

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E
SANEAMENTO AMBIENTAL

VINÍCIUS DUARTE SOROKA

BIORREATORES ANAERÓBIOS APLICADOS À REMOÇÃO DE 2,4-D E
ATRAZINA DE EFLUENTE SINTÉTICO

PORTO ALEGRE

2024

VINÍCIUS DUARTE SOROKA

BIORREATORES ANAERÓBIOS APLICADOS À REMOÇÃO DE 2,4-D E
ATRAZINA DE EFLUENTE SINTÉTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos
Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
como requisito parcial à obtenção do grau de mestre.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Cristina de Almeida Silva

PORTO ALEGRE

2024

CIP - Catalogação na Publicação

Soroka, Vinicius Duarte
Biorreatores anaeróbios aplicados à remoção de
2,4-D e atrazina de efluente sintético / Vinicius
Duarte Soroka. -- 2024.
97 f.
Orientadora: Maria Cristina de Almeida Silva.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas,
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e
Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. membrana dinâmica. 2. efluente sintético. 3.
carvão ativado de osso. 4. atrazina. 5. 2,4-D. I.
Silva, Maria Cristina de Almeida, orient.

VINÍCIUS DUARTE SOROKA
BIORREACTORES ANAERÓBIOS APLICADOS À REMOÇÃO DE 2,4-D E
ATRAZINA DE EFLUENTE SINTÉTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Recursos
Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
como requisito parcial à obtenção do grau de mestre.

Aprovado em: Porto Alegre, 07 de agosto de 2024.

Prof^a. Dr^a. Maria Cristina de Almeida Silva – IPH/UFRGS
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti – IPH/UFRGS
Examinador

Prof. Dr. José Carlos Alves Barroso Júnior – UFC
Examinador

Prof. Dr. mont. Odorico Konrad – Univates
Examinador

Prof. Dr. Wilton Silva Lopes – UEPB
Examinador

RESUMO

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento de técnicas analíticas capazes de quantificar moléculas extremamente diluídas, passaram a ser detectados em virtualmente todos os ambientes naturais contaminantes de preocupação emergente (CPE), e.g. produtos de cuidado pessoal, fármacos, drogas ilícitas, microplásticos, nanomateriais, pesticidas e outros. Esses poluentes estão associados a efeitos adversos à saúde e aos ecossistemas, sendo frequentemente pouco depurados nos tratamentos convencionais de água e esgoto. Atrazina (ATZ) e 2,4-D são dois dos herbicidas mais utilizados no Brasil atualmente e considerados CPE devido aos seus impactos socioambientais. Para o tratamento de efluentes contaminados com esses compostos, têm sido investigados biorreatores de membrana (BRM) e também, mais recentemente, biorreatores anaeróbios de membrana dinâmica (BRAnMD). Embora estudos anteriores tenham demonstrado resultados limitados na degradação desses herbicidas em BRM, o uso de carvão ativado foi promissor, tanto por melhorar a remoção dos compostos quanto favorecer a digestão anaeróbia (DA). Esta dissertação avaliou o uso da DA no tratamento de efluente sintético contendo ATZ e 2,4-D, bem como os efeitos da adição de carvão ativado de osso (CAO) em biorreatores anaeróbios semi-contínuos associados a módulos de membrana dinâmica (MD). Na primeira etapa, 48 biorreatores em batelada foram alimentados com substrato contendo diferentes concentrações dos herbicidas, verificando-se ausência de inibição na produção de biogás e metano, com remoção de 2,4-D entre 23 e 98% e ATZ totalmente recalcitrante. Na segunda etapa, dois BRAnMD semi-contínuos receberam 2,4-D isoladamente ou combinado com ATZ e ambos apresentaram baixa eficiência de remoção dos agrotóxicos. Na terceira etapa, os dois BRAnMD receberam ATZ + 2,4-D, sendo que em um deles foram adicionadas doses crescentes de CAO, que resultaram em melhorias na DQO efluente, mas não influenciaram a remoção dos contaminantes. Os módulos de MD, construídos com materiais simples e econômicos, melhoraram significativamente a qualidade do efluente em termos de DQO, sólidos e turbidez, embora o regime semi-contínuo tenha mostrado limitações para o desenvolvimento pleno da MD. Os resultados sugerem que a presença de ATZ e 2,4-D no efluente não prejudicou a DA e que há a necessidade de tempo de detenção mais elevado para a remoção de 2,4-D em BRAnMD, enquanto a ATZ mostrou-se pouco biodegradável. O acoplamento de módulos de MD à DA e a adição de CAO melhoraram a remoção de matéria orgânica, destacando a aplicabilidade dessas tecnologias para a melhoria de biorreatores anaeróbios.

Palavras-chave: membrana dinâmica; efluente sintético; carvão ativado de osso; atrazina; 2,4-D; biogás.

ABSTRACT

Over the past few decades, the development of analytical techniques capable of quantifying extremely diluted molecules has led to the detection of contaminants of emerging concern (CEC) in virtually all natural environments. These include personal care products, pharmaceuticals, illicit drugs, microplastics, nanomaterials, pesticides, and others. These pollutants have been linked to adverse effects on health and ecosystems and are often not effectively removed by conventional water and wastewater treatments. Atrazine (ATZ) and 2,4-D, herbicides with significant socio-environmental impacts, are currently among the most widely used herbicides in Brazil. Efforts to treat effluents contaminated with these compounds have focused on membrane bioreactors (MBR), with more recent investigations into anaerobic dynamic membrane bioreactors (AnDMBR). Although previous studies have shown limited success in degrading these herbicides using MBR, the use of activated carbon has shown promise, enhancing both the removal of these compounds and the promotion of anaerobic digestion (AD). This dissertation evaluated the use of AD for treating synthetic effluent containing ATZ and 2,4-D, as well as the effects of adding bone-derived activated carbon (CAO) to semi-continuous anaerobic bioreactors with dynamic membrane (DM) modules. In the first stage, 48 batch bioreactors were fed with substrates containing different concentrations of the herbicides, and no inhibition of biogas or methane production was observed, with 2,4-D removal ranging from 23% to 98%, while ATZ remained completely recalcitrant. In the second stage, two semi-continuous AnDMBR were fed with 2,4-D alone or in combination with ATZ, and both showed low efficiency in removing the pesticides. In the third stage, both AnDMBR were fed with ATZ + 2,4-D, and increasing doses of CAO were added to one of them. This resulted in improvements in effluent chemical oxygen demand (COD), but did not significantly affect the removal of the contaminants. The DM modules, constructed from simple and cost-effective materials, significantly improved effluent quality in terms of COD, solids, and turbidity, although the semi-continuous operation has shown limitations in fully developing the dynamic membrane. The results suggest that the presence of ATZ and 2,4-D in the effluent did not inhibit AD and that a longer detention time is needed to improve the removal of 2,4-D in AnDMBR, while ATZ proved to be poorly biodegradable. The coupling of DM modules with AD and the addition of CAO enhanced organic matter removal, highlighting the applicability of these technologies for improving anaerobic bioreactors.

Keywords: dynamic membrane; synthetic effluent; activated bone char; atrazine; 2,4-D; biogas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Classificação dos CPE quanto à origem ou o tipo.	18
Figura 2. Países que mais aplicaram pesticidas em quantidade absoluta e em concentração média no ano de 2021.	20
Figura 3. Número de agrotóxicos liberados anualmente, em cada gestão federal, desde o ano 2000.....	21
Figura 4. Fórmula estrutural do 2,4-D e evolução do uso do herbicida no Brasil entre 2009 e 2021.	22
Figura 5. Fórmula estrutural da atrazina e evolução do uso do herbicida no Brasil entre 2009 e 2021.	23
Figura 6. Comparação do destino da matéria orgânica na DA e na degradação aeróbica em reatores.	26
Figura 7. Número total de documentos disponíveis no banco de dados Scopus para as palavras-chave selecionadas e número total acumulado de documentos resultantes para a busca <i>AnDMBR AND contaminant</i>	30
Figura 8. Desenho experimental adotado e principais questões abordadas em cada etapa.....	39
Figura 9. Setup experimental dos reatores em batelada da fase 1.	42
Figura 10. Setup experimental dos reatores semi-contínuos das fases 2 e 3.	43
Figura 11. Diagrama e foto dos módulos de MD utilizados.	44
Figura 12. Fotografia e microscopias do carvão ativado de osso utilizado e lista de aplicações em meios líquidos.....	45
Figura 13. Planta industrial e local de coleta do inóculo.	46
Figura 14. Inóculo parcialmente desaguado.	46
Figura 15. Fórmula para cálculo da DQO teórica do substrato e herbicidas.	48
Figura 16. Equipamento utilizado para análise da qualidade do biogás na primeira etapa experimental.....	50
Figura 17. Volume total de biogás acumulado diariamente nos biorreatores em batelada com 2,4-D.	57
Figura 18. Volume total de biogás acumulado diariamente nos biorreatores em batelada com atrazina.	57
Figura 19. Volume final de metano, biogás total e concentração percentual de metano nos biorreatores em batelada com 2,4-D e atrazina.....	58

Figura 20. Concentrações iniciais e remanescentes de 2,4-D nos biorreatores em batelada.....	59
Figura 21. Produção diária de metano na segunda etapa experimental.	60
Figura 22. Volume acumulado diário de metano produzido na segunda etapa experimental.....	61
Figura 23. Média da produção semanal de metano ponderada pela remoção de DQO na segunda etapa experimental.	62
Figura 24. Produção diária de metano na terceira etapa experimental.	62
Figura 25. Volume diário acumulado de metano produzido na terceira etapa experimental.....	63
Figura 26. Média da produção semanal de metano ponderada pela remoção de DQO na terceira etapa experimental.....	63
Figura 27. Concentração de 2,4-D no efluente dos reatores e membranas dinâmicas no decorrer dos 28 dias da segunda fase experimental.....	64
Figura 28. Concentração de atrazina no efluente dos reatores e membranas dinâmicas no decorrer dos 28 dias da segunda fase experimental.....	65
Figura 29. Concentração de 2,4-D no efluente dos reatores e membranas dinâmicas no decorrer dos 20 dias da terceira fase experimental.....	65
Figura 30. Concentração de atrazina no efluente dos reatores e membranas dinâmicas no decorrer dos 20 dias da terceira fase experimental.....	66
Figura 31. Concentração semanal de 2,4-D no efluente dos reatores e membranas dinâmicas na segunda fase experimental.	67
Figura 32. Concentração semanal de atrazina no efluente dos reatores e membranas dinâmicas na segunda fase experimental.	67
Figura 33. Concentração semanal de 2,4-D no efluente dos reatores e membranas dinâmicas na terceira fase experimental.	68
Figura 34. Concentração semanal de atrazina no efluente dos reatores e membranas dinâmicas na terceira fase experimental.	68
Figura 35. Redução de DQO verificada nos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas no decorrer dos 28 dias da segunda etapa experimental.....	70
Figura 36. DQO efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas da segunda etapa experimental.	71
Figura 37. Redução de DQO verificada nos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas no decorrer dos 20 dias da terceira etapa experimental.....	72

Figura 38. DQO efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas da terceira etapa experimental.....	73
Figura 39. Sólidos totais no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.....	74
Figura 40. Sólidos voláteis no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.....	75
Figura 41. Regressão linear dos sólidos totais no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.....	76
Figura 42. Regressão linear dos sólidos voláteis no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.....	76
Figura 43. Sólidos totais no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.....	77
Figura 44. Regressão linear dos sólidos totais no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.....	77
Figura 45. Sólidos voláteis no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.....	78
Figura 46. Regressão linear dos sólidos voláteis no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.....	78
Figura 47. Alcalinidade total, parcial e intermediária observadas nos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.....	79
Figura 48. Alcalinidade total, parcial e intermediária observadas nos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.....	80
Figura 49. Relação entre alcalinidade intermediária e parcial nos biorreatores e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.....	80
Figura 50. Relação entre alcalinidade intermediária e parcial nos biorreatores e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.....	81
Figura 51. Valores de pH no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.....	82

Figura 52. Valores de pH no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.....	82
Figura 53. Valores de condutividade no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.....	83
Figura 54. Valores de condutividade no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.....	83
Figura 55. Valores de turbidez no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.....	84
Figura 56. Valores de turbidez no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.....	85

LISTAS DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1. Síntese dos parâmetros operacionais utilizados nos BRAnMD dos 10 artigos mais citados no banco de dados Scopus.	32
Tabela 2. Síntese dos parâmetros operacionais utilizados nos trabalhos mais recentes com BRAnMD.	34
Tabela 3. Composição do efluente sintético utilizado nos biorreatores semi-contínuos.	47
Tabela 4. Condições cromatográficas utilizadas na quantificação de 2,4-D e atrazina.	50
Tabela 5. Caracterização dos sólidos totais, voláteis e fixos presentes no substrato e inóculo.	55
Quadro 1. Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia para o tratamento de efluentes.	27
Quadro 2. Vantagens e desvantagens de biorreatores de membrana em relação aos sistemas de lodos ativados convencional.	28
Quadro 3. Atividades, análises e frequências adotados nas fases 2 e 3.	49
Quadro 4. Planejamento semanal das atividades e análises das fases 2 e 3.	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 2,4-D – ácido diclorofenoxiacético
- AGV – Ácidos Graxos Voláteis
- Al – Alcalinidade Intermediária
- AnDMBR – *Anaerobic Dynamic Membrane Bioreactor*
- AP – Alcalinidade Parcial
- ATZ – 1-cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina (atrazina)
- BRAnMD – Biorreator Anaeróbico de Membrana Dinâmica
- BRM – Biorreator de Membrana
- CAO – Carvão Ativado de Osso
- COD – *Chemical Oxygen Demand*
- COT – Carbono Orgânico Total
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DM – *Dynamic Membrane*
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- ETA – Estação de Tratamento de Água
- ETE – Estação de Tratamento de Esgoto
- HRT – *Hydraulic Retention Time*
- LABSAN – Laboratório de Saneamento
- MD – Membrana Dinâmica
- MO – Matéria Orgânica
- SI – Sistema Internacional de Unidades
- SST – Sólidos Suspensos Totais
- ST – Sólidos Totais
- STF – Sólidos Totais Fixos
- STV – Sólidos Totais Voláteis
- SV – Sólidos Voláteis
- TDC – Tempo de Detenção Celular
- TDH – Tempo de Detenção Hidráulico
- UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*
- V – Volume
- VDI – *Verein Deutscher Ingenieure*
- VMP – Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 Contaminantes de Preocupação Emergente	18
3.2 Agrotóxicos herbicidas e o cenário brasileiro	20
3.2.1 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético)	22
3.2.2 Atrazina (1-cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina)	23
3.3 Impactos socioambientais da contaminação por agrotóxicos no RS	24
3.4 Digestão anaeróbia	26
3.5 Biorreatores de membrana e BRAnMD	27
3.6 Carvão ativado e CAO	37
4. MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 1ª etapa: biorreatores em batelada	39
4.2 2ª etapa: biorreatores anaeróbios semi-contínuos acoplados a módulos externos de membrana dinâmica	40
4.3 3ª etapa: efeitos da adição de carvão ativado de osso	40
4.4 Materiais	41
4.4.1 Setup experimental: biorreatores em batelada	41
4.4.2 Setup experimental: biorreatores semi-contínuos	42
4.4.3 Módulos de membrana dinâmica	43
4.4.4 Carvão ativado de osso	44
4.4.5 Inóculo	45
4.4.6 Efluente sintético e herbicidas	47

4.5	Técnicas analíticas	49
4.5.1	Quantificação de 2,4-D e atrazina	49
4.5.2	Estimativa do volume e qualidade do biogás.....	50
4.5.3	Demanda Química de Oxigênio.....	51
4.5.4	Caracterização dos sólidos totais, voláteis e fixos.....	52
4.5.5	Alcalinidade	52
4.5.6	pH.....	53
4.5.7	Condutividade.....	53
4.5.8	Turbidez.....	54
4.5.9	Monitoramento da pressão e temperatura.....	54
4.6	Tratamentos dos dados e análise estatística	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	Caracterização do inóculo e substrato	55
5.2	Biorreatores em batelada	56
5.2.1	Volume e qualidade do biogás produzido.....	56
5.2.2	Remoção de atrazina e 2,4-D.....	58
5.3	Biorreatores semi-contínuos.....	60
5.3.1	Produção de metano	60
5.3.2	Remoção de atrazina e 2,4-D.....	64
5.3.3	Redução de DQO	70
5.3.4	Monitoramento dos sólidos totais, voláteis e fixos.....	74
5.3.5	Alcalinidade	79
5.3.6	pH, condutividade e turbidez	81
6.	CONCLUSÕES.....	85
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1. INTRODUÇÃO

O Sistema de Esgotamento Sanitário (SES) é “um conjunto de obras e instalações destinadas a realizar o afastamento, o transporte, o tratamento e a destinação final dos esgotos (gerados nas atividades do dia a dia da população), de forma adequada do ponto de vista sanitário e ambiental”, sendo que a sua implementação reduz doenças de veiculação hídrica e contribui para a preservação do meio ambiente (Codevasf, 2015; Nuvolari et al., 2011).

Convencionalmente, na etapa de tratamento do SES, objetiva-se sobretudo uma alta eficiência na remoção de compostos poluentes, monitorada através da realização de análises contínuas de parâmetros tais como demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO, respectivamente), carbono orgânico total (COT), sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), dureza, turbidez, cor, teor de óleos, graxas, concentração de coliformes termotolerantes e cianobactérias, além de ensaios ecotoxicológicos (Resolução CONAMA nº 430, 2011). Entretanto, sob o impulso de novas técnicas analíticas capazes de quantificar compostos extremamente diluídos – tipicamente em níveis de µg/L ou inferiores –, passaram a ser investigados, nas últimas décadas, os chamados “contaminantes emergentes” ou “contaminantes de preocupação emergente” (CPE), poluentes que incluem produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal e seus metabólitos, drogas ilícitas, nanomateriais, pesticidas, genes de resistência a antibióticos, entre outros. Apesar de potencialmente capazes de provocar efeitos deletérios à saúde e/ou ambiente, apenas uma diminuta fração dos CPE é regulada nas fontes de abastecimento e menos ainda são monitorados no ambiente (Noguera-Oviedo e Aga, 2016). Não obstante, tratam-se de substâncias que muitas vezes não são removidas de forma efetiva nos tratamentos convencionais de água e esgoto e, por isso, ditas “refratárias” ao tratamento.

Dois agrotóxicos considerados CPE, empregados na agricultura convencional e que vêm recebendo atenção são o 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) e a atrazina (1-cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina). Juntamente ao glifosato, paraquat e diuron, foram responsáveis por 91% do total de herbicidas aplicados em solo nacional no ano de 2019 (Merotto Jr et al., 2022). Avaliando técnicas de remoção de pesticidas de água e esgoto, Saleh, Zouari e Al-Ghouti (2020) propõem que a melhor abordagem

geralmente consiste na combinação de métodos físicos, químicos e biológicos, ressaltando que a escolha de tratamentos inadequados pode resultar na formação de subprodutos de ainda maior toxicidade que os contaminantes originais.

Nesse contexto, têm ganhado relevância os biorreatores anaeróbios de membrana dinâmica (BRAnMD), que acoplam processos de biodegradação, em ambiente controlado, com filtração através de uma complexa membrana biológica (suportada em material polimérico inerte, com porosidade de 10 a 200 μm), formada pelos próprios microrganismos, seus subprodutos e demais sólidos presentes no biorreator. A camada de torta resultante recebe a designação de “membrana dinâmica” (MD) devido à sua natureza variável e, portanto, dinamicidade ao longo do tempo. Essa é uma tecnologia de baixo custo e capaz de oferecer retenção comparável à obtida por membranas de microfiltração convencionais, porém com menor resistência à filtração e maior durabilidade devido à característica anti-incrustante da MD – que pode ser removida, limpa e regenerada conforme necessário (Hu et al., 2018). Devido à sua simplicidade material, BRAnMD são mais baratos que biorreatores com tecnologia de filtração por membranas convencionais, além de consumirem menos energia e terem reduzida produção de lodo em comparação a biorreatores aeróbicos. Durante a digestão anaeróbia (DA), é gerado biogás, constituído em grande parte de metano que pode ser recuperado para fins energéticos, além da membrana proporcionar a produção de um efluente final com qualidade melhorada. Nesse processo, De Graaff et al., 2010, e Show et al., 2020, demonstraram ser possível atingir reduções de DQO na faixa de 60 a 80%, com produção de metano de até 1 a 1,3 L $\text{CH}_4/\text{g DQO}_{\text{removida}}$. Por fim, pode-se processar o digestato, i.e., o resíduo sólido resultante ao final da DA, e posteriormente empregá-lo como fertilizante.

Lopes, 2017, avaliou a remoção de 2,4-D (e também glifosato), tanto em biorreatores de membrana convencional (BRM) quanto por adsorção em carvão ativado, e concluiu que houve baixa eficiência nos BRM, mas o carvão foi promissor nos ensaios de adsorção e apresentou alta eficiência de remoção dos compostos. Não obstante, trabalhos como o de Kim et al., 2011 obtiveram bons resultados com a adição de carvão ativado granular (CAG) em BRM, enquanto os de Pan et al., 2023, e Liu et al., 2023 replicaram o mesmo em BRAnMD. Já para a atrazina (ATZ), a

biodegradação é mais dificultosa e são escassos os estudos com DA comparados aos envolvendo degradação aeróbica, com trabalhos como o de Boopathy, 2017, tendo demonstrado a necessidade de 70 dias para a remoção de 99% do composto em condições ambientais de solo contaminado. Apesar disso, Matias et al., 2021, apontam que as principais rotas de degradação da ATZ já são conhecidas, além de diversos microrganismos aeróbios a anaeróbios específicos capazes de utilizá-la como fonte de carbono. Mais recentemente, Bao e colaboradores (2024) isolaram um consórcio microbiano anaeróbico a partir do solo de uma fábrica de herbicidas, cujos microrganismos se mostraram eficazes na degradação de ATZ.

Nesse contexto, o presente estudo buscou avaliar a eficiência de remoção de 2,4-D e ATZ de esgoto sintético, isoladamente e em combinação, além de comparar dois biorreatores anaeróbios de mistura completa acoplados a módulos externos de MD, sem e com diferentes concentrações de carvão ativado de osso (CAO) adicionadas ao longo do tempo, em regime de operação semi-contínuo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estabelecer a aplicabilidade do processo de digestão anaeróbia para o tratamento de efluentes contaminados com os herbicidas 2,4-D e atrazina, explorando a tecnologia de membrana dinâmica e o emprego de CAO.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar os herbicidas quanto ao potencial de inibição do processo de DA, verificando seus impactos na produção de biogás e metano;
- Determinar se e como diferentes concentrações iniciais dos agrotóxicos afetam a eficiência de remoção;
- Avaliar o desempenho de módulos externos de MD acoplados a biorreatores anaeróbios de mistura completa operados de forma semi-contínua;
- Investigar como diferentes concentrações de CAO afetam a eficiência de remoção e o processo de DA dos herbicidas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As seções a seguir discutem a problemática dos CPE, com ênfase em herbicidas no cenário brasileiro, especialmente 2,4-D e ATZ. Na sequência, são abordados os impactos socioambientais decorrentes da contaminação por agrotóxicos. Por fim, é apresentada uma revisão teórica sobre a DA, biorreatores anaeróbios, membranas dinâmicas e carvão ativado de osso, bem como a aplicabilidade dessas tecnologias no contexto do presente trabalho.

3.1 Contaminantes de Preocupação Emergente

Uma das definições de CPE é a de contaminantes, tanto naturais quanto sintéticos que, embora possam causar efeitos prejudiciais à saúde e/ou ao ambiente, não são amplamente regulados (Bothfeld, 2021). Além de pesticidas, inúmeros outros compostos orgânicos e também inorgânicos têm sido classificados como CPE, sendo subdivididos quanto à sua origem ou tipo (Figura 1).

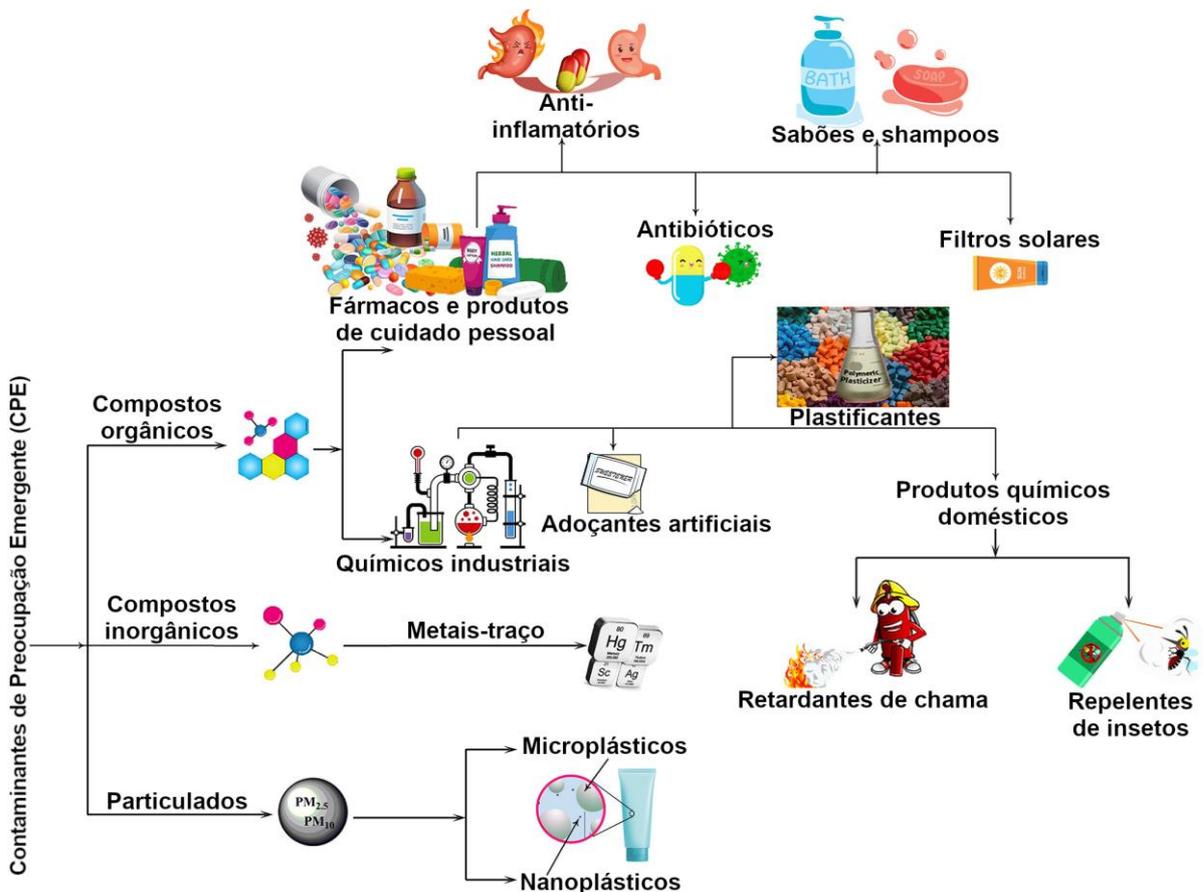


Figura 1. Classificação dos CPE quanto à origem ou o tipo.

Fonte: traduzido de Antunes, 2022.

Em relação às legislações brasileira e estadual, 2,4-D e ATZ têm valores máximos permitidos (VMP) nos critérios de potabilidade de 30 e 2 µg/l, respectivamente, mas não nos padrões de lançamento de efluentes (Ministério da Saúde, Portaria GM/MS nº 888/2021; Resolução CONAMA nº 430, 2011; Resolução CONSEMA nº 355, 2017). Esses valores, de 30 e 2 µg/l, não foram definidos – ou *indefinidos*, no caso dos efluentes – com base sólida em critérios técnico-científicos, que deveriam considerar sobretudo as perspectivas da saúde pública e do meio ambiente, mas engendrados em contextos dominados por interesses econômicos e políticos. Conforme observa Moraes, 2019, em parte de um projeto mais amplo sobre a regulação e o mercado ilegal de agrotóxicos no Brasil, “*o processo regulatório não é imune à influência material e normativa de grupos organizados. Se redes de produtores de pesticidas, grandes produtores agrícolas e indivíduos/grupos a eles associados forem politicamente influentes, a tendência é que regulações sejam menos restritivas. Em casos extremos, pode haver captura regulatória, tal como analisado na literatura sobre política da regulação*”.

De fato, é notório o contraste entre a legislação brasileira e os padrões da União Europeia, que estabelece VMP para pesticidas individuais de 0,1 µg/L, e para a soma de todos os pesticidas contidos na água de 0,5 µg/L (Directive (EU) 2020/2184, 2020). Em termos práticos isso significa que, para ser considerada potável no Brasil, a água pode conter, apenas de 2,4-D + ATZ, o equivalente a 64 vezes o VMP para a soma combinada de todos os pesticidas, na Europa. Não obstante, há também exemplos de países ainda menos restritivos do que o Brasil, como é o caso do Japão, reforçando a necessidade de estudos adicionais que visem elucidar os efeitos dos agrotóxicos e fundamentar os VMP em critérios técnicos, unificando-os a nível global (Oliveira et al., 2021).

Conforme os impactos associados aos CPE são melhor compreendidos, paralelamente à tendência de maiores restrições regulatórias no futuro, a prospecção de técnicas de descontaminação se torna cada vez mais importante. Além disso, novas moléculas com potencial poluidor são sintetizadas e introduzidas na indústria diariamente, de modo que também se faz necessário que os métodos de tratamento disponíveis sejam constantemente revisados e aprimorados para a remoção de novos CPE, seja de efluentes, água, solo ou ar.

3.2 Agrotóxicos herbicidas e o cenário brasileiro

Em território nacional, a regulação de agrotóxicos envolve o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa), o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Com essa estrutura, espera-se contemplar os interesses dos setores produtivos, mas sem deixar de considerar os possíveis impactos ambientais e também à saúde dos cidadãos, tanto na perspectiva de trabalhadores rurais quanto de consumidores. Entretanto, historicamente, a legislação vem enfrentando desafios significativos relacionados à implementação, fiscalização e também pressões da indústria agroquímica. Um levantamento da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) para o ano de 2021 (Figura 2.a) verificou que o Brasil foi responsável pela maior utilização de pesticidas do mundo (720 kt), chegando a superar os EUA e a China combinados (com 457 e 245 kt, respectivamente), além de aplicar concentrações médias acima de 10 kg/ha – quase 100% superiores as da Argentina e da Indonésia, segundo e terceiro países no ranking, e mais de cinco vezes as da China (Figura 2.b).

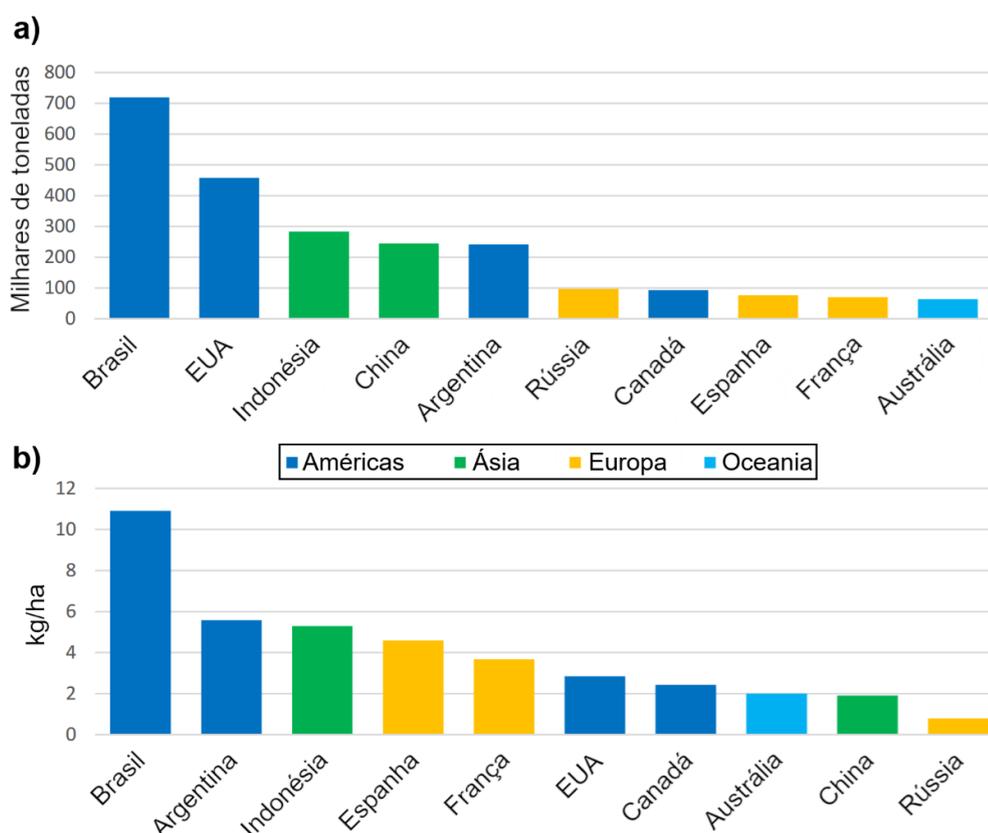


Figura 2. Países que mais aplicaram pesticidas em quantidade absoluta (a) e em concentração média (b) no ano de 2021. Fonte: traduzido e adaptado de FAO, 2023.

Esse cenário alarmante é resultado de construção recente, uma vez que o uso de herbicidas no Brasil cresceu linearmente entre 1990 e 2010, período no qual registrou aumento acumulado de quase 600% (FAO, 2024). Apesar da média combinada ter atingido platô a partir de 2010, muitos herbicidas permaneceram sendo progressivamente mais aplicados no país, caso inclusive do 2,4-D, com aumento de 400% entre 2009 e 2017, enquanto a ATZ chegou a ser aplicada em 9,3 milhões de ha em 2019 (Merotto Jr, et al., 2022). A essa situação, soma-se o fato de que, somente nos quatro anos da gestão de Jair Bolsonaro, foi liberada a produção e uso de 2.182 agrotóxicos – dos quais 43 inéditos –, número quase equivalente ao dos produtos registrados nos 12 anos anteriores (Figura 3).



Figura 3. Número de agrotóxicos liberados anualmente, em cada gestão federal, desde o ano 2000. Fonte: informações da Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins (CGAA) do Ministério da Agricultura, infográfico elaborado pelo portal g1, em 20/01/2023.

Nesse contexto, atualmente o Brasil pode ser considerado um país de elevada vulnerabilidade à contaminação por agrotóxicos. Portanto, em termos de estratégia de desenvolvimento nacional, tornam-se necessárias pesquisas com o objetivo de degradar e/ou capturar esses e outros CPE de matrizes e compartimentos ambientais, bem como compreender seus impactos nos tratamentos de água e esgoto.

3.2.1 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético)

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Figura 4.a) é um herbicida de ação seletiva amplamente utilizado na agricultura para o controle de plantas adventícias principalmente de folha larga, com uso aprovado, no Brasil, em culturas de arroz, cana-de-açúcar, milho, soja, trigo e também em pastagens. Atua por via hormonal, ao mimetizar o efeito da auxina e provocar crescimento descontrolado, que leva à morte da planta. No ano de 2019, foram vendidas mais de 50.000 toneladas desse ingrediente ativo, cuja dose de referência é de 1209 g/ha, que foi aplicado em mais de 40 milhões de ha, o equivalente a quase duas vezes a área do Rio Grande do Sul (Merotto Jr et al., 2022).

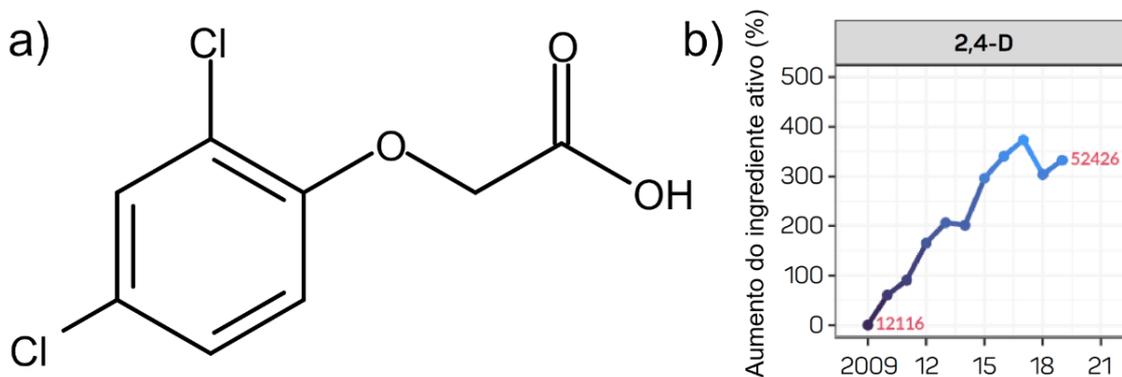


Figura 4. Fórmula estrutural do 2,4-D (a) e evolução do uso do herbicida no Brasil entre 2009 e 2021 (b). Fonte: (a) CAS Common Chemistry; (b) Merotto Jr et al., 2022.

Apesar de sua inegável eficácia agrônômica, o 2,4-D é associado a impactos preocupantes tanto para o ambiente quanto para a saúde humana (Islam et al., 2018). Particularmente nas adjacências aos locais de aplicação, estudos têm detectado concentrações elevadas do herbicida em diferentes compartimentos ambientais – solo, ar e águas superficiais – e em seres humanos, sendo a deriva (i.e., o desvio do produto para locais não-intencionais) e o comprometimento da saúde dos trabalhadores e populações rurais, além de bebês e crianças, questões de relevância crítica nesse contexto (Muñoz-Quezada et al., 2020; Freisthler et al., 2022).

Mais recentemente, após elevação de 400% entre 2009 e 2017, o uso de 2,4-D decaiu ligeiramente em território nacional, entretanto ainda permanecendo em níveis superiores aos de 2015 (Figura 4.b). Isso provavelmente está relacionado ao desenvolvimento de resistência ao 2,4-D por plantas daninhas, assim como aos

prejuízos econômicos causados a culturas não-alvo afetadas pela deriva do agrotóxico (Queiroz et al., 2020; Merotto Jr et al., 2022).

Desta maneira, embora o 2,4-D seja uma ferramenta importante com uso consolidado nos setores agropecuários, é necessária uma avaliação cuidadosa dos seus riscos e benefícios, que pondere questões econômicas e produtivas sempre à luz dos impactos sociais e ambientais associados à utilização desse produto químico em lavouras e pastagens.

3.2.2 Atrazina (1-cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina)

A atrazina (Figura 5.a) é um herbicida do grupo das triazinas (compostos orgânicos baseados no radical de fórmula molecular $C_3H_3N_3$, i.e., um anel aromático contendo três nitrogênios), com uso aprovado em território nacional nas culturas de cana-de-açúcar, milho, milheto e sorgo, além de gramados, embora exclusivamente nas áreas de produção dos mesmos, sendo proibido o uso em residências e na jardinagem. Seu mecanismo de ação é relacionado à ligação com proteínas do fotossistema II, efetivamente inibindo a fotossíntese. Em 2019, no Brasil, foram vendidas mais de 23 mil toneladas de ATZ, que tem dose de referência de 2500 g/ha – i.e., superior ao dobro do 2,4-D –, embora tenha sido aplicada em *apenas* 9,4 milhões de hectares.

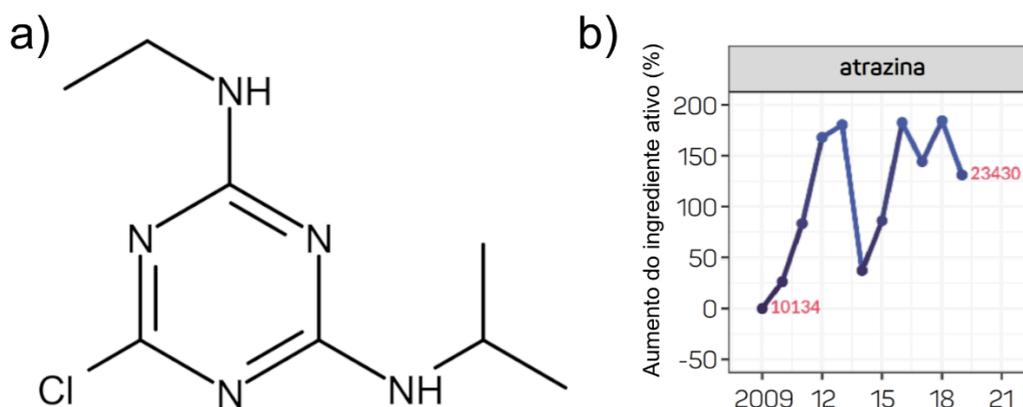


Figura 5. Fórmula estrutural da atrazina (a) e evolução do uso do herbicida no Brasil entre 2009 e 2021 (b). Fonte: (a) CAS Common Chemistry; (b) Merotto Jr et al., 2022.

Diversos estudos e meta-análises já identificaram efeitos prejudiciais da ATZ a peixes e anfíbios, ao sistema reprodutivo masculino, à microbiota do solo, à saúde bebês, complicações neonatais, entre outros (Rohr e McCoy, 2009; Zhu et al., 2021;

Hu et al., 2023; Nejad et al., 2023). Devido a sua altíssima persistência ambiental, com meia vida que ultrapassa os 5 meses mesmo em condições de exposição à radiação solar, preocupações na União Europeia quanto à contaminação e acúmulo nos reservatórios de água subterrânea levaram ao seu banimento em diversos países do bloco desde 2004 (Official Journal of the European Union, 2004; Hanson et al., 2020). Recentemente, no Brasil, o Ministério Público do Trabalho ajuizou ação em busca da proibição da substância do país; alguns meses depois, foi apresentado o projeto de Lei Federal 5080/23, propondo uma reforma pela inconstitucionalidade do uso de quaisquer agrotóxicos a contendo (Reuters, 2023; Câmara dos Deputados, 2023).

Embora a ATZ seja de difícil biodegradabilidade, já foram identificados numerosos microrganismos capazes de utilizá-la como fonte de carbono e/ou nitrogênio, geralmente isolados a partir de ambientes com índices elevados de contaminação (Matias et al., 2021). Ainda assim, pouco se sabe sobre a interação entre ATZ e diferentes agrotóxicos em processos de biodegradação, principalmente no contexto específico do tratamento de efluentes e da DA. Nesse sentido, o presente trabalho constitui contribuição inédita na investigação da eficiência de remoção da ATZ, quando combinada com 2,4-D, em biorreatores anaeróbios estabelecidos com inóculo de reator UASB e sem adaptação prévia aos herbicidas.

3.3 Impactos socioambientais da contaminação por agrotóxicos no RS

Em um trabalho de revisão de 2022 elaborado por pesquisadores do Instituto Butantan, foram mapeados 51 estudos, realizados no Brasil entre 2015 e 2021, sobre o efeito de pesticidas em humanos ou células humanas, 46% dos quais se concentram na região Sul (Lopes-Ferreira et al., 2022). Além do aumento de concentrações corporais de poluentes orgânicos, também foi estabelecida forte associação entre contaminação por metais tóxicos e o trabalho rural: arsênico (3,76, µg/l), níquel (2,69 µg/l), manganês (2,05 µg/l), zinco (1,44 µg/l) e cobre (1,93 µg/l) foram encontrados em amostras de sangue e cabelo de agricultores das regiões Sul e Sudeste. Isso ocorre porque os destilados de petróleo, utilizados como matéria prima na fabricação de agrotóxicos, têm como característica concentração elevada desses metais (Defarge et al., 2018).

No Vale do Caí, região produtora de frutas cítricas no Rio Grande do Sul, Lermen e colaboradoras (2018) demonstraram efeitos hepatotóxicos em trabalhadores rurais de 13 a 69 anos, além de verificar que somente 38% dos participantes da pesquisa utilizavam todos os equipamentos de proteção individual recomendados. Após a exposição aos pesticidas, os sintomas mais comuns relatados foram dor de cabeça (34% dos indivíduos), náusea (18%), tontura (15%), fraqueza (14%) e cansaço excessivo (11%). Não é improvável a suposição de que, futuramente, essas populações exibirão maior tendência ao desenvolvimento de uma série de doenças, com graves consequências sociais e econômicas, entre elas sobrecargas ao Sistema Único de Saúde e à Seguridade Social.

Outra região do Estado com altos níveis de contaminação é a do Rio Guaporé, cujos tributários irrigam principalmente plantações de soja, milho e pastagens. Nela, de Castro Lima e colegas (2020) encontraram concentrações elevadas dos herbicidas 2,4-D e ATZ, além de desetilatrizona e simazina, dos fungicidas carbendazim, tebuconazole e epoxiconazole, e do inseticida imidacloprid. Certamente a aplicação desses defensivos garante aos produtores rurais, assim como aos setores agroquímicos, lucros crescentes, muito embora os prejuízos pela sua liberação no ambiente, na forma de danos à saúde e perda de serviços ecossistêmicos, sejam distribuídos entre a população. Nesse cenário, é necessária uma reestruturação agrária no país para que a produção de alimentos e commodities opere em favor, e não contra o bem-estar coletivo.

Após revisão de 116 trabalhos, entre 2011 e 2017, sobre os malefícios para a saúde humana e ambiental devido a pesticidas, Lopes e Albuquerque (2018) apelam à necessidade de mais estudos sobre os efeitos da exposição crônica e simultânea a diversos agrotóxicos. Belchior et al., 2014 apontam a necessidade de incentivos à adoção de práticas agroecológicas, capacitação dos trabalhadores rurais para a manipulação dos produtos químicos com segurança e, sobretudo, a proibição de princípios ativos comprovadamente nocivos ao ambiente e à saúde humana, além da fiscalização necessária por parte dos órgãos ambientais competentes.

3.4 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia consiste no processo realizado combinadamente por diferentes grupos de microrganismos sob ausência de oxigênio, no qual a matéria orgânica complexa é convertida em novas células e subprodutos de maior simplicidade, e.g., ácidos graxos voláteis, CH_4 , CO_2 , H_2S , NH_3 e H_2O (Chernicharo, 2016). É classicamente dividida nas etapas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Deublein e Steinhauser, 2011). Na primeira etapa, os polímeros orgânicos complexos são quebrados em moléculas mais simples. Na segunda e terceira, há a conversão dessas em ácidos voláteis e hidrogênio. Por fim, organismos metanogênicos transformam esses subprodutos em biogás, composto majoritariamente de CO_2 e CH_4 . Portanto, a DA é um processo delicado, que depende da simbiose entre microrganismos hidrolíticos, fermentadores acetogênicos e metanogênicos. Nas últimas décadas, a DA vem sendo amplamente empregada, em reatores anaeróbios, para o tratamento de efluentes domésticos e industriais. Apesar da menor eficiência em relação à biodegradação aeróbica em termos de redução de DQO do efluente – faixas ótimas típicas de 70-90% versus 90-95%, respectivamente –, o tratamento anaeróbio tem como vantagens produção reduzida de lodo e geração de biogás com potencial energético (Figura 6). Ao possibilitar a recuperação energética e redução da carga orgânica de materiais de outro modo inaproveitáveis, i.e., rejeitos, a DA se torna uma alternativa sustentável para o gerenciamento de resíduos sólidos, principalmente aqueles de elevada biodegradabilidade, e também redução da pegada de carbono.

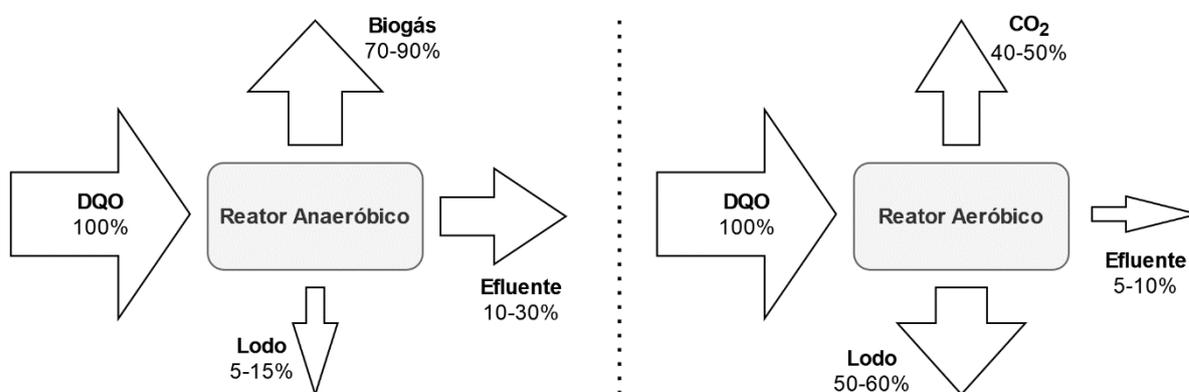


Figura 6. Comparação do destino da matéria orgânica na DA e na degradação aeróbica em reatores. Fonte: traduzido e adaptado de Chernicharo, 2007.

Cabe ressaltar que a escolha do método mais indicado é uma questão permeada por nuances, uma vez que os processos anaeróbios aplicados ao tratamento de efluentes possuem diversos prós e contras, conforme detalhados no Quadro 1. Embora menos eficazes, diversos avanços tecnológicos têm sido feitos nos últimos anos para otimizar a DA e superar os desafios associados a esse processo.

Quadro 1. Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia para o tratamento de efluentes. Fonte: traduzido de Chernicharo, 2007, originalmente adaptado de Chernicharo e Campos, 1995; von Sperling, 1995; Lettinga et al., 1996.

Vantagens	Desvantagens
Baixa produção de sólidos, cerca de 3 a 5 vezes menos do que nos processos aeróbicos	Microrganismos anaeróbios são inibidos por um grande número de compostos
Reduzido consumo energético, geralmente associado à etapa de bombeamento, levando a menores custos operacionais	O <i>start-up</i> do processo pode ser lento na ausência de um lodo matriz já adaptado
Pouco espaço necessário	Geralmente é necessário pós-tratamento
Baixo custo de construção	A bioquímica e a microbiologia da DA são complexas e requerem mais estudos
Produção de metano, um gás combustível altamente calorífico	Possível geração de maus odores, apesar de controláveis
Possibilidade da preservação da biomassa sem alimentação por período de vários meses	Possível geração de efluentes com aspecto desagradável
Tolerância a altas cargas orgânicas e baixo consumo de nutrientes	Remoção insatisfatória de nitrogênio, fósforo e patógenos

Tradicionalmente, processos anaeróbios têm sido combinados aos aeróbicos em etapas sequenciais, com o objetivo de promover maior retenção de nutrientes, menor formação de lodo, produção de biogás rico em metano e geração de efluentes finais de alta qualidade. No entanto, esse paradigma passou a ser desafiado recentemente com a viabilidade de sistemas de tratamento anaeróbio de estágio único. Entre os avanços, destacam-se o desenvolvimento de biorreatores mais sofisticados, por exemplo combinados a métodos eletroquímicos e adição de mediadores redox, e a integração com tecnologias de filtração por membranas.

3.5 Biorreatores de membrana e BRAnMD

Biorreatores de membranas (BRM) são equipamentos que integram processos biológicos – podendo ser tanto aeróbios quanto anaeróbios – com filtração por

membranas, o que possibilita diversos benefícios quando comparados com métodos convencionais tais como sistemas de lodos ativados (Al-Asheh et al., 2021). O Quadro 2 apresenta vantagens e desvantagens de BRM em relação aos sistemas de lodos ativados convencionais (LAC), com ênfase em BRM aeróbicos, embora a maioria das asserções permaneça válida para BRM anaeróbicos.

Quadro 2. Vantagens e desvantagens de biorreatores de membrana em relação aos sistemas de lodos ativados convencional. Fonte: traduzido e adaptado de Al-Asheh et al., 2021.

Vantagens	Desvantagens
Menor tamanho do biorreator, sem tanque de sedimentação, reduzindo a pegada de carbono	O fenômeno de incrustação é um problema comum dos BRM, que necessitam de várias estratégias operacionais para reduzir a propensão à incrustação das membranas independentemente do processo e complexidade operacional
Sem limitações na concentração de sólidos em suspensão (SST), reduzindo, portanto, a geração de lodo (no sistema de LAC, a concentração máxima de SST é em torno de 5000 mg/L devido às limitações dos clarificadores secundários; em BRM, o nível ótimo é em torno de 8000-12000 mg/L)	Maior custo capital e operacional, relacionado principalmente aos gastos com membranas e estratégias anti-incrustação
A qualidade da água tratada e os SST do biorreator podem ser determinados com o Tempo de Retenção de Sólidos (TRS). Um controle fino do TRS pode ser atingido com os BRM devido à eliminação do tanque de sedimentação secundário	Complexidade do processo, principalmente devido à manutenção das membranas e métodos de limpeza
Tipicamente, TRS mais longo resulta em aumento da eficiência de tratamento. A aplicabilidade de maior TRS nos BRM (mais de 20 dias) em comparação com LAC (geralmente 5-15 dias) proporcionam maior qualidade do efluente durante o processo de tratamento	Maior propensão à formação de espuma, um problema parcialmente causado devido à maior necessidade de aeração em BRM
Geração de efluente tratado de alta qualidade devido à existência de membranas com tamanho de poro menor que a dos sólidos suspensos	Maior consumo energético durante a operação. Em alguns casos, mais que o dobro do consumo elétrico que LAC

Ji e colaboradores (2020), em revisão acerca do tratamento de CPE por meio de DA, referem-se aos biorreatores anaeróbicos com membranas como uma “melhoria” da DA convencional, sendo estes caracterizados não só por maior estabilidade do sistema e abundância microbiana, mas também expressivo aumento da produção de

biogás e eficiência de biodegradação. Os mesmos autores destacam que, em condições apropriadas, a DA é capaz de degradar a maioria dos CPE e que BRM já vêm sendo utilizados com sucesso para remover variados contaminantes.

Nesse sentido, BRAnMD foram concebidos como uma alternativa para contribuir em praticamente todas as desvantagens apontadas: MD são menos propensas à incrustação do que membranas convencionais, com trabalhos na literatura mostrando operação ininterrupta por semanas e mesmo meses; o custo é reduzido, uma vez que a MD pode ser autoformada no biorreator, não havendo necessidade de aquisição de módulos de membranas; há menor complexidade operacional, com exemplos de BRAnMD operando até mesmo por gravidade (Pu et al., 2022); e, apesar do consumo energético aumentado (em relação aos biorreatores convencionais sem membranas), este é atenuado através da recuperação do metano proveniente dos processos anaeróbios.

A tecnologia de BRAnMD é recente e relativamente pouco explorada na literatura científica, especialmente no que se refere à remoção de CPE e herbicidas. Em busca no banco de dados Scopus, realizada em 20 de junho de 2023, foram retornados apenas 125 documentos (67 artigos, 45 revisões e 13 capítulos de livro) pela procura por *AnDMBR AND contaminant* em todos os campos, sendo o mais antigo de 2012.

Ao refinar as palavras-chave para *AnDMBR AND (“contaminant of emerging concern” OR “emerging contaminant”)*, restam 33 resultados e somente a partir de 2018. Por fim, apenas sete documentos são retornados ao buscar *AnDMBR AND contaminant AND herbicide* (Figura 7). Esses dados apontam que o emprego de BRAnMD para o tratamento de CPE e herbicidas é um campo de pesquisa praticamente inexplorado. Isso abre possibilidades para investigações futuras, considerando os problemas sanitários e ambientais associados à presença desses compostos em efluentes, sejam eles domésticos ou industriais.

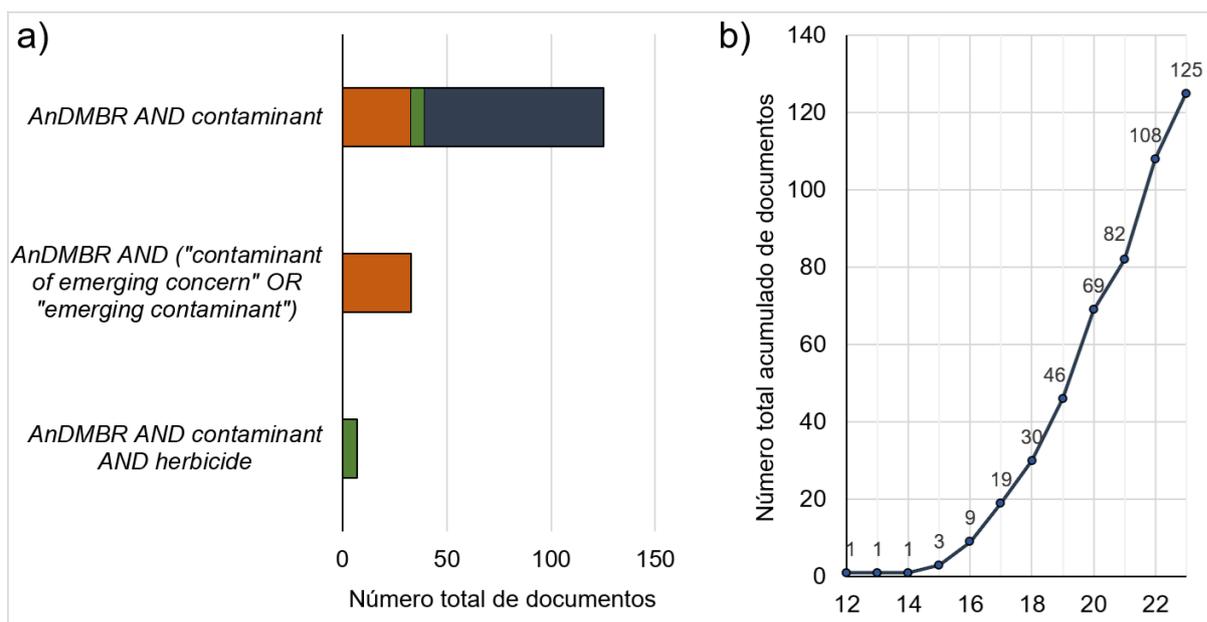


Figura 7. Número total de documentos disponíveis no banco de dados Scopus para as palavras-chave selecionadas (a) e número total acumulado de documentos resultantes para a busca *AnDMBR AND contaminant* (b). Dados obtidos no dia 20 de junho de 2023.

Em uma segunda busca no Scopus, foram retornados 46 resultados para a busca pelo termo *AnDMBR* restrita aos campos título, resumo e palavras-chave (TITLE-ABS-KEY). O artigo com maior repercussão, de Xie e colaboradores (2014), com 203 citações, investigou um BRAnMD para o tratamento de lixiviado de aterro, avaliando a performance e comunidade microbiana. Outro grupo pioneiro foi o de Ersahin e colegas (2014), que, em um trabalho com 122 citações, avaliaram TRS de 20 e 40 dias e obtiveram altíssimas eficiências de tratamento (>99% de remoção de DQO) de esgoto forte. O terceiro e último documento com pouco mais de 100 citações é o de Hu et al. (2018) e trata-se de uma revisão acerca do uso de BRAnMD para o tratamento de esgotos, na qual os pesquisadores apontam méritos tais como baixo custo do módulo de membrana, facilidade no controle de incrustação, modesto consumo energético e baixa produção de lodo, além de expressiva produção de biogás. Adicionalmente, indicam os parâmetros mais importantes que afetam a performance, tais como a configuração do próprio biorreator, propriedades da membrana, características do esgoto, do lodo, e condições operacionais.

Mais recentemente, trabalhos em laboratório como o de Pan et al., 2023, e Liu et al., 2023, passaram a investigar como a adição de carvão ativado granular (CAG) afeta o tratamento de esgoto em BRAnMD, com resultados promissores. Dados desses autores demonstraram que o CAG é capaz de alterar a comunidade

microbiana presente e gerar consequências como um aumento da ordem de 10% na produção de metano e melhora na remoção de turbidez (de 88,7 para 93,2%) e DQO (de 82,1 para 86,7%), além de redução na resistência de filtração.

Em relação à procura no Scopus pelos termos (*AnDMBR OR “dynamic membrane”*) *AND (“herbicide” OR “pesticide”*), porém também restrita aos campos TITLE-ABS-KEY, são obtidos três resultados, sendo apenas dois de alguma relevância: um artigo de conferência, de Croll (1992), no qual o autor postula que MD podem ser usadas para a remoção de cor, pesticidas e nitrato; e um artigo de Butcher (1994), sobre a tecnologia de designação comercial *Renovexx/Exxflow*, baseada em MD, no qual o autor afirma que esta pode ser utilizada em substituição aos sistemas de filtração em areia. Há, portanto, uma lacuna no conhecimento científico a respeito da aplicabilidade de BRAnMD para o tratamento de efluentes contendo herbicidas e, ainda mais especificamente, 2,4-D e ATZ.

Com o objetivo de definir os parâmetros operacionais iniciais a serem utilizados, procedeu-se a uma revisão da literatura sobre BRAnMD, entre 15 e 29 de julho de 2023, que contemplou o total de 23 estudos. Foram selecionados os 10 artigos com maior número de citações na plataforma Scopus para a busca do termo *AnDMBR* (Tabela 1); e, uma vez que essa abordagem é enviesada a trabalho mais antigos, que já tiveram mais tempo para serem citados, também foi realizada uma segunda procura, incluindo todos os artigos publicados desde 2022, na qual foram encontrados o total de mais 13 documentos (Tabela 2). Com o estudo desses artigos e análise de atributos como volume dos reatores empregados, tempo de operação, temperatura, TDH, área da membrana, tamanho do poro e fluxo de filtração, foi possível traçar estratégias e definir os parâmetros utilizados nos BRAnMD da presente dissertação.

Tabela 1. Síntese dos parâmetros operacionais utilizados nos BRANMD dos 10 artigos mais citados no banco de dados Scopus. Busca realizada em 29 de julho de 2023. O símbolo “-” denota informação indisponível ou n.a.

Título	Autores, ano	Periódico	Citações	Volume do reator (L)	Tempo de operação (d)	Temperatura (°C)	DQO afluyente (mg/L)	Remoção de DQO (%)	TDH e TRS	Área da membrana (cm ²)	Fluxo de filtração (L/m ² h)	Tamanho do poro (µm)
An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for landfill leachate treatment: Performance and microbial community identification	Xie et al., 2014	<i>Bioresource Technology</i>	205	48	143	37	2.000 a 13.000	62,2	2,5 e 125 d	-	6	40
Applicability of dynamic membrane technology in anaerobic membrane bioreactors	Ersahin et al., 2014	<i>Water Research</i>	124	6,8	140	35,7	2.000	>99%	10 e (20 ou 40) d	180	2,6	10
Membrane fouling in an anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for municipal wastewater treatment: Characteristics of membrane foulants and bulk sludge	Zhang et al., 2011	<i>Process Biochemistry</i>	90	45	330	10 a 30	134,7 a 500	63,4	8 e - d	-	65	61
Impact of anaerobic dynamic membrane bioreactor configuration on treatment and filterability performance	Ersahin et al., 2017	<i>Journal of Membrane Science</i>	88	7,4	80	35,7 (módulo submerso) ou 35,5 (módulo externo)	2.000	>99%	10 e 40 d	140	2,2	10
Microbial communities in an anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for municipal wastewater treatment: Comparison of bulk sludge and cake layer	Ma et al., 2013	<i>Process Biochemistry</i>	88	42	188	-	200 a 980	79,4	2,2 h e 35 d	810	60	61

Characteristics and role of dynamic membrane layer in anaerobic membrane bioreactors	Ersahin et al., 2015	<i>Biotechnology and Bioengineering</i>	60	7,4	50	35,7	2.000	>99%	10 e 20 d	140	2,2	10
Treatment of anthraquinone dye textile wastewater using anaerobic dynamic membrane bioreactor: Performance and microbial dynamics	Berkessa et al., 2020	<i>Chemosphere</i>	58	10	120	37	5.000 e 1.000	98,5	(5 e 2,5) e - d	100	14 e 28	100
Upflow anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for wastewater treatment at room temperature and short HRTs: Process characteristics and practical applicability	Yang et al., 2020	<i>Chemical Engineering Journal</i>	54	3,6	93	20 a 25	180 a 420	70,6 a 77,3	(8, 4, 2 e 1) e ∞ h	200	22,5, 45, 90 e 180	75
Gas-lift anaerobic dynamic membrane bioreactors for high strength synthetic wastewater treatment: Effect of biogas sparging velocity and HRT on treatment performance	Ersahin et al., 2016	<i>Chemical Engineering Journal</i>	48	7,4	200	35,5	20.000	>99%	(10, 7 e 5,5) e 40 d	140	2,2	10
Enhanced waste activated sludge digestion using a submerged anaerobic dynamic membrane bioreactor: performance, sludge characteristics and microbial community	Yu et al., 2016	<i>Scientific Reports</i>	48	67	200	35	-	-	5 e 20 d	380	15	39

Tabela 2. Síntese dos parâmetros operacionais utilizados nos trabalhos mais recentes com BRAnMD. Inclui todos os artigos a partir de 2022, busca realizada dia 29 de julho de 2023. O símbolo “-” denota informação indisponível ou n.a.

Título	Autores, ano	Periódico	Citações	Volume do reator (L)	Tempo de operação (d)	Temperatura (°C)	DQO afluente (mg/L)	Remoção de DQO (%)	TDH e TRS	Área da membrana (cm ²)	Fluxo de filtração (L/m ² h)	Tamanho do poro (µm)
Bioenergy production from swine wastewater based on a combined process of anaerobic dynamic membrane reactor and microalgae cultivation: Feasibility and performance	Tang et al., 2023	<i>Science of the Total Environment</i>	0	3,5	22	35	21.200 a 31.500	60 a 90	(20, 10 e 5) e - d	200	-	10
An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) system enhanced the biogas conversion efficiency and stability of mesophilic codigestion with waste activated sludge and food waste	Xing et al., 2023	<i>Chemical Engineering Journal</i>	0	1,3	514	39	1.520 a 22.800	70 a 99,4	(5,8 a 92,9) e - d	960	-	30, 48, 99 e 165
Anaerobic digestion of sewage sludge using anaerobic dynamic membrane bioreactor under various sludge composition and organic loading rates	Kwon et al., 2023	<i>Bioresource Technology</i>	0	9	329	35	20.000 a 60.000	-	(12, 16 e 20) e (38,8 a 101) d	-	-	100
Long-term in-situ starvation and reactivation of co-digestion with food waste and corn straw in a continuous AnDMBR: Performance, sludge characteristics, and microorganism community	Xing et al., 2023	<i>Science of the Total Environment</i>	1	3,5	300	39	-	-	8,33 e 30 d	18,5	-	48

A novel precoated anaerobic dynamic membrane bioreactor for real domestic wastewater treatment: In-situ formation, filtration performance and characterization of dynamic membrane	Yang et al., 2023	<i>Chemical Engineering Journal</i>	0	3,65	82	25	413	78 e 83	8 e - d	200	22,5	75
Effects of biochar addition towards the treatment of blackwater in anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR): Comparison among room temperature, mesophilic and thermophilic conditions	Pan et al., 2023	<i>Bioresource Technology</i>	1	-	>180	25, 37 ou 55	4.500	97,4 a 98,9	(8,2 e 4,5) e - d	78,5	-	48
Identification of dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) and denitrification in the dynamic cake layer of a full-scale anoxic dynamic membrane bioreactor for treating hotel laundry wastewater	Zhou et al., 2022	<i>Chemosphere</i>	6	30.000	>180	35 a 40	30	50	(14 a 18) e - h	-	-	30
Process characteristics and energy self-sufficient operation of a low-fouling anaerobic dynamic membrane bioreactor for up-concentrated municipal wastewater treatment	Jiao et al., 2022	<i>Science of the Total Environment</i>	3	1,6	135	25 e 36	2.000 e 4.000	98	(32 e 48) e (32, 64 e 80) d	200	30 a 60	25
Carbon cloth self-forming dynamic membrane enhances anaerobic removal of organic matter from incineration leachate via direct interspecies electron transfer	Jia et al., 2022	<i>Chemical Engineering Journal</i>	9	6,8	115	35	3.000 a 23.000	96,5 e 85,5	5 e 30 d	180	-	200

A Novel Anaerobic Gravity-Driven Dynamic Membrane Bioreactor (AnGDMBR): Performance and Fouling Characterization	Pu et al., 2022	<i>Membranes</i>	0	30	44	33	300 a 500	85,45	(15 a 18) h e 100 d	480 e 640	-	15
Anaerobic dynamic membrane bioreactors for synthetic blackwater treatment under room temperature and mesophilic conditions	Pan et al., 2022	<i>Bioresource Technology</i>	9	2,9	180	20 a 25, ou 37	4.300	97 a 99,2	(6,2, 4,5 e 3,6) e - d	78,5	2,5, 3,4 e 4,3	48
Development and performance of a dynamic membrane for anaerobic wastewater treatment – an analysis with different mesh pore sizes and configurations	Silva Fonseca et al., 2022	<i>Water Science and Technology</i>	2	15,4	150	27,4	644	82 a 88	(7,5 h) e - d	942	13,5, 15,7, 16,4 e 28,7	100, 50 ou 5
Anaerobic Dynamic Membrane Bioreactor Development to Facilitate Organic Waste Conversion to Medium-Chain Carboxylic Acids and Their Downstream Recovery	Shrestha et al., 2022	<i>ACS ES&T Engineering</i>	9	4,8	435	37	-	-	4,2 e 88,2 d	163	0,4 a 0,7	5 a 25

3.6 Carvão ativado e CAO

A descoberta do fenômeno de adsorção em carvão ativado é geralmente atribuída ao químico sueco Carl Wilhelm Scheele, na segunda metade do século XVIII, embora, paralelamente, o físico italiano Abbé Felice Fontana tenha obtido resultados semelhantes com a adsorção de gases. Somente alguns anos mais tarde o químico e farmacêutico Johann Tobias Lowitz, de ascendência russa e alemã, observando a água utilizada em embarcações (que era armazenada em barris carbonizados para evitar a formação de odores e prolongar a durabilidade) constatou as propriedades adsorptivas do carvão ativado em meio líquido (Deitz, 1944). Desde então, além da madeira, vem se utilizando com grande sucesso diversos outros materiais e resíduos de origem biológica, após etapas de carbonização e ativação, como adsorventes no tratamento de efluentes.

O carvão ativado é um material sólido com área superficial extremamente ampla e grande quantidade de poros, características que o conferem a capacidade de adsorção de diferentes gases e também solutos presentes em fase líquida (Baker et al., 2020). Considerado um insumo de elevada importância e já aplicado de forma consolidada nos tratamentos de água e efluentes, pode ser produzido a partir de diversos resíduos agroindustriais, tais como madeira, bagaços, sementes, cascas, palhas e outros. Hoje, sabe-se que as variáveis físico-químicas nos processos de produção do carvão ativado (que consiste basicamente em carbonização acima de 500 °C seguida de ativação, que pode ser física, com vapores de água e CO₂, ou química, com agentes como ZnCl₂, H₂SO₄, H₃PO₄ e hidróxidos de metais alcalinos) são determinantes na qualidade do adsorvente gerado. Ioannidou e Zabaniotou (2007) demonstraram que modificações nesses parâmetros geraram produtos com áreas superficiais entre 250 e 2410 m²/g e volume de poros de 0,022 a 91,4 cm³/g, diferenças de quase 10 e mais de 4 mil vezes, respectivamente.

Embora outros adsorventes já tenham sido testados para a adsorção de CPE, o carvão ativado se destaca pela elevada eficiência. Rossner e colaboradores (2009) verificaram que este material foi o mais efetivo, entre diferentes adsorventes, na remoção de 28 CPE em concentrações de 200 a 900 ng/l de água, atingindo eficiência de 99,9% mesmo quando utilizado em quantidade típica, inferior a 10 mg/l. Cabe destacar, entretanto, que essa abordagem apenas transfere o contaminante da fase

líquida para o sólido que, eventualmente, deve ser regenerado (com a necessidade de métodos adicionais para lidar com os CPE, agora dessorvidos) ou substituído (sendo obrigatória a destinação final do material contaminado, por exemplo em aterros industriais).

Mais especificamente quanto ao CAO, Hart e colaboradores (2022) elaboraram ampla revisão sobre suas características, mecanismo de adsorção e abordagens para a modelagem. Em relação a contaminantes orgânicos, tendo como exemplo o corante azul de metileno, foi verificado que a adsorção se comporta de forma inversamente proporcional à temperatura, o oposto verificado para adsorção de íons F^- . Trabalhos como o de Kim et al. (2011), Pan et al. (2023) e Liu et al. (2023) verificaram resultados promissores com a introdução de carvão ativado em biorreatores anaeróbios, embora o mesmo ainda não tenha sido demonstrado com o CAO.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Esta seção descreve o material e os métodos adotados na execução experimental do estudo, que foi dividido em três etapas.

Primeiramente, buscou-se responder se 2,4-D e ATZ, isolados ou em combinação, prejudicam o processo de DA de um substrato simples e com características análogas às do esgoto doméstico. Para isso, 48 biorreatores em batelada (com volume útil de 500 ml) foram alimentados com efluente sintético contendo diferentes doses dos pesticidas e monitorados durante 21 dias.

Na segunda etapa, dois biorreatores semi-contínuos (com volume útil de 3 litros) foram operados por um período de 45 dias, incluindo aclimação inicial (17 d), sendo um reator alimentado com efluente sintético contendo apenas 2,4-D, enquanto outro recebia uma combinação de 2,4-D e ATZ.

Na etapa final, com duração de 20 dias, encerrou-se o reator apenas com 2,4-D e o que recebia a mistura teve seu conteúdo dividido em dois novos biorreatores, sendo um controle, enquanto o outro recebeu, a cada semana, doses incrementais (de 1, 2,5 e 5 g/l) de CAO. A Figura 8 apresenta o desenho experimental adotado e, nos capítulos 4.1 a 4.3, cada etapa é detalhada individualmente.

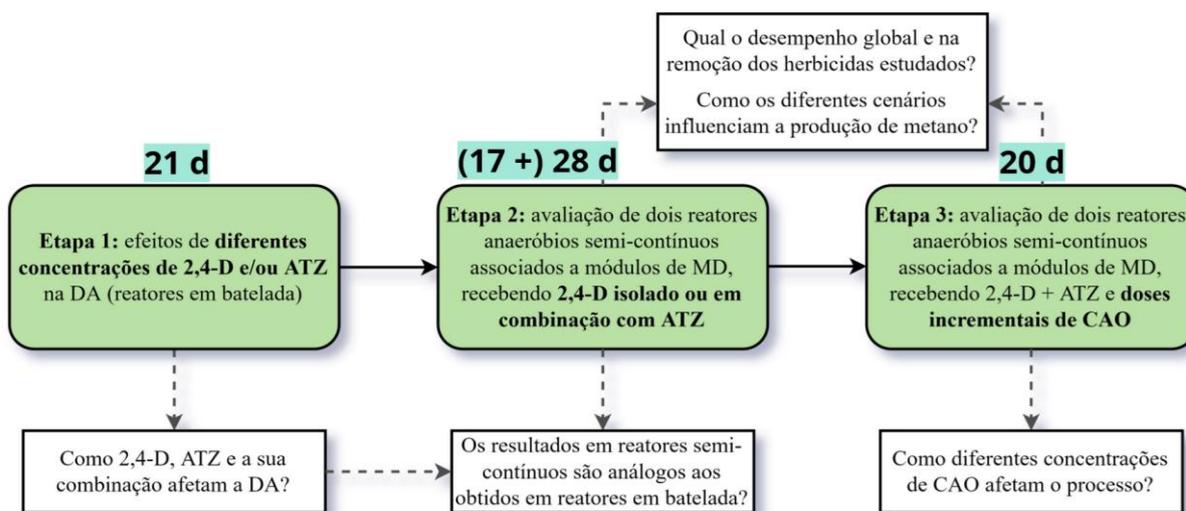


Figura 8. Desenho experimental adotado e principais questões abordadas em cada etapa.

A obtenção, caracterização e condicionamento do inóculo, preparo do efluente sintético e das soluções dos herbicidas, assim como sua análise quantitativa, foram realizadas no Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LABSAN – UFRGS), onde foram executadas a segunda e terceira fase do estudo.

A montagem e acompanhamento dos biorreatores em batelada da primeira fase, quantificação do volume e da qualidade do biogás produzido, ocorreram no Centro de Pesquisa em Energias e Tecnologias Sustentáveis da Universidade do Vale do Taquari (CPETS – Univates).

4.1 1ª etapa: biorreatores em batelada

Na primeira etapa, realizada no CPETS, 48 biorreatores anaeróbios convencionais em batelada, sem agitação e com volume útil de 500 ml, foram divididos em 10 grupos que receberam diferentes concentrações dos herbicidas e monitorados quanto à produção de biogás e metano durante 21 dias. Os reatores foram mantidos em câmaras climáticas a 37 °C e sem agitação. Ao final, foram analisadas as concentrações remanescentes de 2,4-D e ATZ na fase líquida. Os grupos foram:

- Inóculo – sem adição de substrato nem herbicidas;
- Celulose microcristalina – controle para o processo de DA;
- Efluente sintético sem adição de herbicidas;
- Efluente sintético + 50 mg/l de 2,4-D;

- Efluente sintético + 100 mg/l de 2,4-D;
- Efluente sintético + 150 mg/l de 2,4-D;
- Efluente sintético + 1 mg/l de ATZ;
- Efluente sintético + 5 mg/l de ATZ;
- Efluente sintético + 50 mg/l de ATZ;
- Efluente sintético + 100 mg/l de 2,4-D + 5 mg/l de ATZ.

Nessa etapa, buscou-se responder como o processo de DA responde a diferentes doses dos agrotóxicos, além de verificar a existência de possíveis efeitos sinérgicos ou antagônicos advindos da mistura de ambos. Detalhes materiais do sistema utilizado são apresentados no capítulo 4.4.1.

4.2 2ª etapa: biorreatores anaeróbios semi-contínuos acoplados a módulos externos de membrana dinâmica

Sequencialmente aos experimentos em batelada, dois biorreatores semi-contínuos, com volume útil de 3 litros e tempo de detenção hidráulico (TDH) de 48 horas, foram monitorados durante 45 dias, sendo os 17 primeiros de aclimação e introdução gradual do substrato e herbicidas e as quatro semanas seguintes mantidas constantes nesses sentidos. Enquanto o Reator 1 recebeu efluente sintético com 100 mg/l de 2,4-D, o Reator 2 foi alimentado com a combinação de 2,4-D 100 mg/l + ATZ 5 mg/l, sendo esses valores definidos a partir dos resultados da etapa anterior. Diariamente, o efluente de 1,5 l dos reatores foi transferido a dois módulos de MD independentes (descritos no capítulo 4.4.3).

Durante todo o período, considerando o efluente dos reatores e das membranas, foram monitorados a concentração dos herbicidas, volume de metano produzido, DQO, sólidos totais, voláteis e fixos, alcalinidade, pH, condutividade, turbidez, temperatura e pressão, conforme descrito nos capítulos 4.5.1 a 4.5.9. O capítulo 4.4.2 apresenta o sistema utilizado em maiores detalhes.

4.3 3ª etapa: efeitos da adição de carvão ativado de osso

Após 45 dias de experimento, o Reator 1 foi encerrado e o Reator 2 teve seu conteúdo dividido em dois novos biorreatores, utilizando o mesmo sistema da etapa

anterior, descrito na seção 4.4.2. Ambos passaram a receber a mistura de 100 mg/l de 2,4-D + 5 mg/l de ATZ, porém o novo Reator 1, controle, não recebeu qualquer quantidade de CAO, enquanto o novo Reator 2 recebeu doses incrementais de 1, 2,5 e 5 g/l de CAO, a cada semana. O experimento teve duração de 20 dias e foram analisados os mesmos parâmetros da etapa anterior.

4.4 Materiais

Nas seções a seguir, são apresentados os detalhes dos materiais e sistemas utilizados nas três etapas experimentais. São descritos os setups experimentais dos biorreatores em batelada e semi-contínuos (4.4.1 e 4.4.2, respectivamente), módulos de MD (4.4.3), CAO (4.4.4), efluente sintético e herbicidas (4.4.6) utilizados.

4.4.1 Setup experimental: biorreatores em batelada

Para determinar como o processo de DA responde a diferentes concentrações de 2,4-D, ATZ e também à combinação dos agrotóxicos, foram testados 48 biorreatores em batelada, com volume útil de 500 ml, mantidos em câmaras climáticas a 37 °C, durante 21 dias e sem agitação, no SAMB (Figura 9), o Sistema Automatizado de Medição de Biogás, que equipa o CPETS da Univates (Konrad et al., 2016). Antes de compor as médias, foi aplicado o teste de Grubbs para a certificação da ausência de possíveis valores outliers.

O inóculo empregado, descrito na seção 4.4.5, foi adicionado na quantidade de 20,93 g, de modo a entregar 4,6 g de SV para cada reator, que também recebeu 3,5 g de substrato, com 2,27 g de SV. A análise da qualidade do biogás foi realizada duas vezes por semana com o sensor gasoso infravermelho *Gascard NG* da Edinburgh Sensors (Figura 16), conforme descrito no capítulo 4.5.2.

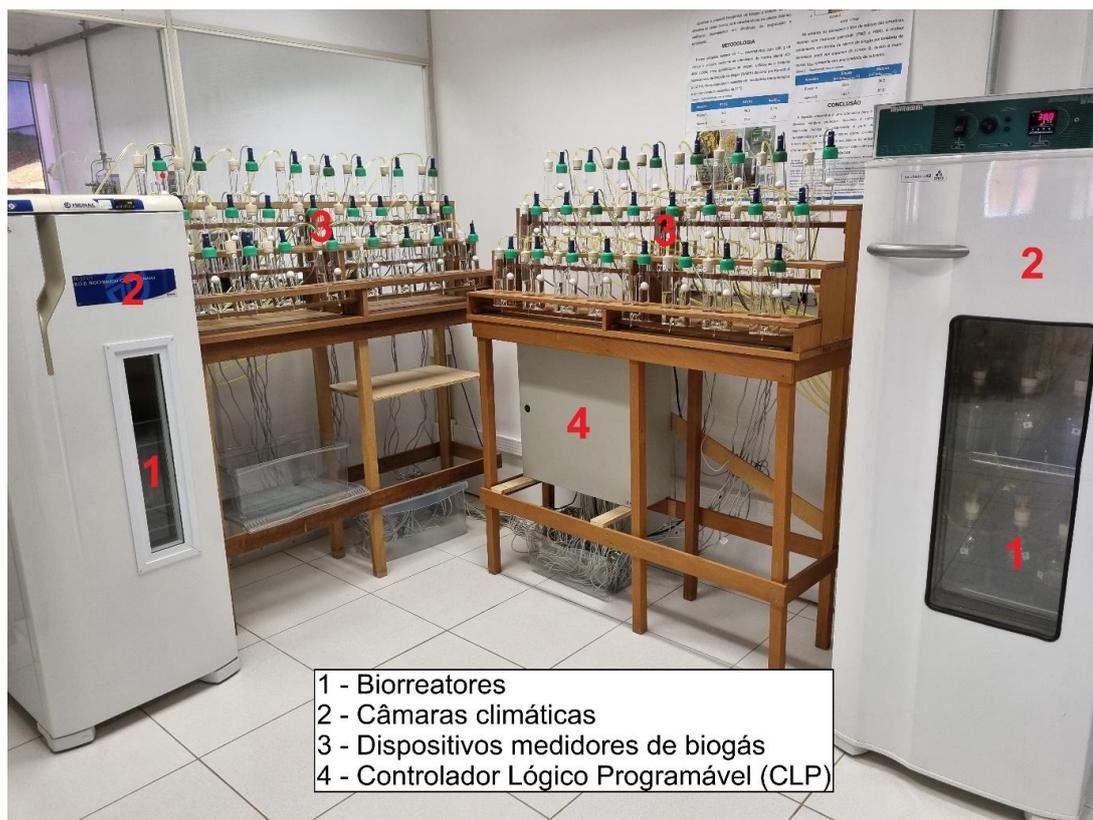


Figura 9. Setup experimental dos reatores em batelada da fase 1.

4.4.2 Setup experimental: biorreatores semi-contínuos

Durante as fases 2 e 3, foi utilizado o mesmo sistema (Figura 10), composto por dois biorreatores semi-contínuos, com TDH de 48 h e volume útil de 3 l, acoplados em série a dois módulos de MD, com regime de alimentação diário. Os reatores foram mantidos sob aquecimento a 35 °C e agitação contínua, interrompida temporariamente apenas para descarga e alimentação. Já os módulos de MD permaneceram a temperatura ambiente. O processo de descarga do efluente consistiu no desligamento da agitação por um período de 30 a 60 minutos, seguido de coleta de 1,5 l do sobrenadante, que foi imediatamente transferido para as MD. Isso teve o intuito de desacoplar o TDH do tempo de detenção celular (TDC) para, assim, proporcionar elevada retenção de sólidos nos reatores.



- 1 - Módulos de MD
- 2 - Controle de agitação
- 3 - Agitadores
- 4 - Biorreatores
- 5 - Bomba de alimentação/descarga e controladora
- 6 - Manômetros de tubo em U
- 7 - Frascos de Mariotte
- 8 - Sistema de aquecimento

Figura 10. Setup experimental dos reatores semi-contínuos das fases 2 e 3.

Foi utilizado inóculo parcialmente desaguado proveniente de um reator UASB de escala industrial, conforme descrito na seção 4.4.5, de modo a entregar 30 g (equivalentes a 10 g/l de ST) a cada reator. Não houve suplementação e nem descarga de lodo.

4.4.3 Módulos de membrana dinâmica

Buscando máxima simplicidade construtiva e baixo custo, os módulos de membrana dinâmica foram construídos utilizando somente tubos de PVC de 50 e 25 mm, uma luva de redução, tela serigráfica em poliéster de 77 micra de abertura e abraçadeiras de nylon, utilizadas para fixação da tela junto à terminação do tubo de 25 mm (proporcionando, portanto, uma área de filtração de aproximadamente 14,7 cm²). Ambos os módulos, com cerca de 1,5 m de altura, foram fixados acima de frascos Kitasato, cujas saídas foram conectadas a diferentes béqueres (Figura 11). Os frascos Kitasato foram semanalmente limpos, de modo a evitar a deposição de sólidos, e alimentados diariamente com 1,5 l de efluente dos reatores.

Considerando o volume total de 1,2 l no frasco, descartou-se diariamente os primeiros 1,2 l do efluente das membranas, sendo os 300 ml finais utilizados para as análises. O Kitasato foi mantido preenchido pelo efluente até a alimentação do dia subsequente, preservando assim a membrana imersa em ambiente anaeróbico.

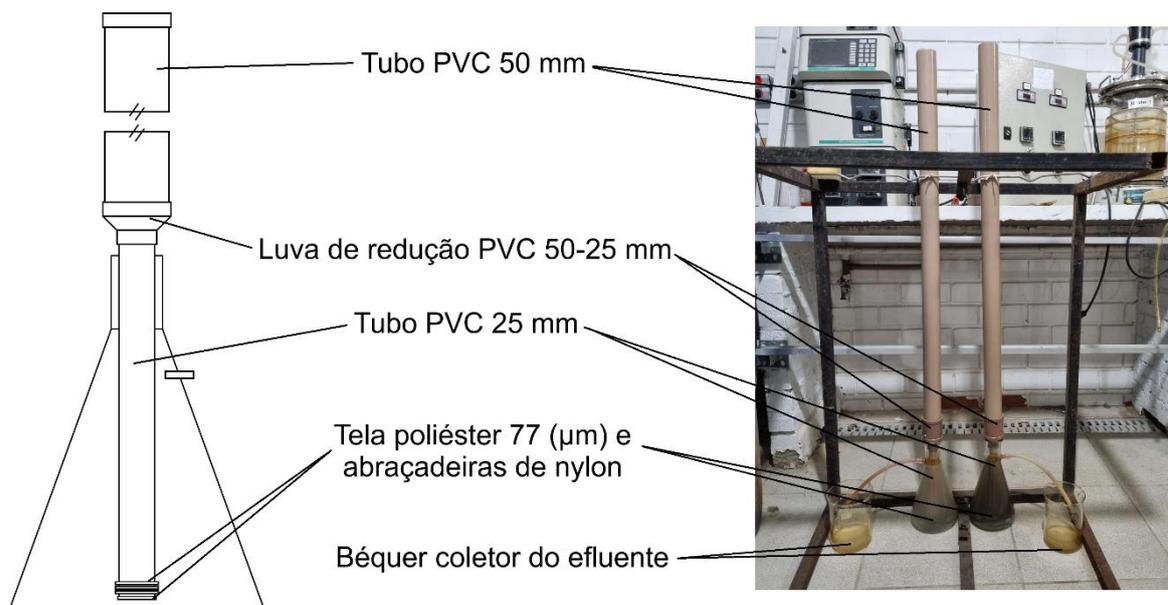


Figura 11. Diagrama e foto dos módulos de MD utilizados.

4.4.4 Carvão ativado de osso

Na terceira etapa experimental, foi utilizado carvão ativado granular produzido a partir de ossos bovinos, comercializado pela empresa Bonechar Carvão Ativado do Brasil (Maringá – PR), com diâmetro de partícula de 0,85 x 0,30 mm. A Figura 12 exhibe, à esquerda, uma fotografia do material utilizado e microscopias eletrônicas da sua estrutura, e, à direita, uma lista de aplicações do CAO em meios líquidos, de acordo com o fabricante. Esse mesmo material já foi utilizado e obteve resultados satisfatórios em estudos do laboratório para a adsorção do fungicida carbendazim (Almeida, 2023), composto que atualmente tem venda proibida.

Seguindo a orientação do fabricante, o CAO foi lavado abundantemente com água deionizada antes do uso. Esse procedimento é adotado para garantir a remoção de partículas finas e impurezas acumuladas no transporte do material.

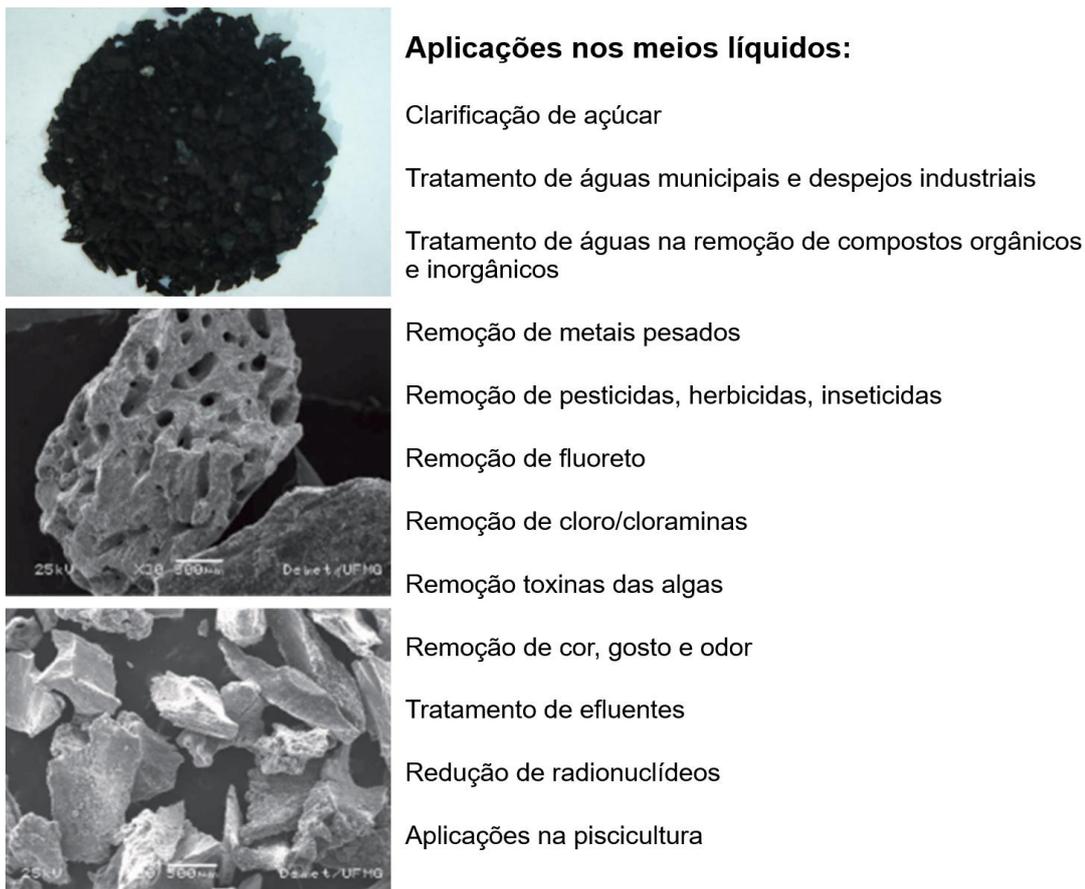


Figura 12. Fotografia e microscopias do carvão ativado de osso utilizado (esquerda) e lista de aplicações em meios líquidos, segundo o fabricante (direita).

Fonte: adaptado de Bonechar Carvão Ativado do Brasil.

4.4.5 Inóculo

O inóculo foi coletado de um reator UASB de larga escala, utilizado no tratamento de resíduos provenientes do processamento industrial de grãos de soja (Figura 13). Este material consiste em um lodo granular de elevada heterogeneidade e alto teor de sólidos.

Com base na experiência empírica de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa em Bioenergia e Ambiente, optou-se por não utilizar inóculo oriundo de reatores de ETE, uma vez que, com esse inóculo, ficou demonstrada uma menor capacidade de produção de biogás e metano, quando comparado com o de origem industrial. Uma possível explicação para esse fenômeno decorre de que, em Porto Alegre, as ETE enfrentam instabilidades em relação à carga orgânica afluyente, que é altamente dependente de fatores sociais e climáticos, e sabe-se que a DA é sensível a essas oscilações (Zhen et al., 2022).



Figura 13. Planta industrial e local de coleta do inóculo (circulado em vermelho), um reator UASB de grande porte localizado em Esteio-RS. Fonte: Google Maps - “Solae do Brasil”.

Após coleta, o inóculo foi armazenado em bombonas de polietileno de 25 litros, em ambiente refrigerado. Previamente ao uso, o material foi reaquecido à temperatura ambiente (em torno de 25 °C), mantido e monitorado nessa condição durante duas semanas até estabilização (i.e., cessamento da produção de biogás em volumes significativos), quando foi então coado (Figura 14) para fins de desaguamento parcial.



Figura 14. Inóculo parcialmente desaguado, utilizado em todas as etapas do experimento.

Esse procedimento foi adotado tendo em vista as características do inóculo, i.e., um lodo granular de alta heterogeneidade na sua forma integral, o que dificulta a dosagem de forma precisa nos biorreatores. Assim, foi possível obter um inóculo mais homogêneo e, portanto, melhor distribuído, conforme discutido nos resultados da seção 5.1.

4.4.6 Efluente sintético e herbicidas

Assim como o lodo proveniente das ETE do município é altamente instável devido às oscilações na carga orgânica do sistema, evidentemente o mesmo ocorre com o efluente bruto que chega às estações. Além disso, nele há a presença ubíqua de milhares de compostos orgânicos que, embora em pequenas concentrações, incluem inúmeros CPE. Com o objetivo de minimizar a influência dessas variações e da presença de outros contaminantes, optou-se por utilizar efluente sintético em todas as etapas do experimento. A composição (Tabela 3) nas etapas 2 e 3 foi a mesma utilizada por Tadkaew, 2011, em estudo sobre remoção de poluentes orgânicos em BRM, que por sua vez foi baseado no trabalho de Zhang e colaboradores (2006). Também foi adicionado bicarbonato de sódio conforme necessário, em doses entre 0,5 e 2 g/l, a fim de fornecer alcalinidade aos reatores.

Tabela 3. Composição do efluente sintético utilizado nos biorreatores semi-contínuos.

Composto	Fórmula molecular	Concentração (mg/l)
Glicose	$C_6H_{12}O_6$	400
Acetato de sódio	$C_2H_3NaO_2$	225
Peptona	-	75
Fosfato monopotássico	KH_2PO_4	17,5
Sulfato de magnésio	$MgSO_4$	17,5
Sulfato de ferro (II)	$FeSO_4$	10

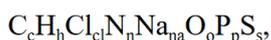
Na etapa 1, utilizou-se a mesma relação glicose-acetato-peptona (i.e., 16-9-3), porém considerando uma aferição prévia do teor de sólidos totais ($82,9 \pm 1,8\%$) e voláteis ($78,2\% \pm 1,2\%$) da mistura, além da relação substrato-inóculo recomendada na norma VDI 4630. Assim, nessa etapa foram utilizados 3,5 g de substrato, com o equivalente a 2,27 g de SV, para 20,93 g de inóculo, com o equivalente a 4,6 g de SV.

Em relação à carga orgânica, é possível estimar a DQO teórica do substrato e também dos herbicidas de acordo com a equação da Figura 15 abaixo, na qual $ThOD_{NH_3}$ representa a DQO teórica sem nitrificação, MW é a massa molecular do

composto e os demais índices alfabéticos (c, h, cl, n, na, o, p, s) são as quantidades de cada átomo na molécula.

2. Theoretical Oxygen Demand (ThOD)

The theoretical oxygen demand (ThOD) may be calculated if the elemental composition is determined or known. For the compound:



the ThOD, without nitrification, would be:

$$ThOD_{NH3} = \frac{16[2c + 1/2(h - cl - 3n) + 3s + 5/2p + 1/2na - o]mg/mg}{MW}$$

Figura 15. Fórmula para cálculo da DQO teórica do substrato e dos herbicidas.

Fonte: OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3 (1992).

Assim, em termos de mg O₂/mg da substância, tem-se a DQO teórica de 1,06 para a glicose, 0,78 para o acetato de sódio, 1,11 para a ATZ e 1,09 para o 2,4-D. Uma vez que a peptona consiste em uma fonte de proteína semidigerida, portanto uma mistura de polipeptídios, oligopeptídeos e aminoácidos, a fórmula molecular é indeterminada e sua DQO teórica não pode ser estimada dessa forma.

Na primeira etapa, foram utilizadas as doses de 50, 100 e 150 mg/l de 2,4-D e 1, 5 e 50 de ATZ, além de um grupo de biorreatores que recebeu uma mistura das concentrações intermediárias (i.e., 100 mg/l de 2,4-D + 5 mg/l de ATZ).

Na segunda etapa, um reator recebeu apenas 100 mg/l de 2,4-D, enquanto o outro a mesma dose, porém combinada com 5 mg/l de ATZ.

Na última etapa, ambos os reatores foram alimentados com a mistura (2,4-D + ATZ), nas mesmas concentrações da etapa anterior, entretanto um permaneceu como controle, enquanto o outro recebeu doses incrementais de carvão ativado de osso a cada semana.

Os herbicidas foram utilizados na forma de 2,4-D-dimetilamina (DMA[®] 806 BR, registro MAPA nº 02108604) e atrazina (ACLAMADOBR[®], registro MAPA nº 00712).

4.5 Técnicas analíticas

As subseções a seguir (4.5.1 a 4.5.9) descrevem as técnicas analíticas e métodos adotados para o monitoramento dos biorreatores e obtenção dos dados. No Quadro 3 abaixo, é apresentado o método e frequência de análise cada parâmetro, enquanto, no Quadro 4, o planejamento semanal, nas fases experimentais 2 e 3.

Quadro 3. Atividades, análises, métodos e frequências adotados nas fases 2 e 3.

Análise / Atividade	Método	Dias/semana
Descarga e alimentação	Manual	7
Volume de metano produzido	Deslocamento d'água	7
pH	pHmetro	7
Condutividade	Condutímetro	7
Turbidez	Turbidímetro	7
Preparo do efluente sintético	Pesagem e ajuste volumétrico	7
Sólidos totais, voláteis e fixos	Standard Methods	1
Alcalinidade	Ripley et al., 1986	2
DQO	Standard Methods	1
Concentração de 2,4-D e ATZ	Cromatografia líquida	3

Quadro 4. Planejamento semanal das atividades e análises das fases 2 e 3. Foi utilizado o mesmo código de cores do Quadro 3 para designar cada atividade.

Seg	Ter	Qua	Qui	Sex	Sab	Dom

4.5.1 Quantificação de 2,4-D e atrazina

Para quantificação dos herbicidas, coletou-se um volume de 15 ml por amostra, que foi imediatamente filtrado para remoção de sólidos e refrigerado até subsequente análise em cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) no equipamento Shimadzu LC20A, com detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-20AV, coluna Shim-pack XR-ODS C18 e amostrador automático SIL-20A.

As condições cromatográficas empregadas estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições cromatográficas utilizadas na quantificação de 2,4-D e atrazina.

Parâmetro	Valor utilizado
Tampão fosfato pH 2,5	60%
Acetonitrila	40%
Comprimento de onda	230 : 210 nm
Vazão	1 ml/min
Volume de injeção	20 µl
Tempo de retenção	6,40 : 6,94 min
Tempo de corrida	8 min
Pressão média	128 kgf/cm ²

4.5.2 Estimativa do volume e qualidade do biogás

Na primeira fase experimental, o volume de biogás produzido foi liberado intermitentemente e monitorado de forma contínua no CPETS pelo SAMB, o Sistema Automatizado de Medição de Biogás, com os dados recebidos e armazenados por intermédio de um Controlador Lógico Programável (CLP), conforme descrito por Konrad e colaboradores (2016). Já a qualidade do biogás (i.e., percentual de metano na mistura) foi analisada duas vezes por semana com o sensor infravermelho gasoso *Gascard NG* (Figura 16), produzido pela companhia Edinburgh Sensors.



Figura 16. Equipamento utilizado para análise da qualidade do biogás na primeira etapa experimental (*Gascard NG*, Edinburgh Sensors).

Na segunda e terceira fase, inicialmente, pretendia-se monitorar o volume total de biogás produzido e também a qualidade do mesmo, através de cromatografia gasosa. Entretanto, devido a empecilhos técnico-instrumentais envolvendo o cromatógrafo disponível no laboratório, o acompanhamento de ambos os parâmetros foi impossibilitado. Assim, optou-se por registrar apenas uma estimativa do volume de metano, uma vez que esse gás representa um subproduto energético de interesse da DA. Para tal, foram utilizados frascos de Mariotte preenchidos por uma solução de soda cáustica (NaOH) em concentração de 6% acoplados à saída de biogás dos reatores.

Em pH próximo ao neutro, vale a suposição de que a maior parte do biogás é composta de gás carbônico e metano, sendo que o CO₂ é absorvido pela solução de NaOH, restando predominantemente CH₄ na fase gasosa (Bortolini et al., 2020). Portanto, o volume deslocado dos frascos de Mariotte foi diariamente recolhido e aferido com uma proveta volumétrica, sendo este valor considerado uma estimativa aproximada da produção diária de metano.

4.5.3 Demanda Química de Oxigênio

A DQO é definida como a quantidade de oxidante que reage com uma amostra sob condições controladas, sendo essa quantidade expressa em equivalentes de oxigênio (APA Standard Methods, 2023). É uma medida usada frequentemente no monitoramento de poluentes em esgoto e águas naturais, onde, através da sua relação com a DBO, é possível estimar a proporção de matéria orgânica total em relação à biodegradável, de modo a verificar a aplicabilidade de tratamentos biológicos para a descontaminação desses meios.

Uma vez que o efluente sintético adotado é constituído de substrato integralmente biodegradável (glicose, acetato de sódio e peptona), pode-se aproximar a relação DQO:DBO para 1:1 e o monitoramento de apenas um dos parâmetros é plenamente suficiente para acompanhar a eficiência dos biorreatores em termos de remoção de MO da fase líquida. Ademais, embora o ensaio de DQO envolva reagentes de alta periculosidade, este pode ser realizado em questão de horas, enquanto são necessários cinco dias para o de DBO. Para a análise de DQO, adotou-

se o método titulométrico com refluxo fechado, conforme descrito no protocolo 5220 C (APA Standard Methods, 2023).

4.5.4 Caracterização dos sólidos totais, voláteis e fixos

Os sólidos totais se referem ao somatório dos sólidos suspensos e dissolvidos, resultantes após à evaporação completa da água, enquanto os voláteis e fixos são aqueles que permanecem ou volatilizam, respectivamente, após aquecimento a 550 °C. São parâmetros de grande importância na DA e no tratamento de água e esgotos de forma geral, uma vez que possibilitam inferir indiretamente a quantidade de massa celular presente no sistema (suspensa e volátil) e também a proporção entre compostos orgânicos (voláteis) e inorgânicos (fixos). Ademais, sólidos em suspensão constituem a fração removida por membranas de micro e ultra filtração, ao passo que os dissolvidos requerem tecnologias mais sofisticadas de nano filtração e osmose reversa.

Uma vez que na DA a concentração de sólidos suspensos é muito elevada em relação aos dissolvidos, optou-se, por fins de simplificação, em trabalhar exclusivamente com a série de sólidos totais, i.e., ST, STF e STV. Para isso, foram observados os protocolos 2540 B e 2540 E (APA Standard Methods, 2023).

4.5.5 Alcalinidade

Uma definição pragmática da alcalinidade da água é a da sua capacidade de neutralizar ácidos, ou ainda a soma de todas as bases tituláveis (APA Standard Methods, 2023), embora já tenham sido propostos conceitos mais abrangentes, tais como o déficit de prótons de uma solução em relação a um nível zero de prótons arbitrariamente definido (Dickson, 1981).

Tipicamente, em meio aquoso, contribuem sobremaneira para a alcalinidade carbonato, bicarbonato e hidróxidos, embora boratos, fosfatos, silicatos e outras bases também exerçam influência, quando presentes. Enquanto o esgoto doméstico bruto e água tratada possuem alcalinidades semelhantes, em torno de 20 a 200 mg/l de CaCO₃, digestores anaeróbios costumam operar em níveis mais elevados, na faixa de 2000 a 4000 mg/l de CaCO₃. Neles, conforme Ripley et al., 1986 e Jenkins et al., 1983, a alcalinidade aferida com a titulação do pH original até 5,75 é advinda principalmente

do bicarbonato e corresponde à Alcalinidade Parcial (AP), enquanto do valor 5,75 até 4,3 é obtida a Alcalinidade Intermediária (AI), que oferece uma estimativa indireta do teor de ácidos voláteis produzidos nos reatores. A soma de ambas, ou, equivalentemente, a titulação do pH original até 4,3, determina a alcalinidade total (AT) do sistema.

Para o correto funcionamento do processo, é importante a manutenção de certa concentração de bicarbonato devido às suas propriedades tamponantes do pH, mas também que o valor de ácidos voláteis não se eleve em demasia. Enquanto valores AI:AT de 0,1 a 0,35 são considerados típicos em estações municipais de tratamento de esgoto (US EPA, 1976), sugere-se que a relação AI:AP não deva ultrapassar 0,3 ou 0,4, dependendo das características do substrato em digestão. O monitoramento da AT, AI e AP e verificação da razão AI:AP foram realizados de acordo com Ripley et al., 1986.

4.5.6 pH

O potencial hidrogeniônico (pH) é um parâmetro de suma importância na DA, uma vez que tem influência em inúmeras reações bioquímicas e é fator decisivo na comunidade microbiana que é estabelecida nos biorreatores.

O pH ótimo para digestores anaeróbios é situado entre 6,8 e 7,2, embora o processo tolere uma faixa de 6,5 a 8,0 (Cioabla et al., 2012). Além desses valores, a produção de metano pode ser inibida completamente (Chernicharo, 2007). Na primeira fase experimental, o pH foi aferido ao início e 21 dias após, ao término dos reatores em batelada; já nas fases subsequentes, em reatores semi-contínuos, diariamente durante 66 dias (sendo 17 dias de aclimatação inicial, ou *start-up*, dos reatores, 28 e 20 dias das fases 2 e 3, respectivamente). Em ambos os casos, foram utilizados pHmetros de bancada com eletrodos de medição.

4.5.7 Condutividade

A condutividade é um parâmetro facilmente monitorado que permite acessar indiretamente a concentração combinada de espécies iônicas livres dissolvidas. É definida como a capacidade da solução de conduzir corrente elétrica e tem unidade

de S/m no Sistema Internacional de Unidades (SI), embora seja frequentemente expressa em termos de mS/cm ou μ S/cm.

Na DA, a concentração iônica é afetada principalmente pelas concentrações de bicarbonato e ácidos graxos voláteis (Hawkes et al., 1994). No *start-up* de um reator anaeróbio de leito fixo de 358 l, Robles e colaboradores, 2016, demonstraram forte correlação entre condutividade, concentração de bicarbonato e produção de metano, sugerindo que este parâmetro pode ser usado como controle na aclimação de biorreatores anaeróbios. Desse modo, a condutividade foi monitorada diariamente durante os 66 dias de experimento das fases 2 e 3, utilizando condutímetro de bancada com eletrodo de medição.

4.5.8 Turbidez

Parte significativa da eficiência do tratamento de esgotos pode ser inferida a partir da turbidez do efluente final gerado, um parâmetro crítico, também facilmente monitorável, que indica indiretamente o nível de partículas em suspensão na água, com base na absorção luminosa do fluido. Não obstante, é um parâmetro de controle primordial ao processo, orientando, por exemplo taxas de aplicação em tanques de sedimentação, reatores UASB, retrolavagem de filtros e membranas, entre outros. Para monitoramento diário da turbidez durante as fases 2 e 3 do experimento, foi utilizado o turbidímetro modelo 2100N, da fabricante Hach.

4.5.9 Monitoramento da pressão e temperatura

Sabe-se que a DA é otimizada em temperaturas mesofílicas (de modo geral 20 a 43 °C, com 35 a 37 °C considerado ideal) e termofílicas (50 a 60 °C, com 55 °C ideal), embora também seja possível utilizar inóculo adaptado a temperaturas psicofílicas, com ótimo abaixo de 20 °C (Nie et al., 2021). Entretanto, buscando boa produtividade de metano, estabilidade e eficiência energética, é comum que os sistemas sejam conduzidos entre 30 e 40 °C. Na primeira etapa do experimento, os 48 biorreatores foram acondicionados em câmaras climáticas a 37 °C. Nas etapas subsequentes, manteve-se os reatores semi-contínuos dentro de camisas de aquecimento a 35 °C, acopladas a um reservatório, aquecido por resistência elétrica controlada por termostato, e com bomba submersa responsável pela recirculação. A

temperatura foi verificada diariamente com termômetro de mercúrio e o termostato ajustado para mantê-la constante.

A pressão interna também foi observada diariamente, através de manômetro de tubo em U acoplado à saída de gás, para garantir a estanqueidade dos reatores. A sustentação de níveis de pressão discrepantes da pressão atmosférica foi considerada evidência da ausência de vazamentos no sistema.

4.6 Tratamentos dos dados e análise estatística

Os dados obtidos foram tabelados no programa Microsoft Excel, no qual também foram calculados médias, desvios, regressões lineares, erros padrões e gerados os gráficos resultantes, enquanto as análises estatísticas (teste de Grubbs para detecção de outliers, Shapiro-Wilk para verificação de normalidade e ANOVA de uma via para comparação entre as médias) foram realizadas no programa IBM SPSS Statistics.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão, a seguir, estão organizados em três blocos, que seguem a mesma estrutura dos materiais e métodos, i.e.: na seção 5.1 é apresentada a caracterização do inóculo e do substrato; na seção 5.2, os resultados de produção de biogás, metano e remoção de 2,4-D e ATZ dos biorreatores em batelada; e, em 5.3, a produção de metano, remoção de DQO e dos herbicidas, evolução dos sólidos, alcalinidade, pH, condutividade e turbidez dos reatores semi-contínuos.

5.1 Caracterização do inóculo e substrato

A Tabela 5 abaixo sintetiza a caracterização de ST, STV e STF do substrato, inóculo na sua forma integral e inóculo desaguado.

Tabela 5. Caracterização dos sólidos totais, voláteis e fixos presentes no substrato e inóculo.

Material	Sólidos Totais ± DP (%)	Sólidos Totais Voláteis ± DP (% ST)	Sólidos Totais Fixos ± DP (% ST)
Substrato (Glicose:Acetato de sódio:Peptona 16:9:3)	82,9 ± 1,8	78,2 ± 1,2	21,8 ± 1,2
Inóculo integral	12,8 ± 3,3	87,1 ± 24,8	12,9 ± 24,8
Inóculo parcialmente desaguado	26,1 ± 3,2	84,2 ± 1,7	15,8 ± 1,7

Conforme apresentado na seção de métodos 4.4.5, optou-se por desaguar parcialmente o inóculo antes de utilizá-lo nos reatores, uma vez que assim foi possível obter uma amostragem mais homogênea. Isso é evidenciado pela relação entre o desvio padrão e a média dos ST, melhorada de $12,8 \pm 3,3$ % para $26,1 \pm 3,2$ %, e também pela estimativa de SV, que passou de $87,1 \pm 24,8$ % para $84,2 \pm 1,7$ %. Isso é de especial relevância, uma vez que a biomassa microbiana é constituída predominantemente por SV. Com essa etapa de concentração, espera-se ter sido capaz de entregar de forma mais precisa o inóculo na concentração desejada, e em todas as etapas do experimento, aos biorreatores.

5.2 Biorreatores em batelada

As próximas seções apresentam e discutem os resultados de produção de biogás, metano e também remoção dos herbicidas obtidos nos biorreatores em batelada que foram utilizados na primeira etapa experimental.

5.2.1 Volume e qualidade do biogás produzido

Conforme evidenciado pelos volumes acumulados de biogás em cada grupo de biorreatores (Figura 17 e Figura 18), não foi verificada inibição da produção gasosa em decorrência dos herbicidas, mesmo quando combinados, em nenhuma das doses analisadas. Pelo contrário, observou-se certa propensão de aumento (com a exceção do grupo ATZ 5 mg/l), embora sem significância estatística. Corrobora com essa constatação o fato de que o grupo que recebeu 2,4-D + ATZ foi o que permaneceu mais tempo produzindo biogás, sendo que, após o 17º dia, não foi mais verificada produção em nenhuma das amostras.

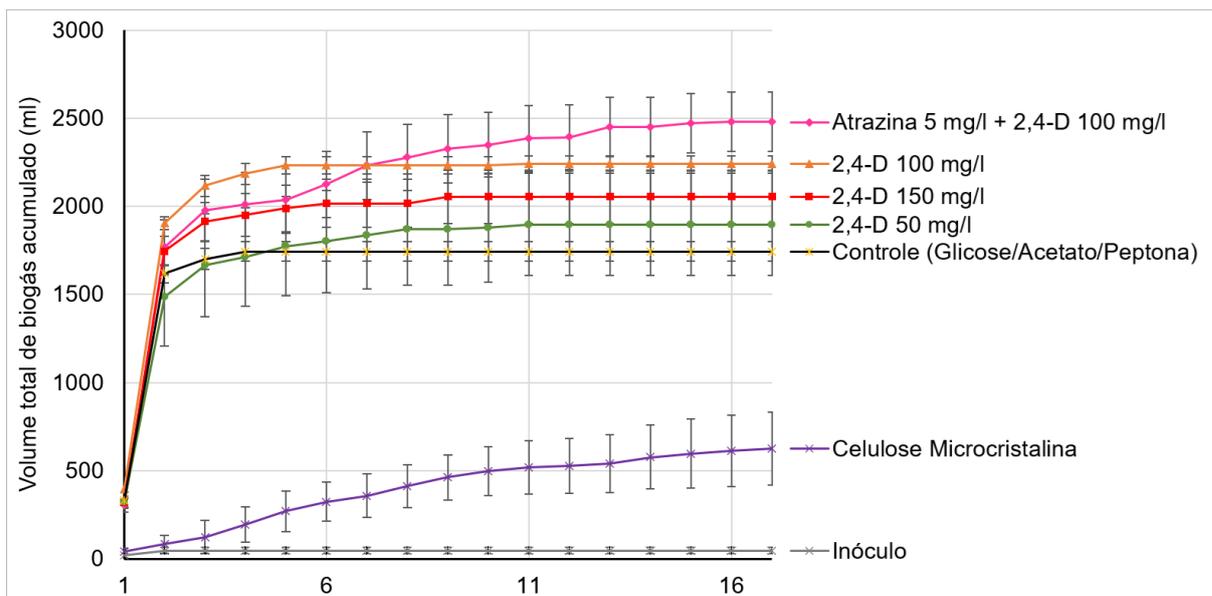


Figura 17. Volume total de biogás acumulado diariamente nos biorreatores em batelada com 2,4-D. Valores expressos como média \pm erro padrão.

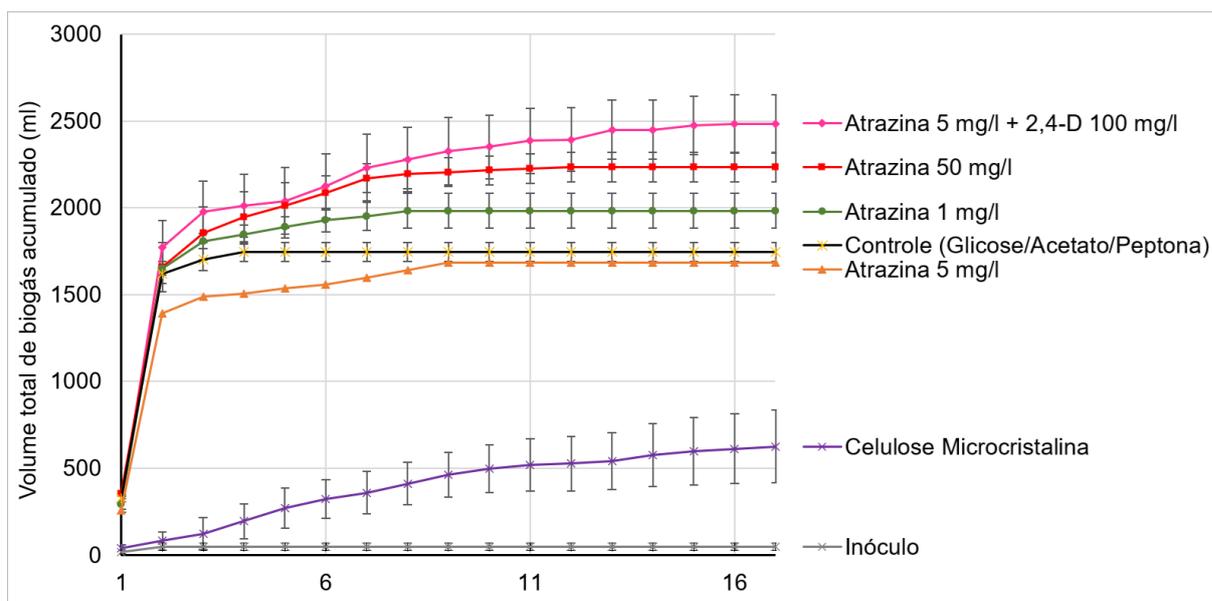


Figura 18. Volume total de biogás acumulado diariamente nos biorreatores em batelada com atrazina. Valores expressos como média \pm erro padrão. O erro padrão do grupo atrazina 5 mg/l (que atingiu 570 ml) foi propositalmente ocultado para melhorar a visualização dos demais.

Também cabe notar que nas primeiras 24 horas foi observada a maior parte da produção, confirmando a rápida biodisponibilidade do substrato escolhido. Desse modo, decidiu-se manter a mesma proporção de glicose, acetato de sódio e peptona posteriormente, na segunda e terceira fase do experimento.

Em relação aos volumes de metano produzidos, observa-se tendência semelhante, com todos os grupos tendo obtido concentrações de metano superiores aos 27% do controle, chegando a 31% nos grupos ATZ 1 mg/l e ATZ 5 mg/l + 2,4-D 100 mg/l, embora também sem significância estatística (Figura 19).

Esses resultados evidenciam que não houve interferência devido à inserção dos herbicidas na produção de biogás. Assim, ficou demonstrada a ausência de influência negativa na produção de biogás e metano quando ATZ, em doses de 1 a 50 mg/l, e 2,4-D, em doses de 50 a 150 mg/l, ou ainda a combinação de 5 mg/l de ATZ + 100 mg/l de 2,4-D, são introduzidos junto à DA de um substrato simples.

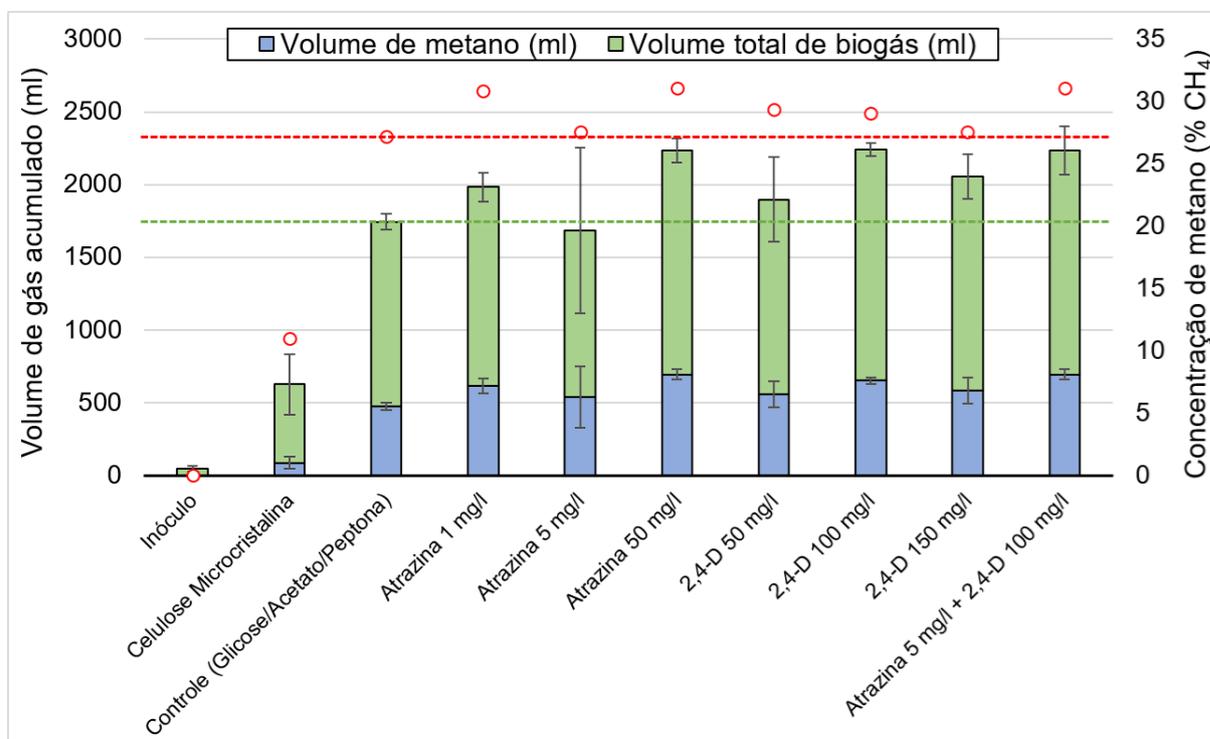


Figura 19. Volume final de metano (barras azuis), biogás total (barras azuis + verdes) e concentração percentual de metano (esferas com contorno vermelho) nos biorreatores em batelada com 2,4-D e atrazina. Valores expressos como média \pm erro padrão. As linhas tracejadas horizontais verde e vermelha indicam a média de biogás e de concentração de metano, respectivamente, dos biorreatores controle.

5.2.2 Remoção de atrazina e 2,4-D

Nos biorreatores em batelada, a ATZ foi totalmente refratária ao tratamento, i.e., teve 0% de remoção em todas as concentrações estudadas. Esse resultado concorda com demais resultados disponíveis na literatura, que apontam que a ATZ é muito

resistente a degradação em sistemas anaeróbios, com meia vida de 160 a 330 dias (Gu et al., 2003; Sene et al., 2010).

Oliveira e colaboradores (2013) demonstraram que, ao alimentar um biorreator anaeróbio com TDH de 24 h, inicialmente com ATZ e posteriormente somente com esgoto doméstico durante 7 dias, 98% da ATZ foi liberada no efluente e sem indícios de biodegradação. Por marcação radioativa, constatou-se que a ATZ adsorveu no lodo, mas logo após foi gradualmente liberada e em praticamente sua totalidade. Além disso, a ATZ em dose de 1 mg/l não afetou o processo de DA. Os resultados obtidos na primeira etapa do presente trabalho de dissertação são congruentes a essas constatações.

Já em relação ao 2,4-D, foram constatadas eficiências variáveis, expressas na Figura 20. Enquanto na concentração de 50 mg/l houve 98% de remoção, as concentrações de 100 e 150 mg/l reduziram essa eficiência para 23 e 27%, respectivamente. Entretanto, com a adição conjunta de ATZ à dose de 100 mg/l, foi possibilitada uma melhora significativa na eficiência, de 23 para 47%, proporcionando uma redução absoluta análoga à observada no reator que recebeu somente 50 mg/l de 2,4-D (i.e., 47 contra 49 mg/l). É possível que, embora a ATZ não tenha sido digerida, seus efeitos na bioquímica do sistema tenham selecionado microrganismos com maior afinidade ao 2,4-D. Em relação ao uso (e mau uso) de herbicidas e no contexto de biorremediação, Pileggi e colegas (2020) apontam como consequência “*uma pressão seletiva nos microrganismos do solo e água, possivelmente resultando em mudanças nos processos microbianos, especialmente se há genes codificando enzimas relacionadas à degradação de herbicidas*”.

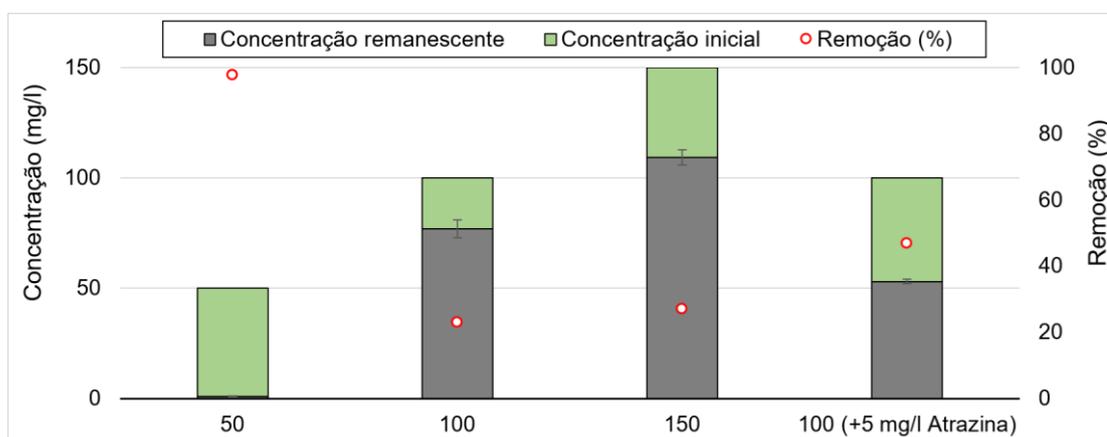


Figura 20. Concentrações iniciais e remanescentes de 2,4-D nos biorreatores em batelada. Valores expressos em termos de média \pm erro padrão.

Esses resultados indicam que, embora nas condições experimentais a ATZ não tenha sido biodegradada e nem mesmo adsorvida à fase sólida, ela proporcionou maior grau de adsorção e/ou biodegradação ao 2,4-D.

Nesse contexto, decidiu-se por dar seguimento à próxima etapa, em biorreatores semi-contínuos, tendo como objetivo a comparação de um biorreator recebendo somente 2,4-D e outro 2,4-D + ATZ, nas doses de 100 e 5 mg/l, respectivamente, a fim de verificar a replicabilidade desses resultados em biorreatores com outro modo de alimentação e menor TDH.

5.3 Biorreatores semi-contínuos

Os resultados dos reatores semi-contínuos, tanto da segunda quanto terceira etapa, são apresentados e discutidos conjuntamente nas seções 5.3.1, a 5.3.6, a seguir, em termos de produção de metano, remoção dos contaminantes e DQO, monitoramento dos ST e STV, alcalinidade, pH, condutividade e turbidez, respectivamente.

5.3.1 Produção de metano

Na segunda etapa, houve liberação diária de metano variável entre 0 e 167 ml (Figura 21), sendo a média do reator 1 de 81 ± 43 ml e do reator 2 de 86 ± 42 ml. Ficou claro o comportamento em relação à alimentação semi-contínua, com oscilações na produção sendo registradas diariamente.

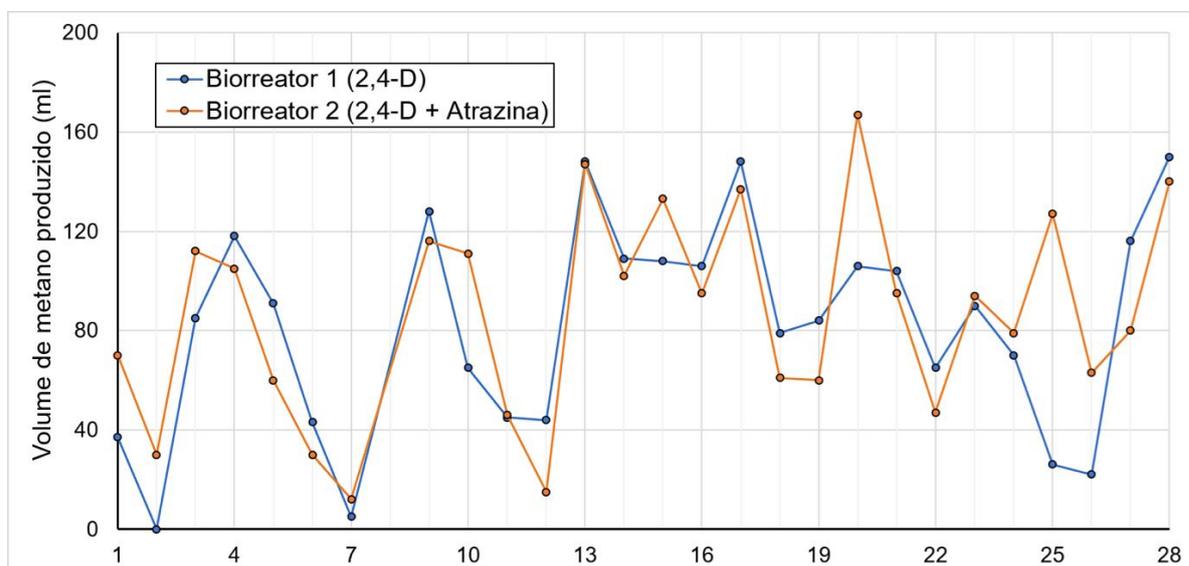


Figura 21. Produção diária de metano na segunda etapa experimental.

Ao analisar os volumes acumulados (Figura 22) e as linhas de tendência resultantes, observa-se, em alguns pontos, pequena vantagem produtiva no reator 2, que recebeu os dois herbicidas conjuntamente. Esse comportamento é semelhante ao observado na primeira fase do experimento, nos reatores em batelada, embora em ambos os casos não tenha havido significância estatística.

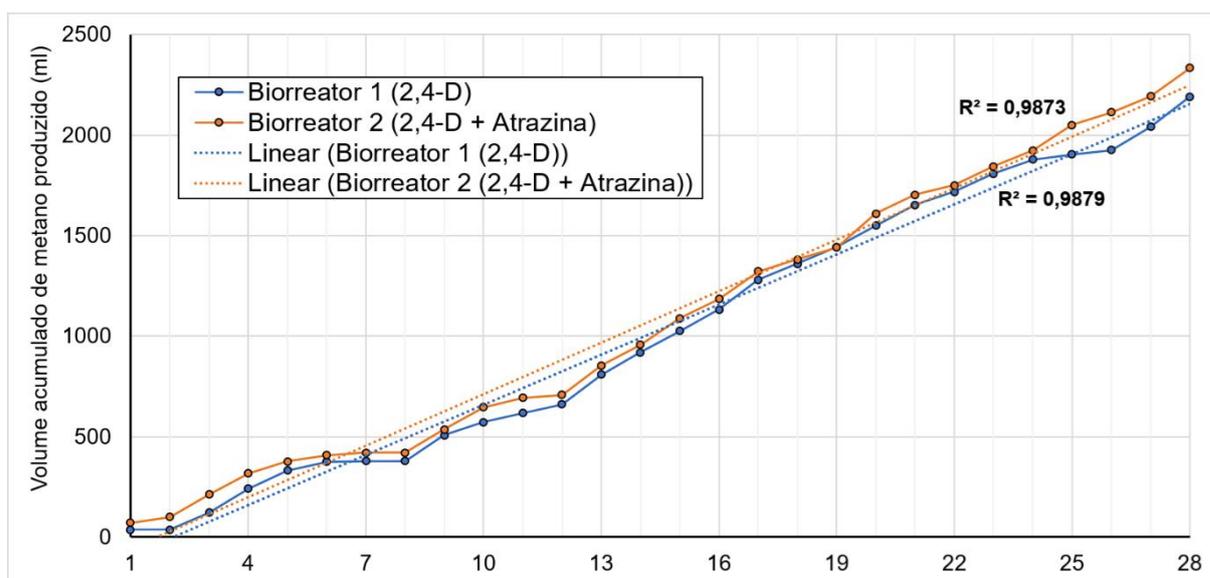


Figura 22. Volume acumulado diário de metano produzido na segunda etapa experimental.

O gráfico da Figura 23 exibe a média de produção semanal ponderada pela remoção de DQO, ou seja, a eficiência de metanização da MO no sistema, que no reator 1 foi de 292 ± 233 e no reator 2 de 382 ± 386 ml $\text{CH}_4/\text{g DQO}_{\text{removida}}$. Esses valores são semelhantes aos obtidos por Flores-Rodriguez et al. (2019) na DA de acetato (2g/l) melhorada com a aplicação de tensão elétrica de 0,5 a 1,5 V. Houve um pico na segunda semana no reator 2, responsável pelo aumento da média e desvio, embora ambos os reatores tenham estabilizado em valores virtualmente idênticos nas duas semanas seguintes. Esses resultados indicam que a ATZ não prejudicou a produção de metano nos reatores semi-contínuos, quando combinada ao 2,4-D.

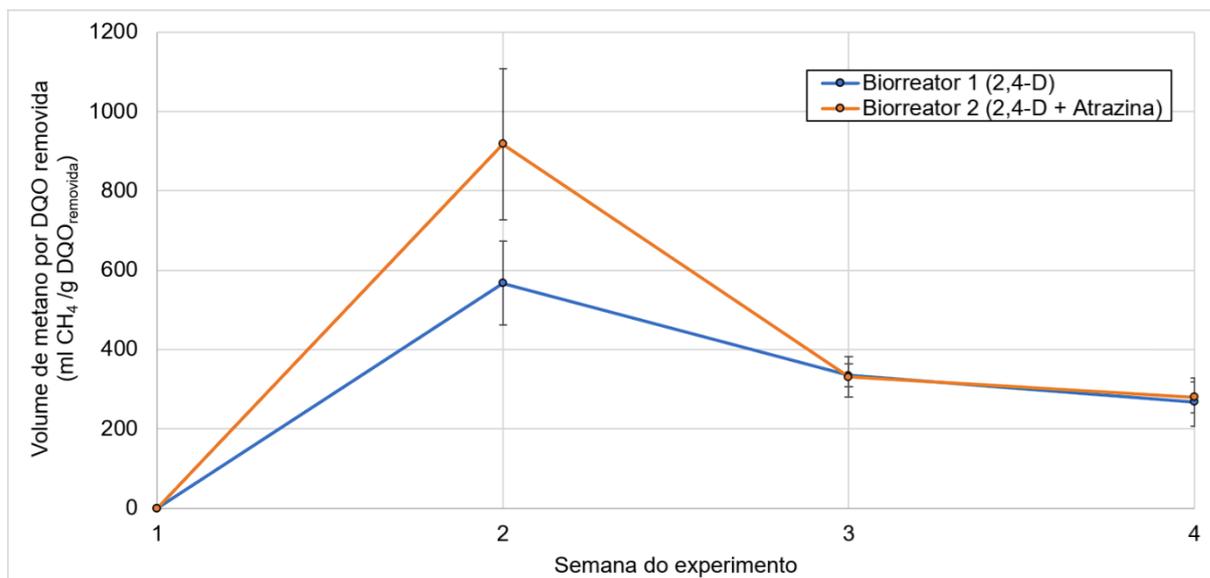


Figura 23. Média da produção semanal de metano ponderada pela remoção de DQO na segunda etapa experimental. Resultados apresentados como média \pm erro padrão.

Na terceira etapa, a produção diária de metano variou entre 30 e 226 ml (Figura 24), com médias de 114 ± 36 ml e 87 ± 43 ml para os reatores 1 e 2, respectivamente.

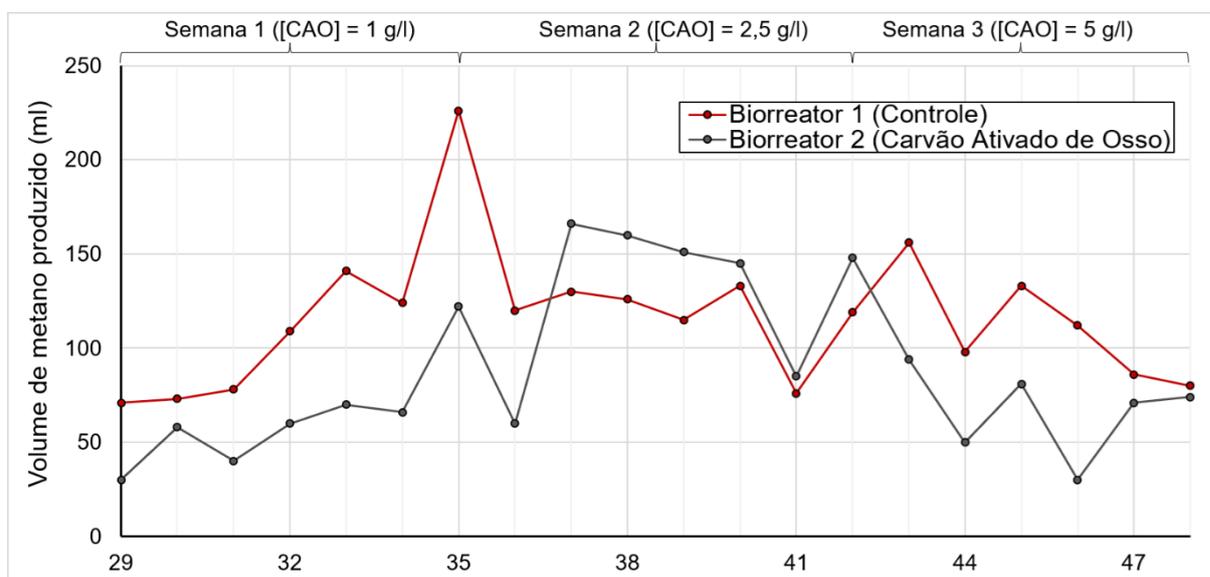


Figura 24. Produção diária de metano na terceira etapa experimental.

O carvão foi associado a uma tendência de menor de produção, como pode ser verificado na Figura 25. Comparando os resultados dos biorreatores controle em ambas as etapas, com uma média cerca de 40% superior na terceira, evidencia-se que, na segunda, a produção de metano ainda não estava estabilizada, principalmente nas duas semanas iniciais.

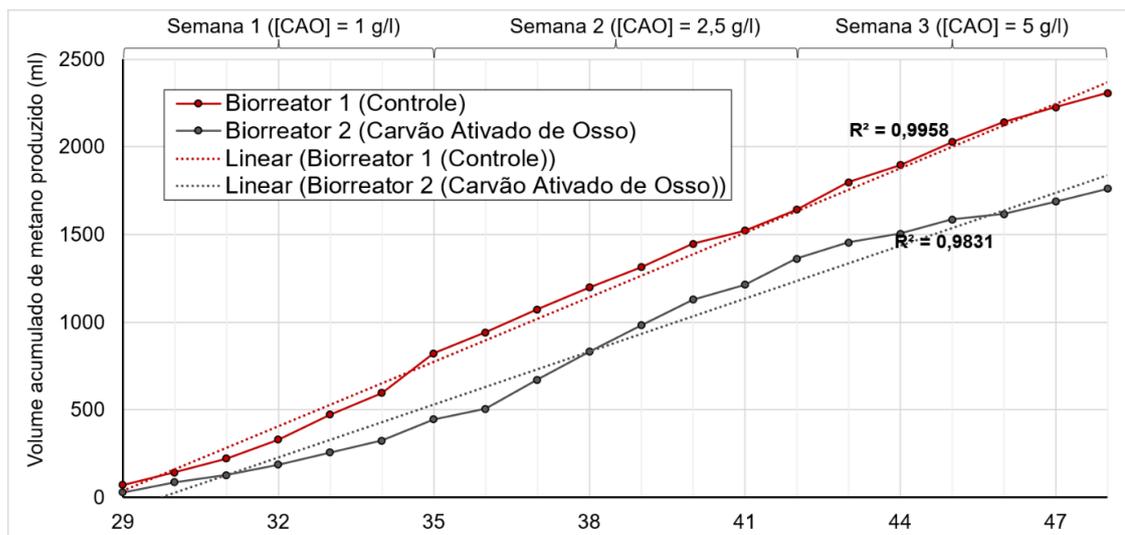


Figura 25. Volume diário acumulado de metano produzido na terceira etapa experimental.

Em termos de eficiência de metanização da MO (Figura 26), foram registradas médias de 389 ± 33 e 258 ± 71 ml $\text{CH}_4/\text{g DQO}_{\text{removida}}$ nos reatores sem e com carvão, respectivamente. Além da média aumentada do reator controle, também pode ser inferida maior estabilidade na terceira etapa a partir do estreitamento dos desvios padrões.

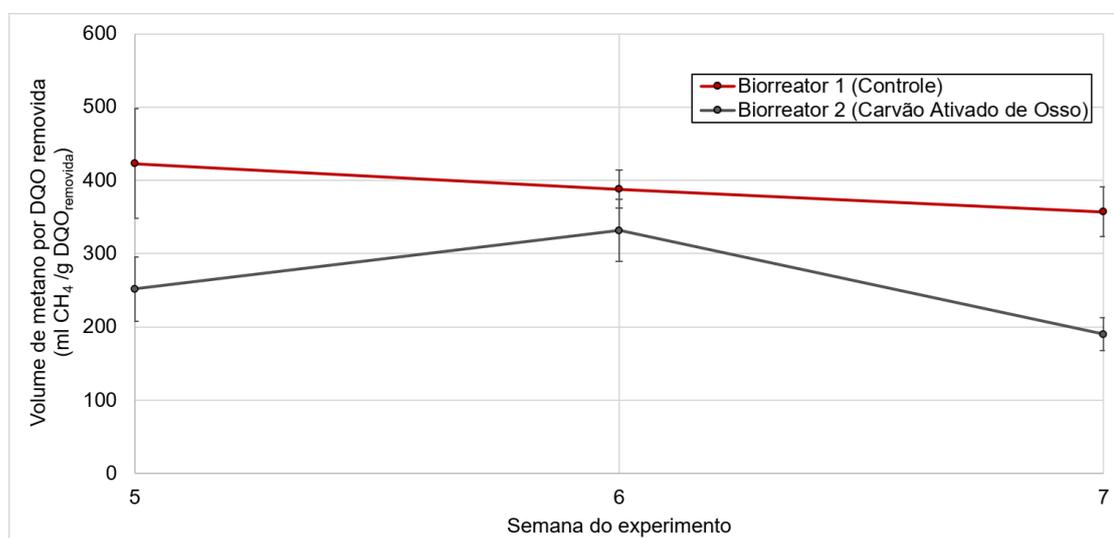


Figura 26. Média da produção semanal de metano ponderada pela remoção de DQO na terceira etapa experimental. Resultados apresentados como média \pm erro padrão.

A redução da produção de metano representa um resultado diverso ao de trabalhos que estudaram a adição de carvão ativado em biorreatores anaeróbios, tais como os de Wu et al., 2022, e Zhao et al., 2022, que observaram aumentos na produção de biogás de 12,5 % e 104-371 %, respectivamente. Uma explicação plausível decorre do fato de que o carvão promove a adsorção inespecífica de

inúmeras moléculas orgânicas e inorgânicas, possivelmente capturando e limitando a disponibilidade de substratos necessários à produção de metano via DA.

Desse modo, hipotetiza-se que os efeitos da adição de carvão ativado, em termos de produção de biogás e metano, são variáveis a depender do contexto operacional de cada biorreator, não sendo possível afirmar que a simples adição desse insumo seja capaz de beneficiar universalmente a produção gasosa na DA.

5.3.2 Remoção de atrazina e 2,4-D

Tanto na fase 2 (Figura 27 e Figura 28) quanto 3 (Figura 29 e Figura 30), foram registradas baixas eficiências de remoção de 2,4-D e ATZ, em todos os contextos investigados (i.e., DA somente 2,4-D; 2,4-D + ATZ; carvão em diferentes doses; e antes e depois da filtração nas membranas).

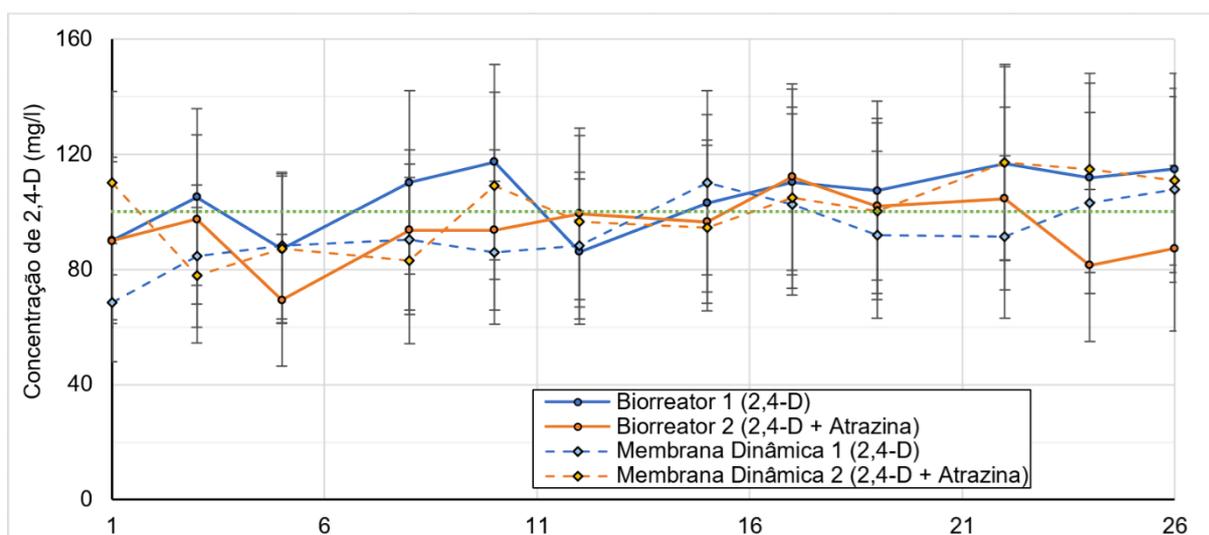


Figura 27. Concentração de 2,4-D (valores médios \pm erro padrão) no efluente dos reatores e membranas dinâmicas no decorrer dos 28 dias da segunda fase experimental. A linha verde horizontal pontilhada indica a concentração afluente de 2,4-D nos reatores.

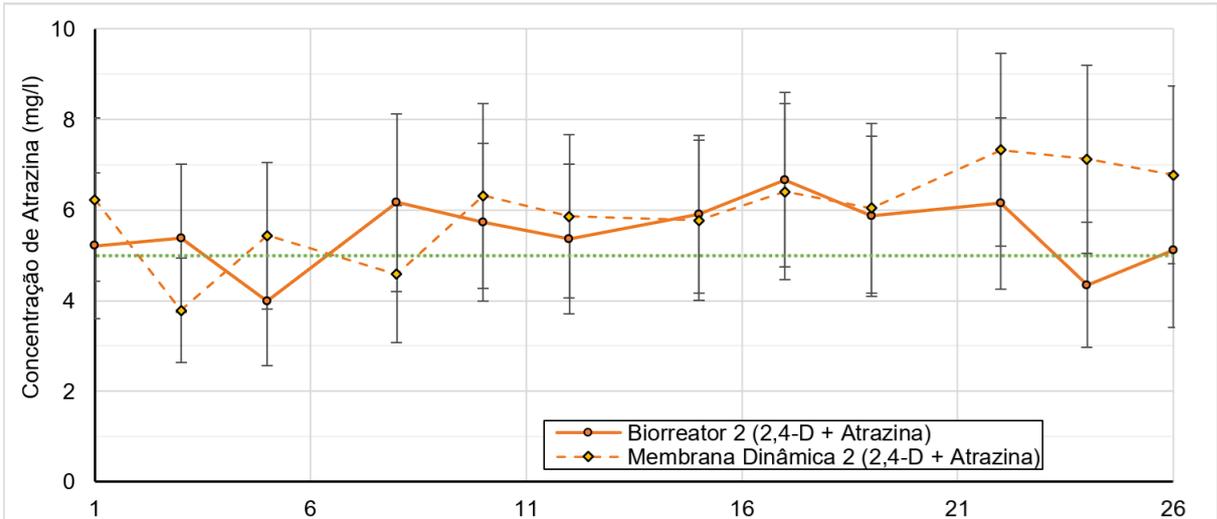


Figura 28. Concentração de atrazina (valores médios \pm erro padrão) no efluente dos reatores e membranas dinâmicas no decorrer dos 28 dias da segunda fase experimental. A linha verde horizontal pontilhada indica a concentração afluente de atrazina nos reatores.

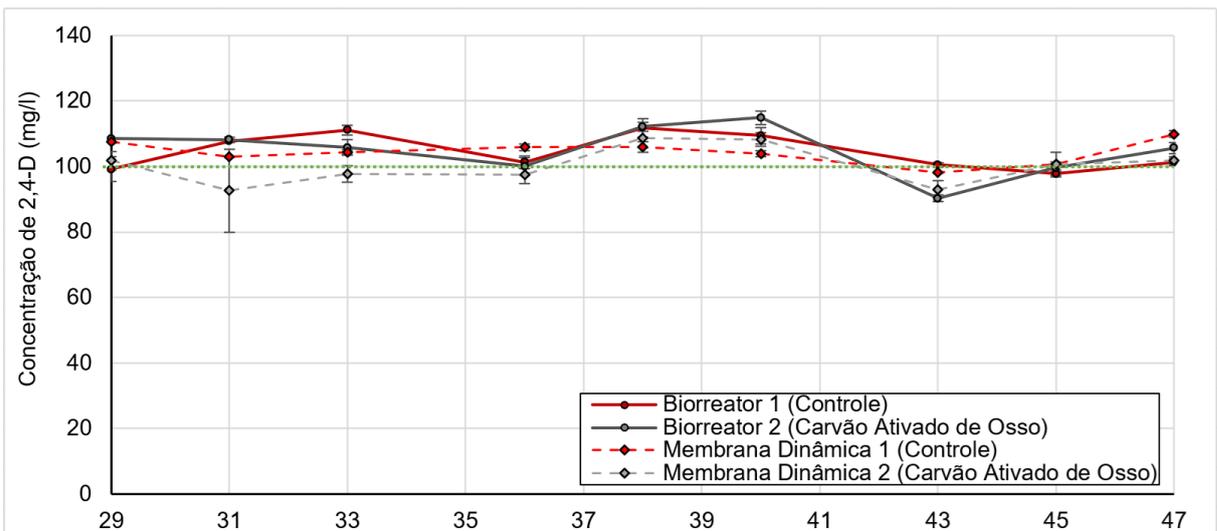


Figura 29. Concentração de 2,4-D (valores médios \pm erro padrão) no efluente dos reatores e membranas dinâmicas no decorrer dos 20 dias da terceira fase experimental. A linha verde horizontal pontilhada indica a concentração afluente de 2,4-D nos reatores.

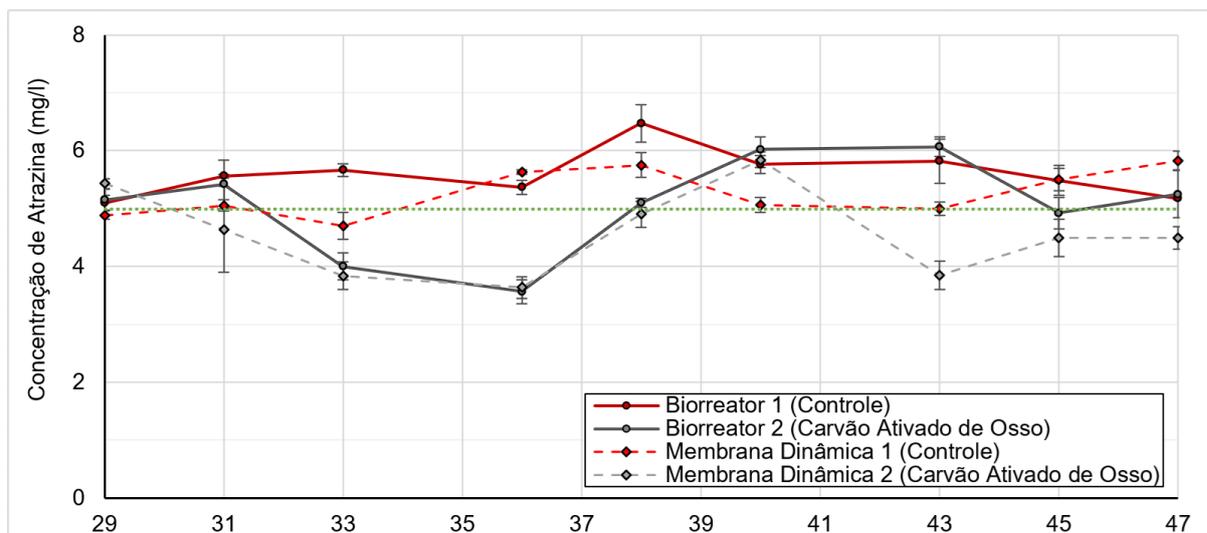


Figura 30. Concentração de atrazina (valores médios \pm erro padrão) no efluente dos reatores e membranas dinâmicas no decorrer dos 20 dias da terceira fase experimental. A linha verde horizontal pontilhada indica a concentração afluente de atrazina nos reatores.

Esses resultados indicam que, ao contrário do observado nos reatores em batelada (com TDH de 21 d, na fase 1), não houve benefício à remoção do 2,4-D quando este foi combinado à ATZ. É possível que o TDH aproximadamente 10 vezes menor (48 h) dos reatores semi-contínuos, assim como a renovação diária de substrato facilmente digerível, tenha selecionado microrganismos sem afinidade aos contaminantes e, portanto, desfavorecido a degradação dos herbicidas.

Além disso, ao longo das semanas e em ambas as fases, foi observado acúmulo de 2,4-D e ATZ nos efluentes (Figura 31, Figura 32, Figura 33 e Figura 34), inclusive em concentrações acima às da alimentação. Isso indica que, nas condições estudadas, processos de adsorção e dessorção no carvão e nos sólidos foram fenômenos mais significativos do que os de biodegradação na modulação da concentração dos contaminantes nos reatores e membranas.

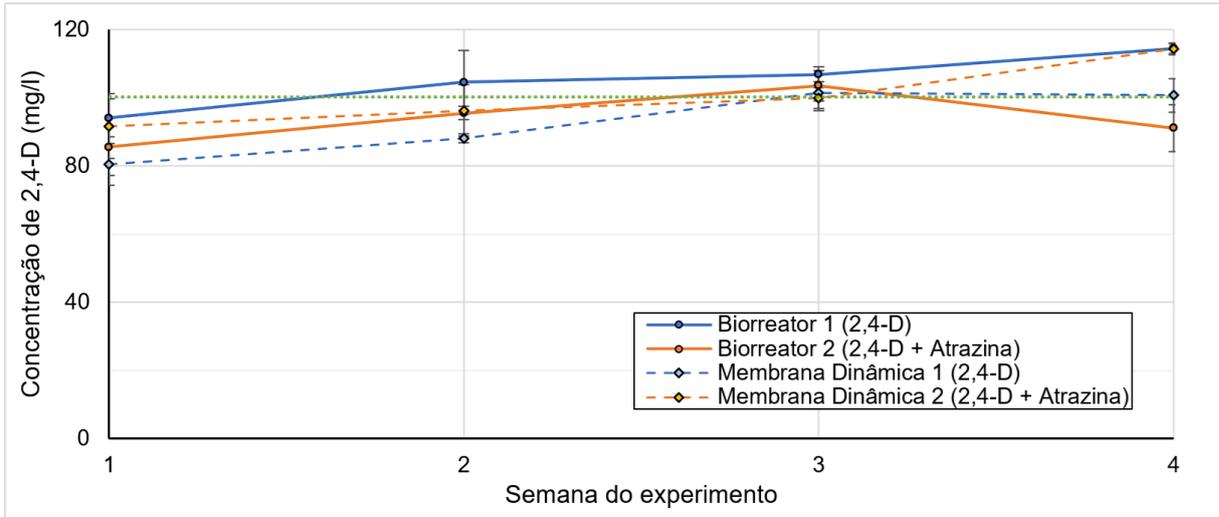


Figura 31. Concentração semanal de 2,4-D (valores médios \pm erro padrão) no efluente dos reatores e membranas dinâmicas na segunda fase experimental. A linha verde horizontal pontilhada indica a concentração afluente de 2,4-D nos reatores.

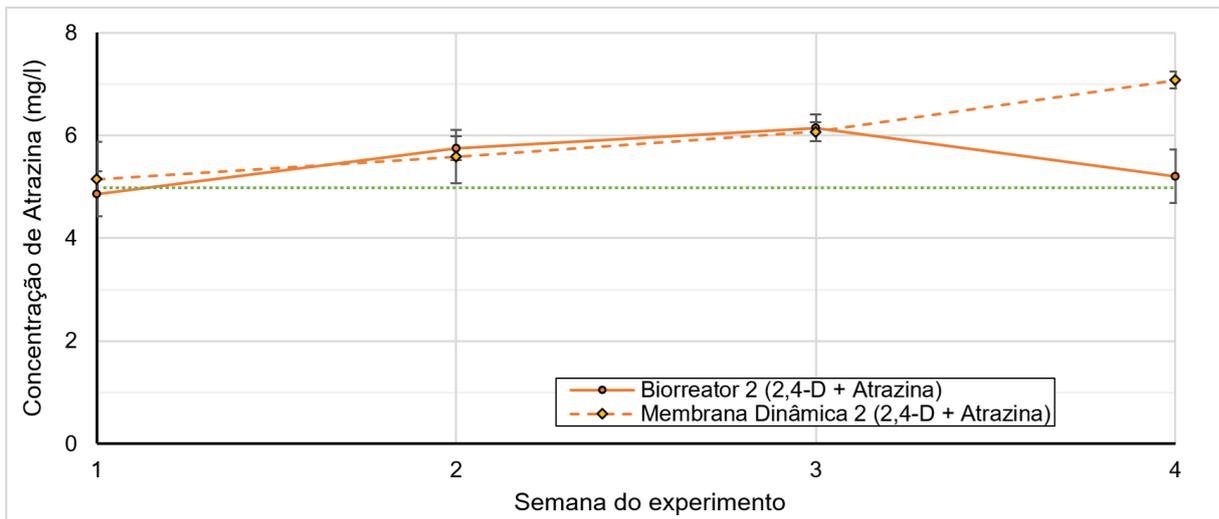


Figura 32. Concentração semanal de atrazina (valores médios \pm erro padrão) no efluente dos reatores e membranas dinâmicas na segunda fase experimental. A linha verde horizontal pontilhada indica a concentração afluente de atrazina nos reatores.

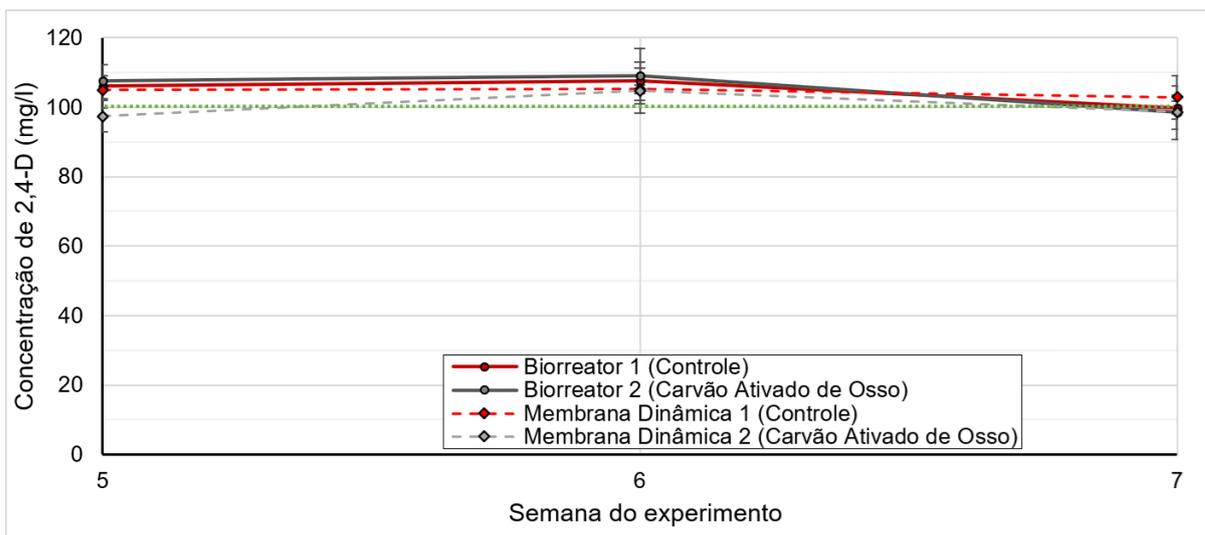


Figura 33. Concentração semanal de 2,4-D (valores médios \pm erro padrão) no efluente dos reatores e membranas dinâmicas na terceira fase experimental. A linha verde horizontal pontilhada indica a concentração afluente de 2,4-D nos reatores.

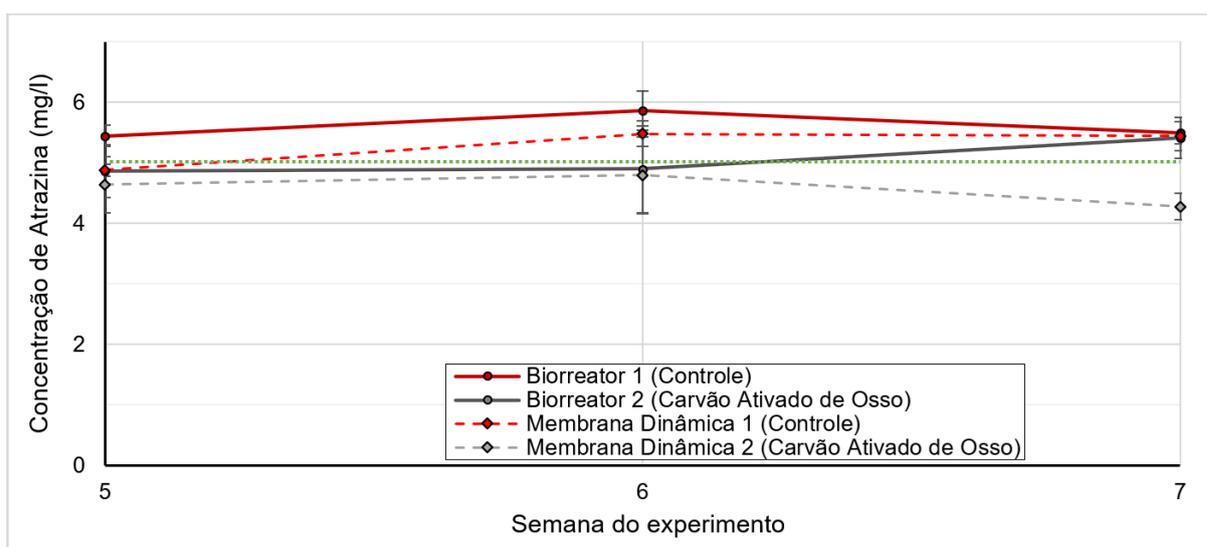


Figura 34. Concentração semanal de atrazina (valores médios \pm erro padrão) no efluente dos reatores e membranas dinâmicas na terceira fase experimental. A linha verde horizontal pontilhada indica a concentração afluente de atrazina nos reatores.

Na segunda etapa, as concentrações médias de 2,4-D dos biorreatores 1 e 2 foram de 105 ± 11 e 94 ± 11 mg/l, e das membranas 1 e 2 de 93 ± 12 e 101 ± 13 mg/l, enquanto a concentração de ATZ no biorreator 2 e MD 2 foi de $5,5 \pm 0,8$ e $6,0 \pm 1,0$ mg/l. Isso demonstra não só que os biorreatores e MD foram ineficazes na remoção dos herbicidas, mas também sugere que, depois de determinado tempo de operação, os sólidos podem liberar em solução parte dos compostos previamente adsorvidos, provocando eventos momentâneos de concentração.

Na terceira etapa, as concentrações médias de 2,4-D dos biorreatores 1 e 2 foram de 104 ± 5 e 105 ± 7 mg/l, e das membranas 1 e 2 de 104 ± 4 e 100 ± 6 mg/l; enquanto a concentração de ATZ nos biorreatores 1 e 2 foi de $5,6 \pm 0,4$ e $5,0 \pm 0,8$ mg/l, e nas membranas 1 e 2 de $5,3 \pm 0,4$ e $4,6 \pm 0,7$ mg/l. Assim, foi constatado que, nas condições adotadas, o CAO foi ineficaz para a remoção tanto de 2,4-D quanto de ATZ de solução.

De acordo com a teoria da adsorção, a concentração de uma substância adsorvida decresce com o aumento de temperatura, e moléculas anteriormente adsorvidas tendem a desorver da superfície em temperaturas elevadas (Jnr e Spiff, 2005). É possível que o principal mecanismo responsável pelos índices de remoção verificados pontualmente seja o de adsorção, tanto no CAO quanto nos próprios ST dos biorreatores e MD; assim como a desorção, associada a flutuações não-intencionais de temperatura (e.g., por quedas da rede elétrica e consequentemente pausas no sistema de aquecimento), pode ser capaz de explicar o aumento de concentração observado.

Nesse sentido, sugere-se que a investigação do uso de CAO na DA em condições psicrófilas (<20 °C) pode ser promissora com o intuito de maximizar a adsorção de contaminantes no carvão. Em um trabalho recente, Jaimes-Estévez e colaboradores (2023), relataram que, com a adição de carvão ativado granular em processo de DA a 15 °C, foi possível atingir 70% da produção de CH_4 observada a 35 °C, portanto com uma diferença de investimento energético da ordem de 20 cal/g efluente, o que, dependendo da temperatura ambiente, pode melhorar a relação entre investimento e retorno energético do sistema.

Cabe ressaltar que, para funcionar eficientemente a baixas temperaturas, o inóculo precisa ser devidamente aclimatado, processo que pode levar vários meses. Xu et al., 2023 obtiveram um aumento de 3,4 a 4,8 vezes na produção de metano ao suplementar inóculo (técnica referida como *bioaugmentation*) aclimatado ao frio em biorreatores anaeróbios alimentados com esterco bovino e operando a 20 °C, sendo que na dose de 12% de inóculo a produção foi aumentada de 15,40 para 73,01 ml/g SV, além de diminuir a concentração de ácidos graxos voláteis em mais de 20%.

5.3.3 Redução de DQO

A DQO do efluente sintético variou entre 618 e 820 mg O₂/l, com média de 671 ± 71 mg O₂/l, ao passo que as máximas eficiências de remoção, na segunda etapa, foram registradas somente na última semana, de 46,5% e 52,1% para os biorreatores 1 e 2, e 49,7% e 58,4% para as MD 1 e 2, respectivamente (Figura 35).

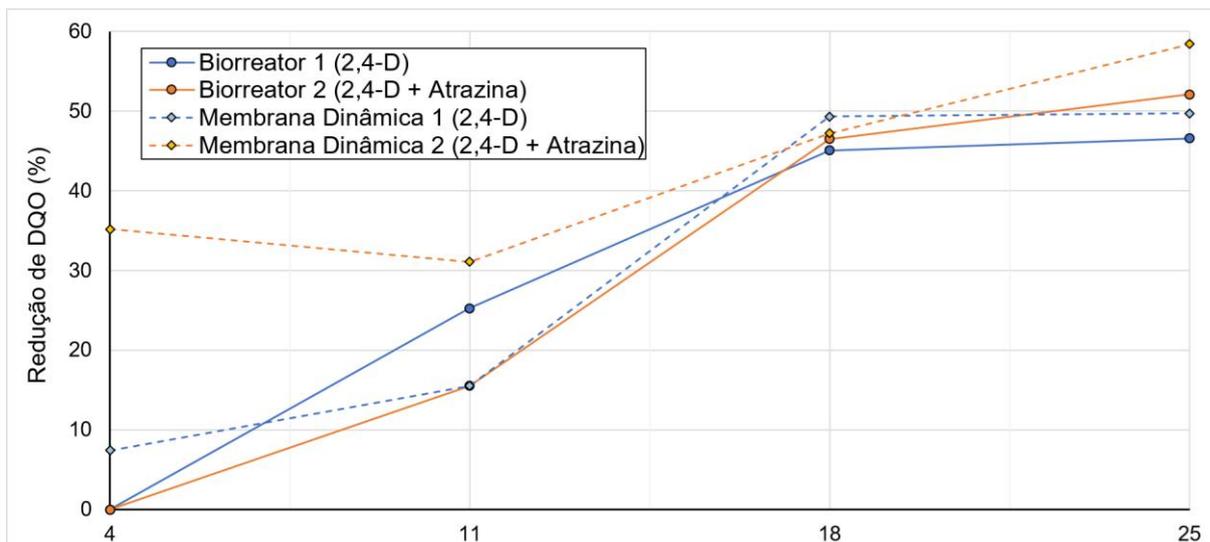


Figura 35. Redução de DQO verificada nos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas no decorrer dos 28 dias da segunda etapa experimental.

Foi observada lenta tendência de estabilização, em termos de remoção de DQO do efluente, em ambos biorreatores e módulos de MD, no decorrer das duas a três primeiras semanas de experimento com os reatores semi-contínuos (Figura 36).

Esses resultados evidenciam que, nas condições estudadas, mais de 30 dias foram necessários entre o início dos experimentos e o atingimento de um grau razoável de estabilização do sistema. Além disso, somente na primeira e última semana o biorreator com a combinação de ambos os herbicidas, e particularmente o módulo de MD a ele associado, apresentaram DQO inferior à do sistema que recebeu exclusivamente 2,4-D.

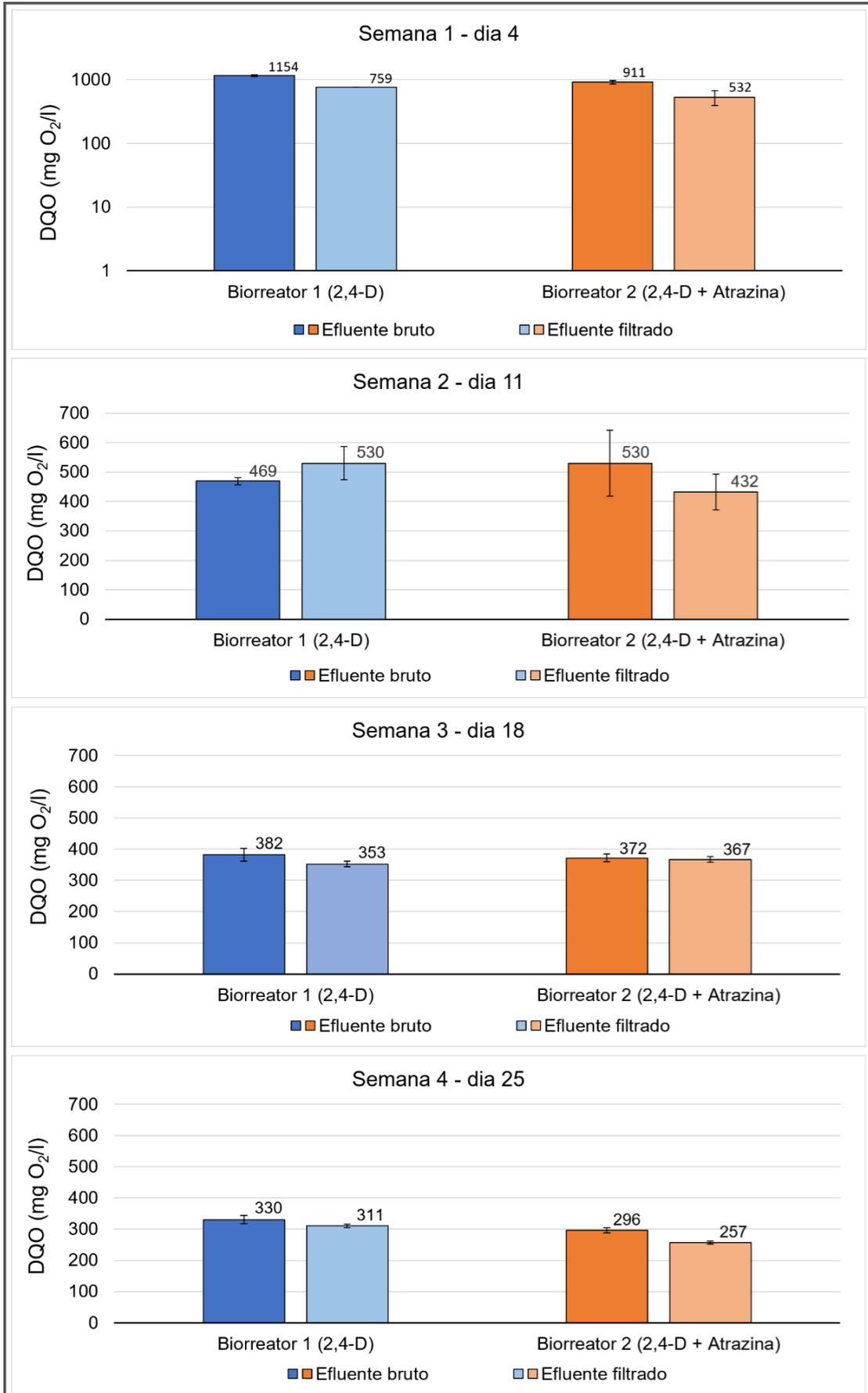


Figura 36. DQO efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas da segunda etapa experimental. Resultados expressos como média \pm erro padrão.

Na terceira etapa, entretanto, foram registradas reduções de DQO da ordem de 40 a 69%, com a melhor eficiência tendo sido obtida pela MD do biorreator com CAO na dose de 2,5 g/l (Figura 37). Além da relevante capacidade de adsorção de MO pelo CAO, é interessante notar como nas semanas 6 e 7 (dias 32 e 39), a MD 1 foi capaz de aumentar, de 44 para 62 e 47 para 63%, respectivamente, a redução de DQO do efluente sem CAO, ainda que as melhores eficiências tenham sido atingidas pelo sistema com a presença de carvão. Isso evidencia como módulos simples e baratos de MD podem ser acoplados à DA para melhorar a retenção de MO.

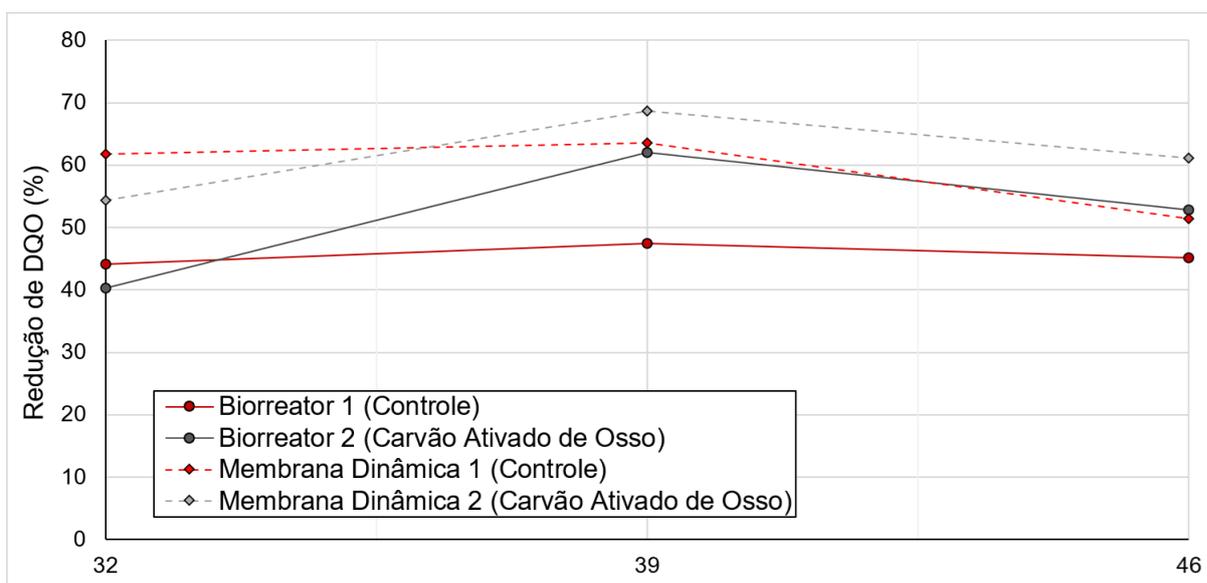


Figura 37. Redução de DQO verificada nos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas no decorrer dos 20 dias da terceira etapa experimental.

Com a adição de 1 g/l de CAO, não foi observada redução significativa de DQO (Figura 38). Paralelamente, a constatação de que a dose máxima do adsorvente não proporcionou a melhor redução de DQO sugere a existência de um *sweet spot* e que a introdução gradual e escalonada de carvão ativado pode ser uma estratégia vantajosa, tanto para otimizar a redução da carga orgânica no tratamento de efluentes quanto para minimizar o consumo desse insumo no processo.

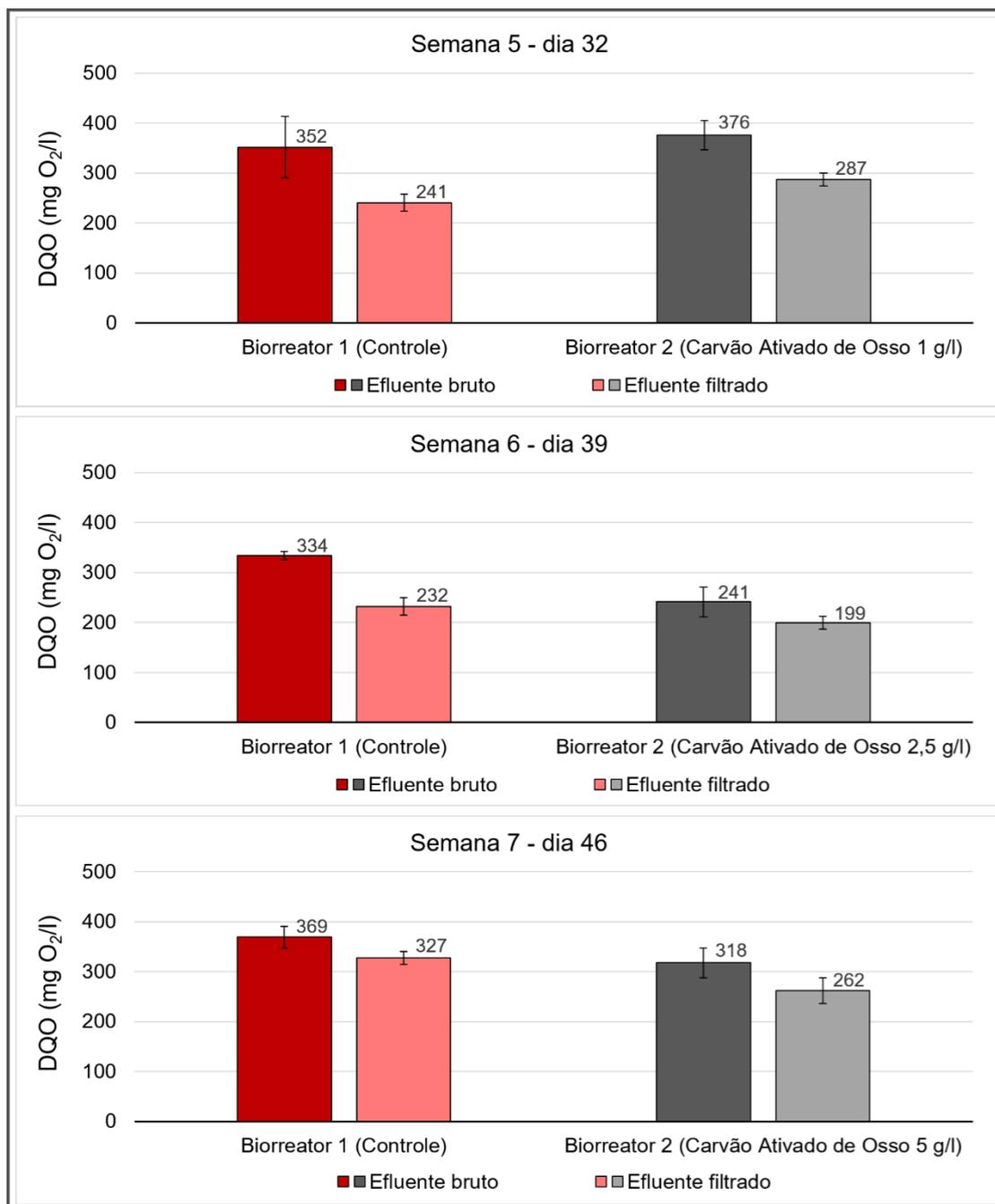


Figura 38. DQO efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas da terceira etapa experimental. Resultados expressos como média \pm erro padrão.

No âmbito do lançamento de efluentes, é obrigatório o atendimento à Resolução CONAMA n° 430 de 2011, que estabelece orientações quando à DBO máxima permitida (120 mg/l), que pode, entretanto, ser ultrapassada no caso de sistemas de tratamento com eficiência de remoção superior a 60%. Nesse sentido, é provável que o sistema utilizado teria capacidade – considerando o desempenho mais estável observado na terceira etapa, e com ajustes operacionais (e.g., aumento do TDH ou

temperatura) – de atender à essa exigência sem a necessidade de tratamentos complementares, no que tange especificamente à remoção de MO.

De fato, há exemplos na literatura de BRM anaeróbios operando com eficiências pontuais acima de 95% e médias superiores a 90% (Svojitka et al., 2017; Deschamps et al., 2021; Dhiman et al., 2023). Isto detona uma mudança de paradigma em relação à aplicabilidade da DA no tratamento de efluentes, uma vez que, com a associação a membranas, biorreatores anaeróbios são hoje capazes de entregar efluentes finais de alta qualidade nos mais variados contextos.

5.3.4 Monitoramento dos sólidos totais, voláteis e fixos

A Figura 39 e Figura 40 registram o comportamento do efluente dos biorreatores semi-contínuos e das membranas da segunda etapa em termos de ST e STV, respectivamente. Uma vez que a soma dos STV e STF corresponde à totalidade dos sólidos (100%), e para evitar redundância na apresentação dos dados, optou-se por não representar graficamente os valores de STF.

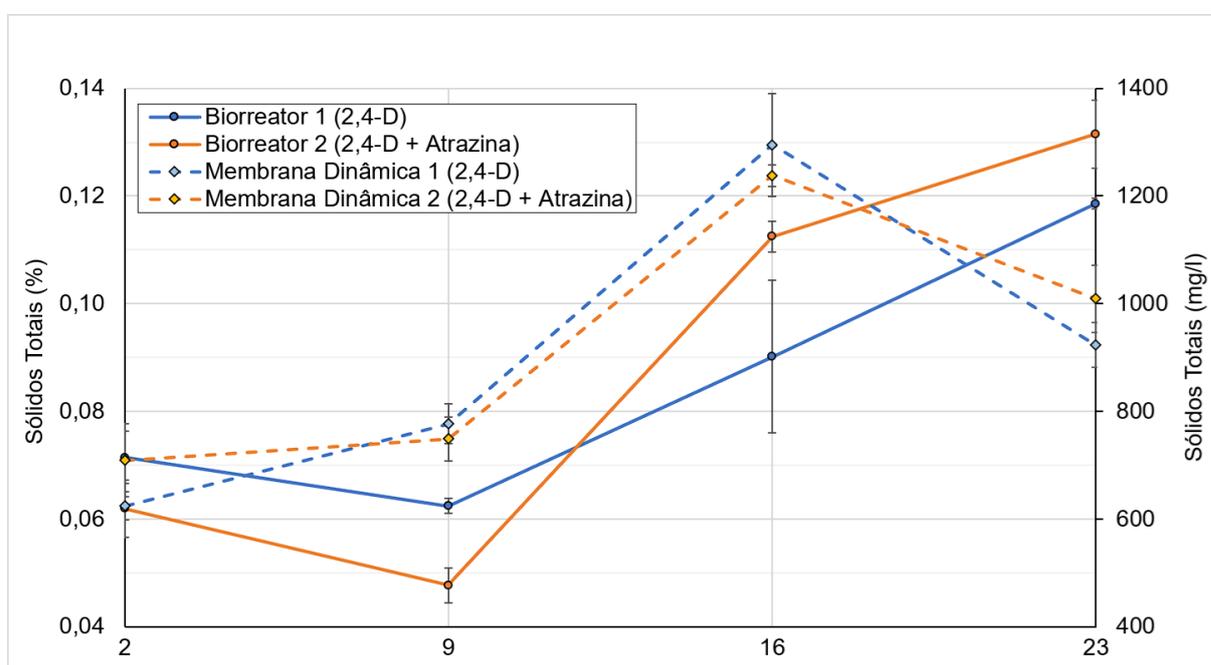


Figura 39. Sólidos totais no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental. Resultados expressos como média \pm erro padrão.

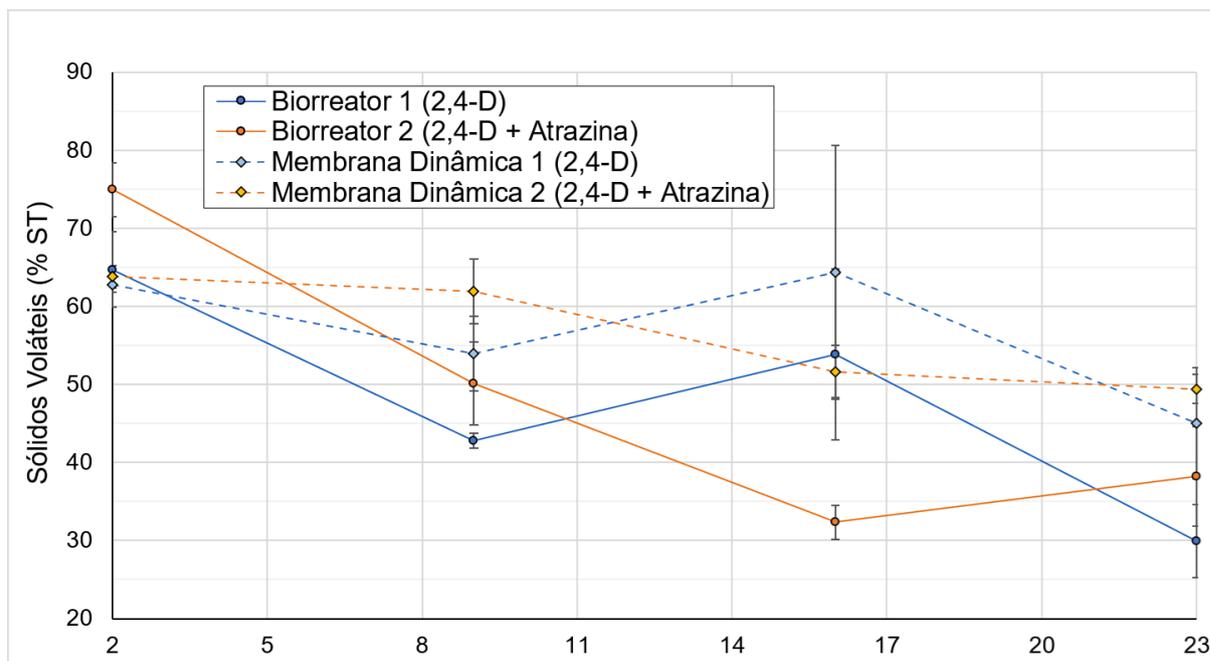


Figura 40. Sólidos voláteis no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental. Resultados expressos como média \pm erro padrão.

Em relação aos ST, é notório que apenas na última semana foi verificada redução significativa após filtração nos módulos de MD. Isso pode indicar que, em regime semi-contínuo e com pressão variável na alimentação, a estabilização da camada de torta na membrana, i.e., a formação da própria MD, é dificultada. Essa constatação está em consonância com os resultados observados para turbidez (seção 5.3.6), que demonstram momentos nos quais o efluente das MD se tornou mais turbido que o dos reatores, indicando o desprendimento de material das membranas.

Uma análise de regressão (Figura 41) demonstra que os biorreatores apresentaram maior linearidade no acúmulo de ST ($R^2 = 0,78$ para ambos), embora as membranas também tenham exibido tendência ascendente. Por outro lado, foi observado decréscimo do teor de SV (Figura 42), com a maior linearidade encontrada na membrana que recebeu ambos os herbicidas ($R^2 = 0,91$). A verificação de linearidade na evolução dos biorreatores e membranas pode ser uma característica desejável por conferir maior grau de previsibilidade ao sistema.

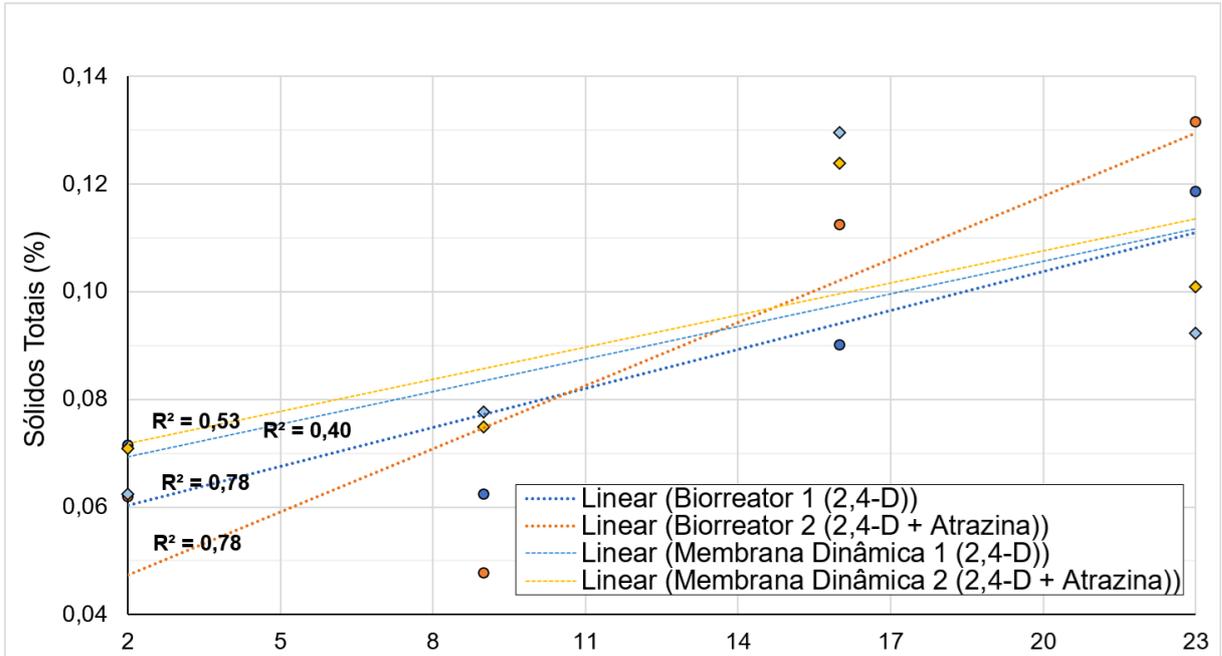


Figura 41. Regressão linear dos sólidos totais no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.

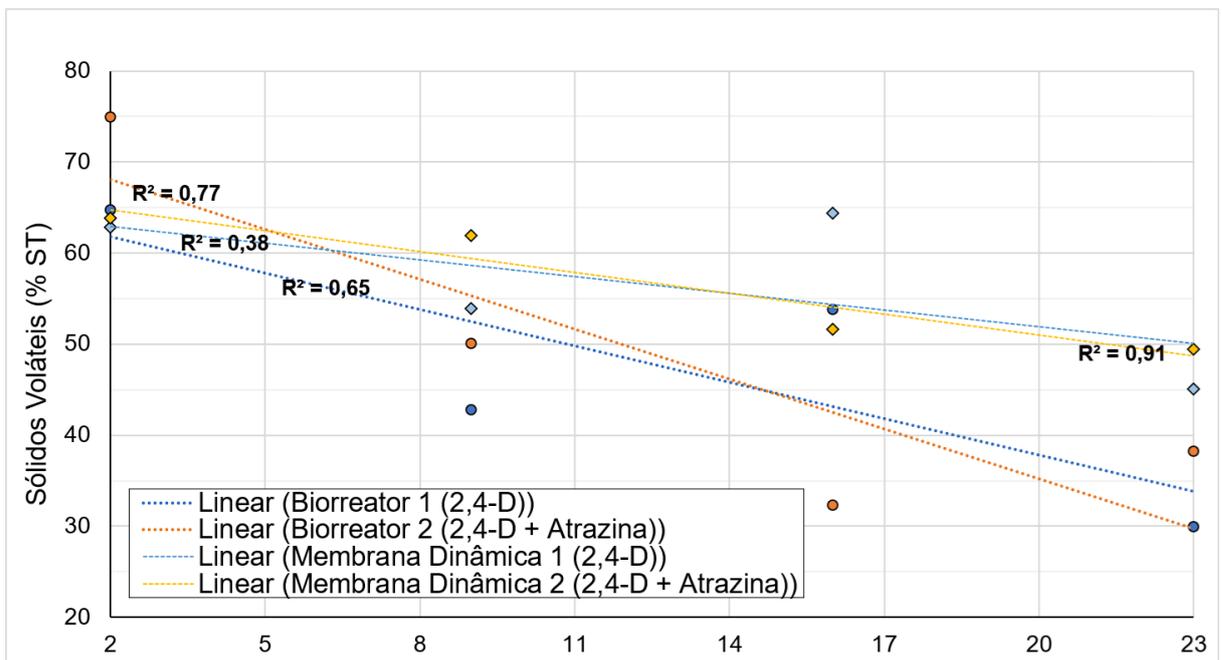


Figura 42. Regressão linear dos sólidos voláteis no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.

Por outro lado, a terceira etapa foi marcada por maior estabilização das MD, demonstrada pela redução do teor de ST do efluente filtrado em todas as análises realizadas (Figura 43).

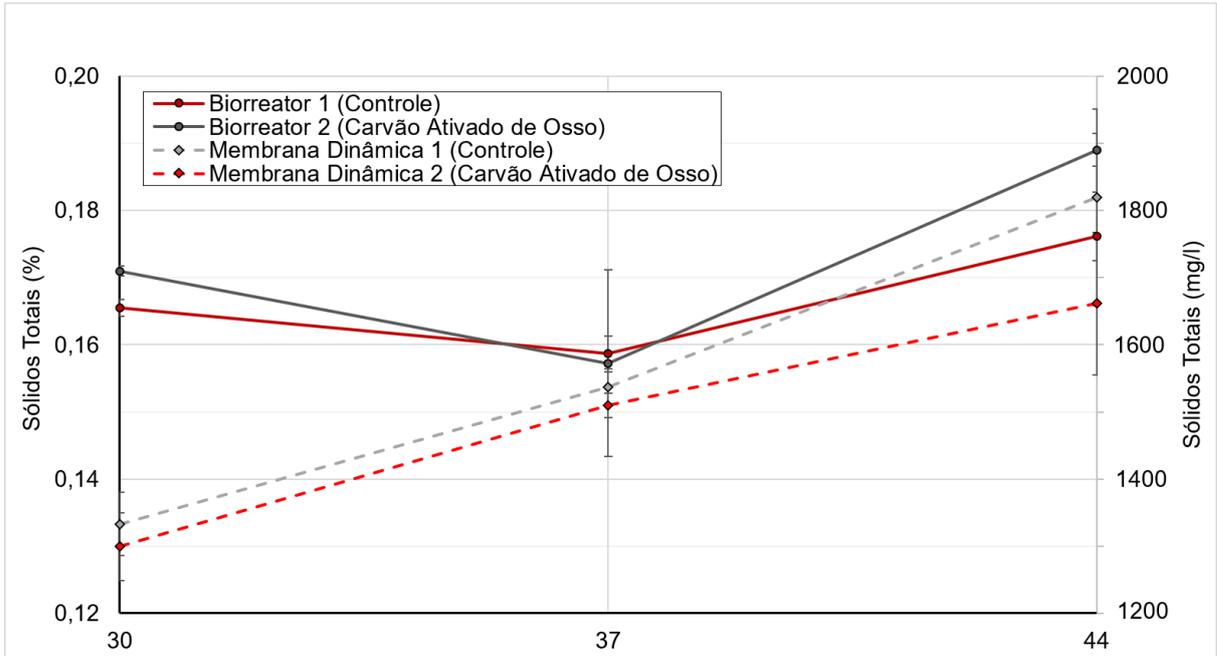


Figura 43. Sólidos totais no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental. Resultados expressos como média \pm erro padrão.

Em relação à tendência de acúmulo de ST, o efluente das MD demonstrou alta linearidade ($R^2 = 0,99$ para ambos), ao contrário ao dos reatores (Figura 44).

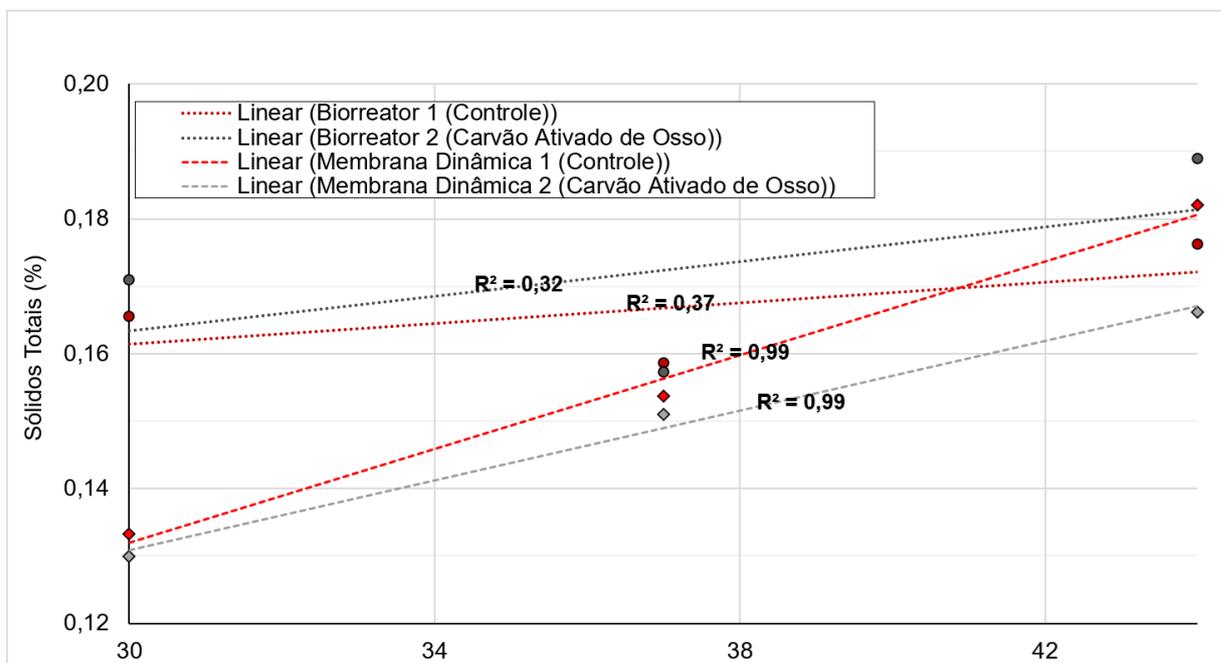


Figura 44. Regressão linear dos sólidos totais no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.

Os SV, por outro lado (Figura 45), decaíram com tendência linear no reator com carvão e módulo de MD associado ($R^2 = 0,99$ e $0,86$, respectivamente), mas não no sistema sem carvão (Figura 46).

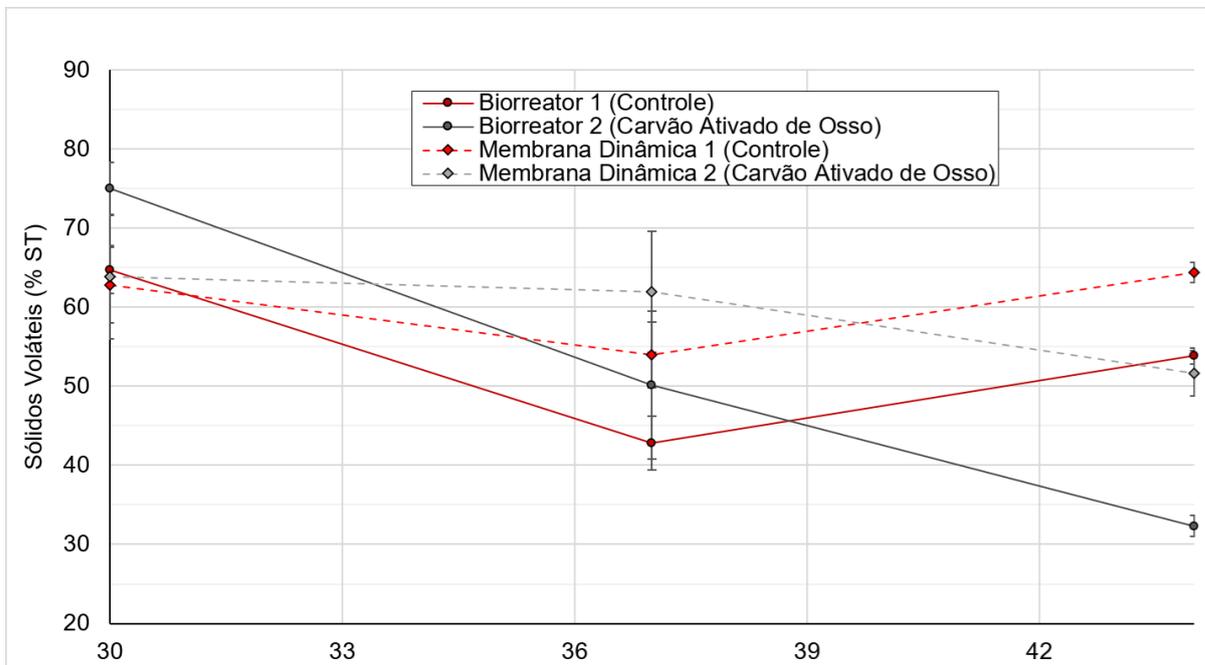


Figura 45. Sólidos voláteis no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental. Resultados expressos como média \pm erro padrão.

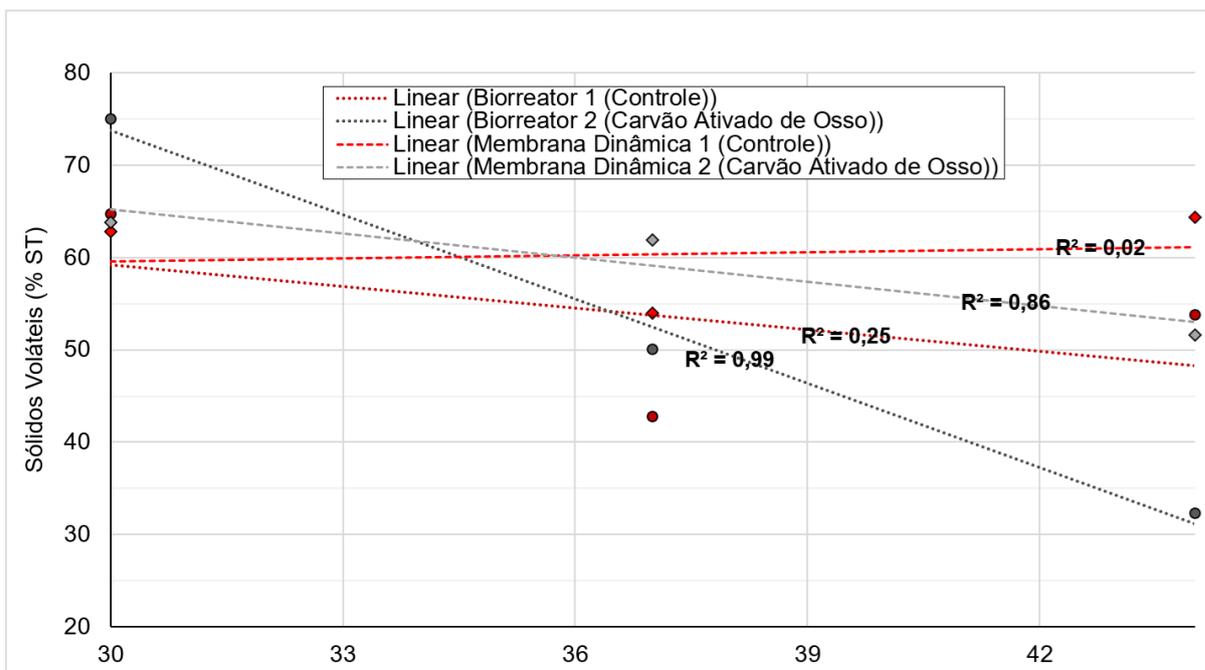


Figura 46. Regressão linear dos sólidos voláteis no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.

Esses resultados indicam que a adição gradual de carvão otimizou de maneira dose dependente a eficiência de retenção de MO, tanto no reator quanto na MD. Embora a MD não recebesse diretamente carvão, é provável que, em contato com as pás de agitação, o CAO tenha sido fragmentado em particulados menores que permaneceram no sobrenadante, foram transferidos e integrados à MD, suposição que também está de acordo com os resultados observados para a turbidez (seção 5.3.6).

5.3.5 Alcalinidade

Durante a segunda e terceira etapa, os biorreatores se mostraram incapazes de manter a alcalinidade em níveis adequados sem a adição de agente alcalinizante (bicarbonato de sódio, neste caso). Foi dosado, gradativamente, 0,5 a 2 g/l de NaHCO_3 no decorrer das quatro primeiras semanas de operação (Figura 47), e manteve-se a dose de 2 g/l ao longo de toda a terceira etapa (Figura 48), que operou com maior estabilidade. Ainda assim, não foram atingidos níveis de alcalinidade considerados satisfatórios para a DA, i.e., de pelo menos 2.000 mg CaCO_3 /l.

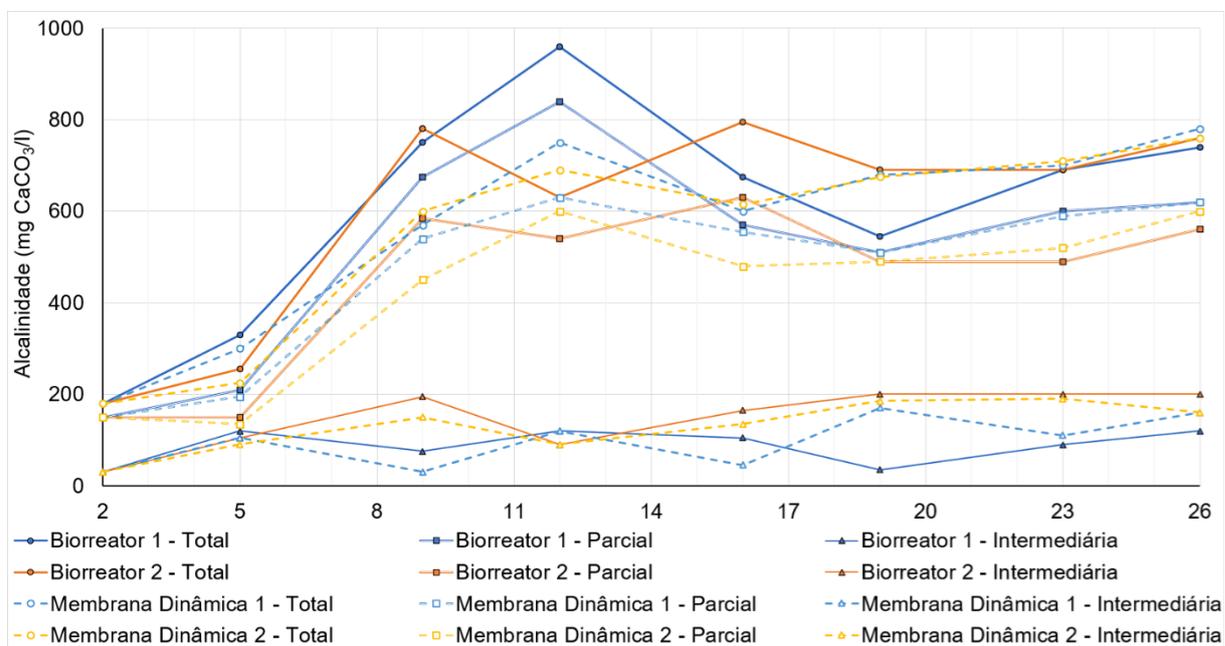


Figura 47. Alcalinidade total, parcial e intermediária observadas nos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.

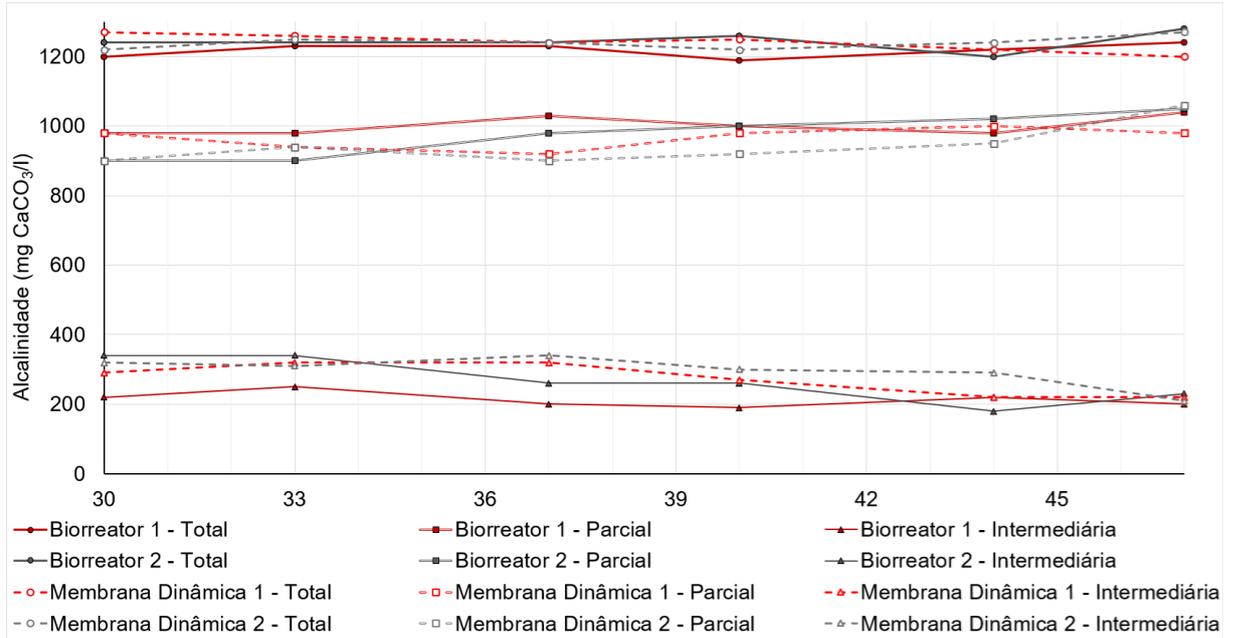


Figura 48. Alcalinidade total, parcial e intermediária observadas nos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.

Na segunda etapa, o reator 2, com ATZ + 2,4-D, excedeu o valor de 0,3 da relação recomendada para AI/AP nas últimas três medições, sugerindo uma maior produção e acúmulo de ácidos voláteis (Figura 49). Na terceira etapa, o reator sem carvão operou com bons índices de AI/AP, enquanto o com adição de CAO excedeu 0,3 na primeira semana e normalizou nas seguintes (Figura 50).

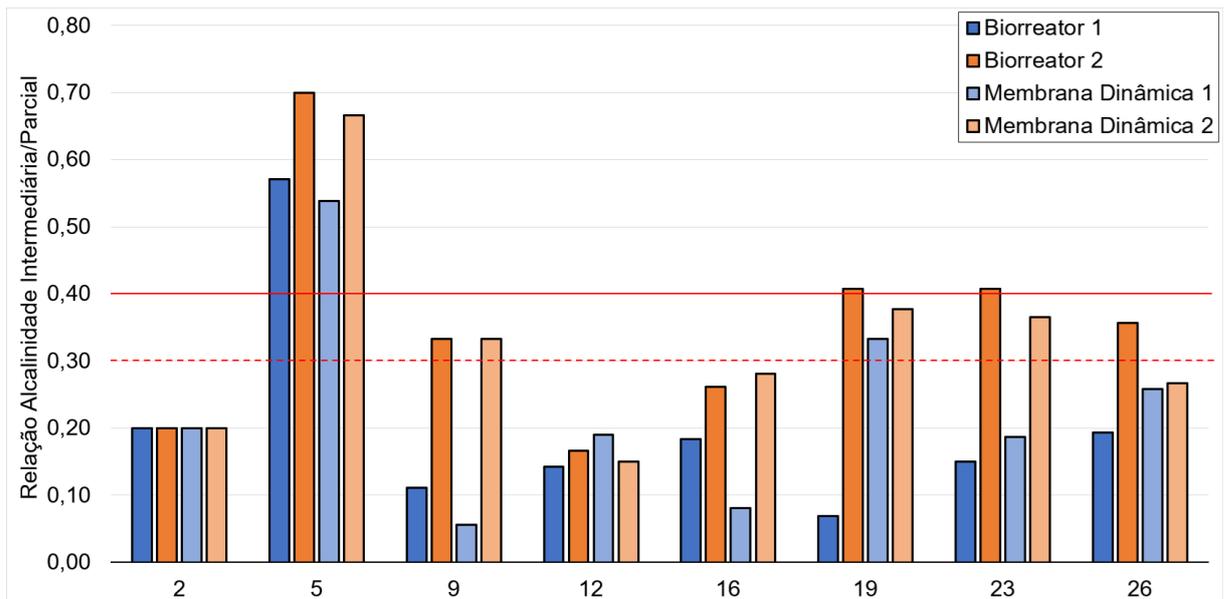


Figura 49. Relação entre alcalinidade intermediária e parcial nos biorreatores e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental. As retas horizontais vermelhas indicam os valores máximos recomendados para biorreatores anaeróbios.

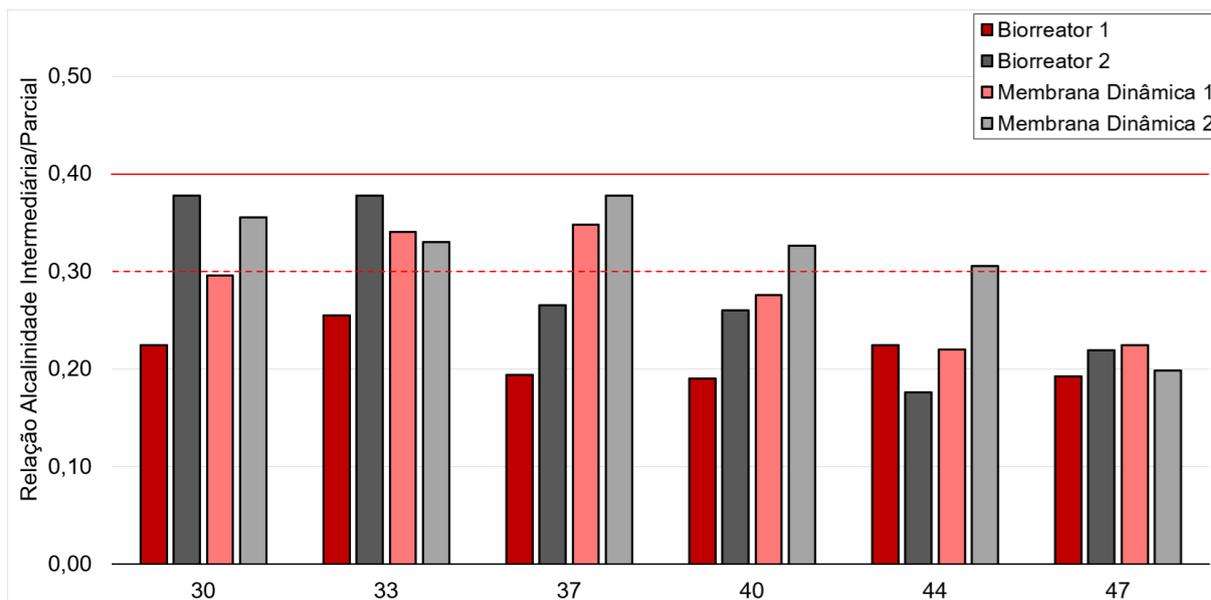


Figura 50. Relação entre alcalinidade intermediária e parcial nos biorreatores e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental. As retas horizontais vermelhas indicam os valores máximos recomendados para biorreatores anaeróbios.

5.3.6 pH, condutividade e turbidez

Os parâmetros de pH, condutividade e turbidez foram monitorados diariamente nos biorreatores semi-contínuos e membranas nas fases 2 e 3. Essas análises, além de rápidas, são de fácil exequibilidade devido ao baixo custo e pequeno volume amostral necessário, mas são capazes de fornecer informações importantes ao processo de DA sobre a performance de remoção de sólidos dos sistemas.

Em relação ao potencial hidrogeniônico, houve estabilização ao longo das quatro semanas da segunda etapa, com os reatores apresentando valores no geral entre 6,25 e 7,25, seguida de menor variabilidade sucedendo na terceira etapa, com valores entre 7,25 e 7,4 (Figura 51 e Figura 52). Essa ascensão do pH foi associada à introdução de maiores doses de bicarbonato de sódio, com o intuito de proporcionar alcalinidade aos reatores. Embora por vezes fora da faixa “ótima” de 6,8 a 7,2, durante praticamente todo o período o pH foi mantido, com uma boa margem, dentro de 6,5 a 8,0, o que não maximiza, mas ainda possibilita o processo de metanogênese.

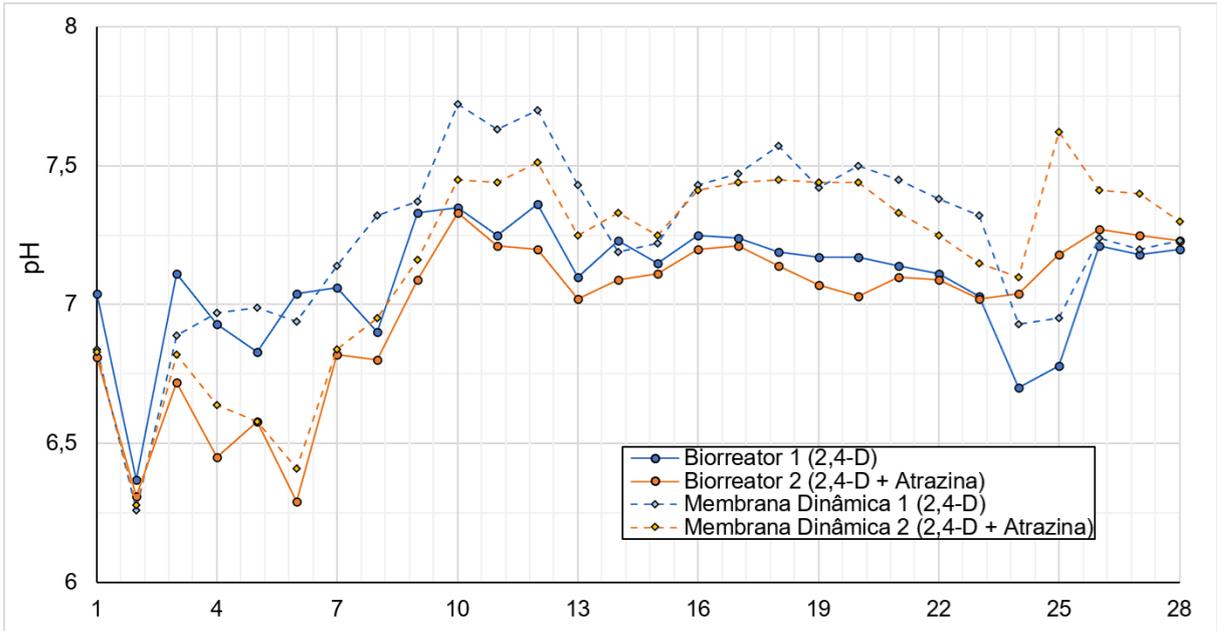


Figura 51. Valores de pH no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.

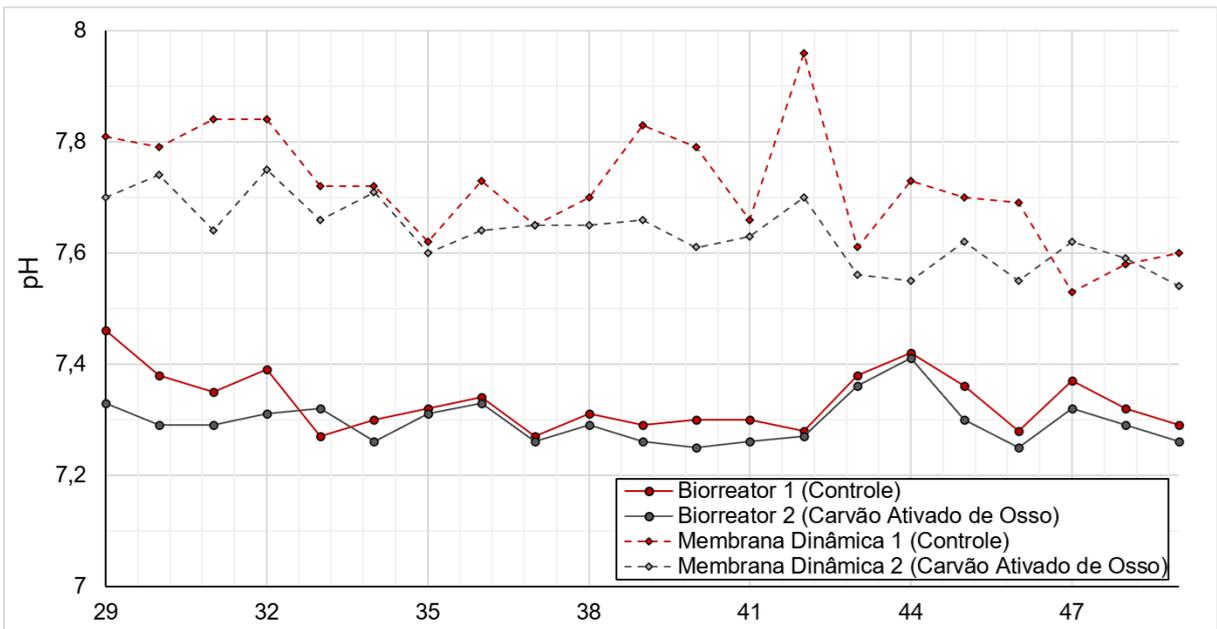


Figura 52. Valores de pH no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.

Ficou constatado que, em ambas as fases, mas principalmente durante a segunda, os valores de pH dos módulos de MD foram superiores aos dos biorreatores. Provavelmente, em condição de exposição atmosférica parcial, mesmo que em uma área de contato diminuta (equivalente à do gargalo dos frascos Kitasato empregados nos módulos de MD), é favorecida a volatilização de AGV, gerando a elevação do pH observada. O mesmo foi constatado em revisão elaborada por Botheju e Bakke, 2011,

que também afirma que, nos contextos estudados, os digestores foram capazes de suportar níveis significativos de oxigenação sem prejuízo drástico à DA.

No monitoramento de condutividade, foi observado incremento durante toda a segunda fase, com ênfase nas duas primeiras semanas, seguida de estabilização na terceira fase (Figura 53 e Figura 54).

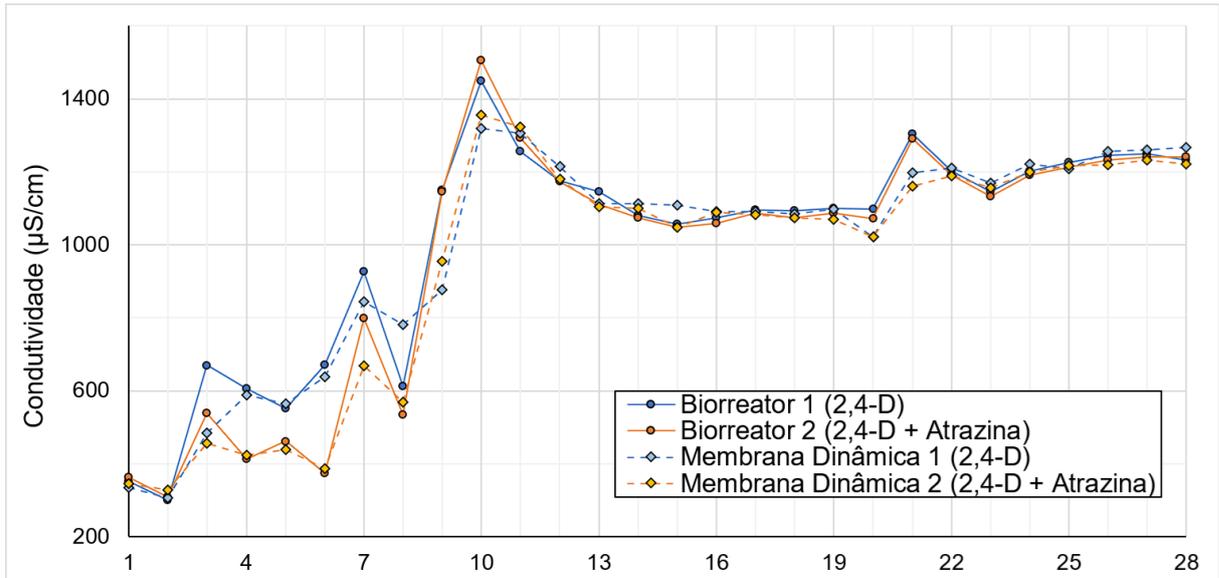


Figura 53. Valores de condutividade no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.

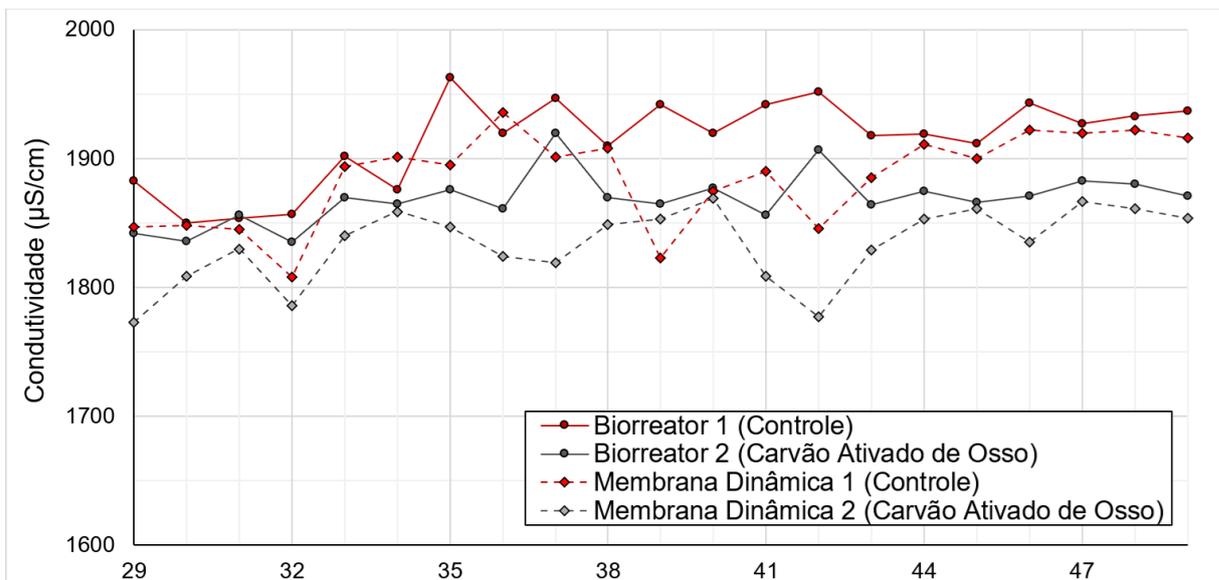


Figura 54. Valores de condutividade no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.

Assim como para o pH, essas variações estiveram fortemente associadas à introdução de NaHCO_3 , que iniciou em 0,5 g/l na segunda etapa e aumentou

gradativamente até 2,0 g/l na terceira, durante a qual foi mantido nessa mesma concentração. É interessante notar que, na maior parte das amostras, e principalmente na segunda fase, a condutividade do efluente da MD foi brevemente inferior à dos reatores, sugerindo alguma capacidade de retenção de eletrólitos por parte das membranas.

Por fim, o monitoramento dos níveis de turbidez (Figura 55 e Figura 56), associado ao de ST (apresentado anteriormente na Figura 39 e Figura 43), é capaz de fornecer informações importantes quanto à retenção de material sólido e também particulado nos reatores e módulos de MD.

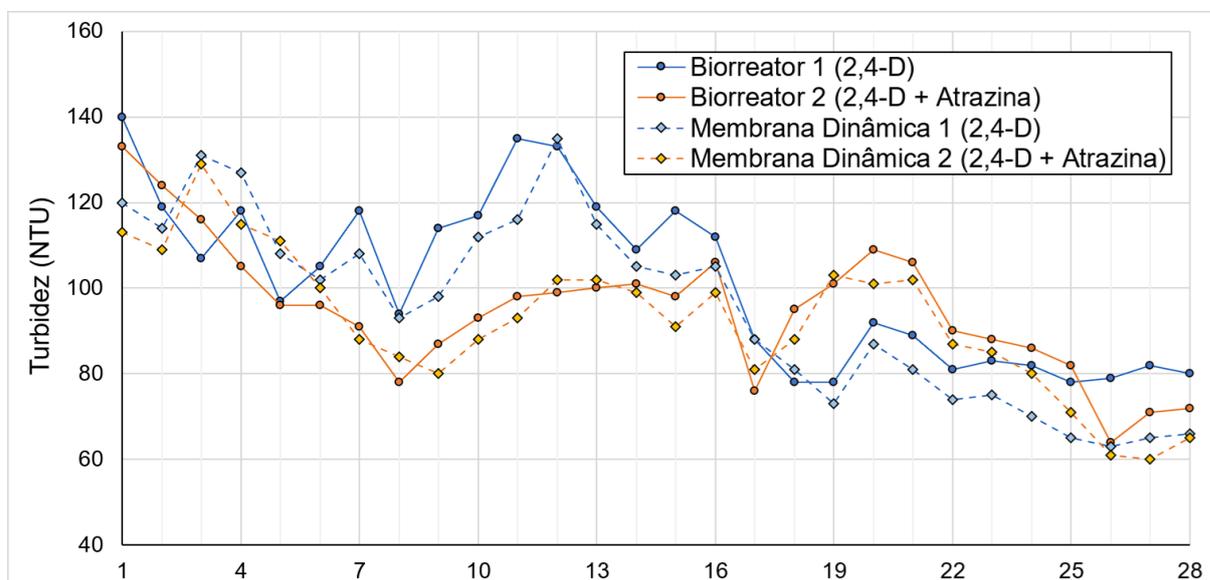


Figura 55. Valores de turbidez no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 28 dias da segunda etapa experimental.

Durante a segunda fase, observou-se tendência decrescente da turbidez, relacionada à estabilização dos níveis de sólidos (principalmente os não facilmente sedimentáveis) dos reatores, com valores inicialmente próximos a 110–140 NTU e finais na faixa de 60–80 NTU. Além disso, é possível verificar flutuações na remoção de turbidez das MD, inclusive com valores pontuais nos quais a turbidez do efluente filtrado foi superior à dos biorreatores. Isso parece indicar que o regime semi-contínuo de alimentação adotado foi impróprio para o estabelecimento das membranas que, sob oscilações intermitentes de pressão, por vezes liberaram ST e consequentemente turbidez, prejudicando a qualidade do efluente.

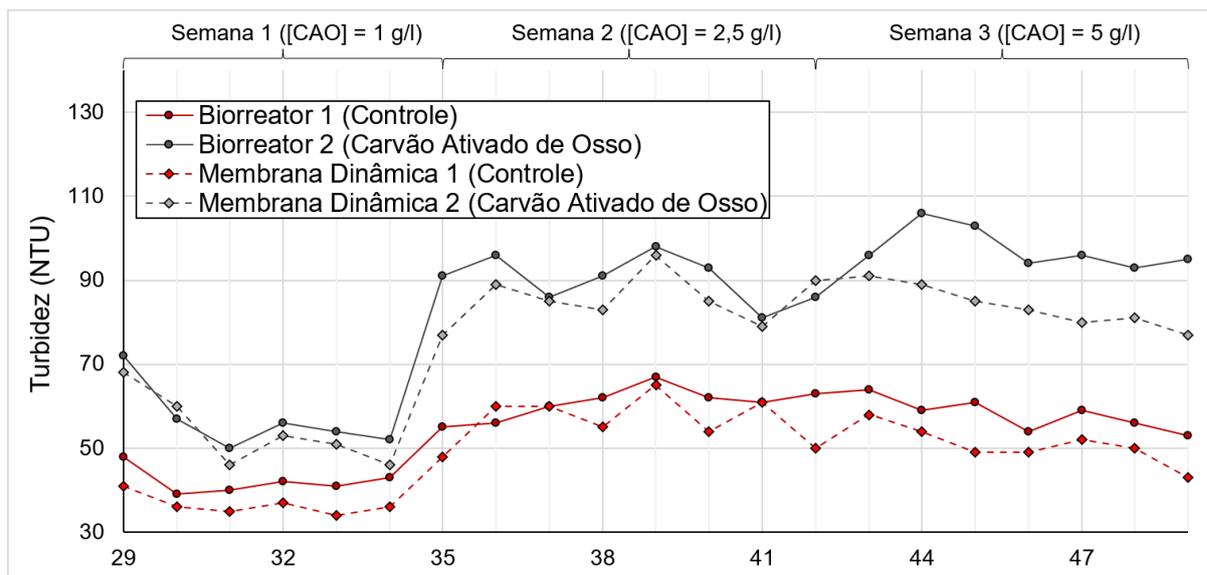


Figura 56. Valores de turbidez no efluente dos biorreatores semi-contínuos e membranas dinâmicas durante os 20 dias da terceira etapa experimental.

Na terceira fase (Figura 56), foram observados turbidez estabilizada e resultados mais consistentes, com melhor desempenho e menos episódios de piora do efluente pós-MD. Entretanto, é relevante apontar que, mediante a introdução do CAO em doses de 2,5 e 5 g/l (mas não de 1 g/l), houve aumento significativo na turbidez do biorreator com carvão. Uma vez que os biorreatores estiveram sob rápida e constante agitação, acredita-se que o impacto das pás agitadoras nos grãos de CAO tenha cominuído os mesmos, com esse processo de fragmentação contribuindo para a formação de sólidos suspensos de difícil sedimentação. Portanto, é possível que a introdução de carvão granular acima de determinada dose seja responsável pelo aumento de turbidez em sistemas sob forte grau de agitação, o que fornece uma diretriz quanto ao uso do insumo nesse contexto.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho de dissertação, foram abordadas as problemáticas socioambientais relacionadas aos CPE, com foco em agrotóxicos herbicidas no contexto brasileiro. Foi investigada a aplicabilidade de biorreatores anaeróbios associados a módulos de MD, além de CAO, como alternativa para tratar efluentes contaminados por esses compostos. Para isso, foram selecionados 2,4-D e ATZ, dois

dos herbicidas mais amplamente utilizados no país, apesar de implicados em uma série de prejuízos econômicos, sociais e ambientais.

Em ensaio com biorreatores em batelada, observou-se que o TDH de 21 dias possibilitou a remoção de 98% de 2,4-D presente em 50 mg/l na fase líquida. Por outro lado, concentrações mais elevadas (100 e 150 mg/l) apresentaram eficiências de remoção bastante reduzidas. Interessantemente, a combinação de 2,4-D (100 mg/l) com ATZ (5 mg/l) proporcionou aumento na eficiência de remoção de 23 para 47%, apesar da ATZ ter se mostrado totalmente recalcitrante aos tratamentos testados em todas as fases experimentais. Não foi detectado nenhum impacto na produção de biogás e metano, sugerindo que a metanogênese é insensível aos agrotóxicos nas doses utilizadas.

Ao comparar biorreatores semi-contínuos acoplados a módulos externos de MD, tanto na ausência quanto na presença de diferentes concentrações de CAO, verificou-se que o tratamento foi ineficaz na remoção dos herbicidas de forma geral, embora tenha demonstrado bons resultados na redução da matéria orgânica. O regime de alimentação semi-contínuo se mostrou desfavorável para a operação das MD, possivelmente devido às oscilações de pressão a ele associadas. Apesar disso, após a estabilização das membranas e utilizando módulos de baixo custo e fácil construção, observou-se melhora na turbidez, teor de sólidos e DQO do efluente filtrado.

Em conjunto, esses resultados indicam que a DA, na ausência de inóculo especializado e com TDH de poucos dias ou horas, é inadequada para a remoção de 2,4-D e ATZ de efluentes, mas que a tecnologia de MD tem potencial de, com pequeno investimento, aumentar a eficiência global de tratamento de digestores anaeróbios. Em experimentos futuros, sugere-se a combinação de CAO a reatores operando em temperaturas mais baixas e com organismos psicrófilos, a fim de potencializar as propriedades adsorptivas do carvão e melhorar a remoção dos contaminantes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Asheh, S., Bagheri, M., & Aidan, A. (2021). Membrane bioreactor for wastewater treatment: a review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4, 100109. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100109>.
- Almeida, I. R. (2023). Remoção do fungicida carbendazim por adsorção em carvão ativado granular. Tese de Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Lipps, W. C., Braun-Howland, E. B., Baxter, T. E., eds. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 24th ed. Washington DC: APHA Press; 2023.
- Antunes, E., Vuppaladadiyam, A. K., Sarmah, A. K., Varsha, S., Pant, K. K., Tiwari, B., & Pandey, A. (2021). Application of biochar for emerging contaminant mitigation. *Advances in Chemical Pollution, Environmental Management and Protection*, 65–91. <https://doi.org/10.1016/bs.apmp.2021.08.003>.
- Baker, F. S., Miller, C. E., Repik, A. J., & Tolles, E. D. (2000). Activated Carbon. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0103200902011105.a01>.
- Bao, Y., Zhao, S., Wu, N., Yuan, Y., Ruan, L., & He, J. (2024). Degradation of atrazine by an anaerobic microbial consortium enriched from soil of an herbicide-manufacturing plant. *Current Microbiology*, 81(5), 117. <https://doi.org/10.1007/s00284-024-03624-w>.
- Belchior, D. C. V., Saraiva, A. S., López, A. M. C., & Scheidt, G. N. (2017, September 24). Impactos de agrotóxicos sobre o meio ambiente e a saúde humana. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, 34(1), 135–151. <https://seer.sct.embrapa.br/index.php/cct/article/view/26296/13929>.
- Berkessa, Y. W., Yan, B., Li, T., Jegatheesan, V., & Zhang, Y. (2020). Treatment of anthraquinone dye textile wastewater using anaerobic dynamic membrane bioreactor: performance and microbial dynamics. *Chemosphere*, 238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124539>.
- Boopathy, R. (2017). Anaerobic degradation of atrazine. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 119, 626–630. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.002>.
- Bortolini, J., Tavares, M. H. F., Silva, A. C. G., Freitag, D. T., Fleck, L., & Kuczman, O. (2021). Effect of different inoculations on biogas and methane production through anaerobia biodigestion using residues from the avícola sector. *Ciência e Natura*, 42, e52. <https://doi.org/10.5902/2179460X40563>.

Botheju, D., & Bakke, R. (2011). Oxygen effects in anaerobic digestion – a review. *The Open Waste Management Journal*, 4, 1–19.
<http://dx.doi.org/10.2174/1876400201104010001>.

Bothfeld, F. (2021). Contaminants of emerging concern and wastewater treatment. Water Quality Program, Washington State Department of Ecology. Disponível em:
<https://apps.ecology.wa.gov/ecy/publications/summarypages/2110006.html>.

Brasil. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Publicada no Diário Oficial nº 92 em 16 de maio de 2011.

Butcher, C. (1994). Versatile membrane. *Chemical Engineer* (London), 558, 21–22.

Câmara dos Deputados – Agência Câmara de Notícias, 26 de fevereiro de 2024. “Projeto proíbe uso de agrotóxicos que contenham atrazina no Brasil”. Disponível em:
<https://web.archive.org/web/20240228003537/https://www.camara.leg.br/noticias/1038123-projeto-proibe-uso-de-agrotoxicos-que-contenham-atrazina-no-brasil/>.

Chernicharo, C. A. L. (2007). Principles of biological wastewater treatment – Anaerobic reactors, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte.

Chernicharo, C. A. L. (2016). Reatores Anaeróbios – Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. 2ª ed, Belo Horizonte – MG. Editora UFMG.

Chernicharo, C. A. L., & Campos, C. M. M. (1995). Tratamento anaeróbio de esgotos. Depto. de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da UFMG, Apostila, 65 p.

Cioabla, A. E., Ionel, I., Dumitrel, G. A., & Popescu, F. (2012). Comparative study on factors affecting anaerobic digestion of agricultural vegetal residues. *Biotechnology for Biofuels*, 5, 39. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-39>.

Codevasf. (2015). Manual de Comunicação e Organização Social: Esgotamento Sanitário / coord. Geral Cintia Philippi Sales; coord. Técnica Rovena Serralha Teodoro; equipe técnica Aline Tavares Oliveira et al. Brasília: Codevasf, 2015. ISBN 978-85-89503-19-8.

CONAMA, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. (2011). Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

CONSEMA, Resolução nº 355/2017, de 13 de julho de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

Croll, B. T. (1992). Membrane technology: The way forward? *Journal of the Institution of Water and Environmental Management*, 6(2), 121–129.

de Castro Lima, J. A. M., Labanowski, J., Bastos, M. C., Zanella, R., Prestes, O. D., de Vargas, J. P. R., Mondamert, L., Granado, E., Tiecher, T., Zafar, M., Troian, A., Le Guet, T., & Dos Santos, D. R. (2020). "Modern agriculture" transfers many pesticides to watercourses: a case study of a representative rural catchment of southern Brazil. *Environmental Science and Pollution Research International*, 27(10), 10581–10598. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06550-8>.

De Graaff, M. S., Temmink, H., Zeeman, G., & Buisman, C. J. N. (2010). Anaerobic treatment of concentrated black water in a UASB reactor at a short HRT. *Water*, 2(1), 101–119. <http://dx.doi.org/10.3390/w2010101>.

Defarge, N., De Vendômois, J. S., & Séralini, G. (2018). Toxicity of formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides. *Toxicology Reports*, 5, 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.12.025>.

Deitz, V. R. Bibliography of solid adsorbents: an annotative bibliographical survey of the scientific literature on bone char, activated carbons, and other technical solid adsorbents, for the years 1900 to 1942 inclusive. Washington, 1944.

Deschamps, L., Merlet D., Lemaire, J., Imatoukene, N., Filali, R., Clément, T., Lopez, M., & Theoleyre, M.A. (2021). Excellent performance of anaerobic membrane bioreactor in treatment of distillery wastewater at pilot scale. *Journal of Water Process Engineering*, 41, 102061. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102061>.

Deublein, D., Steinhauser, A. Biogas from Waste and Renewable Resources. Germany: Wiley-VCH, 2011

Dhiman, S., Balakrishnan, M., Naddeo, V., & Ahsan, N. (2023). Performance of anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) with sugarcane bagasse ash-based ceramic membrane treating simulated low-strength municipal wastewater: effect of operation conditions. *Water Air and Soil Pollution*, 234, 141. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06173-3>.

Dickson, A.G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 28, 609–623. [http://dx.doi.org/10.1016/0198-0149\(81\)90121-7](http://dx.doi.org/10.1016/0198-0149(81)90121-7).

Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj>.

Ersahin, M. E., Gimenez, J. B., Ozgun, H., Tao, Y., Spanjers, H., & van Lier, J. B. (2016). Gas-lift anaerobic dynamic membrane bioreactors for high strength synthetic wastewater treatment: effect of biogas sparging velocity and HRT on treatment performance. *Chemical Engineering Journal*, 305, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.003>.

Ersahin, M. E., Ozgun, H., Tao, Y., & van Lier, J. B. (2014). Applicability of dynamic membrane technology in anaerobic membrane bioreactors. *Water Research*, 48(1), 420–429. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.054>.

Ersahin, M. E., Tao, Y., Ozgun, H., Gimenez, J. B., Spanjers, H., & van Lier, J. B. (2017). Impact of anaerobic dynamic membrane bioreactor configuration on treatment and filterability performance. *Journal of Membrane Science*, 526, 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.057>.

Ersahin, M. E., Tao, Y., Ozgun, H., Spanjers, H., & van Lier, J. B. (2016). Characteristics and role of dynamic membrane layer in anaerobic membrane bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 113(4), 761–771. <https://doi.org/10.1002/bit.25841>.

FAO – Food and Agriculture Organization of United Nations. (2023). Pesticides use and trade: 1990 – 2021. FAOSTAT Analytical Brief 70. ISSN 2709-0078 [Online].

FAO – Food and Agriculture Organization of United Nations. (2024) FAOStats: crops and livestock products. Rome: Food and Agriculture Organization of United Nations. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>.

Flores-Rodriguez, C., Reddy, C. N., & Min, B. (2019). Enhanced methane production from acetate intermediate by bioelectrochemical anaerobic digestion at optimal applied voltages. *Biomass & Bioenergy*, 127, 105261. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105261>.

Freisthler, M. S., Robbins, C. R., Benbrook, C. M., Young, H. A., Haas, D. M., Winchester, P. D., & Perry, M. J. (2022). Association between increasing agricultural use of 2,4-D and population biomarkers of exposure: findings from the National Health and Nutrition Examination Survey, 2001-2014. *Environmental Health*, 21(1), 23. <https://doi.org/10.1186/s12940-021-00815-x>.

Gu, J. G., Fan, Y., & Gu, J. D. (2003). Biodegradability of atrazine, cyanazine and dicamba under methanogenic condition in three soils of China. *Chemosphere*, 52(9), 1515–1521. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00490-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00490-9).

Hanson, W., Strid, A., Gervais, J., Cross, A., & Jenkins, J. (2020) Atrazine Fact Sheet. National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. Disponível em: <http://npic.orst.edu/factsheets/atrazine.html>.

Hart, A., Porbeni, D. W., Omonmhenle, S., & Peretomode, E. (2023). Waste bone char-derived adsorbents: characteristics, adsorption mechanism and model approach. *Environmental Technology Reviews*, 12(1), 175–204. <https://doi.org/10.1080/21622515.2023.2197128>.

Hawkes, F. R., Guwy, A. J., Hawkes, D. L., & Rozzi, A. G. (1994). On-line monitoring of anaerobic digestion: application of a device for continuous measurement of bicarbonate alkalinity. *Water Science and Technology*, 30(12), 1-10. <https://doi.org/10.2166/wst.1994.0571>.

Hu, Y., Jiang, Z., Hou, A., Wang, X., Zhou, Z., Qin, B., Cao, B., & Zhang, Y. (2023). Impact of atrazine on soil microbial properties: a meta-analysis. *Environmental Pollution*, 323, 121337. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121337>.

Hu, Y., Wang, X. C., Ngo, H. H., Sun, Q., & Yang, Y. (2018). Anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for wastewater treatment: a review. *Bioresource Technology*, 247, 1107–1118. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.101>.

Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production — a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966–2005. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>.

Islam, F., Wang, J., Farooq, M. A., Khan, M. S. S., Xu, L., Zhu, J., Zhao, M., Muños, S., Li, Q. X., & Zhou, W. (2018). Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environment International*, 111, 332–351. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020>.

Jaimes-Estévez, J., Martí-Herrero, J., Poggio, D., Zafra, G., Gomez, K., Escalante, H., & Castro, L. (2023). The role of biochar in the psychrophilic anaerobic digestion: effects on kinetics, acids metabolism, and microbial population. *Bioresource Technology Reports*, 23, 101566. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101566>.

Jenkins, S. R., Morgan, J. M., & Sawyer, C. L. (1983). Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 55(5), 448–453. <http://www.jstor.org/stable/25041903>.

Ji, J., Apurva, K., Zhengsheng, Y., Aman, K., Pu, L., & Xiangkai, L. (2020). Anaerobic membrane bioreactors for treatment of emerging contaminants: a review. *Journal of Environmental Management*, 270, 110913. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110913>.

Jia, R., Tao, Q., Sun, D., & Dang, Y. (2022). Carbon cloth self-forming dynamic membrane enhances anaerobic removal of organic matter from incineration leachate via direct interspecies electron transfer. *Chemical Engineering Journal*, 445. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136732>.

Jiao, C., Hu, Y., Zhang, X., Jing, R., Zeng, T., Chen, R., & Li, Y.-Y. (2022). Process characteristics and energy self-sufficient operation of a low-fouling anaerobic dynamic membrane bioreactor for up-concentrated municipal wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 843. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156992>.

Jnr, M. H., & Spiff, A. I. (2005). Effects of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8(2), 162–169. <https://hdl.handle.net/1807/5713>.

Kim, J., Kim, K., Ye, H., Lee, E., Shin, C., McCarty, P. L., & Bae, J. (2011). Anaerobic fluidized bed membrane bioreactor for wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, 45(2), 576–581. <https://doi.org/10.1021/es1027103>.

Konrad, O., Bezama, A., Prade, T., Backes, G.M., & Oechsner, H. (2016). Enhancing the analytical capacity for biogas development in Brazil: assessment of an original measurement system for low biogas flow rates out of agricultural biomass residues. *Engenharia Agrícola*, 36, 792–798. <https://doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v36n5p792-798/2016>.

Kwon, Y., Park, J., Kim, G.-B., Jo, Y., Park, S., & Kim, S.-H. (2023). Anaerobic digestion of sewage sludge using anaerobic dynamic membrane bioreactor under various sludge composition and organic loading rates. *Bioresource Technology*, 384. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129275>.

Lermen, J., Bernieri, T., Rodrigues, I. S., Suyenaga, E. S., & Ardenghi, P. G. (2018). Pesticide exposure and health conditions among orange growers in Southern Brazil. *Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, 53(4), 215–221. <https://doi.org/10.1080/03601234.2017.1421823>.

Lettinga, G., Hulshoff, Pol, L. W., & Zeeman, G. (1996). Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic Wastewater Treatment. Lecture Notes. Wageningen Agricultural University, January 1996.

Liu, L., Hu, Y., Qu, Y., Cheng, D., Yang, Y., Chen, R., & Ji, J. (2023). Performance enhancement of an upflow anaerobic dynamic membrane bioreactor via granular activated carbon addition for domestic wastewater treatment. *Sustainability*, 15(2), 1055. <http://dx.doi.org/10.3390/su15021055>.

Lopes, C. V. A., & De Albuquerque, G. S. C. (2018). Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. *Saúde Em Debate*, 42(117), 518–534. <https://doi.org/10.1590/0103-1104201811714>.

Lopes, J. D. A. (2017). Remoção de compostos persistentes com biorreator de membrana e adsorção em carvão ativado. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

Lopes-Ferreira, M., Maleski, A. L. A., Balan-Lima, L., Bernardo, J. T. G., Hipolito, L. M., Seni-Silva, A. C., Batista-Filho, J., Falcao, M. A. P., & Lima, C. (2022). Impact of pesticides on human health in the last six years in Brazil. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(6), 3198. <https://doi.org/10.3390/ijerph19063198>.

Ma, J., Dai, R., Chen, M., Khan, S. J., & Wang, Z. (2018). Applications of membrane bioreactors for water reclamation: micropollutant removal, mechanisms and perspectives. *Bioresource Technology*, 269, 532–543. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.121>.

Matias, T. P., Braga, J. K., Damasceno, L. H. S., & Brucha, G. (2021). Overview of atrazine biodegradation under different oxidation-reduction conditions. *Research, Society and Development*, 10(8), e59910817689. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17689>.

Merotto Jr, A., Gazziero, D. L. P., Oliveira, M. C., Scursioni, J., Garcia, M. A., Figueroa, R., & Turra, G. M. (2022). Herbicide use history and perspective in South America. *Advances*

in *Weed Science*, 40(spe1). <http://dx.doi.org/10.51694/AdvWeedSci/2022;40:seventy-five010>.

Ministério da Saúde, Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Moraes, R. F. M. (2019). Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA). Disponível em: https://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9371/1/td_2506.pdf.

Muñoz-Quezada, M. T., Lucero, B. A., Gutiérrez-Jara, J. P., Buralli, R. J., Zúñiga-Venegas, L., Muñoz, M. P., Ponce, K. V., & Iglesias, V. (2020). Longitudinal exposure to pyrethroids (3-PBA and trans-DCCA) and 2,4-D herbicide in rural schoolchildren of Maule region, Chile. *Science of The Total Environment*, 749, 141512. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141512>.

Nejad, B. G., Kakavandi, N. R., Mirzaei, S., Pouyani, N. R., & Sezavar, A. H. (2023). Exposure to atrazine by drinking water and the increased risk of neonatal complications in consequence: a meta-analysis. *International Journal of Environmental Health Research*, 1–10. <https://doi.org/10.1080/09603123.2023.2219980>.

Nie, E., He, P., Zhang, H., Hao, L., Shao, L., & Lü, F. (2021). How does temperature regulate anaerobic digestion. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 150, 111453. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111453>.

Noguera-Oviedo, K., & Aga, D. S. (2016). Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *Journal of Hazardous Materials*, 316, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.058>.

Nuvolari, A., Martinelli, A., Telles, D. D., Ribeiro, J. T., Myashita, N. J., Rodrigues, R. B., Araujo, R. Esgoto Sanitário – coleta, transporte e reúso agrícola. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2011.

OECD (1992), Test No. 301: Ready Biodegradability, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264070349-en>.

Official Journal of the European Union, commission decision of 10 March 2004, concerning the non-inclusion of atrazine in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance. Document number C(2004) 731. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004D0248&from=EN>.

Oliveira, D. M., Agostinetto, L., & Siegloch, A. E. (2021). Glifosato nas portarias de potabilidade da água dos dez países mais consumidores de agrotóxicos. *Revista*

Interdisciplinar de Estudos em Saúde, 10(1), 43–51.
<https://doi.org/10.33362/ries.v10i1.2686>.

Oliveira, J. L. M., Ferreira, E. M., Silva, D. P., Dezotti, M., & Langenbach, T. (2013). Fate of the herbicide 14C-atrazine during sewage treatment on a lab-scale bioreactor. *Revista Ambiente & Água*, 8(2). <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1039>.

Pan, W., Ouyang, H., Tan, X., Deng, R., Gu, L., & He, Q. (2022). Anaerobic dynamic membrane bioreactors for synthetic blackwater treatment under room temperature and mesophilic conditions. *Bioresource Technology*, 355. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127295>.

Pan, W., Ouyang, H., Tan, X., Yan, S., Zhang, R., Deng, R., Gu, L., & He, Q. (2023). Effects of biochar addition towards the treatment of blackwater in anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR): comparison among room temperature, mesophilic and thermophilic conditions. *Bioresource Technology*, 374, 128776. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128776>.

Pileggi, M., Pileggi, S. A. V., & Sadowsky, M. J. (2020). Herbicide bioremediation: from strains to bacterial communities. *Heliyon*, 6(12), e05767. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05767>.

Portal g1, 04 de fevereiro de 2023. “Bolsonaro liberou 2.182 agrotóxicos em 4 anos, recorde para um governo desde 2003”. Disponível em: <https://web.archive.org/web/20240421174114/https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2023/02/04/bolsonaro-liberou-2182-agrotoxicos-em-4-anos-recorde-para-um-governo-desde-2003.ghtml>.

Pu, Y., Fu, Z., Li, T., Chen, Y., & Zhou, Z. (2022). A novel anaerobic gravity-driven dynamic membrane bioreactor (AnGDMBR): performance and fouling characterization. *Membranes*, 12(7), 683. <https://doi.org/10.3390/membranes12070683>.

Queiroz, A. R. S., Delatorre, C. A., Lucio, F. R., Rossi, C. V. S., Zobiolo, L. H. S., & Merotto, A. (2020). Rapid necrosis: a novel plant resistance mechanism to 2,4-D. *Weed Science*, 68(1), 6–18. doi: <https://doi.org/10.1017/wsc.2019.65>.

Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. (2011). Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Publicada no DOU nº 92, de 16/06/2011, pág. 89.

Reuters, 05 de outubro de 2023. “Brazilian prosecutors seek to ban popular herbicide atrazine”. Disponível em: <https://web.archive.org/web/20231101202109/https://www.reuters.com/world/americas/brazilian-prosecutors-seek-ban-popular-herbicide-atrazine-2023-10-05/>.

- Ripley, L. E., Boyle, W. C., & Converse, J. C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Water Pollution Control Federation*, 58(5), 406–411. <http://www.jstor.org/stable/25042933>.
- Robles, A., Latrille, E., Ribes, J., Bernet, N., & Steyer, J. P. (2016). Electrical conductivity as a state indicator for the start-up period of anaerobic fixed-bed reactors. *Water Science and Technology*, 73(9), 2294–2300. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.031>.
- Rohr, J. R., & McCoy, K. A. (2010). A qualitative meta-analysis reveals consistent effects of atrazine on freshwater fish and amphibians. *Environmental Health Perspectives*, 118(1), 20–32. <https://doi.org/10.1289/ehp.0901164>.
- Rossner, A., Snyder, S. A., & Knappe, D. R. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research*, 43(15), 3787–3796. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.009>.
- Saleh, I., Zouari, N., & Al-Ghouti, M.A. (2020). Removal of pesticides from water and wastewater: chemical, physical and biological treatment approaches. *Environmental Technology and Innovation*, 19, 101026. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>.
- Sene, L., Converti, A., Secchi, G. a. R., & Simão, R. C. G. (2010). New aspects on atrazine biodegradation. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 53(2), 487–496. <https://doi.org/10.1590/s1516-89132010000200030>.
- Show, K. Y., Yan, Y., Yao, H., Guo, H., Li, T., Show, D. Y., Chang, J. S., & Lee, D. J. (2020). Anaerobic granulation: A review of granulation hypotheses, bioreactor designs and emerging green applications. *Bioresource Technology*, 300, 122751. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122751>.
- Shrestha, S., Xue, S., Kitt, D., Song, H., Truysers, C., Muermans, M., Smets, I., & Raskin, L. (2022). Anaerobic dynamic membrane bioreactor development to facilitate organic waste conversion to medium-chain carboxylic acids and their downstream recovery. *ACS ES&T Engineering*, 2(2), 169–180. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00273>.
- Silva Fonseca, P. R., Centeno Mora, E. J., Batista, I. F., & de Lemos Chernicharo, C. A. (2022). Development and performance of a dynamic membrane for anaerobic wastewater treatment – an analysis with different mesh pore sizes and configurations. *Water Science and Technology*, 85(5), 1400–1411. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.042>.
- Svojitka, J., Dvořák, L., Studer, M., Straub, J. O., Frömelt, H., & Wintgens, T. (2017). Performance of an anaerobic membrane bioreactor for pharmaceutical wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 229, 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.022>.
- Tadkaew, N., Hai, F. I., McDonald, J. A., Khan, S. J., & Nghiem, L. D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water Research*, 45(8), 2439–2451. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.023>.

Tang, J., Yang, H., Pu, Y., Hu, Y., Qu, X., Chen, S., Wang, X. C., Ngo, H. H., Li, Y., & Abomohra, A. (2023). Bioenergy production from swine wastewater based on a combined process of anaerobic dynamic membrane reactor and microalgae cultivation: Feasibility and performance. *Science of the Total Environment*, 899. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165621>.

U.S. Environmental Protection Agency. "Anaerobic Sludge Digestion: Operations Manual". Washington DC, 1976.

Verein Deutscher Ingenieure - VDI 4630. Fermentation of organic materials: characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. Norma Técnica da Associação Alemã de Engenheiros. Alemanha, 2016.

von Sperling, M. (1995). Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, Belo Horizonte, 240 p.

Wu, F., Xie, J., Xin, X., & He, J. (2022). Effect of activated carbon/graphite on enhancing anaerobic digestion of waste activated sludge. *Frontiers in Microbiology*, 13, 999647. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.999647>.

Xie, Z., Wang, Z., Wang, Q., Zhu, C., & Wu, Z. (2014). An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for landfill leachate treatment: performance and microbial community identification. *Bioresource Technology*, 161, 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.014>.

Xing, B.-S., Chang, X.-L., Cao, S., Wu, D., Zhang, Y., Tang, X.-F., Li, Y.-Y., Wang, X. C., & Chen, R. (2023). Long-term in-situ starvation and reactivation of co-digestion with food waste and corn straw in a continuous AnDMBR: Performance, sludge characteristics, and microorganism community. *Science of the Total Environment*, 882. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163673>.

Xing, B.-S., Zhang, Y., Zhang, R.-Q., Ma, J., Chang, X.-L., Tang, X.-F., Li, Y.-Y., Wang, X. C., & Chen, R. (2023). An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) system enhanced the biogas conversion efficiency and stability of mesophilic codigestion with waste activated sludge and food waste. *Chemical Engineering Journal*, 471. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144432>.

Xu, X., Yan, M., Sun, Y., & Li, Y. (2023). Bioaugmentation with cold-tolerant methanogenic culture to boost methane production from anaerobic co-digestion of cattle manure and corn straw at 20 °C. *Chemical Engineering Journal*, 466. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143183>.

Yang, Y., Deng, W., Zhang, J., Dzakpasu, M., Chen, R., Wang, X. C., & Hu, Y. (2023). A novel precoated anaerobic dynamic membrane bioreactor for real domestic wastewater treatment: in-situ formation, filtration performance and characterization of dynamic membrane. *Chemical Engineering Journal*, 466, 143313. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143313>.

Yang, Y., Zang, Y., Hu, Y., Wang, X. C., & Ngo, H. H. (2020). Upflow anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for wastewater treatment at room temperature and short HRTs: Process characteristics and practical applicability. *Chemical Engineering Journal*, 383. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123186>.

Yu, H., Wang, Z., Wu, Z., & Zhu, C. (2016). Enhanced waste activated sludge digestion using a submerged anaerobic dynamic membrane bioreactor: performance, sludge characteristics and microbial community. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep20111>.

Zhang, J., Chua, H. C., Zhou, J., & Fane, A. G. (2006). Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, 284(1–2), 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.022>.

Zhang, X., Wang, Z., Wu, Z., Wei, T., Lu, F., Tong, J., & Mai, S. (2011). Membrane fouling in an anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for municipal wastewater treatment: Characteristics of membrane foulants and bulk sludge. *Process Biochemistry*, 46(8), 1538–1544. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.04.002>.

Zhao, J., Li, Y., & Euverink, G. J. W. (2022). Effect of bioaugmentation combined with activated charcoal on the mitigation of volatile fatty acids inhibition during anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal*, 428, 15, 131015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131015>.

Zhen, X., Luo, M., Dong, H., Fang, L., Wang, W., Feng, L., & Yu, Q. (2022). Effect of organic load regulation on anaerobic digestion performance and microbial community of solar-assisted system of food waste. *Water Reuse*, 1, 12(2), 260–273. <https://doi.org/10.2166/wrd.2022.107>.

Zhou, L., Zhao, B., Lin, Y., Shao, Z., Zeng, R., Shen, Y., Zhang, W., Jian, Y., & Zhuang, W.-Q. (2022). Identification of dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) and denitrification in the dynamic cake layer of a full-scale anoxic dynamic membrane bioreactor for treating hotel laundry wastewater. *Chemosphere*, 307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136078>.

Zhu, S., Zhang, T., Wang, Y., Zhou, X., Wang, S., & Wang, Z. (2021). Meta-analysis and experimental validation identified atrazine as a toxicant in the male reproductive system. *Environmental Science and Pollution Research International*, 28(28), 37482–37497. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13396-6>.