogênico após a supressão do nitrato como aceptor de elétrons, neste estudo a operação em ambiente estritamente anaeróbio pode ter limitado essas rotas metabólicas, resultando em menores de degradação do diclofenaco, especialmente nas fases de menor tempo de ciclo. Embora o presente estudo tenha alcançado uma remoção pontual semelhante às reportadas pelos autores (50,36% no AnSBFBR/P na Fase 3) a variação entre as fases evidencia que a remoção do diclofenaco é fortemente dependente de condições específicas, tais como a presença de cossustratos, perfil redutor adequado e tempo de ciclo suficiente para permitir processos de β -oxidação e descloração reductiva.

Em seu estudo com reator anaeróbio de leito granular expandido (EGSB), Granatto *et al.* (2021) investigaram a remoção de fármacos presentes em esgoto sanitário. O objetivo era analisar a influência de diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) e da adição de etanol, um cossustrato, na eficiência de remoção de compostos recalcitrantes. A pesquisa demonstrou que a remoção do diclofenaco foi relativamente baixa, variando entre 35% e 37% nas fases II e I, respectivamente, e que o TDH teve pouca influência nesse processo. Essa baixa eficiência pode ser atribuída à estrutura molecular recalcitrante do diclofenaco, que dificulta sua degradação. No entanto, um resultado interessante foi observado na fase III: com a adição de etanol, a remoção do diclofenaco aumentou para 42%. Isso sugere que a presença de um substrato mais facilmente degradável estimulou a atividade metabólica dos microrganismos, o que, por sua vez, melhorou a degradação de compostos mais difíceis, como o diclofenaco. Além disso, a adição de glicerol poderia potencialmente aumentar a eficiência de remoção, reforçando o potencial de cossustratos para o tratamento de efluentes contendo compostos recalcitrantes.

O resultados obtido no AnSBFBR/P na Fase 3 (50,36%) neste estudo foi superior às remoções de diclofenaco observadas por Granatto *et al.*, (2021). Os autores verificaram melhora na remoção com a adição de etanol, indicando que a disponibilidade de um cossustrato facilmente assimilável estimula a atividade microbiana e favorece rotas metabólicas como a β -oxidação e a descloração reductiva dessa forma, os dados sugerem que a introdução de fontes de carbono complementares, como glicerol, poderia potencializar a remoção do diclofenaco em sistemas anaeróbios, corroborando as observações de Granatto *et al.*, (2021).

No estudo de Bessa *et al.*, (2022), o uso de lodo granular aeróbio (AGS) em reatores em batelada sequencial (SBR) bioaumentados com a bactéria *Labrys portucalensis* F11 mostrou uma remoção limitada de diclofenaco. Apesar da eficiência da bactéria em ensaios

isolados, no ambiente do reator AGS, o diclofenaco foi apenas parcialmente adsorvido ao lodo granular, sem degradação significativa ao longo de 286 dias de operação. A remoção do diclofenaco foi baixa, mas o reator manteve suas funções biológicas principais, como a remoção de demanda química de oxigênio (DQO), fósforo e amônia, indicando que a presença do diclofenaco não comprometeu a atividade microbiana geral, especialmente das bactérias nitrificantes, que se adaptaram ao poluente. O ambiente anaeróbio do presente estudo pode ter favorecido microrganismos especializados na degradação de compostos recalcitrantes, como o diclofenaco, enquanto no sistema aeróbio de Bessa *et al.*, (2022), a degradação pode ter sido limitada pela falta de adaptação da comunidade microbiana ao poluente.

Embora, conforme destacado por Kümmerer (2019), ambientes aeróbios sejam teoricamente mais propícios à degradação do diclofenaco devido à disponibilidade de oxigênio para reações de oxidação intensas, no sistema de Bessa *et al.*, (2022) a degradação foi praticamente inexistente, ocorrendo apenas adsorção parcial ao lodo. No presente estudo, por outro lado, a remoção observada, ainda que moderada, sugere a atuação de rotas metabólicas alternativas.

5.6.3 Atenolol

O atenolol (ATL) é um β -bloqueador hidrofílico, caracterizado pela presença de um anel aromático, uma cadeia lateral com grupo amida e substituintes hidroxilados e nitrogenados, o que confere ao composto alta estabilidade química e relativa resistência à biodegradação. No presente estudo o AnSBFBR/A apresentou remoções de 53,05, 61,35 e 31,62% nas Fases 2 (TC – 8h; BA – 3h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹), 3 (TC – 8h; B – 15min; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) e 4 (TC – 6h; B – 2h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) respectivamente. Demonstrando uma eficiência de remoção superior ao operar em batelada. A redução no tempo de ciclo para 6 horas ocasionou em uma redução na eficiência de remoção, uma vez que os organismos tiveram menos tempo para digerir a matéria orgânica.

O AnSBFBR/P demonstrou uma performance maior na remoção de ATL em relação ao AnSBFBR/A em todas as Fases entretando com comportamento semelhante. Dentre os resultados obtidos, a Fase 2 (TC – 8h; BA – 3h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) apresentou uma remoção intermediária de 69,05%. Assim como no AnSBFBR/A o AnSBFBR/P apresentou a maior eficiência de remoção ao operar em batelada na Fase 3 (TC – 8h; B – 15min; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹)

com 94,73% de remoção, em comparação com 61,35% obtidos no AnSBFBR/A. Ao diminuir o tempo de ciclo para 6 horas na Fase 4 (TC – 6h; B – 2h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹), também foi obtivo o valor mais baixo de remoção com 64,35% em comparação com as fases anteriores, entretando esse valor foi próximo ao maior valor obtido no AnSBFBR/A indicando que o consócio microbiano presente no AnSBFBR/P estava mais adequado para degradação deste composto.

Em ambiente anaeróbio, a degradação de atenolol pode ocorrer por meio de processos redutivos, em que microrganismos utilizam o composto como acceptor secundário de elétrons. A diversidade microbiana presente no biofilme do reator é fundamental, uma vez que a degradação completa do fármaco depende de uma cadeia de reações metabólicas realizadas em cooperação entre diferentes grupos microbianos (REZAEI *et al.*, 2022).

Rezai *et al.*, (2022) avaliaram a biodegradação do atenolol e a remoção de compostos nitrogenados utilizando o reator de biofilme em batelada sequencial (SBBR). O SBBR mostrou alta eficiência na remoção de atenolol (91%), demanda química de oxigênio (DQO) (87%) e nitrogênio total (92%), eficiência superior a outros processos biológicos estudados para compostos farmacêuticos. O estudo demonstrou que o aumento da concentração de atenolol para 700 mg L⁻¹ resultou em uma diminuição na eficiência de remoção para 67% devido à toxicidade para os microrganismos. No entanto, com concentrações de até 600 mg.L⁻¹, o sistema manteve alta eficiência de remoção. A eficiência do reator diminuiu com a redução do TDH de 48 para 32 horas, com a remoção de atenolol caindo para 85%. Os compostos intermediários formados durante a biodegradação do atenolol, identificados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS), incluíram fenol, hexenol e eicosano. A presença desses compostos indicou que o atenolol foi degradado quase completamente. No presente estudo, conduzido sob condições estritamente anaeróbias, a ausência de aceptores externos de elétrons, como o nitrato, pode ter limitado essas rotas metabólicas, restringindo a degradação do fármaco a processos redutivos menos eficientes. Assim, embora ambos os sistemas demonstrem potencial para a remoção do atenolol, os resultados sugerem que ambientes desnitrificantes oferecem condições mais favoráveis à degradação desse composto em comparação aos ambientes anaeróbios.

O objetivo do trabalho desenvolvido por Sayed *et al.*, (2024) foi avaliar a eficácia da remoção de 19 compostos farmacêuticos, incluindo o atenolol, utilizando o fungo *Ganoderma lucidum*, uma espécie conhecida por suas capacidades bioativas e enzimáticas, em um bioreator com águas residuárias municipais da Malásia. Os resultados mostraram que o *Ganoderma lucidum* foi altamente eficaz na remoção de vários compostos. Entretanto,

para o atenolol, o estudo encontrou uma eficiência de remoção relativamente baixa de 26,04%, apesar do potencial enzimático do *Ganoderma lucidum*, especialmente pela produção de oxidases e peroxidases, o fungo apresentou limitação na degradação do atenolol.

A eficiente remoção de atenolol é de grande relevância ambiental, considerando os potenciais efeitos adversos desse fármaco em organismos aquáticos. Os resultados obtidos neste estudo destacam o AnSBFBR como uma alternativa promissora aos tratamentos convencionais e até mesmo às abordagens baseadas em outros tipos de microrganismos para a remoção de β -bloqueadores, contribuindo para a proteção dos ecossistemas aquáticos.

5.6.4 Propanolol

Diferente dos outros micropoluentes citados anteriormente, o propanolol apresentou maior eficiência de remoção (86,88%) na Fase 4 (TC – 6h; BA –2h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹), uma remoção intermediária (79,21%) na Fase 2 (TC – 8h; BA –3h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) e a menor remoção (75,65%) na Fase 3 (TC – 8h; B –15min; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹). No estudo de Liang *et al.*, (2024) os autores demonstram que a degradação de propranolol apresenta uma cinética bifásica, na qual a maior fração do composto é removida durante uma fase rápida inicial, associada à alta atividade microbiana estimulada pela presença de substratos orgânicos disponíveis. Assim, quanto maior for o período em que o sistema permanece com disponibilidade contínua de substrato maior é a sobreposição temporal entre atividade metabólica intensa e presença do micropoluente, resultando em maior remoção. Aplicando essa interpretação aos resultados do presente estudo, observa-se que as operações com alimentação de maior duração (2 e 3 horas) proporcionaram condições semelhantes às descritas por Liang *et al.*, prolongando a fase de maior atividade metabólica dentro do ciclo.

Granatto *et al.*, (2021) investigaram a remoção de fármacos, incluindo propranolol, em um reator anaeróbico de leito granular expandido (EGSB). O estudo busca entender como diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) e a adição de etanol como cosubstrato influenciam a eficiência de remoção desses compostos recalcitrantes em um sistema de tratamento de esgoto sanitário. O propranolol apresentou uma eficiência de remoção que variou entre 46% e 51% nas fases I e II do reator, que operaram com tempos de retenção de 36 e 20 horas, respectivamente. A remoção não foi significativamente afetada pela variação do TDH. Os autores observaram que a redução do TDH de 36±4 h para 20±2 h não provocou mudança significativa na remoção desse compostos devido à sua moderada hidrofobicidade.

De forma análoga, no presente estudo o tempo de ciclo não exerceu influência significativa na remoção de propranolol, uma vez que a redução do tempo de ciclo não resultou em diminuição da eficiência de remoção desse fármaco.

No estudo de Sayed *et al.*, (2024), a remoção de propranolol atingiu 86,52% em reator inoculado com o fungo *Ganoderma lucidum*. Os autores concluíram que esse resultado se deve à capacidade enzimática do fungo de oxidar estruturas aromáticas complexas, o que torna o propranolol mais suscetível à biodegradação em comparação a outros fármacos cardiovasculares, como atenolol (26,04%) e metoprolol (48,25%).

Esses resultados são particularmente relevantes, uma vez que o propranolol é um dos β -bloqueadores mais detectados em esgoto doméstico e apresenta potenciais efeitos adversos em organismos aquáticos, como alterações fisiológicas no sistema cardiovascular de peixes.

5.6.5 Ibuprofeno

Em relação à remoção de ibuprofeno (IBU), os resultados obtidos apresentaram comportamento semelhante aos obtidos em relação a cafeína e ao atenolol, no qual a maior remoção obtida foi durante a Fase 3 (TC – 8h; B – 15min; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) com 83,43%, o menor resultado obtido foi durante a Fase 4 (TC – 6h; B – 2h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) com 15,27% e a Fase 2 (TC – 8h; B – 2h; 0,5 g_{DQO}.L⁻¹) apresentou um valor intermediário de 41,13%. A estratégia de alimentação tem influência determinante sobre a eficiência de remoção de micropoluentes em reatores anaeróbios.

No reator operado em batelada toda a carga de afluente é introduzida no início do ciclo, proporcionando contanto com a biomassa por mais tempo. A operação em batelada completa garante que, desde o início do ciclo reacional, a totalidade dos micropoluentes esteja disponível para interação com a microbiota ativa e com o biofilme, aumentando o tempo efetivo de biotransformação quando comparado à alimentação fracionada ao longo de parte do ciclo, que distribui a entrada dos contaminantes de forma diluída e com menor exposição contínua (LIM *et al.*, 2019).

A baixa biodegradação do IBU em reatores anaeróbios pode ser atribuída à sua estrutura química ramificada, que possui substituintes na posição para do anel aromático. Entretanto, em estações de tratamento aeróbias, onde as condições são nitrificantes, contaminantes orgânicos como o IBU são biodegradados mais rapidamente. A eficiência na remoção do IBU tende a aumentar conforme a intensidade da nitrificação no meio (GROSSELI, 2016).

Granatto *et al.*, (2021) utilizaram um reator anaeróbico de leito granular expandido (EGSB) para investigar a remoção de ibuprofeno de esgoto sanitário, buscando entender como diferentes tempos de retenção hidráulica (TDH) e a adição de etanol como cosubstrato influenciam a eficiência de remoção desse composto. O ibuprofeno foi removido com uma eficiência de 43% a 44% nas fases I e II. Assim como o propranolol, sua remoção não foi influenciada de maneira significativa pela variação no TDH. Na fase III, a adição de etanol como cosubstrato resultou em um aumento na eficiência de remoção do ibuprofeno para cerca de 50%, indicando que a presença de etanol pode estimular processos cometabólicos que favorecem a degradação do ibuprofeno. O estudo sugere que a presença de uma fonte de carbono prontamente biodegradável, como o etanol no estudo de Granatto *et al.*, (2021) ou o glicerol nas fases posteriores deste trabalho, pode estimular processos cometabólicos capazes de favorecer a degradação de compostos recalcitrantes, como o ibuprofeno. Dessa forma, os resultados obtidos reforçam que a eficiência de remoção desse fármaco em sistemas anaeróbios está fortemente associada à adaptação microbiana e à disponibilidade de cossustratos que promovam o enriquecimento de comunidades degradadoras especializadas.

Pirete (2022) avaliou a remoção de ibuprofeno em reatores em batelada e contínuo de leito fluidizado, operando sob condições desnitrificantes em ambas as configurações de reatores. A autora obteve uma remoção de 55,8% na Fase IV, em que o sistema operou com etanol como cossustrato e sem adição de nitrato. A adição de etanol na fase IV facilitou o cometabolismo, favorecendo a produção de enzimas que também atacam compostos recalcitrantes como o ibuprofeno.

Em condições anaeróbias, a degradação do ibuprofeno ocorre pela transformação inicial do anel aromático, tornando-o mais suscetível a etapas de clivagem enzimática e mineralização parcial. Esse processo é potencializado no leito fluidizado devido ao contato intenso entre a biomassa microbiana e o substrato, facilitado pelo fluxo contínuo do leito fluidizado. Nos ensaios em batelada com condições desnitrificantes, onde não havia o mesmo grau de fluxo e mistura que no leito fluidizado, o ibuprofeno apresentou uma eficiência de remoção consideravelmente menor. Esses resultados indicam que o cometabolismo induzido pelo etanol e as condições de fluxo e contato no reator foram determinantes para a maior eficiência na remoção de ibuprofeno (PIRETE, 2022).

5.6.6 Carbamazepina

A carbamazepina (CBZ) é um composto de difícil degradação pois possui um sistema aromático fortemente conjugado (aneis aromáticos + anel azepínico), com extensa conjugação π , que confere alta estabilidade eletrônica e baixa reatividade frente a processos naturais de oxidação e fotólise (RUIYANG *et al.*, 2020).

A CBZ apresentou baixa remoção (0,77%) na Fase 2 (TC – 8h; BA – 3h; 0,5 gDQO.L⁻¹) e na Fase 3 (TC – 8h; B – 15min; 0,5 gDQO.L⁻¹) foi observado um aumento da concentração no efluente em relação ao afluente. Esse resultado sugere a ocorrência de processos de desconjugação de metabólitos e regeneração da carbamazepina a partir de produtos de transformação como observado por Grosseli (2016). Entretanto devido a hidrofobicidade desse composto e baixa sorção em lodo, a maior concentração no efluente pode ser oriunda da presença no composto no reator que foi não digerido no ciclo anterior.

No trabalho de Xiang *et al.* (2024), a carbamazepina (CBZ) foi um composto altamente recalcitrante na digestão anaeróbia de lodo, com eficiência de remoção baixas (15,6–16,4%). Além disso, sua presença comprometeu de forma expressiva a geração de metano, com reduções de 11,3% e 62,1% quando adicionadas doses de 0,4 e 2 mg CBZ.gTS⁻¹, respectivamente. A inibição esteve associada tanto à formação de espécies reativas de oxigênio quanto à queda de microrganismos acetogênicos essenciais, como os do filo *Aminicenantales*. De maneira complementar, Yang *et al.* (2023) também confirmaram os efeitos inibitórios da CBZ na recuperação de metano, destacando reduções no rendimento de 275,12 para 182,04 mL CH₄.gL⁻¹ quando a concentração do fármaco foi elevada de 0 para 0,14 mM. Os autores demonstraram que as etapas mais afetadas foram a acetogênese e a metanogênese, com conseqüente acúmulo de AGV. As análises da comunidade microbiana revelaram aumento da abundância de *Chloroflexi*, grupo associado ao acúmulo de AGVs, e diminuição da arqueia acetoclástica *Methanosaeta*, fundamental para a produção de metano a partir de acetato.

5.6.7 Sucralose

A sucralose é um edulcorante amplamente utilizado e um composto que apresenta recalcitrância à degradação biológica por tratamentos convencionais, essa recalcitrância está atribuída a presença de grupos clorados em sua estrutura, que conferem estabilidade e resistência ao ataque microbiano (TRAN *et al.*, 2015). No entanto, a remoção observada no

AnSBFBR (79,74%) sugere um ambiente microbiológico dinâmico e capaz de superar essa resistência. Estima-se que grupos bacterianos especializados na desalogenação ou dessulfonação de compostos orgânicos possam ter se favorecido no meio ao longo do tempo de operação, promovendo a quebra das ligações químicas estáveis da sucralose.

O resultado obtido nesse estudo foi ligeiramente superior ao obtido por Huang *et al.*, (2023) que utilizaram consórcios microbianos enriquecidos com lodo ativado. Os autores obtiveram uma remoção de até 73% de TOC, com uma taxa máxima de degradação de 3,87 mg de sucralose por grama de sólidos suspensos voláteis por hora. Essa diferença nos resultados demonstra como as condições de operação, anaeróbias ou aeróbicas, podem influenciar a eficiência na remoção de diferentes compostos, além de destacar a importância da seleção do consórcio microbiano adequado para cada tipo de tratamento. No presente estudo, as condições anaeróbias do reator podem ter favorecido a atividade de microrganismos especializados na degradação de compostos recalcitrantes, em ambientes com menor disponibilidade de oxigênio.

No estudo de Tran *et al.*, (2015), a sucralose apresentou alta persistência em sistemas de lodo ativado, com eficiências de remoção variando entre 0,8% e 34,5%, devido à sua estrutura química complexa, que contém grupos cloro e sulfonato, tornando-a resistente à biodegradação em processos convencionais. Em contraste, no presente estudo, foi alcançada uma remoção de 71,6 e 76,92% de sucralose, valor significativamente superior. Essa diferença pode ser explicada pelas características específicas do reator anaeróbio utilizado, como a maior retenção de biomassa e a possível adaptação de microrganismos especializados em degradar compostos recalcitrantes. O ambiente anaeróbio cria as condições de baixo potencial redox necessárias para ativar rotas de desalogenação redutiva. Neste processo, os microrganismos podem usar os átomos de cloro da sucralose como aceptores de elétrons, quebrando a molécula em um ponto que é quimicamente estável em condições aeróbias (SMIDT; DE VOS, 2004).

No estudo de Guo *et al.* (2021), a sucralose, encontrada em concentrações de 0,1 a 22,2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em águas residuárias e costeiras, mostrou-se resistente ao tratamento biológico convencional, com remoções inferiores a 20%. Apenas tecnologias avançadas, como ozonização e processos oxidativos avançados (AOPs), alcançaram eficiências superiores a 90%. O presente estudo observou que as condições anaeróbias, combinadas com a alta retenção de biomassa proporcionada pelo leito fluidizado, efetivamente selecionam e sustentam um consórcio microbiano capaz de metabolizar a sucralose por vias bioquímicas que não estão ativas em sistemas aeróbios convencionais.

CAPÍTULO VI

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou que os reatores anaeróbios sequenciais em batelada de leite fluidizado (AnSBFBR/A e AnSBFBR/P) apresentaram potencial para o tratamento de esgoto sanitário sintético, associado à codigestão com glicerol, alcançando remoções de matéria orgânica superiores a 74% na maioria das fases, com exceção da Fase 8 (TC – 8h; BA – 3h; 1,5 g_{DQO}.L⁻¹) para AnSBFBR/P. Embora a adição progressiva de glicerol tenha provocado tendência de acidificação e aumento da relação AI/AP, especialmente no AnSBFBR/P a partir da Fase 7 (TC – 8h; BA – 3h; 1,0 g_{DQO}.L⁻¹), ambos os reatores apresentaram estabilidade operacional satisfatória até concentrações intermediárias de carga orgânica (0,7 g_{DQO}.L⁻¹). As conversões de glicerol foram superiores a 90% nas fases de maior concentração (94% no AnSBFBR/A e 92% no AnSBFBR/P), o que confirma a elevada degradabilidade do cossustrato e a boa adaptação microbiana nos dois reatores.

O teor de metano no biogás foi satisfatório. Após a introdução do glicerol, o AnSBFBR/P apresentou imediatamente maior proporção de CH₄ (53,7%) em comparação ao AnSBFBR/A (44,9%), entretanto, o AnSBFBR/A apresentou maior adaptabilidade à produção de metano em relação ao AnSBFBR/P, alcançando máximos de 63,8% e 59,9% de metano, respectivamente, na Fase 7.

Quanto à remoção de micropoluentes, os resultados obtidos confirmam que os reatores AnSBFBR são capazes de atenuar compostos emergentes presentes no esgoto sintético. No AnSBFBR/A, os melhores resultados foram obtidos para propanolol (86,88% na Fase 4 e 79,21% na Fase 2) e para cafeína (83,16% na Fase 3). A sucralose, mesmo sendo um composto recalcitrante devido a grupos clorados em sua estrutura apresentou remoção de 79,74% na Fase 2, estimasse que grupos, estima-se que grupos bacterianos especializados na desalogenação ou dessulfonação de compostos orgânicos possam ter se favorecido no meio ao longo do tempo de operação, promovendo a quebra das ligações químicas estáveis da sucralose.

O diclofenaco apresentou-se como o composto mais recalcitrante, com remoção pouco expressiva nas Fases 3 no AnSBFBR/A e moderada no AnSBFBR/P (15,91 e 50,36% respectivamente) e remoções negativas na Fase 2 (-10,56% no AnSBFBR/A) e 4 (-13,42 e -8,67% no AnSBFBR/A e AnSBFBR/P respectivamente), esse composto possui difícil remoção em meio anaeróbio por possuir múltiplos anéis aromáticos, sua maior

concentração no afluente em relação ao efluente, e conseqüentemente remoções negativas deve-se a remoções incompletas nos ciclos anteriores e baixa sorção no lodo devido a sua hidrofobicidade.

No AnSBFBR/P, a cafeína apresentou os resultados mais expressivos, alcançando remoção de 74,08% na Fase 2 e chegando a 97,65% na Fase 3. O atenolol também apresentou remoção elevada (69,05% e 94,73% nas Fases 2 e 3), evidenciando a boa adaptação microbiana a este composto. Para o ibuprofeno, observou-se comportamento inicialmente moderado na Fase 2 (41,13 %), seguido de alta remoção na Fase 3 (83,43%) e queda para 15,27% na Fase 4, sugerindo dependência do tempo de reação e adaptação da biomassa. A carbamazepina, por sua vez, apresentou remoções modestas ou negativas (0,77% na Fase 2 e -9,41% na Fase 3), refletindo sua reconhecida persistência em sistemas biológicos.

De modo geral, observa-se que compostos como ibuprofeno, cafeína, propranolol e sucralose apresentaram maior remoção nas condições experimentais, com destaque para o AnSBFBR/P, que obteve os melhores desempenhos para cafeína e ibuprofeno. Em contrapartida, fármacos mais recalcitrantes, como diclofenaco e carbamazepina, apresentaram resultados menos expressivos.

De forma geral, este estudo evidenciou que a configuração AnSBFBR, aliada à codigestão com glicerol, constitui uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes contendo micropoluentes, associando elevada remoção de matéria orgânica, conversão eficiente de cossustratos e potencial de geração de biogás renovável. Os resultados obtidos contribuem para ampliar o entendimento do comportamento de micropoluentes em sistemas anaeróbios de leito fluidizado e indicam que ajustes finos nas condições operacionais (tempo de ciclo, regime de alimentação e carga orgânica) podem otimizar simultaneamente a estabilidade do processo e a eficiência de remoção de contaminantes emergentes.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMES, L. V. Co-digestão de glicerol bruto e esgoto sanitário visando produção de biogás em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo. 2022. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2022.

ADEKUNLE, K.; OKOLIE, J. A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion. **Advances in Bioscience and Biotechnology**, v. 6, p. 205 – 212, 2015. <https://doi.org/10.4236/abb.2015.63020>

ALBANEZ, R.; AMARAL, M. C. S.; FREIRE, D. M. G.; DAMASCENO, L. M.; KUNZ, A. Modelagem cinética da digestão anaeróbia de vinhaça e melaço em reator AnSBBR utilizando modelo de primeira ordem e modelo multirreação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 4, p. 777–788, 2016.

ALBUQUERQUE, J. N.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Biomethane production by thermophilic co-digestion of sugarcane vinasse and whey in an AnSBBR: Effects of composition, organic load, feed strategy and temperature. **Journal of Environmental Management**, v. 251, p. 109606, dez. 2019.

ALBUQUERQUE, M. F. G. Tratamento do glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel visando a geração de metano. 2014. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

ALMEIDA, P. D. S.; MENEZES, C. A. D.; CAMARGO, F. P.; SAKAMOTO, I. K.; LOVATO, G.; RODRIGUES, J. A. D.; SILVA, E. L. Biomethane recovery through codigestion of cheese whey and glycerol in a two-stage anaerobic fluidized bed reactor: effect of temperature and organic loading rate on methanogenesis. **Journal of Environmental Management**, 330, 1-9, 2023b.

AL-SULAIMI, I. N.; NAYAK, J. K.; ALHIMALI, H.; SANA, A.; AL-MAMUN, A. Effect of volatile fatty acids accumulation on biogas production by sludge-feeding thermophilic anaerobic digester and predicting process parameters. **Fermentation**, v. 8, n. 4, p. 184, 2022. DOI: 10.3390/fermentation8040184

AMUI, M. M. Co-digestão anaeróbia de glicerol bruto e esgoto sanitário em reatores anaeróbios de leito fluidificado visando a produção de hidrogênio e metano. 2023. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

ANASTOPOULOS I.; PASHALIDIS I.; ORFANOS A. G.; MANARIOTIS I.D.; TATARCHUK T.; SELLAOUI L.; BONILLA-PETRICIOLET A.; MITTAL A; NÚÑEZ-DELGADO A. Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste)waters by various adsorbents. A review. *Journal of Environmental Management*, 261, 110236, 2020.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22. ed. Washington: American Public Health Association, 2012.

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

AYABE, D. S. Produção de biogás a partir de manipueira e glicerol em reator anaeróbio de leito fluidizado em dois estágios. 2018. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2018.

ARTHUR, P. M. A.; KONATÉ, Y.; SAWADOGO, B.; SAGOE, G.; DWUMFOUR-ASARE, B.; AHMED, I.; WILLIAMS, M. N. V. Performance evaluation of a full-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor coupled with trickling filters for municipal wastewater treatment in a developing country, *Heliyon*, v. 8, Issue 8, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10129>.

AYCAN, I. O.; ELPEK, O.; AKKAYA, B.; KIRAÇ, E.; TUZCU, H.; KAYA, S.; COŞKUNFIRAT, N.; ASLAN, M. Diclofenac induced gastrointestinal and renal toxicity is alleviated by thymoquinone treatment. *Food and Chemical Toxicology*, 118, 795-804, 2018. ISSN 0278-6915,

BASHEER, A. A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. *Journal of Molecular Liquids*, v. 261, p. 583–593, 1 jul. 2018.

BERNEGOSSI, A. C.; OLIVEIRA, M. R.; SILVA, D. L.; et al. Anaerobic treatment

removing tetrabromobisphenol A and biota safety: How biodegradable is this emerging contaminant? *Water Environment Research*, v. 96, n. 3, p. e11029, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1002/wer.11029>

BESSA, V. S.; MOREIRA, I. S.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; CASTRO, Paula M. L. Biological removal processes in aerobic granular sludge exposed to diclofenac. *Environmental Technology*, v. 43, n. 21, p. 3295-3308, 2022. DOI: 10.1080/09593330.2021.1921048.

BHATT, P.; BHANDARI, G.; BILAL, M. Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, p. 107598, jun. 2022.

BIEL-MAESO, M.; GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, C.; LARA-MARTÍN, P.A.; CORADA-FERNÁNDEZ, C. Sorption and degradation of contaminants of emerging concern in soils under aerobic and anaerobic conditions. *Science of the Total Environment*, v. 666, p. 662–671, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.279>.

BONDIOLI, P.; DELLA BELLA, L. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 107, n. 3, p. 153–157, 2005.

CARNEIRO, R. B.; GIL-SOLSONA, R.; SUBIRATS, J.; RESTREPO-MONTES, E.; ZAIAT, M.; SANTOS-NETO, Á. J.; GAGO-FERRERO, P. Biotransformation pathways of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during acidogenesis and methanogenesis of anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials*, v. 478, p. 135444, 2024.

CARNEIRO, R. B.; POZZI, E.; CORBI, J. J.; ZAIAT, M. Ecotoxicity and antimicrobial inhibition assessment of effluent from an anaerobic bioreactor applied to the removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin antibiotics from domestic sewage. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 232, n. 143, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05097-0>

CARVALHO, A.; SILVA, B.; MACHADO, A.; SANTAROSSA, M.; PAGANINI, W. A ocorrência de cafeína em águas superficiais para abastecimento público. *Eng. Sanit. Ambient.*, [s. l.], v. 27, p. 845-852, 2022.

CHAU, H. T. C.; KADOKAMI, K.; DUONG, H. T.; KONG, L.; NGUYEN, T. T.; NGUYEN, T. Q.; ITO, Y. Occurrence of 1153 organic micropollutants in the aquatic environment of Vietnam. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 7, p. 7147–7156, 2018. DOI: 10.1007/s11356-015-5060-z.

CHAVOSHANI, A. *et al.* Introduction. Em: **Micropollutants and Challenges**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 1–33

CHEBEL, F. X. *et al.* Analysis of Performance of an Anaerobic Sequencing Batch Reactor Submitted to Increasing Organic Load With Different Influent Concentrations and Cycle Lengths. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 133, n. 2, p. 171–188, 2006.

CHEN, R.; JIANG, H.; LI, Y. Caffeine degradation by methanogenesis: Efficiency in anaerobic membrane bioreactor and analysis of kinetic behavior. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 334, p. 445-452, 2018.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. Biological Wastewater Treatment Series. **Anaerobic Reactors**. v. 4. London: IWA Publishing, 2007.

CHERNICHARO, C. A. L. Reatores Anaeróbios – Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. v. 5. 2ª ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1997.

COSTA, T. B. Produção de hidrogênio e metano a partir de glicerol bruto e cultura mista em reatores anaeróbios de leito fluidizado termofílicos. 2017. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

DAMASCENO, L. H. S. Tratamento de efluentes em reator de leito fluidizado sequencial em batelada. 2006. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

DANESI, E.; BUFFON, J. Geração de biofilmes em reatores de leito fluidizado para o tratamento de efluentes. **Revista Brasileira de Engenharia Ambiental**, v. 25, n. 3, p. 350-362, 2019.

- DEHDASHTI, B., AMIN, M., GHOLIZADEH, A., MIRI, M., & RAFATI, L. Atenolol adsorption onto multi-walled carbon nanotubes modified by NaOCl and ultrasonic treatment; kinetic, isotherm, thermodynamic, and artificial neural network modeling. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, 17, 281-293 2019. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00347-0>
- DEVENS, K. U.; RIBEIRO, A. R.; CAMARGO, F. P.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A.; SILVA, E. L. Two-stage versus single-stage anaerobic co-digestion on methane synthesis: energy prospects and microbial community. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 196, p. 106884, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.106884>
- DIAS, M. O.; SILVA, D. C.; PEREIRA, E. S.; ROCHA, C. M. R.; KUNZ, A.; DAMASCENO, L. M. Avaliação cinética e inibição fenólica na digestão anaeróbia de efluente hidrotérmico de borra de café. **Environmental Technology**, v. 42, n. 15, p. 2387–2398, 2021.
- DUBOIS, M. et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350–356, mar. 1956. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60111a017>.
- ECONOMOU, E. A.; DIMITROPOULOU, G.; PROKOPIDOU, N.; DALLA, I.; SFETSAS, T. Anaerobic Digestion Remediation in Three Full-Scale Biogas Plants through Supplement Additions. **Methane**, v. 2, n. 3, p. 265-278, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/methane2030018>
- EDWARDS, Q. A.; KULIKOV, S. M.; GARNER-O'NEALE, L. D. Caffeine in surface and wastewaters in Barbados, West Indies. **SpringerPlus**, v. 4, n. 1, p. 57, 3 dez. 2015.
- ELSHIKH, M. S.; HUSSEIN, D. S.; AL-KHATTAF, F. S.; EL-NAGGAR, R. A. R.; ALMAARY, K. S. Diclofenac removal from the wastewater using activated sludge and analysis of multidrug resistant bacteria from the sludge. **Environmental Research**, v. 208, p. 112723, 2022
- FARRÉ, M.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELO, D. (2008). Fate and Toxicity of Emerging Pollutants, Their Metabolites and Transformation Products in the Aquatic Environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, p. 991-1007. DOI:

10.1016/j.trac.2008.09.010.

FERRER, I.; THURMAN, E. M. Analytical methodology for the detection of sucralose in water. **Journal of Chromatography A**, 2013.

FONSECA, R. F.; OLIVEIRA, G. H. D.; ZAIAT, M. Development of a mathematical model for the anaerobic digestion of antibiotic-contaminated wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 134, p. 319-335, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.04.014>

GANZENKO, O.; TRELLU, C.; PAPIRIO, S.; OTURAN, N.; HUGUENOT, D.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Bioelectro-Fenton: evaluation of a combined biological—advanced oxidation treatment for pharmaceutical wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 20283-20292, 2018.

GARCIA, C. C. B. Codigestão anaeróbia de glicerol residual com esgoto sanitário em reator híbrido visando ao aumento da produção de biogás. 2019. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

GHOCHLAVI N.; AGHAPOUR, A. A.; KHORSANDI H. Biodegradation of 2-4-6 trichlorophenol by sequencing batch reactors (SBR) equipped with a rotating biological bed and operated in an anaerobic-aerobic condition. **Environmental Science**, 10:1015790. 2022. doi: 10.3389/fenvs.2022.1015790.

GIACOBBO, A., SOARES, E., BERNARDES, A., ROSA, M., & PINHO, M. Atenolol removal by nanofiltration: a case-specific mass transfer correlation. **Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research**, 81 2, 210-216, 2019. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.073>.

GIOANNIS, G.; MUNTONI, A.; POLETTINI, A.; POMI, R. A review of dark fermentative hydrogen production from biodegradable municipal waste fractions. **Waste Management**, v. 33, n. 6, p. 1345 – 1361, 2013.

GODOY, A. A.; KUMMROW, F.; PAMPLIN, P. A. Z. Occurrence, ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues in the aquatic environment — a review. **Chemosphere**, v. 138, p. 281–291, 2015. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2015.06.024](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.024).

GÓMEZ, M. J.; PETROVIC, M.; FERRER, I.; BARCELO, D. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, n. 2, p. 224-233, 2007.]

GRANATTO, C. F.; GROSSELI, G. M.; SAKAMOTO, I. K.; FADINI, P. S.; VARESCHE, M. B. A. Influence of cosubstrate and hydraulic retention time on the removal of drugs and hygiene products in sanitary sewage in an anaerobic Expanded Granular Sludge Bed reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 299, p. 113532, 2021.

GROSSELI, G. M. Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto aeróbia e anaeróbia. 2016. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

GUEDES-ALONSO, R., MONTESDEOCA-ESPONDA, S., PACHECO-JUÁREZ, J., SOSA-FERRERA, Z., SANTANA-RODRÍGUEZ, J. (2020). A Survey of the Presence of Pharmaceutical Residues in Wastewaters. Evaluation of Their Removal using Conventional and Natural Treatment Procedures. *Molecules*, 25.
<https://doi.org/10.3390/molecules25071639>.

GUO, W.; LI, J.; LIU, Q.; SHI, J.; GAO, Y. Tracking the fate of artificial sweeteners within the coastal waters of Shenzhen city, China: From wastewater treatment plants to sea. **Journal of Hazardous Materials**, v. 414, p. 125498, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125498

HAGOS, K.; ZONG, J.; LI, D.; LIU, C.; LU, X. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1485-1496, 2017.

HUANG, Y.; LAW, J.C. F.; WANG, Y.; DENG, Y.; LIU, L.; ZHANG, Y.; DING, J.; YANG, Y.; LEUNG, K. S. Y.; ZHANG, T. Sucralose biodegradation and enriched degrading consortia revealed by combining Illumina and Nanopore sequencing. **Chemical Engineering Journal**, v. 461, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141766>.

INYANG, M.; FLOWERS, R.; MCAVOY, D.; DICKENSON, E. Biotransformation of trace organic compounds by activated sludge from a biological nutrient removal treatment system.

Bioresource Technology, v. 216, p. 778–784, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.124.

JIA, Y.; YIN, L.; KHANAL, S. K.; ZHANG, H.; OBEROI, A. S.; LU, H. Biotransformation of ibuprofen in biological sludge systems: Investigation of performance and mechanisms. *Water Research*, v. 170, p. 115303, 2020.

KARTHIKEYAN, K. G.; MEYER, M. T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. **Science of the Total Environment**, v. 361, n. 1–3, p. 196–207, 2006.

KHAJEH, M., AMIN, M., FATEHIZADEH, A., & AMINABHAVI, T. Synergetic degradation of atenolol by hydrodynamic cavitation coupled with sodium persulfate as zero-waste discharge process: Effect of coexisting anions. **Chemical Engineering Journal**, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.129163>.

KHALIL, A., MEMON, F., TABISH, T., FENTON, B., SALMON, D., ZHANG, S., & BUTLER, D. Performance Evaluation of Porous Graphene as Filter Media for the Removal of Pharmaceutical/Emerging Contaminants from Water and Wastewater. **Nanomaterials**, 11, 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11010079>.

KHAN, M. A; NGO, H. H; GUO, W.; LIU, Y.; ZANG, X.; GUO, J.; CHANG, S. W.; NGUTYEN, D. D.; WANG, J. Biohydrogen production from anaerobic digestion and its potential as renewable energy. **Renewable Energy**, v. 129, p. 754-768, 2018.

KLEYWEGT, S.; PAYNE, M.; NG, F.; FLETCHER, T. Environmental loadings of Active Pharmaceutical Ingredients from manufacturing facilities in Canada. **Science of the Total Environment**, [s. l.], p. 257-264, 2019.

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 466–467, p. 421–438, 2014. Elsevier. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.044.

KRAIGHER B, MANDIC-MULEC I. Influence of Diclofenac on Activated Sludge Bacterial Communities in Fed-Batch Reactors. **Food Technol Biotechnol**. Dec;58(4):402-410, 2020. doi: 10.17113/ftb.58.04.20.6424. PMID: 33505203; PMCID: PMC7821779.

- KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2354-2366, 2009.
- LIANG, C.; SVENDSEN, S. B.; DE JONGE, N.; CARVALHO, P. N.; NIELSEN, J. L.; BESTER, K. Eat seldom is better than eat frequently: Pharmaceuticals degradation kinetics, enantiomeric profiling and microorganisms in moving bed biofilm reactors are affected by feast famine cycle times. **Journal of Hazardous Materials**, v. 468, p. 133739, 2024. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133739.
- LIANG, L.; BAI, X.; HUA, Z. Enhancement of the immobilization on microalgae protective effects and carbamazepine removal by *Chlorella vulgaris*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 79567-79578, 2022.
- LIM, M.; AHMAD, R.; GUO, J.; TIBI, F.; KIM, M.; KIM, J. Removals of micropollutants in staged anaerobic fluidized bed membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, 127, 162-170., 2019. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.05.004>
- LOPES, J.C.; SILVA, B. G.; DIAS, M. E. S; CARNEIRO, R. B.; DAMIANOVIC, H. R. Z.; FORESTI, E. Enhanced biological nitrogen and phosphorus removal from sewage driven by fermented glycerol: comparative assessment between sequencing batch- and continuously fed-structured fixed bed reactor. **Environ Sci Pollut Res**, v 30, 11755–11768, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23003-x>
- LOPES, T. R.; BARBOSA, J. F. Adesão e crescimento de biofilmes em suportes de borracha de pneu para tratamento anaeróbio. **Engenharia Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 215-223, 2019.
- LÓPEZ-SERNA, R.; POSADAS, E.; GARCÍA-ENCINA, P. A.; MUÑOZ, R. Removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater in novel algal-bacterial photobioreactors. **Science of the Total Environment**, v. 662, p. 32-40, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.206
- LUKA, Y.; SADDIQ, H. A.; ABUBAKAR, A. M.; NAANDETI, N. A. Excel Solver Aided Biogas Kinetics Computation for Varied Ratio Co-digestion of Cassava Peels with Chicken Manure, **Vokasi Unesa Bull. Eng. Technol. Appl. Sci.**, v. 2, n. 3, p. 489–502, Aug. 2025.

MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; QUIROGA, G.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; GÓMEZ, L.; GARCÍA, M.M. Co-digestion of cattle manure with food waste and sludge to increase biogas production. **Waste Management**, v. 32, p.1821-1825, 2012.

MARÇOM, R. O. Pré-tratamento da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais e gordura animal. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Agroenergia, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.

MARTINS, G. S.; RODRIGUES, T.; LAMARCA, R. S.; AYALA-DURÁN, S. C.; SILVA, B. F. d.; GOMES, P. C. F. d. L. Continuous removal of caffeine in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass bioreactor: identification of transformation products. **Environmental Science and Pollution Research**, 2023.

MARTINS, G. S.; RODRIGUES, T.; LAMARCA, R. S.; AYALA-DURÁN, S. C.; SILVA, B. F.; GOMES, P. C. F. de L. Continuous removal of caffeine in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass bioreactor: identification of transformation products. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 30, n. 49, p. 107759–107771, 2023. DOI: 10.1007/s11356-023-29875-x

MATA-ALVAREZ, J.; DOSTA, J.; MACÉ, S.; ASTALS, S. Codigestion of solid wastes: a review of its uses and perspectives including modeling. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 31, n. 2, p. 99-111, 2011. <https://doi.org/10.3109/07388551.2010.525496>.

MATAMOROS, V.; UGGETTI, E.; GARCÍA, J.; BAYONA, J.. Assessment of the mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by microalgae from wastewater: a laboratory scale study. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 301, p. 197-205, 2016

MAWHINNEY, D. B.; YOUNG, R. B.; VANDERFORD, B. J.; BORCH, T.; SNYDER, S. A. Artificial sweetener sucralose in U.S. drinking water systems. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 20, p. 8716–8722, 2011. DOI: 10.1021/es202404c.

MENEZES, C. A.; SILVA, E. L. Hydrogen production from sugarcane juice in expanded granular sludge bed reactors under mesophilic conditions: The role of homoacetogenesis and lactic acid production. **Industrial Crops and Products**, v. 198, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111586>.

METCALF, L.; EDDY, H. P. Tratamento de efluentes e recuperação de recursos. 5ª ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MOLINA, M. C.; BAUTISTA, L. F.; CATALÁ, M.; DE LAS HERAS, M. R.; MARTÍNEZ-HIDALGO, P.; SAN-SEBASTIÁN, J.; GONZÁLEZ-BENÍTEZ, N. From laboratory tests to the ecoremedial system: the importance of microorganisms in the recovery of PPCPs-disturbed ecosystems. **Applied Sciences**, v. 10, art. 3391, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/app10103391>

MORAES, L. F.; SANTANA, R. Aplicação de materiais inertes em reatores anaeróbios de leite fluidizado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 4, p. 445-456, 2017.

MORA-GÓMEZ, J.; GARCÍA-GABALDÓN, M.; MESTRE, S.; PÉREZ-HERRANZ, V.; GARCÍA-GARCÍA, D. M.; CARRILLO-ABAD, J. Synthesis of SnO–Sb₂O₅ ceramic anodes coated with cadmium and calcium ferrites for the depletion of emerging contaminants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 67, p. 106136, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106136>

MOYA-LLAMAS, M. J.; TRAPOTE, A.; PRATS, D. Carbamazepine removal from low strength municipal wastewater using a combined UASB-MBR treatment system. **Water Science & Technology**, v. 83, n. 8, p. 1920-1930, 2021. DOI: 10.2166/wst.2021.096

NANJUNDAIAH, S.; MUTTURI, S.; BHATT, P. Modeling of caffeine degradation kinetics during cultivation of *Fusarium solani* using sucrose as co-substrate. **Biochemical Engineering Journal**, v. 125, p. 73-80, 2017. DOI: 10.1016/j.bej.2017.05.018.

NICIURA, L. C. Avaliação do uso da banda de rodagem de pneus inservíveis triturada como suporte ao desenvolvimento de biofilmes em um reator anaeróbio de leite expansível. 2005. 204 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

OLIVEIRA, T. S.; SANTOS, A. F. Avaliação do desempenho de materiais suporte em reatores anaeróbios. **Revista de Engenharia Ambiental e Sanitária**, v. 20, n. 2, p. 275-283, 2018.

OOI, G. T. H.; TANG, K.; CHHETRI, R. K.; KAARSHOLM, K. M. S.; et al. Biological removal of pharmaceuticals from hospital wastewater in a pilot-scale staged moving bed

biofilm reactor (MBBR) utilising nitrifying and denitrifying processes. **Bioresource Technology**, v. 267, p. 677-687, 2018

OPPENHEIMER, J.; STEPHENSON, R.; DIMINIC, J.; EATON, A. Occurrence and suitability of sucralose as an indicator compound. **Water Research**, v. 45, n. 13, p. 4019–4027, 2011. DOI: 10.1016/j.watres.2011.05.014

PEDROLONGO, D.A.; SAGIONETI, F.T.; WECKWERTH, G.M.; OLIVEIRA, G.M.; SANTOS, C.F.; CALVO, A.M. Study on the Consumption of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs and Antibiotics by the Brazilian Adult Population: A Cohort Study. **Pharmacy**, 12, 150, 2024. <https://doi.org/10.3390/pharmacy12050150>.

PEÑA-GUZMÁN, C.; ULLOA-SÁNCHEZ, S.; MORA, K.; HELENA-BUSTOS, R.; LOPEZ-BARRERA, E.; ALVAREZ, J.; RODRIGUEZ-PINZÓN, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 408–423. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.02.100.

PEREIRA, E. L.; CAMPOS, J. R.; FORESTI, E. Performance of an anaerobic sequencing batch reactor (AnSBR) operating under optimized conditions. **Water Science and Technology**, 2022.

PHASUPHAN, W.; PRAPHAIRAKSIT, N.; IMYIM, A. Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber. **Journal of Molecular Liquids**, v. 294. 111554, 2019. 10.1016/j.molliq.2019.111554.

PIRETE L.M. (2022). Influência do etanol e nitrato na degradação de diclofenaco e ibuprofeno em reator em batelada e contínuo de leito fluidificado: ênfase na caracterização taxonômica e de possíveis vias metabólicas. Tese (dDoutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

POURSAT, B.; LANGENHOFF, A. A. M.; FENG, J.; GOENSE, J.; PETERS, R. J. B.; SUTTON, N. B. Effect of ultra-high-density polyethylene microplastic on the sorption and biodegradation of organic micropollutants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 279, 2024.

PRAKASH, O.; SINGH, A.; TIWARI, M. K.; PANDEY, A. Biohydrogen production from

sewage and crude glycerol using *Bacillus* spp. immobilized in coconut coir. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 7, p. 3415–3423, 2018.

PRAKASH, O.; SINGH, A.; TIWARI, M. K.; PANDEY, A. Biohydrogen production from sewage and crude glycerol using *Bacillus* spp. immobilized in coconut coir. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 7, p. 3415–3423, 2018.

QI, F.; CHU, W.; XU, B. Modeling the heterogeneous peroxymonosulfate/Co-MCM41 process for the degradation of caffeine and the study of influence of cobalt sources. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 10–18, jan. 2014.

REN, Y.; FU, Y.; GAO, X.; JIANG, C.; WU, G.; REN, H.; GENG, J. Fate of artificial sweeteners through wastewater treatment plants and water treatment processes. **PLOS ONE**, v. 13, n. 1, e0189867, 2018.

REZAEI, F.; LIM, C. J.; WANG, Y.; SHAHBAZI, A. Anaerobic digestion of glycerol and glucose mixtures for enhanced biogas production. **Bioresource Technology**, v. 403, p. 124374, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124374>

RIGUETO, C. V. T.; NAZARI, M. T.; DE SOUZA, C. F.; CADORE, J. S.; BRIÃO, V. B.; PICCIN, J. S. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 35, 2020.

RIPLEY, A. L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. v. 58, n. 5, p. 406–411, 1986.

RODRIGUES, C. V.; SANTANA, K. O.; NESPECA, M. G.; RODRIGUES, A. V.; PIRES, L. O.; MAINTINGUER, S. I. Energy valorization of crude glycerol and sanitary sewage in hydrogen generation by biological processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 21, p. 11943-11953, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.168>.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; PETROVIC, M.; GROS, M.; ZARAGOZA, S.; BARCELÓ, D.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, p. 578-588, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.004>.

RUIYANG X.; JUNYE M.; ZONGHAO L.; WEIZHI Z.; ZONGSU W.; RICHARD S.; WEI-PING H.; DIONYSIOS D. D. Experimental and theoretical insight into hydroxyl and sulfate radicals-mediated degradation of carbamazepine, **Environmental Pollution**, v 257, 2020, 113498, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113498>.

SANG, Z.; JIANG, Y.; TSOI, Y.-K.; LEUNG, K. S.-Y. (2014). Evaluating the environmental impact of artificial sweeteners: A study of their distributions, photodegradation and toxicities. *Water Research*, v. 52, p. 260-274. DOI: 10.1016/j.watres.2013.11.002.

SANTOS, S. C.; AMORIM, A. K. B.; SOUZA, C. L.; COSTA, F. F.; CAVALCANTE, R. P.; AMARAL, M. C. S.; KUNZ, A. Avaliação cinética da digestão anaeróbia de vinhaça sob diferentes composições e ajustes de modelo de primeira ordem. **Revista DAE**, v. 67, n. 221, p. 85–98, 2019.

SAYED, K.; WAN MOHTAR, W. H. M.; HANAFIAH, Z. M.; BITHI, A. S.; WAN-MOHTAR, W. A. A. Q. I. Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater using Malaysian *Ganoderma lucidum* fungal strain. **Jurnal Kejuruteraan**, v. 36, n. 4, p. 1467–1476, 2024. DOI: 10.17576/jkukm-2024-36(4)-12

SELLER-BRISON, C.; BRISON, A.; YU, Y.; ROBINSON, S. L.; FENNER, K. Adaptation towards catabolic biodegradation of trace organic contaminants in activated sludge. **Water Research**, [s. l.], v. 266, 2024.

SILVA, A. B. Efeito de temperaturas termofílica e hipertermofílica na produção de hidrogênio e 1,3-propanodiol a partir de vinhaça de cana-de-açúcar e glicerol bruto como cossubstratos em reatores anaeróbios de leito fluidificado. 2021. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

SIMÕES, R. L. Produção de metano a partir de glicerol em reator anaeróbio de leito fluidizado mesofílico. 2017. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

STOJANOVIĆ, J.; MILOJEVIĆ-RAKIĆ, M.; BAJUK-BOGDANOVIĆ, D.; RANĐELOVIĆ, D.; SOKIĆ, M.; OTAŠEVIĆ, B.; MALENOVIĆ, A.; JANOŠEVIĆ LEŽAIĆ, A.; PROTIĆ, A. Chemometrically-aided general approach to novel adsorbents studies: Case study on the adsorption of pharmaceuticals by the carbonized *Ailanthus altissima* leaves. **Heliyon**, v. 10, e34841, 2024. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e34841

SUBEDI, B.; BALAKRISHNA, K.; JOSHUA, D. I.; KANNAN, K. Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products including psychoactives, antihypertensives, and antibiotics in two sewage treatment plants in southern India. **Chemosphere**, v. 167, p. 429-437, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.026.

SUN, C.; WU, N.; KOU, S.; WU, H.; LIU, Y.; PEI, A.; LI, Q. Occurrence, formation mechanism, detection methods, and removal approaches for chloropropanols and their esters in food: An updated systematic review. **Food Chemistry: X**, [s. l.], v. 17, 2023.

TADYSZAK, K.; RAYMOND, M. G. Pharmaceuticals in the aquatic environment: occurrence, effects, and removal. **Water Research**, v. 116, p. 87-95, 2016.

THUE, P. S.; UMPIERRES, C. S.; LIMA, E. C.; LIMA, D. R.; MACHADO, F. M.; DOS REIS, G. S.; DA SILVA, R. S.; PAVAN, F. A.; TRAN, H. N. Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel (II) chloride and zinc (II) chloride. Application for removal of nicotinamide and propranolol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.12290.

TORRESI, E.; TANG, K.; DENG, J.; SUND, C.; SMETS, B. F.; CHRISTENSSON, M.; ANDERSEN, H. R. Removal of micropollutants during biological phosphorus removal: Impact of redox conditions in MBBR. *Science of the Total Environment*, 663, 496-506, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.283>

TRAN, N. H.; GAN, J.; NGUYEN, V. T.; CHEN, H.; YOU, L.; DUARAH, A.; ZHANG, L.; GIN, K. Y.-H. Sorption and biodegradation of artificial sweeteners in activated sludge processes. *Bioresource Technology*, v. 197, p. 329–338, 2015. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.083.LI, S.;

TRAN, N. H.; URASE, T.; NGO, H. H.; HU, J.; ONG, S. L. Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 721–731. 2013 DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.083.

USMAN, M.; FAROOQ, M.; HANNA, K. Environmental side-effects of the injudicious use of antimicrobials in the era of COVID-19. **Science of The Total Environment**, v. 745, p. 141053, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141053

- WALKER, M.; ZHANG, Y.; HEAVEN, S.; BANKS, C. Potential errors in the quantitative evaluation of biogas production in anaerobic digestion processes. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6339–6346, 2009. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.07.018.
- WANG, S.; WANG, J. Carbamazepine degradation by gamma irradiation coupled to biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 321, 2017.
- WONGPHOOM, T.; SALEEPOCHN, T.; NOOPHAN, P. L.; LI, C .W. Effects of Caffeine and COD from Coffee Wastewater on Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox) Activities. **Water**, [s. l.], v. 14, 2022.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **The Selection and Use of Essential Medicines WHO Technical Report Series 2019**.
- XIANG, Y.; XIONG, W.; YANG, Z.; XU, R.; ZHANG, Y.; WU, M.; YE, Y.; PENG, H.; SUN, W.; WANG, D. Metagenomic insights into the toxicity of carbamazepine to functional microorganisms in sludge anaerobic digestion. **Science of The Total Environment**, v. 919, p. 170780, 2024. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.170780.
- YANG, J.; ZHANG, H.; ZHANG, J.; ZHOU, C.; ZHANG, Y.; ZANG, L. Understanding the effect of carbamazepine on the recovery of methane from lactic acid wastewater by anaerobic digestion. **Journal of Cleaner Production**, v. 383, p. 135420, 2023. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.135420.
- YAO, M.; DUAN, L.; WEI, J.; QIAN, F.; HERMANOWICZ, S. W. Carbamazepine removal from wastewater and the degradation mechanism in a submerged forward osmotic membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 314, p. 123732, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123732.
- YIN, L.; MA, R.; WANG, B.; YUAN, H.; YU, G. The degradation and persistence of five pharmaceuticals in an artificial climate incubator during a one year period. **RSC Advances**, v. 7, p. 8280–8287, 2017.
- YU, Z.; GUO, J. Non-caloric artificial sweeteners exhibit antimicrobial activity against bacteria and promote bacterial evolution of antibiotic tolerance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 433, p. 128840, jul. 2022.

ZHANG, Y.; GEISSEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v. 73, n. 8, p. 1151–1161, 2008.

ZHU, H.; STADNYK, A.; BELAND, M.; SETO, P. Co-production of hydrogen and methane from potato waste using a two-stage anaerobic digestion process. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 5078 – 5084, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.083>.