



158 - TRATAMENTO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM EFLUENTE SANITÁRIO SINTÉTICO POR DIGESTÃO ANAERÓBIA EM REATOR TIPO UASB E MONITORAMENTO POR CLAE-DAD

Fernando Rodrigues da Silva⁽¹⁾

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Mato Grosso. Mestrando no Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), linha de Pesquisa em Processos Químicos e Biotecnológicos para Tratamento e Valorização de Resíduos em pesquisa sobre o tratamento de contaminantes emergentes em esgoto por digestão anaeróbia e processos avançados de oxidação; desenvolvimento e validação de método analítico em cromatografia líquida.

Rafaela Imoski⁽²⁾

Bacharel em Química pela UTFPR. Mestranda no PPGCTA pela UTFPR. Atualmente pesquisa sobre tratamento de micropoluentes por processos avançados de oxidação; desenvolvimento e validação de método analítico por cromatografia; testes ecotoxicológicos.

Liziê Daniela Tentler Prola⁽³⁾

Licenciada em Química pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Mestre em Química com ênfase em Síntese Orgânica. Doutora em Ciências dos Materiais na área de síntese de materiais e adsorção. Atualmente realiza seu pós-doutorado na UTFPR-PPGCTA em síntese de materiais estruturados, tratamento de resíduos e toxicidade de compostos de degradação.

Fernando Hermes Passig⁽⁴⁾

Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestre em Engenharia Civil na Área de Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos/Universidade de São Paulo (EESC/USP). MBA em Gestão Empresarial pela Fundação Getúlio Vargas. Doutor em Engenharia Civil na Área de Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Professor permanente no PPGCTA-UTFPR.

Marcus Vinicius de Liz⁽⁵⁾

Licenciado em Química pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Mestre em Engenharia, área de concentração em Engenharia e Ciência dos Materiais pela UFPR. Doutor em Química, área de Química Analítica com ênfase no desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de micropoluentes em águas superficiais e esgoto doméstico e, tratamento de efluentes por processos avançados de oxidação pela UFPR. Professor permanente no PPGCTA-UTFPR

Endereço⁽¹⁾: Rua: Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000 – Campo Comprido - Curitiba - Paraná - CEP: 81280-340 – Brasil - **E-mail:** fernando.rodrigues002@gmail.com.

RESUMO

A Rifampicina é um antibiótico amplamente utilizado no tratamento da tuberculose pulmonar e a Atrazina é um herbicida empregado no controle de ervas daninhas em plantações. Esses compostos têm sido encontrados em águas superficiais ou esgotos e podem acarretar em diversos impactos negativos ao ambiente. Portanto, esta pesquisa teve como objetivo avaliar o comportamento destes dois produtos comerciais no tratamento de esgoto sintético por digestão anaeróbia. O reator tipo UASB foi montado em escala laboratorial com volume útil de 14 L e operado com TDH de 8 horas, tendo sido acompanhado as variáveis de DQO_{total}, DQO_{dissolvida}, alcalinidades e pH. Desenvolveu-se um método cromatográfico em CLAE-DAD para avaliar as concentrações dos contaminantes emergentes. Os resultados obtidos de alcalinidade inferiram equilíbrio entre os organismos acidogênicos e metanogênicos, tendo sido constatado menor variação do pH efluente. As eficiências de remoção da matéria orgânica alcançaram valores de 95,4 e 89,6% para DQO_{total} e DQO_{dissolvida}, respectivamente. As concentrações médias (n=8) de Rifampicina afluente e efluente foram de 197,60 e 110,44 µg L⁻¹ e de Atrazina foram de 442,56 e 362,59 µg L⁻¹, demonstrando 44,1% de remoção para o fármaco e 18,1% para o pesticida.

PALAVRAS-CHAVE: Micropoluentes, Tratamento Biológico, HPLC-DAD.

INTRODUÇÃO

Os usos múltiplos da água previstos na legislação brasileira têm como principal objetivo a proteção dos recursos hídricos frente o despejo dos efluentes, a captação de água para abastecimento público, a balneabilidade, entre outras utilidades que o mesmo corpo hídrico superficial pode ter. Em relação ao despejo dos efluentes, de acordo com Giannikis et al. (2015), durante os anos as Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) foram dimensionadas e implementadas para remoção da carga orgânica e, nos países desenvolvidos, seguida pela remoção de nutrientes e inativação de organismos patogênicos.

A preocupação atual em termos globais é em relação ao potencial acumulativo dos contaminantes emergentes no meio ambiente (GIANNIKIS et al., 2017). Neste sentido, há uma crescente lista desses micropoluentes que não possuem monitoramento ordinário e nem regulações específicas, que inclui os compostos fármacos ativos, os produtos de cuidado e higiene pessoal, hormônios esteroides, produtos químicos industriais, pesticidas entre outras substâncias (LUO et al., 2014). Gregorio e Chèvre (2014) apontaram que a problemática está atrelada ao fato de que a mistura de tais compostos pode apresentar elevada ecotoxicidade. Além disso, Rizzo et al. (2013) relataram a possibilidade do desenvolvimento de organismos resistentes aos antibióticos.

As principais fontes destes contaminantes emergentes à natureza são, de modo direto ou indireto, as ETEs de esgoto sanitário, efluentes hospitalares, indústrias químicas, pecuária e agricultura, as quais estão relacionadas às suas atividades corriqueiras, tais como o uso de produtos farmacêuticos humanos e veterinários, surfactantes, plastificantes e aditivos industriais (PETROVIC et al., 2003). Desta forma, estudos pelo mundo, inclusive no Brasil, têm demonstrado que as ETEs baseadas nos processos biológicos não são capazes de assegurar a degradação e/ou remoção destes compostos com eficácia (KRAMER, 2016).

Desta maneira, pesquisas que abordam o comportamento dos contaminantes emergentes dos efluentes sanitários se fazem necessárias, tendo em vista que segundo Giannikis et al. (2017) além da problemática ambiental, não se sabe a que ponto as concentrações destas substâncias podem propiciar algum dano aos seres humanos. Atrelado a isto, é possível observar que o abastecimento público de água, geralmente realizado após um tratamento convencional em Estações de Tratamento de Água (ETAs), captam a água superficial do mesmo corpo hídrico receptor destes efluentes, sem conseguir removê-los totalmente nos processos e operações unitárias, tendo sido observado por Machado et al. (2016) contaminantes emergentes presentes em água potável abastecida à população em várias cidades brasileiras.

Frente à inerência da problemática, o governo suíço, observado como vanguardista sob a perspectiva do princípio da precaução, adotou como medida a listagem de 12 contaminantes emergentes comumente encontrados nos esgotos sanitários afluente e efluente das ETES, aos quais o sistema de tratamento devesse apontar seis desses compostos prioritários e removessem pelo menos 80% de sua concentração (GIANNIKIS et al., 2015). No entanto, ao se observar o panorama brasileiro a coleta total de esgoto sanitário produzido é de 51,9% e o índice geral de tratamento de esgoto é de 44,9%, aos quais se alcançam, predominantemente, a remoção de demanda bioquímica de oxigênio ($DBO_{5,20}$) entre 60 e 80% (ANA, 2017), é fato de que o nível de precaução e de investimentos aplicados no país não condizem com o exemplo de países desenvolvidos, tal como a Suíça, por exemplo.

Um estudo recente conduzido pela Agência Nacional das Águas (ANA) identificou 2.768 ETEs em operação em 1.592 cidades, estimando-se o atendimento de 71,7 milhões de pessoas. A pesquisa conseguiu obter dados de eficiência da remoção da carga orgânica de 2.657 estações, tendo sido verificado que no país havia predominância de ETEs com faixa de remoção da $DBO_{5,20}$ entre 60 e 80%, sendo que estes são contemplados por diversos processos, em geral menos robustos. Foi possível constatar também que tinham 970 ETEs operando com processos mais elaborados, capazes de alcançar eficiência de remoção de DBO acima dos 80%, sendo que estes processos são empregados em áreas com maiores densidades demográficas. Neste último conjunto, 131 unidades foram projetadas para remoção de nutrientes. Além disso, observou-se que da totalidade das estações, 328 operavam apenas com reatores anaeróbios e 117 com reatores anaeróbios seguidos de filtros, o que infere para cerca de 18% do sistema de tratamento do país utilizando reatores do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) na sua concepção (ANA, 2017).

Em relação aos contaminantes emergentes, os fármacos podem afetar organismos sensíveis, mesmo quando expostos a concentrações na faixa de $ng\ L^{-1}$ a $\mu g\ L^{-1}$, desencadeando efeitos deletérios nos sistemas em que são introduzidos (MARGOT et al., 2013; KLAVARIOTI, MANTZAVINOS e KASSINOS, 2009; REIS FILHO,

COUTINHO e VIEIRA, 2006). Deste modo, os antibióticos são particularmente significativos, devido à sua persistência no ambiente, podendo levar à resistência bacteriana e afetar não apenas as aplicações médicas, mas também o tratamento biológico dos efluentes sanitários (ALEXY, KUMPEL e KUMMERER, 2004).

Nessa perspectiva, a Rifampicina é um antibiótico amplamente utilizado no Brasil em associação com a isoniazida para o tratamento da tuberculose pulmonar, uma doença com alta taxa de mortalidade, comum em países em desenvolvimento. Este fármaco é utilizado por um longo período de tempo e são necessárias altas doses dessas drogas para que exerçam a ação bactericida desejada. Estima-se que em média 65% da dose administrada desses fármacos são excretadas em sua maioria inalterados (OMS, 2016; TIEMERSMA et al., 2011; ROSA, 2006).

Além disso, o Brasil é considerado um dos maiores consumidores de herbicidas do mundo. A atrazina está entre eles, e possui classificação toxicológica III – medianamente tóxica (ANVISA, 2016), empregada principalmente no controle de ervas daninhas em plantações de culturas de cana-de-açúcar e milho. Utilizam-se pulverizadores para a aplicação da Atrazina, para os quais, após o uso, torna-se necessária a realização da tríplice lavagem, sendo que os componentes do pulverizador devem ser bem limpos. A limpeza deve ser realizada fora de áreas com risco de contaminação ambiental, ou seja, longe dos corpos d'água. No entanto, em detrimento da infraestrutura sanitária deficitária do país, a não fiscalização efetiva não assegura a destinação adequada destes efluentes, que possuem características poluentes complexas (COUTINHO; CORDEIRO, 2004). Efluentes das sobras das pulverizações, juntamente com os da lavagem, quando descartados diretamente no meio ambiente representam riscos de contaminação com efeitos ecotoxicológicos, pois afetam a qualidade e o poder de depuração dos recursos hídricos e apresentam riscos à saúde dos seres humanos. Juntamente a isso somam-se riscos associados à contaminação por processos físico-químicos após a aplicação do herbicida nas lavouras.

OBJETIVO

A presente pesquisa teve por objetivo avaliar os contaminantes emergentes Rifampicina e Atrazina em esgoto sintético após o tratamento por digestão anaeróbia em reator do tipo UASB.

METODOLOGIA

O trabalho consistiu em duas etapas primordiais, sendo elas (i) em relação à montagem do reator do tipo UASB, seu *start up*, acompanhamento das condições de funcionamento e eficiência e, concomitantemente, (ii) em relação às análises cromatográficas realizadas, salientando-se o desenvolvimento do método cromatográfico e a determinação da sua curva de analítica, como pode ser observado na Figura 1, que descreve esquematicamente os principais passos metodológicos seguidos na realização desta pesquisa.

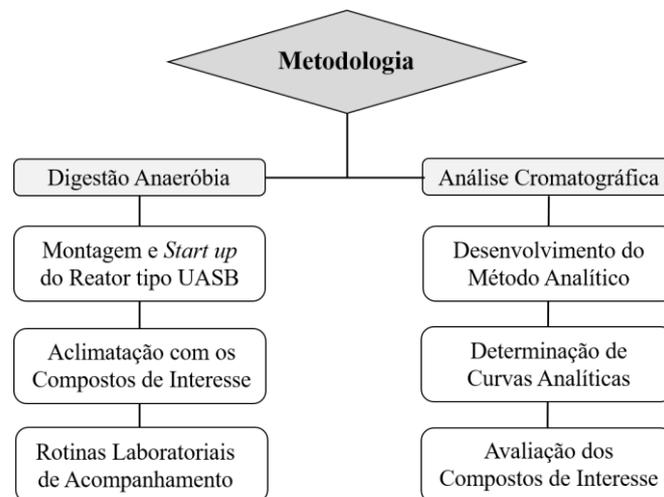


Figura 1: Representação esquemática da metodologia

As análises e o procedimento analítico foram realizados no Laboratório de Contaminantes Emergentes do Grupo de Pesquisa de Tecnologias Avançadas de Tratamento de Águas e Efluentes (GPTec); no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LATAR); no Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais (LAMEAA); e no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba, sede Ecoville.

Esgoto Sintético

O esgoto sintético foi escolhido em função da dificuldade na obtenção do efluente sanitário municipal, bem como no controle analítico frente ao método de identificação e quantificação dos compostos de interesse. O esgoto sintético utilizado nesta pesquisa foi preparado a partir da composição apresentada por Torres (1992), que pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Efluente sanitário sintético

Substância	Concentração (g L ⁻¹)
Extrato de carne	0,2000
Amido solúvel P.A.	0,0100
Farinha de trigo	0,2000
Sacarose	0,0175
Cloreto de amônio P.A.	0,0510
Cloreto de sódio P.A.	0,2500
Cloreto de magnésio P.A.	0,0070
Cloreto de cálcio anidro P.A.	0,0045
Fosfato de potássio monohidratado P.A.	0,0264
Bicarbonato de sódio P.A.	0,2000

Fonte: Torres (1992)

A caracterização do efluente, para acompanhamento do desempenho do reator biológico foi realizada mediante a determinação da concentração da demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) e dissolvida (DQO_{dissolvida}), pH, alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonatos, alcalinidade parcial e alcalinidade intermediária, com base nas metodologias descritas no 22nd *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Contaminantes Emergentes

Embora as concentrações ambientais dos contaminantes emergentes sejam em teores na faixa de ng L⁻¹, esta pesquisa foi realizada com fortificação inicial dos compostos Rifampicina e Atrazina comercial na concentração de 200 µg L⁻¹ e 400 µg L⁻¹, respectivamente, tendo em vista as limitações analíticas de detecção e quantificação. Ademais, a mesma concentração foi adicionada em pesquisas recentes sobre contaminantes emergentes em efluentes provindos de ETES a fim de avaliar outros processos de tratamento destes compostos (GIMENO et al., 2016; KLAMERTH et al., 2010; QUIÑONES et al., 2015; RIZZO et al., 2019).

Realizou-se a fortificação diariamente dos produtos comerciais em um reservatório de esgoto com capacidade para 50 L, a fim de minimizar a degradação dos compostos no reservatório. O esgoto sintético foi produzido em outro reservatório com capacidade de 200 L a cada ciclo de 4 dias. Durante o período inicial de quatro semanas de aclimação, a fortificação foi feita de modo gradativo aumentando-se a concentração dos produtos comerciais a cada dia até que no intervalo das quatro semanas a concentração do produto comercial atingisse os valores desejados.

Análise Cromatográfica

No desenvolvimento do método analítico por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) o sistema utilizado foi um cromatógrafo da marca Agilent®, modelo 1260 Infinity, equipado com bomba quaternária G1311B, injetor automático G1329B e detector de arranjo de diodos – DAD G4212B. Os cromatogramas extraídos da separação desejada foram registrados pelo software Agilent ChemStation B. Realizou-se diversos testes com diferentes fases móveis para eluição dos analitos na corrida cromatográfica, bem como testou-se

duas colunas cromatográficas distintas, baseando-se em estudos anteriores desenvolvidos no mesmo grupo de pesquisa (GPTec).

Em virtude dos resultados preliminares e a adaptação do método analítico da farmacopeia americana (USP, 2007) para a Rifampicina, as determinações cromatográficas foram realizadas com a coluna de fase reversa Poroshell 120 EC-C18 (Agilent Technologies) 4,6 × 150 mm; 2,7 µm, fase móvel acetonitrila (ACN) da marca J.T. Baker® grau HPLC e tampão de fosfato de sódio dibásico a 6,29 E⁻³ mol L⁻¹ com correção de pH em 6,8 com ácido fosfórico grau HPLC (J.T. Baker®). As condições cromatográficas estabelecidas nesta pesquisa podem ser observadas na Tabela 2, bem como o gradiente utilizado na Tabela 3.

Tabela 2: Condições cromatográficas

Coluna Cromatográfica	Poroshell 120 EC-C18 (Agilent Technologies) 4,6 × 150 mm; 2,7 µm
Eluição	Gradiente
Fase Móvel	Tampão Fosfato de Sódio Dibásico:ACN
Proporção inicial	96:4 (v/v)
Vazão	0,30 mL min ⁻¹
Volume de Injeção	50 µL
Temperatura	33 °C
Tempo de corrida	30 min
Deteção DAD	470 nm (Rifampicina) e 220 nm (Atrazina)
Tempo de retenção	24,9 min (Rifampicina) e 27,9 min (Atrazina)

Tabela 3: Gradiente utilizado na eluição do método cromatográfico

Tempo (min)	ACN (%)	Tampão (%)	Vazão (mL min ⁻¹)
0	2	98	0,3
10	2	98	0,3
11	55	45	0,3
30	55	45	0,3

A curva analítica foi realizada em triplicata com padrões da Sigma-Aldrich® grau de pureza HPLC para a Rifampicina e Pestanal para a Atrazina, ambas com teor de pureza > 99,9%. Os padrões foram dissolvidos e solubilizados em metanol (MeOH), tendo sido preparada curva analítica com a mistura dos analitos na faixa linear de 50 a 800 µg L⁻¹ para Rifampicina e de 300 a 800 µg L⁻¹ para Atrazina, tomando-se o limite de detecção e quantificação pelas Equações 1 e 2 preconizadas pela Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) n. 166/2017 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2017).

$$LD = \frac{3,3 \times \sigma}{IC} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{10 \times \sigma}{IC} \quad (2)$$

Sendo,

LD = limite de detecção

LQ = limite de quantificação

σ = desvio padrão do intercepto com o eixo Y, de no mínimo, 3 curvas de calibração

IC = inclinação da curva de calibração

Desta maneira, as amostras afluente e efluente ao reator do tipo UASB, para a determinação das concentrações dos compostos de interesse, foram secas em fluxo suave de gás nitrogênio e, posteriormente, reconstituídas em MeOH, para que a condição de injeção da amostra fosse a mesma que da determinação da curva analítica. As amostras foram secas e reconstituídas com fator de pré-concentração de 6 vezes, ou seja, secando-se 1,5 mL de amostra e reconstituídas em 0,25 mL de MeOH.

Além disso, as amostras de esgoto foram filtradas em membrana de fibra de vidro GF3 da Macherey Nagel® com poros de ~0,45 µm. A filtração das amostras referentes às análises de DQO dissolvida também foram realizadas com essas membranas.

Reator Tipo UASB

O reator tipo UASB utilizado na digestão anaeróbia desta pesquisa foi desenvolvido levando-se em consideração as observações e prerrogativas apresentadas por Chernicharo (2016). Portanto, para o dimensionamento se fixou as dimensões retangulares do reator para verificar as suas condições hidráulicas.

O presente reator foi montado em lâminas de vidro de 8 mm de espessura, tendo sido determinados largura e comprimento de 0,10 e 0,15 m, respectivamente, com altura de 1,00 m. Além do separador trifásico na parte superior do reator, inseriu-se um dispositivo para melhor distribuição afluente, a fim de que se tivesse máxima homogeneidade no escoamento. Tais características, bem como as alturas dos dispositivos de coleta podem ser observadas na Figura 2.

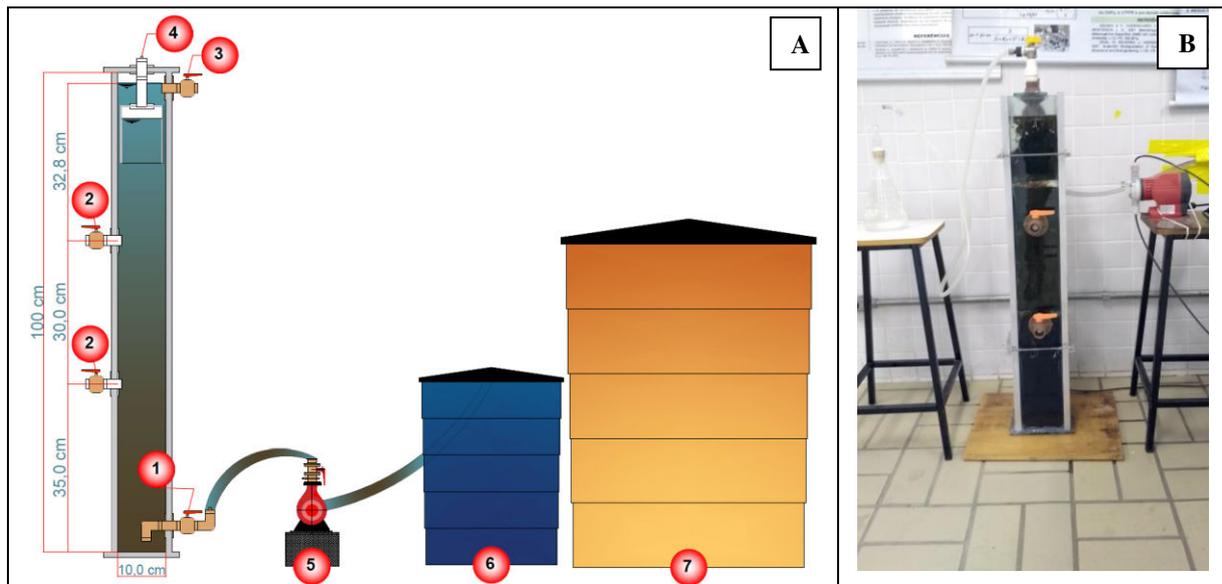


Figura 2: Reator tipo UASB. A, representação esquemática: 1, dispositivo afluente; 2, dispositivo de coleta do efluente no perfil longitudinal do tratamento; 3, dispositivo de saída do efluente tratado; 4, dispositivo de saída e coleta do biogás e controle do selo hídrico; 5, bomba alimentadora afluente; 6, reservatório do afluente fortificado; 7, reservatório do esgoto sintético sem fortificação. B, reator tipo UASB em operação. Fonte: Própria (2019).

O *start up* do reator foi realizado a partir da inoculação de 33% do volume do reator de lodo proveniente de uma estação de tratamento de efluentes do município de Curitiba, que opera com reatores tipo UASB. Salienta-se que durante as duas primeiras semanas de aclimação do reator, foram realizadas determinações físico-químicas pontuais sem o monitoramento periódico.

A operação do reator contou com tempo de detenção hidráulico (TDH) de 8 horas com auxílio de uma bomba dosadora tipo pistão com fluxo em pulsos da marca ProMinent® e modelo *Concept Plus*. A partir da terceira semana de aclimação do reator, as análises de DQO_{total} , $DQO_{dissolvida}$, pH, alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonatos, alcalinidade parcial e alcalinidade intermediária foram realizadas três vezes por semana.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Acompanhamento do Reator Biológico

O reator do tipo UASB montado para esta pesquisa apresentou volume útil de 14,0 L, portanto, tendo sido fixado o tempo de detenção hidráulico de 8h, a carga hidráulica afluente era de $0,042 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. Os resultados das médias das análises de alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonatos, alcalinidade parcial e alcalinidade intermediária, que foram determinadas três vezes por semana, podem ser observados na Figura 3.

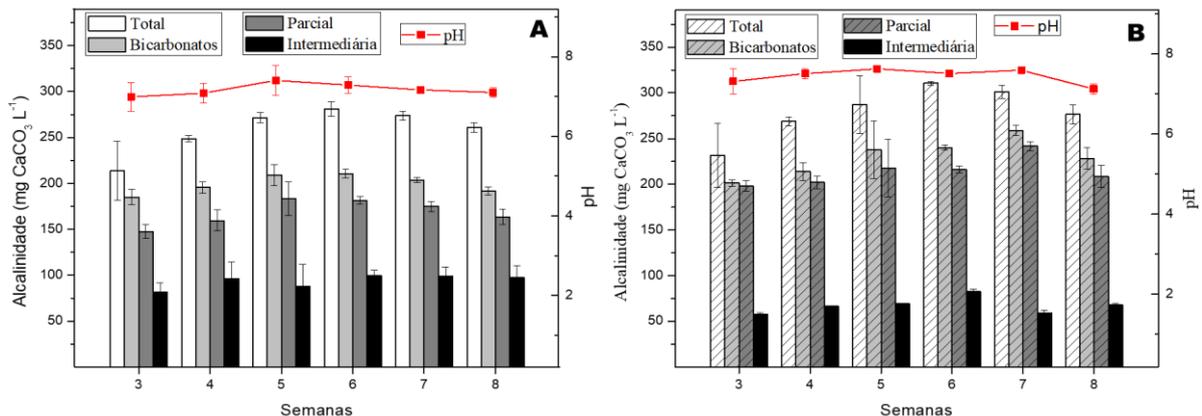


Figura 3: Médias dos resultados de alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonatos, alcalinidade parcial e alcalinidade intermediária. A, afluente; B, efluente.

O pH do esgoto sintético afluente variou entre 6,61 e 7,53 enquanto que os valores observados para as amostras efluente apresentaram incremento em todos os casos, variando-se entre 6,64 e 7,64. Segundo Lettinga (1996), o crescimento ótimo das archeas metanogênicas situa-se na faixa de pH entre 6,6 e 7,4, enquanto que para as bactérias produtoras de ácidos a faixa de pH é entre 5,0 e 6,0, o que corrobora com situação ambiental de contorno adequada à operação do reator.

A média dos resultados de alcalinidade total afluente e efluente variaram de 267,67 a 281,04 e de 231,37 a 310,59 mg CaCO₃ L⁻¹, tendo sido observado o menor valor na semana 3 de acompanhamento. A variação da alcalinidade de bicarbonatos foi de 184,88 a 210,46 mg CaCO₃ L⁻¹ para as amostras afluente e de 201,58 a 240,10 mg CaCO₃ L⁻¹ para as amostras do efluente do reator tipo UASB. Os teores de alcalinidade intermediária e parcial afluente tiveram suas concentrações entre 81,79 e 99,41 mg CaCO₃ L⁻¹ para o primeiro parâmetro e 147,68 e 183,49 mg CaCO₃ L⁻¹ para o segundo, enquanto que o efluente possuiu variação nas concentrações entre 57,89 e 82,39 mg CaCO₃ L⁻¹ para a alcalinidade intermediária e de 197,90 a 217,79 mg CaCO₃ L⁻¹ para a alcalinidade parcial.

Na digestão anaeróbia de efluentes o sistema conta com o equilíbrio entre as ações metabólicas dos organismos responsáveis pelas etapas de acidogênese e metanogênese. No entanto, de acordo com Chernicharo (2016), as bactérias responsáveis pela produção de ácidos se desenvolvem mais rapidamente que as archeas metanogênicas, podendo diminuir o pH e acarretar perturbações no equilíbrio do sistema de tratamento. Sendo assim, é importante que o reator consiga absorver tais perturbações, tal como a capacidade de tamponamento, ou seja, níveis satisfatórios de alcalinidade.

Além disso, Ripley e colaboradores (1986), apontado por Chernicharo (2016), apresentaram que o monitoramento separado da alcalinidade parcial (AP) e intermediária (AI) é importante para a determinação da relação (AI/AP), onde valores superiores a 0,3 podem indicar a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia. Neste sentido, a relação AI/AP média afluente foi de 0,54 e a efluente de 0,33, tendo sido possível constatar que o sistema de tratamento apresentou capacidade de segurar as variações e desproporções ideais de alcalinidade afluente, tendo relação final de AI/AP satisfatória. Além disso, Chernicharo (2016) aborda as particularidades de cada efluente e que mesmo com relações superiores a 0,3 alguns reatores não demonstram distúrbios no processo.

Os resultados demonstraram menores concentrações das respectivas alcalinidades na semana inicial e certos níveis de incremento ao decorrer da operação do reator tipo UASB. Foi possível verificar que as variações desses parâmetros foram maiores no início da operação. Além disso, constatou-se que as condições de pH após o processo de digestão anaeróbia (amostras efluente) apresentaram menos variações, quando comparados com as amostras afluente, isto por conta da ação metabólica dos organismos presentes no sistema e o equilíbrio entre o processo de acidogênese e metanogênese (CHERNICHARO, 2016). Os resultados das médias da DQO_{total} e DQO_{dissolvida} podem ser observados na Figura 4.

As médias da concentração de DQO_{total} afluente variaram de 253,3 a 998,2 $mg\ O_2\ L^{-1}$, enquanto que os resultados médios da $DQO_{dissolvida}$ ficaram entre 86,4 a 341,8 $mg\ O_2\ L^{-1}$. A variação dessas concentrações pode ser explicada em função do tempo de preparo do esgoto sanitário sintético e da baixa solubilização de certos compostos presentes em sua matriz. Os valores médios da concentração de $DQO_{dissolvida}$, isto é, a amostra do esgoto sintético depois da filtração em membrana de fibra de vidro com poros $\sim 0,45\ \mu m$, apresentou variação para as amostras afluente de 86,4 a 341,8 $mg\ O_2\ L^{-1}$ e de 30,8 a 79,6 $mg\ O_2\ L^{-1}$ para o efluente.

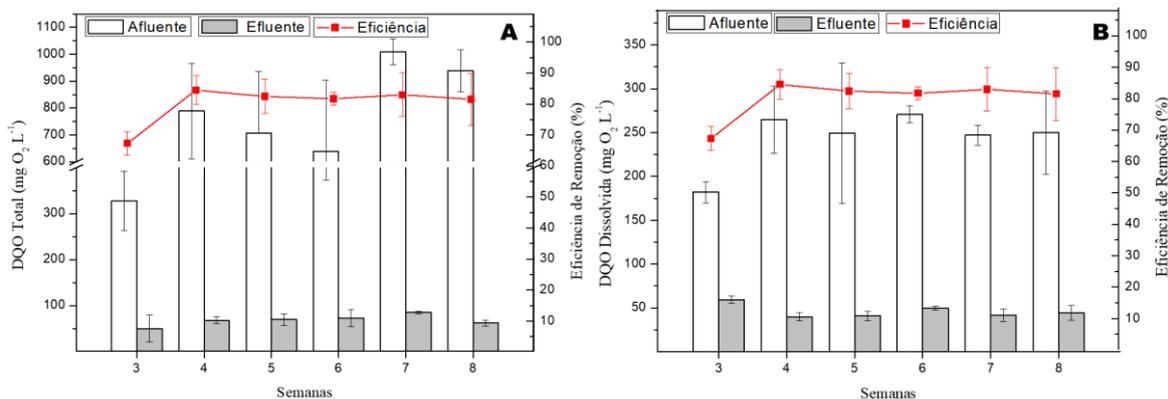


Figura 4: Resultados médios da DQO_{total} , $DQO_{dissolvida}$ e suas respectivas eficiências de remoção da matéria orgânica. A, afluente; B, efluente.

Em função destes resultados, observou-se a variação da eficiência de remoção da carga orgânica em uma faixa de 73,34 a 95,45% para as amostras de DQO_{total} e de 64,65 e 89,59% para a $DQO_{dissolvida}$. Os dados obtidos da eficiência de remoção da DQO_{total} são superiores aos valores encontrados na pesquisa de Tawfik et al. (2012), que trabalharam na comparação de dois reatores no tratamento de esgoto sanitário, sendo um reator UASB e outro reator UASB modificado com meio suporte composto por espuma de poliuretano envolta em polipropileno vazado. Ambos os reatores foram operados com TDH de 6,0 h e carga orgânica volumétrica de 2,3 $kg\ DQO\ (m^3\ d)^{-1}$, sendo que o presente trabalho foi conduzido com COV de 1,85 $kg\ DQO\ (m^3\ d)^{-1}$. Os resultados obtidos revelaram que o reator modificado apresentou melhor desempenho com eficiência média de 72% na remoção de DQO_{total} , enquanto que no UASB a remoção foi de 50,7%, ambos inferiores aos níveis de eficiência encontrados nessa pesquisa.

Além disso, os dados são similares aos resultados observados por Belini (2016) que trabalhou com a otimização da remoção da matéria carbonada e nitrogenada de esgoto sanitário em sistema combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo. As características e condições do reator anaeróbio tipo UASB eram parecidas com o presente estudo, tendo sido trabalhado com a mesma composição de esgoto sintético. A variação do pH encontrada nos resultados do efluente dos reatores biológicos foi de 6,5 a 7,9, enquanto que as concentrações de alcalinidade total e de bicarbonato variaram de 80,3 a 233,5 $mg\ CaCO_3\ L^{-1}$ e de 50,7 a 196,8 $mg\ CaCO_3\ L^{-1}$, respectivamente. A eficiência média de remoção da matéria orgânica em termos de DQO_{total} e $DQO_{dissolvida}$ do sistema alcançou valores de 99,4 e 99,6%. Embora a eficiência de remoção da presente pesquisa seja menor que o observado pelos autores, os presentes dados corroboram com a estabilização e bom funcionamento do reator.

Análise Cromatográfica

Os resultados obtidos para as curvas analíticas apresentaram $r^2_{ajustado}$ de 0,99638 para a Rifampicina, com limite de detecção (LD) de 54,45 $\mu g\ L^{-1}$ e limite de quantificação (LQ) de 165,00 $\mu g\ L^{-1}$, enquanto que para a Atrazina o $r^2_{ajustado}$ foi de 0,99993 com LD e LQ de 4,01 e 12,16 $\mu g\ L^{-1}$, respectivamente. As corridas cromatográficas para análise desses compostos de interesse em amostra afluente e efluente podem ser observadas na Figura 5.

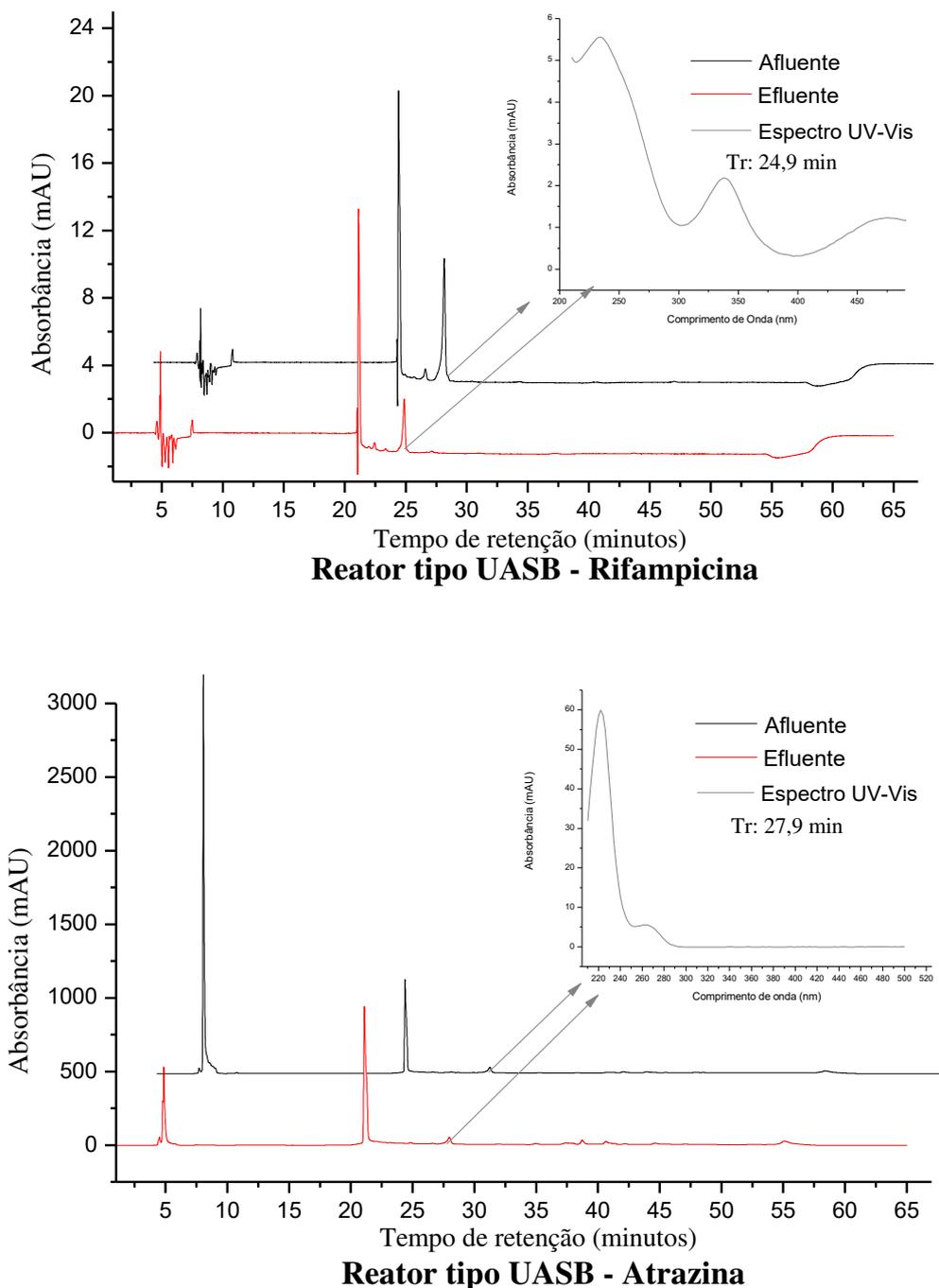


Figura 5: Cromatogramas das análises dos contaminantes emergentes.

Foi possível observar a separação dos compostos de interesse mediante o tempo de retenção dos analitos e a sua comparação com o perfil espectral, corroborando com a identificação e quantificação desses contaminantes emergentes. A Figura 6 apresenta o comportamento dos contaminantes emergentes em relação às análises cromatográficas por CLAE-DAD afluente e efluente ao reator do tipo UASB.

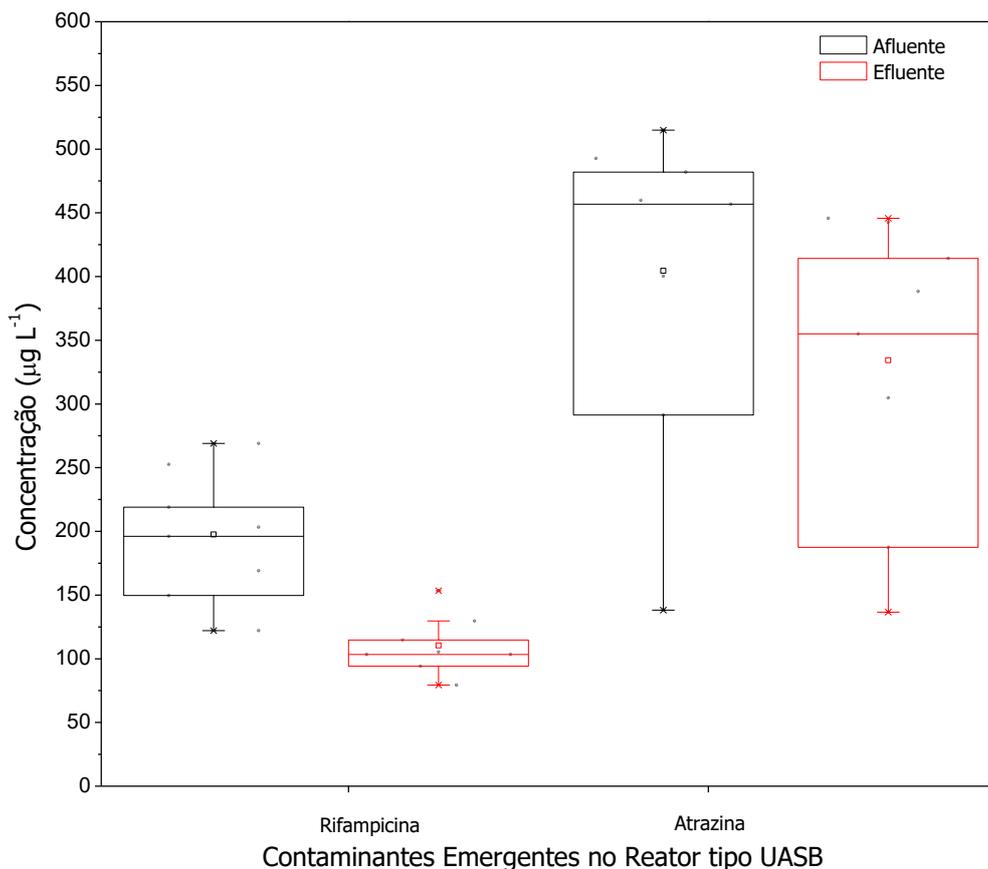


Figura 5: Cromatogramas das análises dos contaminantes emergentes.

Embora as concentrações de fortificação com os produtos comerciais do antibiótico e herbicida fossem de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$, observou-se concentrações médias afluente ($n = 8$) da Rifampicina e da Atrazina de 197,60 e 442,56 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. As concentrações médias efluente, nesta mesma ordem, foram de 110,44 e 362,60 $\mu\text{g L}^{-1}$. Neste sentido, foi possível observar eficiência média de remoção de 44,1% para o antibiótico comercial Rifampicina e 18,1% para o pesticida comercial Atrazina na digestão anaeróbia em reator do tipo UASB.

Os resultados encontrados neste estudo apresentam maiores níveis de eficiência do que os valores determinados por Buarque (2017), que trabalhou com contaminantes emergentes, tais como antibióticos e hormônios, fortificados em esgoto sintético por tratamento em reator tipo UASB, tendo sido encontrado taxa de remoção média de 5%. Embora a autora não tenha pesquisado os mesmos analitos, já vem sendo observado a recalcitrância de diversos fármacos sob condições anaeróbicas por diversos autores (ALVARINO et al., 2014; HEBERER et al., 2002; LAHTI; QUINTANA et al., 2005).

Queiroz et al. (2012) operaram três reatores UASB em escala laboratorial implementados na ETE Arrudas em Belo Horizonte-MG, tendo sido operado com o afluente real da estação de tratamento e nos TDHs de 5,4, de 8,7 e de 11 horas. Para os antibióticos sulfametozaxol e trimetoprima verificou-se concentrações afluente de 0,035 e 0,064 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Demonstrou-se que apenas o reator UASB operado com maior TDH apresentou eficiência na remoção destes antibióticos, sendo que para os outros dois reatores a concentração média efluente para a sulfametoxazol ficou praticamente inalterada, ou ainda maior, corroborando com os dados apresentados nesse estudo.

Além disso, um estudo levantado em diferentes ETEs por lodos ativados na Bélgica avaliou as concentrações afluente e efluente de 7 antibióticos e 1 pesticida. Verificou-se, em uma estação que recebia contribuição de esgoto industrial além do esgoto doméstico, concentrações afluente e efluente do pesticida propiconazol de 3,89 e 3,56 $\mu\text{g L}^{-1}$, apontando-se eficiência de remoção de 8,4% (VAN DE STEENE; STOVE; LAMBERT, 2010).



Apesar de não ser comum estudos com reator UASB sobre a eficiência de tratamento de herbicidas, o presente estudo demonstrou que, mesmo tendo eficiência menor de remoção quando comparada com o antibiótico Rifampicina, a Atrazina apresentou valor médio de remoção acima dos observados em estação real de tratamento de efluentes para outro pesticida, corroborando com a boa operação e funcionamento do reator tipo UASB.

CONCLUSÕES

O valor médio da remoção do antibiótico Rifampicina alcançou 44,1%, enquanto que o herbicida Atrazina apresentou 18,1% de remoção, sendo que ambos valores foram acima dos encontrados na literatura específica. Embora o alcance desses níveis de remoção, observou-se que o reator tipo UASB não foi capaz de remover efetivamente tais contaminantes emergentes, o que na escala real dos sistemas de tratamento municipais pode desencadear em problemas, tais como a possível mutação genética dos microrganismos presentes nas estações de tratamento de efluentes, desenvolvendo-se bactérias resistentes a antibióticos e, até mesmo, comprometer a eficiência dos processos e operações unitárias das estações.

Por outro lado, verificou-se que mesmo frente à fortificação em níveis maiores aos encontrados nas matrizes ambientais, o reator tipo UASB apresentou comportamento estável na remoção do teor orgânico, além da possível verificação do decaimento dos teores dos contaminantes emergentes estudados, demonstrando-se um sistema robusto e com alta aplicabilidade sem oscilação mediante a recalcitrância dos compostos desse estudo.

Portanto, faz-se importante e necessário que aplicações de tecnologias e processos existentes sejam estudados para a remoção dos contaminantes emergentes desses efluentes, uma vez tendo sido constatada a ineficácia da remoção destes micropoluentes nesse sistema biológico de tratamento de esgoto, além de que, a sua presença no meio ambiente vem sendo observada, podendo corroborar ao desequilíbrio do ecossistema e comprometer a saúde dos seres humanos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pesquisa e Ensino Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado (ao Fernando), à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi), ao Grupo de Pesquisa em Tecnologias Avançadas de Tratamento de Águas e Efluentes (GPTec), ao Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais (LAMEAA) e ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) pela estrutura e oportunidade de desenvolvimento do presente trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). *Atlas Esgotos: despoluição de bacias hidrográficas*. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, 88 p., Brasília, 2017. Disponível em: <<http://atlasesgotos.ana.gov.br/>>. Acesso em abril de 2018.
2. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). *Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n. 166 de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências*. Ministério da Saúde. Brasília, 2017. Disponível em: <<https://www20.anvisa.gov.br/coifa/pdf/rdc166.pdf>>. Acesso em maio de 2018.
3. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). *Resolução -RE n. 899 de 29 de maio de 2003. Publica o guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos*. Ministério da Saúde. Brasília, 2003. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b>. Acesso em maio de 2018.
4. ALEXY, R.; KUMPEL, T.; KUMMERER, K. *Assessment of degradation of 18 antibiotics in the closed bottle test*. *Chemosphere*, v. 57, p. 505-512, 2004.
5. ALVARINO, T.; SUÁREZ, S. J.; LEMA, J. M.; OMIL, F. *Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 278, p. 506-513, 2014.



6. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22nd edition, American Public Health Association, Washington, D.C. 2012.
7. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Monografias de agrotóxicos autorizadas*. 2016. Disponível em: <
<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>>. Acesso em novembro de 2018.
8. BELINI, A. D. Otimização da remoção da matéria carbonácea e nitrogenada de esgoto sanitário por sistema combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo. 2016. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
9. BUARQUE, P. M. C. Avaliação da remoção de micropoluentes emergentes e nitrogênio em sistemas anaeróbios e microaeróbios seguidos de filtros biológicos percoladores sujeitos à aeração natural e forçada. 2017. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
10. CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores Anaeróbios*. 2. ed. ampl. atual., Editora UFMG, 379 p., Belo Horizonte, 2016.
11. COUTINHO, P. O.; CORDEIRO, C. A. M. *Descontaminação de Pulverizadores Agrícolas. Tecnologia de Aplicação de Defensivos Agrícolas*, 2004.
12. GIANNIKIS, S.; HENDAOU, I.; JOVIC, M.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L. F.; GIRAULT, H.; PULGARIN, C. *Solar photo-Fenton and UV/H₂O₂ processes against the antidepressant Venlafaxine in urban wastewaters and human urine. Intermediates formation and biodegradability assessment. Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 492-504, 2017.
13. GIANNIKIS, S.; VIVES, F. A. G.; GRANDJEAN, D.; MAGNET, A.; DE ALENCASTRO, L. F.; PULGARIN, C. *Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. Water Research*, v. 84, p. 295-306, 2015.
14. GIMENO, O.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; ESPEJO, A. *Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. Chemical Engineering Journal*, v. 290, p. 12-20, 2016.
15. GREGORIO, V.; CHÉVRE, N. *Assessing the risks posed by mixtures of chemicals in freshwater environments: case study of Lake Geneva, Switzerland. Wiley Interdisciplinary Reviews: Water banner*, v. 1 n. 3, p. 229-247, 2014.
16. HEBERER, T.; REDDERSEN, K.; MECHLINSKI, A. *From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. Water Science and Technology*, v. 46, n. 3, p. 81–88, 2002.
17. KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGUERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. *Degradation of fifteen emerging contaminants at mg L⁻¹ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. Water Research*, v. 44, p. 545-554, 2010.
18. KLAUVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environment International*, v.35, p.402-417, 2009.
19. KRAMER, R. D. Avaliação do Desempenho Ambiental de uma ETE Considerando a Presença dos Contaminantes Emergentes. 2016. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em: <
<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/46424>>. Acesso em abril de 2018.
20. LAHTI, M.; OIKARI, A. *Microbial Transformation of Pharmaceuticals Naproxen, Bisoprolol, and Diclofenac in Aerobic and Anaerobic Environments. Arch Environ Contam Toxicol*, v. 61, p. 202–210, 2011.
21. LETTINGA, Gatz. *Sustainable integrated biological wastewater treatment. Water Science And Technology*, [s.l.], v. 33, n. 3, p.85-98, dez. 1996. IWA Publishing.
22. LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F.I.; ZHANG, J.; LAING, S.; WANG, X. C. *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment*, v. 473-474, p. 619-641, 2014.
23. MACHADO, K. C.; GRASSI, M. T.; VIDAL, C.; PESCARA, I. C.; JARDIM, W. F.; FERNANDES, A. N.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V.; SANTANA, J. S.; CANELA, M. C.; NUNES, C. R. O.; BICHINHO, K. M.; SEVERO, F. J. R. *A preliminary Nationwide Survey of the Presence Emerging Contaminants in Drinking and Source Waters in Brazil. Science of the Total Environmental*, v. 572, p. 138-146, 2016.



24. MARGOT, J.; KIENLE, A.; WEIL, M.; ROSSI, L.; ALENCASTRO, L.F.; ABEGGLEN, C.; THONEY, D.; CHÈVRE, N.; SCHÄRER, M.; BARRY, D.A. *Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? Science of The Total Environment*, v.461-462, p.480-498, 2013.
25. Organização Mundial da Saúde (OMS). Global Tuberculosis Report 2016. World Health Organization (WHO). Disponível em: <<http://apps.who.int/iris/bitstream/10665>
26. PETROVIC, M.; GONZALEXZ, S.; BARCELO, D. *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 10, p. 685-696, 2003.
27. QUEIROZ, F. B.; BRANDT, E. M. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; AFONSO, R. J. C. F. *Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at diferente hydraulic retention times. Water Science and Technology*, v. 62, n. 12, p. 2562-2569, 2012.
28. QUIÑONES, D. H.; ÁLVAREZ, P. M.; REY, A.; BELTRÁN, F. J. *Removal of emerging contaminants from municipal WWTP secondary effluents by solar photocatalytic ozonation. A pilot-scale study. Separation and Purification Technology*, v. 149, p. 132-139, 2015.
29. QUINTANAA, J. B.; WEISSB, S.; REEMTSMA, T. *Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. Water Research*, v. 39, p. 2654-2664, 2005.
30. REIS FILHO, R.W.; COUTINHO, A.J.; VIEIRA, E.M. *Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. Química Nova*, v.29, p.817-822, 2006.
31. RIPPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. *Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. Journal Water Pollution Control Federation*, v. 58, n. 5, p. 406-4011, 1986.
32. RIZZO, L.; MALATO, S.; ANTAKYALI, D.; BERETSOU, V. G.; DOLIC, M. J.; GERNJAK, W.; HEATH, E.; IVANCEV-TUMBAS, I.; KARAOLIA, P.; RIBEIRO, A. R. L.; MASCOLO, G.; MCARDELL, C. S.; SCHAAR, H.; SILVA, A. M. T.; FATTA-KASSINOS, D. *Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. Science of the Total Environment*, v. 655, p. 986-1008, 2019.
33. RIZZO, L.; MANAIA, C.; MERLIN, C.; SCHWARTZ, T.; DAGOT, C.; PLOY, M.C.; MICHAEL, I.; FATTA-KASSINOS, D. *Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: a review. Science of the Total Environment*, v. 447, n. 0, p. 345-360, 2013.
34. ROSA, H.J. Efeitos da rifampicina na farmacocinética e hepatotoxicidade da isoniazida, 2006. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
35. TIEMERSMA E.W.; VAN DER WERF, M.J.; BORGdorFF, M.W.; WILLIAMS, B.G.; NAGELKERKE, N.J.D. *Natural history of tuberculosis: duration and fatality of untreated pulmonary tuberculosis in HIV-negative patients: A systematic review. PLoS ONE*, 2011.
36. TORRES, P. Desempenho de um reator anaeróbico de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgoto sanitário sob diferentes condições de operação. 1992. Dissertação (Mestrado) - Curso de Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
37. VAN DE STEENE, J. C.; STOVE, C. P.; LAMBERT, W. E. *A field study on 8 pharmaceuticals and 1 pesticide in Belgium: removal rates in wastewater treatment plants and occurrence in surface water. Science of the Total Environment*, v. 408, p. 3448-3453, 2010.