

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE BISFENOL-A EM UM REATOR DE LEITO
MÓVEL COM BIOFILME E DOS IMPACTOS NA NITRIFICAÇÃO E
DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

Victor Ferreira de Mello

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

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho
Dezotti
Maurício Carvalho Matheus

Rio de Janeiro
Maio de 2022

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE BISFENOL-A EM UM REATOR DE LEITO
MÓVEL COM BIOFILME E DOS IMPACTOS NA NITRIFICAÇÃO E
DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

Victor Ferreira de Mello

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

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Maurício Carvalho Matheus

Aprovada por: Prof^a. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Dr. Maurício Carvalho Matheus
Prof^a. Daniele Maia Bila
Prof^a. Juacyara Carbonelli Campos

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
MAIO DE 2022

Mello, Victor Ferreira de

Avaliação da remoção de Bisfenol-A em um reator de leito móvel com biofilme e dos impactos na nitrificação e degradação de matéria orgânica / Victor Ferreira de Mello.
– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2022.

XIV, 70 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Maurício Carvalho Matheus

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 62-71

1. Reator de leito móvel com biofilme - MBBR. 2. Bisfenol-A. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por todas as bênçãos concedidas.

À minha mãe e meu irmão que me deram o suporte, apoio, compreensão e me ajudaram a me manter firme nessa caminhada.

À Ana, Beatriz e Mario que me ajudaram em muitos momentos de estresse me dando apoio e suporte, e corrigindo os meus erros de português.

Aos amigos e colegas de laboratório Fernanda, Nicolly, Maurício, Laíse e Letícia por todos os momentos de conversa, trocas de conhecimento, cumplicidade, ajuda e apoio.

À Prof^a. Márcia e ao Dr. Maurício pelas conversas, apoio, aconselhamentos, motivação e transmissão de conhecimentos.

Aos funcionários da COPPE por toda ajuda e comprometimento fornecidos ao longo desses dois anos.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

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

AValiação DA REMoção DE BISFENOL-A EM UM REATOR DE LEITO
MÓVEL COM BIOFILME E DOS IMPACTOS NA NITRIFICAÇÃO E
DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

Victor Ferreira de Mello

Maio/2022

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Maurício Carvalho Matheus

Programa: Engenharia Química

O Bisfenol-A (BPA) é um composto amplamente utilizado pelas indústrias de plástico, e reconhecidamente perigoso à saúde e ao meio ambiente. Sua remoção por processos biológicos é desejável, porém precisa ser mais amplamente estudada. Nesse contexto, foi avaliado o tratamento de BPA em matriz de efluente sanitário sintético, em um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) – com TRH de 6h e $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ - e os impactos causados na remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal pela adição do BPA na alimentação do reator. A operação foi dividida em dois períodos, sendo as taxas máximas de remoção obtidas para a alimentação de efluente sem e com BPA. A presença de BPA impactou os processos de remoção de matéria orgânica, como observado na redução das taxas máximas de remoção volumétrica, superficial e específica em 28,5, 32 e 33,2%, respectivamente. A remoção de nitrogênio também sofreu impacto com a adição de bisfenol-A, com diminuição das taxas máximas de remoção volumétrica, superficial e específica em 21, 21,7 e 21,5%, respectivamente. No entanto, durante a operação contínua do reator, as médias de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal foram de 84,58% e 97,55%, respectivamente, antes da adição de BPA na alimentação, e 79,52% e 97,60% na presença de BPA. A remoção de BPA atingiu valores de 72,8% após um período de adaptação do MBBR ao Bisfenol-A. Esse trabalho traz resultados que são

poucos ou inexistentes na literatura sobre o impacto do BPA em processos biológicos de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal.

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

ASSESSMENT OF BISPHENOL-A REMOVAL IN A MOVING BED BIOFILM REACTOR AND THE IMPACTS ON NITRIFICATION AND DEGRADATION OF ORGANIC MATTER

Victor Ferreira de Mello

May/2022

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Maurício Carvalho Matheus

Department: Chemical Engineering

Bisphenol-A (BPA) is a compound widely used by the plastics industries, and known to be dangerous to health and the environment. Its removal by biological processes is desirable, but needs to be more widely studied. In this context, the treatment of BPA in a synthetic sanitary effluent matrix was evaluated in a moving bed reactor with biofilm (MBBR) - with 6h HRT and $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ - and the impacts caused in the removal of organic matter and ammoniacal nitrogen. by adding BPA to the reactor feed. The operation was divided into two periods, with the maximum removal rates obtained for the effluent feeding without and with BPA. The presence of BPA impacted the processes of removal of organic matter, as observed in the reduction of the maximum rates of volumetric, surface and specific removal by 28.5, 32 and 33.2%, respectively. Nitrogen removal was also impacted by the addition of bisphenol-A, with a decrease in maximum volumetric, surface and specific removal rates by 21, 21.7 and 21.5%, respectively. However, during the continuous operation of the reactor, the average removal of COD and ammonia nitrogen were 84.58% and 97.55%, respectively, before the addition of BPA in the feed, and 79.52% and 97.60 % in the presence of BPA. BPA removal reached values of 72.8% after a period of adaptation of MBBR to Bisphenol-A. This work brings results that are few or inexistent in the literature on the impact of BPA in biological processes of removal of organic matter and ammoniacal nitrogen.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	Objetivos Específicos	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	Desreguladores Endócrinos	5
3.2	Bisfenol-A.....	11
3.2.1	Bisfenol-A como Poluente	12
3.2.2	Remoção de Bisfenol-A de Efluentes Aquosos	16
3.3	MBBR.....	21
3.3.1	Remoção Biológica Aeróbica de Matéria Orgânica.....	26
3.3.2	Remoção Biológica de Nitrogênio: Nitrificação.....	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Efluente Sintético.....	30
4.2	MBBR.....	32
4.3	Ensaio Cinéticos em Batelada de Remoção de DQO, Nitrogênio Amoniacal e Bisfenol-A	33
4.4	Parâmetros Analisados	34
4.4.1	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	35
4.4.2	Nitrogênio Amoniacal (N-NH ₄ ⁺)	36
4.4.3	Nitrato (NO ₃ ⁻)	36
4.4.4	Nitrito (NO ₂ ⁻)	36
4.4.5	Sólidos Suspensos Totais (SST), Voláteis (SSV) e Fixos (SSF).....	37
4.4.6	Sólidos Aderidos Totais (SAT), Voláteis (SAV) e Fixos (SAF).....	38
4.4.7	Bisfenol-A.....	38
4.4.8	Oxigênio Dissolvido, Temperatura e pH.....	39
4.5	Análise Estatística.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Parâmetros Operacionais: OD, pH e Temperatura.....	41
5.2	Remoção da Demanda Química de Oxigênio	42
5.3	Remoção de Nitrogênio Amoniacal	47
5.4	Remoção de Bisfenol-A.....	53

5.5	Sólidos Suspensos e Aderidos.....	57
6	CONCLUSÕES	60
6.1	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	61
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1 – Características-chave dos desreguladores endócrinos. Adaptado de LA MERRILL <i>et al.</i> (2020)	6
Figura 3-2 – Rotas de dispersão de desreguladores endócrinos no meio ambiente. Reproduzido de JONES e REGAN (2019).....	9
Figura 3-3 – Fontes de contaminação humana por desreguladores endócrinos. Reproduzido de JONES e REGAN (2019).....	10
Figura 3-4 – Concentração de Bisfenol-A em amostras de água e esgoto coletadas ao redor do mundo. Reproduzido de SODRÉ, LOCATELLI e JARDIM (2010) <i>a</i> Efluente hospitalar, <i>b</i> mediana, <i>c</i> contaminação direta por esgoto, <i>d</i> riacho de baixo fluxo, <i>e</i> máximo, <i>f</i> riacho de fluxo intermediário, <i>g</i> concentração típica, <i>h</i> água tratada com 13% de remoção, <i>i</i> não detectado dentro dos limites do método no relatório.....	13
Figura 3-5 – Atuação do Bisfenol-A no sistema imunológico. Reproduzido de HUGO <i>et al.</i> (2021).....	15
Figura 3-6 – Rotas propostas para degradação biológica do Bisfenol-A. Adaptado de BATUKBHAI <i>et al.</i> (2022).....	21
Figura 3-7 – Funcionamento de um Reator de Leito Móvel com Biofilme (MBBR). Adaptado de (ØDEGAARD, 2006) (a) Reator Aeróbico; (b) Reator Anóxico ou Anaeróbico; (c) Suporte K1	23
Figura 3-8 – Processos de formação, crescimento e perda de biofilme. Reproduzido de XAVIER <i>et al.</i> (2003).	25
Figura 3-9 – Representação esquemática de transporte e processos de degradação de componentes em biofilmes. Adaptado de BASSIN e DEZOTTI (2011).....	26
Figura 3-10 – Etapas da degradação aeróbica de matéria orgânica. Adaptado de TEBBUTT <i>et al.</i> (1998).....	27
Figura 3-11 – Conversão de compostos nitrogenados em processos biológicos. Adaptado de GRADY <i>et al.</i> (2011).	28
Figura 4-1 – (a) Representação esquemática do reator. Reproduzido de Gaioto (2019)	

(b) Foto do aparato instrumental utilizado no experimento.....	32
Figura 5-1 – Resultados de concentração na entrada e saída do reator e remoção de sDQO.....	42
Figura 5-2 – Resultados dos ensaios cinéticos de sDQO. (a) Concentração de sDQO durante os ensaios cinéticos dos dias 182 e 293. (b) Remoção percentual de sDQO durante os ensaios cinéticos dos dias 182 e 293.....	45
Figura 5-3 – Regressões lineares das taxas máximas de remoção de sDQO.	47
Figura 5-4 – Resultados de concentração na entrada e saída do reator e remoção de N-NH ₄ ⁺	47
Figura 5-5 – Resultados dos ensaios cinéticos – N-NH ₄ ⁺ . (a) Concentração de N-NH ₄ ⁺ durante os ensaios cinéticos dos dias 182 e 293. (b) Remoção percentual de N-NH ₄ ⁺ durante os ensaios cinéticos dos dias 182 e 293.	49
Figura 5-6 – Regressão linear das taxas máximas de remoção de N-NH ₄ ⁺	51
Figura 5-7 – Concentração de espécies nitrogenadas e conversão de nitrogênio amoniacal em N-NO _x ⁻	52
Figura 5-8 – Resultados de concentração na entrada e saída do reator e remoção de BPA.....	53
Figura 5-9 – Resultados dos ensaios cinéticos de remoção de BPA. (a) Concentração de BPA durante os ensaios cinéticos dos dias 164 e 293. (b) Remoção percentual de BPA durante os ensaios cinéticos dos dias 164 e 293.....	55
Figura 5-10 – Regressões lineares das taxas máximas de remoção de BPA.	57
Figura 5-11 – Concentrações de SSV e SSF, e relação SSV/SST ao longo da operação.	57
Figura 5-12 – Concentrações de SAV, SAF, relação SAV/SAT e SAT/(SAT+SST) ao longo da operação.	58
Figura 5-13 – Coloração do biofilme na FASE 2, dia 120, (a), e na FASE 3 (b), dia 220.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 – Principais desreguladores endócrinos monitorados por diferentes agências regulamentadoras. Adaptado de COSTA et al. (2014).....	7
Tabela 3-2 – Propriedades do Bisfenol-A (PUBCHEM, 2022).....	12
Tabela 3-3 – Processos aplicados à remoção de Bisfenol-A. Adaptado de (BATUKBHAI; BUM; PARK, 2022).....	17
Tabela 3-4 – Características de alguns suportes utilizados em sistemas MBBR. Adaptado de RUSTEN <i>et al.</i> (2006).....	24
Tabela 4-1 – Concentração dos componentes do efluente sintético.	31
Tabela 4-2 – Composição dos componentes da solução de micronutrientes. Adaptado de VISHNIAC e SANTER (1957).	31
Tabela 4-3 – Especificações do suporte K1 utilizado no MBBR. Adaptado de RUSTEN <i>et al.</i> (2006).....	33
Tabela 4-4 – Parâmetros analisados, frequência, tipo de amostragem e métodos utilizados nas análises.....	35
Tabela 5-1 – Concentração e remoção médias de sDQO na alimentação e saída do MBBR.....	42
Tabela 5-2 – Taxas de remoção máximas e aparentes de sDQO.	43
Tabela 5-3 – Concentração e remoção médias de N-NH ₄ ⁺ na alimentação e saída do MBBR.....	48
Tabela 5-4 – Taxas máximas e aparentes de remoção de N-NH ₄ ⁺	50
Tabela 5-5 – Concentração e remoção médias de Bisfenol-A na alimentação e saída do reator.	54
Tabela 5-6 – Taxas máxima e aparente de remoção de BPA.	57

ABREVIACÕES

BOA – Bactérias Oxidadoras de Amônio

BON – Bactérias Oxidadoras de Nitrito

BPA – Bisfenol-A (*Bisphenol-A*)

DE's – Desreguladores Endócrinos

DGENV – Direção-Geral do Ambiente (*Directorate-General for the Environment*)

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EEA – Agência Europeia do Ambiente (*European Environment Agency*)

EFSA – Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (*European Food Safety Authority*)

EPS – Substâncias poliméricas extracelulares (*extracellular polymeric substances*)

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

JEA – Agência Japonesa do Meio Ambiente (*Japanese Environmental Agency*)

MBBR – Reator de Leito Móvel com Biofilme (*Moving Bed Biofilm Reactor*)

OD – Oxigênio Dissolvido

OMS – Organização Mundial da Saúde

OSPAR – Convenção de Oslo/Paris para Proteção do Ambiente Marinho do Atlântico Noroeste (*Oslo/Paris Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic*)

PAH – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*)

PCBs – Bifenilas Policloradas (*polychlorinated biphenyls*)

pDQO – Demanda Química de Oxigênio Particulada

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

SAF – Sólidos Aderidos Fixos

SAT – Sólidos Aderidos Totais

SAV – Sólidos Aderidos Voláteis

sDQO – Demanda Química de Oxigênio Solúvel

SSF – Sólidos Suspensos Fixos

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

UKEA – Agência Ambiental do Reino Unido (*United Kingdom Environmental Agency*)

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*U.S. Environmental Protection Agency*)

1 INTRODUÇÃO

O mercado de produtos químicos no ano de 2017 foi responsável por um volume de mais de US\$ 5 trilhões, sendo esperado que este volume de capital dobre até o ano de 2030. Essa tendência crescente no consumo de produtos químicos tem sido observada, principalmente, a partir da Terceira Revolução Industrial, com os conhecimentos técnico-científicos acelerando o desenvolvimento. Juntamente com os avanços tecnológicos, a tendência cada vez maior de urbanização e crescimento econômico, particularmente, dos países em desenvolvimento tem impulsionado a produção de produtos químicos, como polímeros, medicamentos, pesticidas, e tantos outros utilizados diariamente (UNEP, 2019).

Seja de forma direta ou indireta, produtos químicos fazem parte da vida e da sociedade. Produtos de limpeza, higiene pessoal, cosméticos, medicamentos, são inerentes à sociedade, da mesma forma que produtos poliméricos - na forma de plásticos, papéis, entre outros - e combustíveis que abastecem os veículos que transportam pessoas e produtos a todo momento, em todo o mundo. Em contrapartida, nos últimos anos a preocupação por parte das principais agências reguladoras ambientais e de saúde com produtos químicos contaminantes tem aumentado. A Organização Mundial da Saúde (OMS) estimou que em 2016, cerca de 1,6 milhões de pessoas ficaram doentes por causa da interação com certos produtos químicos (UNEP, 2019).

Produtos químicos nocivos são encontrados nos mais inóspitos ecossistemas, como as cadeias de Montanhas do Himalaia e as Fossas das Marianas, onde são encontradas concentrações elevadas de substâncias como pesticidas e bifenilas policloradas (*polychlorinated biphenyls*, PCBs), que foram banidos pela Conferência de Estocolmo, em 2004. Em muitas partes do mundo, as concentrações de substâncias perigosas já banidas pelos muitos tratados e conferências mundiais tem diminuído, entretanto, outras substâncias têm tido um aumento de concentração. Dessa forma, novas substâncias todos os anos são incluídas em listas de vigilância e banidas, conforme as tendências mundiais, para o melhor desenvolvimento das nações, sem promover um risco maior para a sociedade e o meio ambiente (UNEP, 2019).

Das substâncias químicas poluentes atualmente encontradas no meio ambiente, os desreguladores endócrinos são tidos, por organizações reguladoras como a Organização Mundial de Saúde (OMS), a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S.

Environmental Protection Agency, USEPA) e Agência Europeia do Ambiente (*European Environment Agency*, EEA), como substâncias de grande preocupação (AMIN *et al.*, 2018b). Dentre as substâncias que possuem a capacidade de interferir com o sistema endócrino de animais e seres humanos, estão os alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, estrogênios naturais, fitoestrogênios, entre outras substâncias farmacêuticas, substâncias sintéticas e naturais (BILA; DEZOTTI, 2007). Dentre os efeitos adversos causados pela exposição a estas substâncias se encontram doenças como obesidade, infertilidade, dificuldade de aprendizado, perda de memória, diabetes, doenças cardiovasculares, assim como a supressão do sistema imune, aumentando a susceptibilidade de infecções (JONES; REGAN, 2019).

Por serem onipresentes na sociedade do século XXI, esses poluentes são constantemente lançados no meio ambiente – presentes em rejeitos sólidos despejados no solo e água ou na forma de micropartículas na água e ar. Algumas dessas substâncias são facilmente removidas por processos físico-químicos naturais, ou em processos de tratamentos convencionais de efluentes e de rejeitos sólidos. No entanto, muitos desses contaminantes químicos são resistentes, acumulando principalmente nos níveis mais altos das cadeias alimentares e sendo denominados de poluentes orgânicos persistentes (POPs). (JONES; REGAN, 2019).

As características recalcitrantes dessas substâncias, assim como, em muitos casos, a baixa concentração desses contaminantes (na ordem de mg/L, µg/L e até mesmo ng/L), tem impulsionado muitas pesquisas em busca de tratamentos capazes de remover os desreguladores endócrinos, gerando subprodutos inócuos, uma vez que certos tratamentos podem levar a produção de subprodutos tão ou mais nocivos quanto as substâncias iniciais. Os processos utilizados na maioria das estações de tratamento de água e esgoto podem não ser suficientes para a remoção eficaz dessas substâncias (AURIOL *et al.*, 2006).

Dentre os muitos compostos químicos com características de desreguladores endócrinos, o Bisfenol-A (*Bisphenol-A*, BPA) se destaca, uma vez que essa substância pode se ligar com diversos receptores hormonais, como os receptores estrogênicos e androgênicos, receptores de glicocorticoides e de tireoide (EU PETITION, 2019). Com uma produção de cerca de 3 milhões de toneladas anuais, o Bisfenol-A é utilizado na produção de plásticos policarbonatos e resinas epóxi, entre outros componentes, muitos dos quais entram em contato com alimentos, sendo a rota principal de contaminação de humanos com BPA (COSTA *et al.*, 2014). Os resultados encontrados pelo estudo realizado

por CALAFAT *et al.* (2005) nos Estados Unidos e por BUSHNIK *et al.* (2010) no Canadá mostram a presença de BPA em 95% e 70%, respectivamente, das amostras de urina coletadas, evidenciando a exposição desta substância difundida através da população.

Apesar de BPA não ser uma substância química com tanta persistência quanto outros poluentes orgânicos (como pesticidas, alguns medicamentos e os poluentes orgânicos persistentes, POPs), o uso contínuo em larga escala e a contínua dispersão deste produto no meio ambiente proporcionam quantidades detectáveis de BPA em efluentes domésticos e industriais, efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE), fontes de águas superficiais, fontes de água potável, solos, ar, animais e em humanos (WELLS, 2019). A maior parte dos estudos realizados sobre a presença de Bisfenol-A em corpos hídricos se concentra na Europa, Ásia e América do Norte, contudo, um estudo realizado por SODRÉ, LOCATELLI e JARDIM, (2010) com amostras de água de torneira coletadas na cidade de Campinas, mostra a presença de BPA em 100% das amostras coletadas, com 33% das amostras em concentrações quantificáveis superiores a 0,1 µg/L.

O Bisfenol-A é uma substância de interesse, e diversos processos tem sido estudados de forma a remediarem a contaminação de águas superficiais por efluentes, tanto industriais quanto domésticos. O desafio é encontrar uma solução que seja capaz de tratar grandes quantidades de efluentes com ótima relação custo-benefício. Algumas metodologias e processos já consolidados foram estudados e aplicados para a remoção de BPA, como processos de separação por membranas, adsorção, processos oxidativos avançados e processos biológicos. Destes, os processos biológicos se destacam por serem capazes de tratar grandes fluxos de efluentes com altas remoções, ótimo custo-benefício, e por serem, também, processos ambientalmente amigáveis (BATUKBHAI; BUM; PARK, 2022).

Os processos biológicos são largamente utilizados no tratamento de efluentes, em particular os processos de lodo ativado. No entanto, processos com biofilme tem sido cada vez mais utilizados como uma opção na aplicação de tratamentos biológicos, como os reatores de leito móvel com biofilme (*Moving Bed Biofilm Reactor*, MBBR), que unem as melhores características do lodo ativado e dos processos com biofilme (BASSIN; DEZOTTI, 2008).

Neste contexto, o trabalho desenvolvido nessa dissertação propõe a avaliação de remoção de Bisfenol-A em um reator de leito móvel com biofilme, e as possíveis alterações nos processos de nitrificação e remoção de DQO.

2 OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de remoção de Bisfenol-A por meio de tratamento biológico em um reator de leito móvel com biofilme, a partir de uma matriz de efluente sanitário sintético, avaliando o impacto causado pela alimentação de Bisfenol-A nos processos de nitrificação e de remoção biológica de matéria orgânica.

2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal em MBBR a partir de efluente sintético;
- Avaliar a remoção de Bisfenol-A alimentado na mesma matriz de efluente sintético, com concentração de 5 mg_{BPA}/L;
- Avaliar os impactos da adição de BPA na alimentação do MBBR;
- Quantificar as taxas máximas de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal, na presença e ausência de BPA, observando como o BPA afeta a capacidade do reator.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Desreguladores Endócrinos

A Organização Mundial da Saúde (OMS) define os desreguladores endócrinos (DE's) como substâncias que causam a alteração de uma ou mais funções do sistema endócrino em um organismo incólume ou sua descendência (WHO, 2012). Uma imensa quantidade de substâncias farmacêuticas, hormônios naturais e sintéticos, pesticidas, retardantes de fogo, entre outros compostos, possuem atividades desreguladoras do sistema endócrino, gerando um aumento, nas últimas décadas, do interesse científico para esse grupo de substâncias.

Organizações como a OMS, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e a Diretoria Geral do Meio Ambiente do Parlamento Europeu (DGENV), tem elaborado listas e procedimentos em um esforço para um maior entendimento sobre quais substâncias constituem o grupo dos desreguladores endócrinos (BILA; DEZOTTI, 2007). O trabalho de LA MERRILL *et al.* (2020) propõem uma lista de 10 características chaves para a classificação de substâncias e compostos químicos como DE's, ilustrados pela Figura 3-1:

1. *Interagir ou ativar receptores hormonais*, através de ligação ou agonismo de receptores hormonais;
2. *Antagonizar receptores hormonais*, a partir do antagonismo de receptores hormonais na superfície celular ou nuclear;
3. *Alterar a expressão de receptores hormonais*, alterando a abundância, distribuição e degradação dos receptores hormonais;
4. *Alterar a transdução de sinal em células responsivas a hormônios*, resultando na abundância de modificações pós-tradução, cofatores, fatores de transcrição e transcrições, e atividade de enzimas associadas;
5. *Induz modificações epigenéticas em células produtoras de hormônios ou responsivas a hormônios*, como em modificações de cromatina, metilação de DNA e expressão de RNA não codificante;
6. *Altera a síntese hormonal*, alterando a expressão ou atividade de enzimas ou substratos na síntese de hormônios;

7. *Altera o transporte de hormônios através das membranas celulares, como no transporte intracelular e na secreção celular;*
8. *Altera a distribuição hormonal ou níveis hormonais circulantes, a partir da expressão e capacidade de ligação de proteínas no sangue, e de níveis sanguíneos de pró-hormônios e hormônios;*
9. *Altera o metabolismo ou liberação hormonal, através da inativação, quebra, reciclagem, depuração, excreção ou eliminação de hormônios;*
10. *Altera o destino de células produtoras ou células responsivas a hormônios, atrofia, hiperplasia, hipertrofia, diferenciação, migração, proliferação e apoptose.*

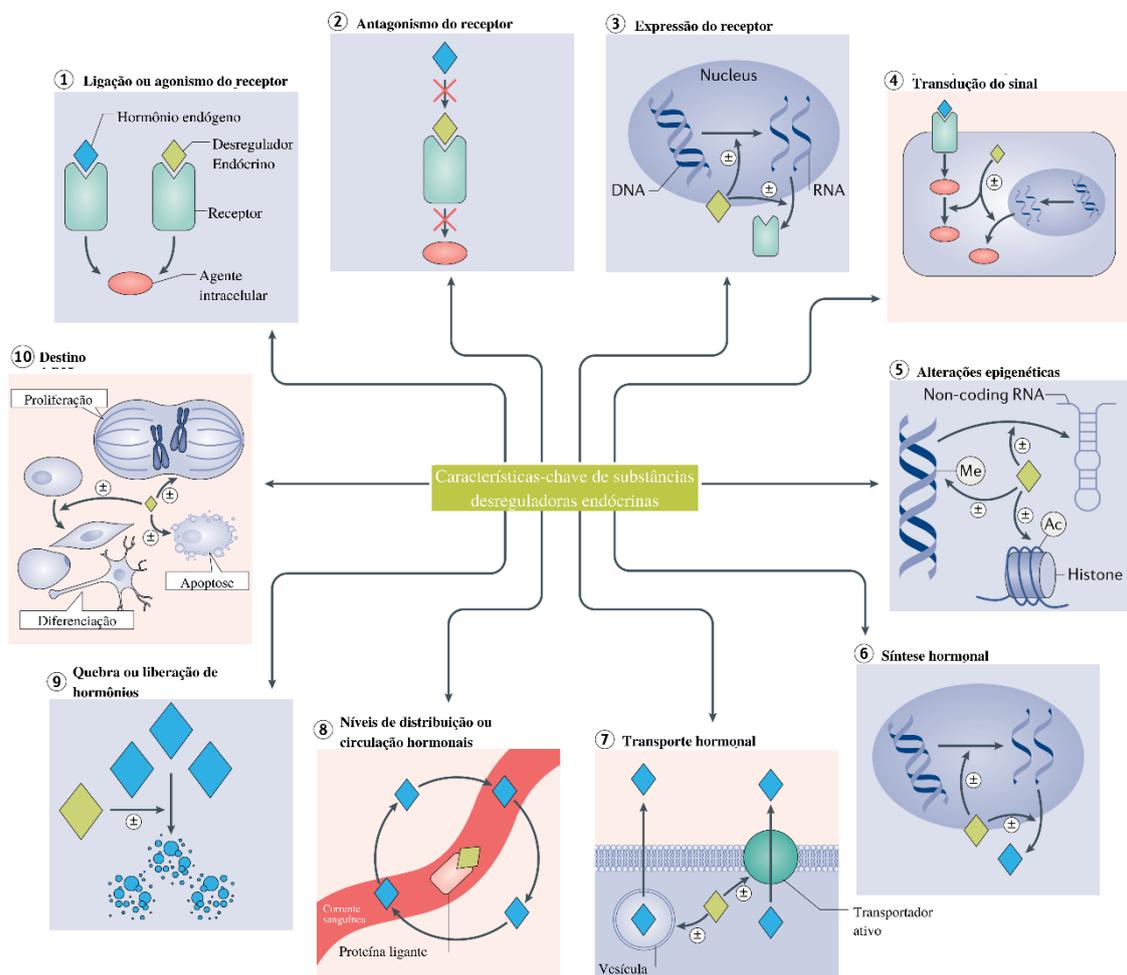


Figura 3-1 – Características-chave dos desreguladores endócrinos. Adaptado de LA MERRILL *et al.* (2020)

Nos últimos anos, a quantidade de substâncias químicas classificadas como DE's tem aumentado significativamente, somando mais de 800 substâncias na lista de alerta, sem contar os inúmeros compostos que ainda não foram testados e são utilizados em larga escala. A Tabela 3-1 contém algumas das principais substâncias desreguladoras endócrinas e as agências ambientais que monitoram essas substâncias. A dependência do sistema endócrino para reprodução e desenvolvimento tanto em animais quanto em humanos é uma das maiores preocupações quando se trata de DE's, em particular quando a exposição pode ocorrer nos primeiros estágios de desenvolvimento do feto, ainda na gestação e puberdade (JONES; REGAN, 2019).

Tabela 3-1 – Principais desreguladores endócrinos monitorados por diferentes agências regulamentadoras. Adaptado de COSTA et al. (2014).

Substâncias Químicas	Agências Ambientais			
	UKEA ¹	USEPA ²	OSPAR ³	JEA ⁴
Esteroides				
• Etinilestradiol	X		X	
• 17β – estradiol	X		X	
• Estrona	X		X	
• Mestranol	X		X	
• Dietilestilbestrol	X		X	
Alquilfenóis				
• Nonilfenól	X	X	X	X
• Octilfenol	X	X	X	X
Hidrocarbonetos Poliaromáticos				
• PCB	X	X	X	X
• PAH		X	X	
• Retardantes de fogo			X	X
Compostos Oxigenados				
• Ftalatos	X	X	X	X
• Bisfenol-A	X	X		X
Pesticidas				
• Atrazina	X	X	X	X

Substâncias Químicas	Agências Ambientais			
	UKEA ¹	USEPA ²	OSPAR ³	JEA ⁴
• Endosulfan	X	X	X	X
• Lindano	X	X	X	
• Hexaclorobenzeno	X		X	X
• Pentaclorofenol	X	X		X
Outros				
• Dioxinas e Furanos	X		X	X

¹ UKEA – *United Kingdom Environmental Agency*

² USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

³ OSPAR – *Oslo/Paris Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic*

⁴ JEA – *Japanese Environmental Agency*

As rotas pelas quais os DE's encontram o caminho para o meio ambiente podem se dar por fontes tanto difusas quanto pontuais, dependendo e variando de acordo com a substância em questão e a fonte dessas substâncias. Muitos DE's são compostos e substâncias presentes em pesticidas, fitoestrogênios, medicamentos, produtos de higiene e cuidado pessoal, cosméticos, produtos farmacêuticos, plásticos, materiais de construção e têxteis. Essa variedade de produtos que contém tais substâncias remete a uma grande variedade de rotas para a inserção no ambiente tornando o problema ainda maior (JONES; REGAN, 2019). A Figura 3-2 ilustra as diferentes formas como DE's são descarregados no meio ambiente.

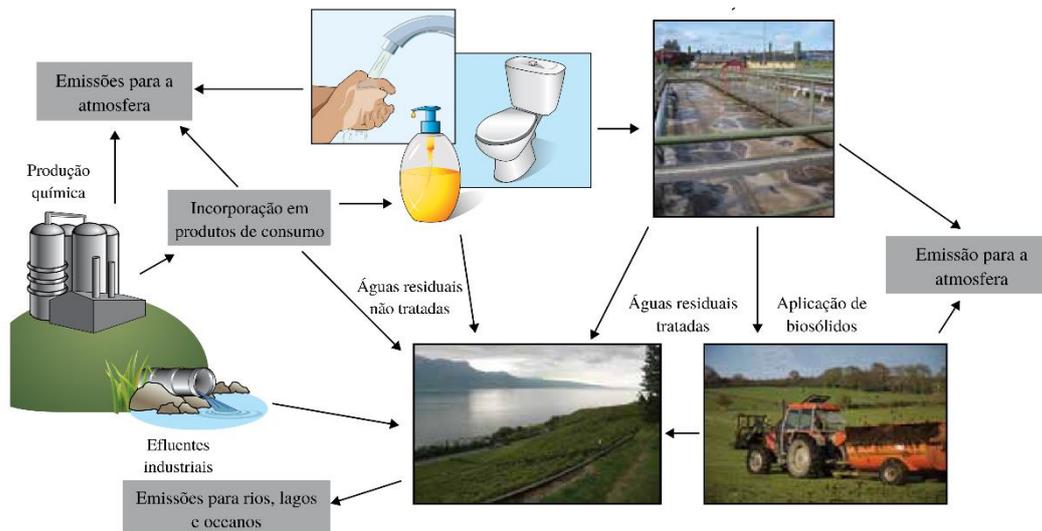


Figura 3-2 – Rotas de dispersão de desreguladores endócrinos no meio ambiente. Reproduzido de JONES e REGAN (2019).

Desreguladores endócrinos são dispersos de forma rápida e extensa no meio ambiente, e, pelas características recalcitrantes, essas substâncias tendem a permanecer no ambiente. A contaminação pelo ar ocorre devido à combustão e incineração de materiais que contém em sua composição tais substâncias, liberando-as na atmosfera (AURIOL *et al.*, 2006).

Ademais, a rota de contaminação pela água também é bastante significativa, uma vez que a água potável pode ser contaminada através de infiltrações do solo a partir da agricultura, ou dos corpos receptores de efluentes industriais, domésticos e de estações de tratamento (BILA; DEZOTTI, 2007).

A contaminação de humanos e animais por DE's pode se dar por meios diretos, no consumo e uso de medicamentos e produtos de higiene pessoal; ou indiretos, através do ar, água e alimentos contaminados. Em geral, a rota de contaminação através da alimentação se dá pelo consumo de produtos com resíduos de pesticidas e conservantes em frutas e hortaliças ou hormônios e antibióticos em carnes, por exemplo, como ilustrado na Figura 3-3 (FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007). Além disso, a contaminação também pode acontecer intrauterina, em que fetos são expostos a desreguladores endócrinos a partir da mãe contaminada (COSTA *et al.*, 2014).



Figura 3-3 – Fontes de contaminação humana por desreguladores endócrinos. Reproduzido de JONES e REGAN (2019).

Dentre os impactos prejudiciais para o meio ambiente causados por compostos químicos não tratados, podem ser incluídos os efeitos letais e crônicos da desregulação do sistema endócrino, como supressão do sistema imune, enfraquecimento de cascas de ovos, anormalidades no sistema reprodutivo e feminização de machos (UNEP, 2019).

Os efeitos provenientes da exposição a DE's pode se dar em qualquer etapa da vida, desde os primeiros estágios, nos períodos perinatal e neonatal, até a idade adulta. Contudo, ainda no útero, a exposição aos desreguladores endócrinos pode trazer efeitos irreversíveis na idade adulta, prejudicando todo o desenvolvimento do indivíduo (HUGO *et al.*, 2021). A exposição de fetos e bebês a desreguladores endócrinos é algo a se preocupar, principalmente devido à falta de mecanismos de defesa, que ainda não estão

desenvolvidos como em adultos, tornando pequenas quantidades de substâncias nocivas mais perigosas do que seriam para adultos (COSTA *et al.*, 2014).

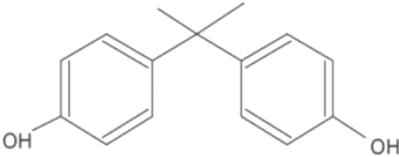
3.2 Bisfenol-A

Desde a década de 1950, com o início da produção comercial de plásticos, a sociedade tem estado cada vez mais dependente desses produtos que, desde então, tem aumentado de produção exponencialmente. A alta durabilidade, variedade, estabilidade, leveza, versatilidade e baixos custos de produção impulsionam cada vez mais a utilização desses produtos, com a produção mundial anual ultrapassando as 310 milhões de toneladas (HALE *et al.*, 2020).

No entanto, apesar de produtos plásticos terem alta durabilidade, muitos são comercializados como produtos descartáveis e de uso único, gerando imensas quantidades de resíduos que acabam nos aterros sanitários, lixões, oceanos, rios e lagos ao redor do mundo, com uma pequena porcentagem sendo reciclada ou incinerada para recuperação energética (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Esse cenário tem sido tópico de discussão entre ambientalistas ao redor do mundo, trazendo muitas contradições entre os benefícios e os malefícios do uso e produção de plásticos, especialmente quando é levada em conta a não-biodegradabilidade desses produtos (HALE *et al.*, 2020). Além disso, substâncias utilizadas na produção de plásticos também podem gerar grandes problemas para a saúde e para o meio ambiente, com efeitos adversos da sua liberação no meio ambiente. Entre essas, em particular o Bisfenol-A e ftalatos recebem atenção especial (COSTA *et al.*, 2014).

Bisfenol-A (*Bisphenol-A*, BPA) é o nome usualmente utilizado para 2,2-bis(4-hidroxi-difenil) propano, produzido através de uma reação de condensação catalisada a partir de fenol e acetona em meio ácido. É normalmente comercializado na forma de cristais, sendo sólido em temperatura ambiente (VANDENBERG *et al.*, 2007). As propriedades do BPA estão descritas na Tabela 3-2. O BPA é um monômero e plastificante utilizado, principalmente, na produção de plásticos policarbonatos e resinas epóxi, sendo um dos compostos químicos de maior produção ao redor do mundo, chegando a um valor de mercado de quase US\$ 11 bilhões em 2020, com crescimento previsto para 2026 de ultrapassar os US\$ 30 bilhões (PR NEWSWIRE, 2021).

Tabela 3-2 – Propriedades do Bisfenol-A (PUBCHEM, 2022).

Propriedade	Valor	Fórmula Estrutural
Número CAS	80-05-7	 <p>2,2-bis(4-hidroxi-difenil)propano</p>
Fórmula Molecular	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	
Massa Molar (g/mol)	228,2287	
Solubilidade em água [20 a 25°C] (mg/L)	120 – 200	
Log K _{ow} (25°C)	2.20 – 3.82	
Ponto de Fusão (°C)	153	
Ponto de Ebulição [4 mmHg] (°C)	220	

Devido à grande estabilidade, flexibilidade e resistências, as resinas epóxi-BPA são largamente utilizadas em vários produtos, como em latas de produtos alimentícios, servindo como um verniz na camada de revestimento da parte interna, além de ser utilizado como revestimentos de proteção e acabamento para papeis e adesivos, bem como em aplicações nas indústrias automotiva e aeroespacial (VANDENBERG *et al.*, 2007 e STAPLES *et al.*, 1998).

Os plásticos policarbonatos são utilizados em aplicações que necessitam de materiais com alta resistência ao impacto, transparência e durabilidade, além de leveza, substituindo o acrílico e o vidro em muitas aplicações. Utilizados nas mais diversas indústrias, como a elétrica, eletrônica e automotiva na confecção de tampas, visores e lentes; na construção civil, como coberturas, forros e telhados transparentes; na medicina, em reservatórios, oxigenadores, filtros de sangue e equipamentos de raio-X; além da produção de CD's e DVD's, galões de água, garrafas térmicas e embalagens de alimentos (VANDENBERG *et al.*, 2007 e STAPLES *et al.*, 1998)..

Além disso, o Bisfenol-A é também utilizado nos processos de produção de PVC como inibidor e finalizador das reações de polimerização, e em tratamentos dentários, aplicado na forma de verniz para proteção (HUGO *et al.*, 2021).

3.2.1 Bisfenol-A como Poluente

O BPA acaba no meio ambiente por diversas rotas, desde a produção, manuseio e transporte em forma de poeira, e outras emissões, assim como o tratamento ineficiente de

efluentes industriais e vazamentos de lixiviados em lixões e aterros sanitários. Em 2006, o total de emissões de Bisfenol-A para o meio ambiente foi de 100 toneladas (KEYKAVOOS *et al.*, 2013). Sendo encontrado nas águas superficiais em concentrações que variam de 0,05 µg/L à 3,61 mg/L (MUTSEYEKWA; DOĞAN; PIRGALIOĞLU, 2017). O gráfico da Figura 3-4 mostra concentrações de BPA em amostras coletadas ao redor do mundo, com destaque especial para concentrações de amostras coletadas no Brasil, em Campinas (SP), onde o estudo de SODRÉ, LOCATELLI e JARDIM (2010) foi realizado.

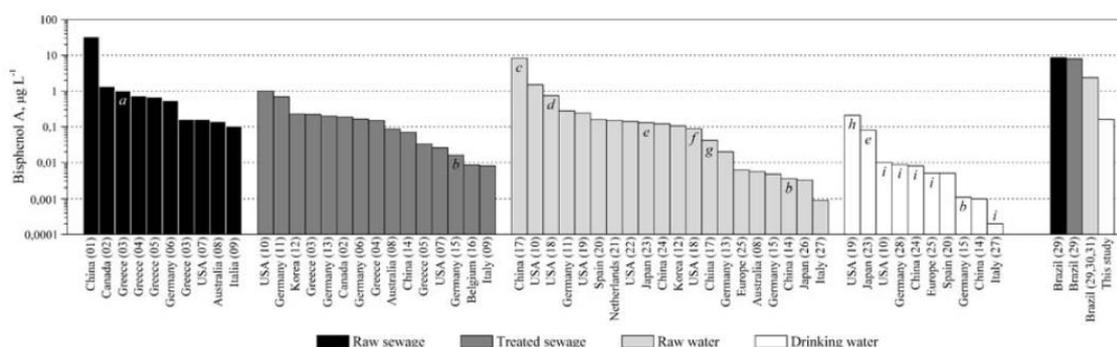


Figura 3-4 – Concentração de Bisfenol-A em amostras de água e esgoto coletadas ao redor do mundo. Reproduzido de SODRÉ, LOCATELLI e JARDIM (2010) a Efluente hospitalar, b mediana, c contaminação direta por esgoto, d riacho de baixo fluxo, e máximo, f riacho de fluxo intermediário, g concentração típica, h água tratada com 13% de remoção, i não detectado dentro dos limites do método no relatório.

O Bisfenol-A é introduzido no meio ambiente principalmente através dos efluentes de fabricas e industrias onde ocorre a produção de BPA ou de produtos que o utilizam em sua composição. Em muitos casos os tratamentos de efluentes presentes não são suficientes para a degradação e remoção do BPA, podendo chegar a concentrações de 150 µg/L em efluentes industriais (JUAN *et al.*, 2021).

No entanto, a presença de BPA no meio ambiente não está contida apenas ao ambiente aquático, sendo encontrado em concentrações que variam de 0,2 a 17,6 µgBPA/g de poeira no estudo conduzido por RUDEL *et al.* (2011), em casas nos Estados Unidos. No ambiente urbano, no Japão, EUA e Alemanha foram encontradas concentrações que variam de 0,51 a 208 ngBPA/m³ em amostras de ar coletadas em ambientes urbanos, sendo observadas variações sazonais (VANDENBERG *et al.*, 2007).

Apesar de as principais rotas de contaminação do meio ambiente se darem por efluentes industriais, a contaminação humana se dá principalmente via consumo de alimentos e água contaminados ou a partir do contato com produtos que contêm BPA em sua composição. Foram encontradas concentrações de 30 $\mu\text{gBPA/g}$ em recipientes plásticos para alimentos, como mamadeiras, marmitas e Tupperware, com um potencial de que 6,5 $\mu\text{gBPA/g}$ contaminem os alimentos armazenados nesses recipientes. Semelhantemente, o Bisfenol-A presente em resinas epóxi utilizadas como revestimento protetivo de latas metálicas para armazenamento de alimentos, também podem ser lixiviados para os alimentos em quantidades de 4 a 23 μgBPA por lata (VANDENBERG *et al.*, 2007 e BATUKBHAI; BUM; PARK, 2022).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), na Resolução - RDC N° 41, de 16 de setembro de 2011, proíbe a comercialização e a fabricação de mamadeiras que contenham Bisfenol-A (BRASIL, 2011), modificando, também, a Resolução n.105 de 19 de maio de 1999, com relação ao limite de migração específica para 0,6 mg/kg de alimento, com relação a quantidade de Bisfenol-A que pode migrar de embalagens contendo BPA para os alimentos armazenados nos mesmos.

A Resolução da ANVISA se baseia nos estudos publicados e na recomendação da Organização Mundial da Saúde (OMS) e da Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (*European Food Safety Authority*, EFSA) de 2010, em que são estabelecidos os valores de ingestão toleráveis diários (TDI) como 50 $\mu\text{g/kg}$ por dia e limite de migração específica como 0,05 mg/kg de alimento (EFSA, 2010).

A média de mais de 840 artigos são publicados todos os anos sobre BISPHENOL A, entre 2014 e 2020, incluindo mais de 300 por ano nos tópicos “BISPHENOL A AND HEALTH”, segundo a base de dados PUBMED (2022). Esse grande interesse do meio científico por esse composto é dado, principalmente, por ser uma substância desreguladora endócrina. O BPA tem a capacidade de ligação com receptores estrogênicos do hormônio 17 β -Estradiol, além de outras formas de desregulação do sistema endócrino, atingindo não somente o sistema endócrino como outros, e estando relacionado a diversas doenças, como hipotireoidismo, infertilidade e alterando a capacidade do sistema imune de defender o organismo contra infecções, além de alterações nas funções reprodutivas, especialmente em mulheres. A Figura 3-5 mostra como BPA atua no organismo e sistema imunológico (HUGO *et al.*, 2021).

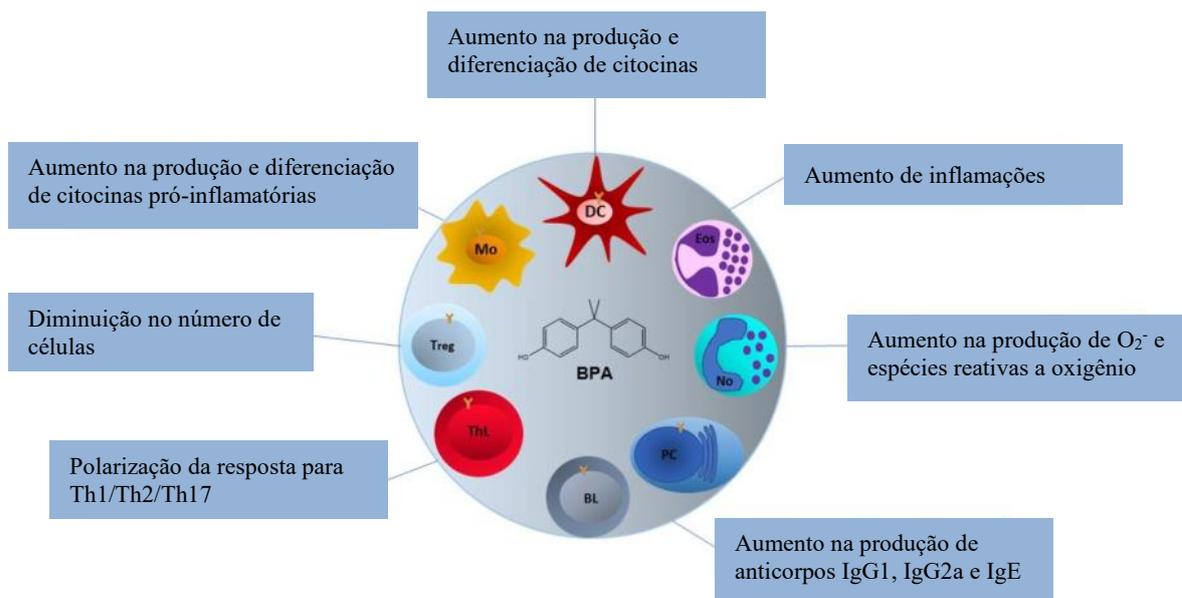


Figura 3-5 – Atuação do Bisfenol-A no sistema imunológico. Reproduzido de HUGO et al. (2021).

A exposição ao Bisfenol-A tem sido investigada como sendo um potencial fator para a redução de resposta ovariana e sucesso em fertilização in-vitro, bem como a qualidade de embriões e sucesso de fertilizações naturais, aborto espontâneo, parto prematuro, função sexual masculina reduzida, redução da qualidade do esperma, concentrações alteradas de hormônios sexuais, concentrações alteradas de hormônios da tireoide, função imunológica embotada, diabetes tipo 2, doenças cardiovasculares (ou seja, doenças cardíacas, hipertensão e níveis de colesterol), função hepática alterada, obesidade, estresse oxidativo e inflamação, e marcadores epigenéticos e expressão gênica. Além disso, a exposição ao BPA durante a gestação pode resultar em aumento do aborto espontâneo, tempo de gestação anormal, peso reduzido ao nascer, aumento anormalidades genitais e obesidade infantil. As associações entre a exposição precoce ao BPA e alterações comportamento e neurodesenvolvimento interrompido em crianças são particularmente fortes, bem como aumento da probabilidade de síbilos e asma na infância (ROCHESTER, 2013).

Dentre os efeitos reprodutivos, a relação entre fertilidade e a contaminação por BPA é fraca, no entanto, indivíduos com características de infertilidade apresentam maior propensão aos efeitos de BPA (ROCHESTER, 2013). No entanto, há evidências de que o BPA afeta a qualidade do esperma e a função sexual masculina, como reportado nos estudos de LI *et al.* (2010), mostrando que a exposição por longos períodos de tempo, especialmente em trabalhadores de fábricas que utilizam BPA. Outro efeito fortemente

suportado por diversas pesquisas está relacionado com a concentração de hormônios sexuais (estrogênios, androgênios e gonadotropinas) e a exposição a Bisfenol-A (HANAOKA *et al.*, 2002; KANDARAKI *et al.*, 2011).

A associação da contaminação por BPA nos períodos gestacionais e antes da puberdade em crianças, com relação ao neurodesenvolvimento e o comportamento de crianças é fortemente sustentado por diversos estudos. BRAUN *et al.* (2009) mostra uma relação entre a exposição ao BPA intrauterina com efeitos comportamentais em crianças de 2 e 3 anos, indicando que, para maiores concentrações, as evidências de hiperatividade, agressividade, ansiedade e depressão são maiores.

O Bisfenol-A está associado a doenças metabólicas, como diabetes tipo-2 e doenças cardiovasculares. Os estudos de LANG *et al.* (2008), MELZER *et al.* (2010) e SHANKAR e TEPPALA (2011) mostram evidências dessa correlação, mostrando que concentrações maiores de BPA em amostras de urina estão relacionadas aos diagnósticos de diabetes tipo-2 e doenças cardiovasculares na população dos Estados Unidos, tanto para obesos quanto para pessoas com peso normal.

O BPA também está associado a desregulação da função da tireoide, alterando a produção dos hormônios tireoestimulante (*thyroid stimulating hormone*, TSH), triiodotironina (T3) e tiroxina (T4). O efeito do BPA, no entanto, não é o mesmo para os diferentes hormônios da tireoide, sendo observado um aumento na concentração do hormônio T3 com o aumento de BPA nas amostras de urinas (MEEKER; CALAFAT; HAUSER, 2010; WANG, F. *et al.*, 2012), mas uma relação inversa com relação aos hormônios T4 e TSH (MEEKER; FERGUSON, 2011).

3.2.2 Remoção de Bisfenol-A de Efluentes Aquosos

A fim de diminuir a contaminação humana e do meio ambiente com Bisfenol-A, em particular os meio hídricos, diversas formas de tratamento, incluindo tecnologias biológicas e físico-químicas, tem sido estudadas e aplicadas para a remoção de BPA de efluentes industriais e domésticos (JUAN *et al.*, 2021). A Tabela 3-3 apresenta alguns dos processos estudados para a remoção de BPA de efluentes, e as remoções encontradas.

Tabela 3-3 – Processos aplicados à remoção de Bisfenol-A. Adaptado de (BATUKBHAI; BUM; PARK, 2022).

Processos	Remoção (Concentração BPA)	Referência
Microfiltração	74% (0,3 mg/L) – 100% (0,3 mg/L)	(CHEN <i>et al.</i> , 2018; ZIELINSKA <i>et al.</i> , 2016)
Nanofiltração	89,6% (0,1 mg/L) – 100% (200 mg/L)	(ESCALONA <i>et al.</i> , 2014; KOLOTI <i>et al.</i> , 2017)
Osmose Inversa	75% – 95% (750 ng/L)	(FUJIOKA <i>et al.</i> , 2015)
Ultrafiltração	48% (0,1 mg/L) – 100% (0,085 mg/L)	(ZIELINSKA <i>et al.</i> , 2017)
Destilação com membrana	84% (203 ng/L) – 100% (1 mg/L)	(NAIDU <i>et al.</i> , 2017; TUFAIL <i>et al.</i> , 2021)
Adsorção	8,2 – 708,0 mg/g	(DE LIMA <i>et al.</i> , 2021; ZHANG <i>et al.</i> , 2021)
Fenton/Foto-Fenton	83% (20 mg/L) – 100% (30 mg/L)	(XIAO <i>et al.</i> , 2020; ZHU <i>et al.</i> , 2018)
Fotocatálise	95 – 100% (10 mg/L)	(HUNGE <i>et al.</i> , 2021; WANG, C. <i>et al.</i> , 2018)
Ozonização	60,9 – 99,8% (10 mg/L)	(MU <i>et al.</i> , 2021; WANG, L. <i>et al.</i> , 2021)
Biológico	72% (25 mg/L) – 100% (10 mg/L)	(OUADA <i>et al.</i> , 2018; BILAL <i>et al.</i> , 2019)

Os processos de separação com membranas se mostram promissores para o tratamento de efluentes contaminados com bisfenol-A. Os processos com membranas, além de utilizarem a separação de moléculas por exclusão de tamanho, podem estar associados também com outros métodos de separação, melhorando a capacidade de remoção de BPA, tais como oxidação eletrolítica, eletrocatalise, adsorção, interações hidrofóbicas, biodegradação e fotocatalise (BATUKBHAI; BUM; PARK, 2022).

Contudo, apesar das altas seletividades e capacidade de remoção de pequenas concentrações de contaminantes, na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L , os processos com membranas

são difíceis de serem aplicados em larga escala, possuem uma operação complexa, necessitando de altas pressões e, conseqüentemente, energia (JUAN *et al.*, 2021).

O mesmo vale para os processos oxidativos avançados e processos eletroquímicos, que apresentam altas eficiências de remoção, mas tem elevados custos operacionais. Dentre os processos oxidativos avançados mais utilizados podem ser listados as reações Fenton e Foto-Fenton, fotocatálise e ozonização (JUAN *et al.*, 2021).

Adsorção, floculação e coagulação, são tecnologias também estudadas para a remoção de Bisfenol-A em efluentes, apresentando maior facilidade de operação e custos operacionais menores do que processos com membranas e oxidativos avançados. As tecnologias dos processos de adsorção têm sido estudadas tanto com adsorventes inorgânicos, como zeólitas, materiais cerâmicos, argila e nanomateriais, quanto com adsorventes orgânicos, como grafeno, carvão ativado, biopolímeros, e outros adsorventes de base natural utilizando rejeitos orgânicos, principalmente da agroindústria. Além disso, o mecanismo pelo qual o BPA é adsorvido e removido pode variar, sendo via interações hidrofóbicas, eletrostáticas, π - π ou de ligações de van der Waals. Todavia, essas tecnologias tendem a gerar grandes quantidades de resíduos sólidos, como lodo ou o material utilizado para adsorção após a saturação (BATUKBHAI; BUM; PARK, 2022).

Já os processos biológicos, possuem a desvantagem de baixas taxas de remoção e a necessidade de condições específicas para a operação, entretanto, os processos biológicos apresentam as melhores remoções de Bisfenol-A, gerando produtos menos tóxicos do que a substância original, sendo mais ambientalmente amigáveis que alguns processos físico-químicos (BATUKBHAI; BUM; PARK, 2022).

Entretanto, apesar de processos físico-químicos apresentarem boas eficiências de remoção do BPA, os custos associados com a operação, as dificuldades de aplicação em larga escala ou problemas associados à operação das plantas, ainda tornam impraticáveis os projetos em larga escala com esses processos. Dessa forma, os processos biológicos de tratamento de efluentes se tornam mais atraentes para a aplicação na remoção de micropoluentes emergentes, tanto pela facilidade de aplicação quanto pelos custos mais baixos quando comparados aos métodos físico-químicos. Estudos relacionando a remoção de BPA de efluentes a partir de processos biológicos têm sido realizados em todo o mundo, desde processos mais inovadores - com a aplicação de enzimas que atuam na decomposição do BPA em subprodutos inócuos, ou na polimerização, sendo removido posteriormente por filtração - até processos biológicos consolidados, como o de lodo ativado (JUAN *et al.*, 2021).

A degradação biológica de Bisfenol-A acontece através da metabolização do BPA a substâncias menos tóxicas, ou completa mineralização a CO₂ e H₂O. Todavia, alguns produtos intermediários podem ser mais nocivos que o BPA, como p-hidroxiacetofenona e hidroquinona. A toxicidade de compostos orgânicos pode resultar na inibição do processo de crescimento de micro-organismos, favorecendo o processo de cometabolismo. Em geral processos aeróbicos favorecem a biodegradação de BPA, no entanto, condições operacionais, como pH, Oxigênio Dissolvido (OD) e temperatura, afetam o metabolismo dos micro-organismos e, conseqüentemente, a degradação de poluentes (BATUKBHAI; BUM; PARK, 2022).

Diversas espécies de micro-organismos foram utilizadas em estudos para a remoção de Bisfenol-A, como bactérias, fungos, leveduras, algas e microalgas. Não apenas os micro-organismos são utilizados, mas enzimas, como lacases, peroxidases e lignina, entre outras substâncias de origem biológica foram isoladas e utilizadas para a degradação de BPA (JUAN *et al.*, 2021).

O trabalho de OH e CHOI (2018), por exemplo, utilizou reatores em bateada para a remoção de BPA, aplicando comunidades microbianas das bactérias *Sphingomonadaceae*, especificamente as espécies *Sphingobium*, *Novosphingobium* e *Sphingopyxis* que foram constatados pelos estudos como as que possuem maior capacidade de remoção de bisfenol-A. Foram atingidas remoções totais de BPA em 48h para concentrações de 5 e 50 mg/L de BPA. Eles também observaram que a presença de outras fontes de carbono prejudica a remoção de BPA, necessitando de maior tempo para a remoção completa, passando de 48h para 120h.

Outro estudo utilizando microrganismos selecionados foi realizado por ELTOUKHY *et al.* (2020), utilizando a cepa YC-AE1 das *Pseudomonas putida*, encontrada nos solos contaminados da província de Guangdong, China. Essas bactérias possuem boa resistência para a presença de BPA, bem como boa capacidade de remoção do mesmo, atingindo 100% de remoção para concentrações iniciais de 500 mg/L em 72h.

Não apenas bactérias, mas outros microrganismos também podem ser utilizados para o tratamento de micropoluentes. VO *et al.* (2020) utilizaram microalgas para a remoção de micropoluentes, avaliando o processo de cometabolismo na remoção de micropoluentes.

WANG, R. *et al.* (2017) utilizaram a espécie de algas verdes *Desmodesmus sp. WRI* para a remoção de bisfenol-A. Eles observaram remoções de 57%, 25%, 18% e

26% nas respectivas concentrações de 1, 3, 5,5 e 13,5 mg/L de BPA sem impactos no crescimento e desenvolvimento das algas.

Além de microrganismos, também têm sido utilizadas enzimas e outros compostos de origem biológica para o tratamento de efluentes. No entanto, no caso de enzimas, por exemplo, a perda de atividade durante o processo de remoção é um grande problema para aplicações maiores. ONAIZI e ALSHABIB (2021) utilizaram Lacase (EC 1.10.3.2) de *Trametes versicolor*, atingindo remoções acima de 60% quando utilizando um biosurfactante (ramnolípídeo). Eles constataram que, a presença desse biosurfactante em pequenas concentrações (1 ppm), auxilia a remoção de BPA, provocando uma proteção das enzimas para os subprodutos da reação de remoção de bisfenol-A.

A Figura 3-6 apresenta propostas de rotas de biodegradação do BPA. Cada uma das rotas se baseia na formação de um dos três principais intermediários, onde (A) 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-propanol; (B) 1,2-bis(4-hidroxifenil)-2-propanol; (C) isopropilfenol carbocatiônico; (D) 4-isopropenilfenol; (E) 4,4-dihidroxi- α -metilestilbeno; (F) ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil) propanoico.

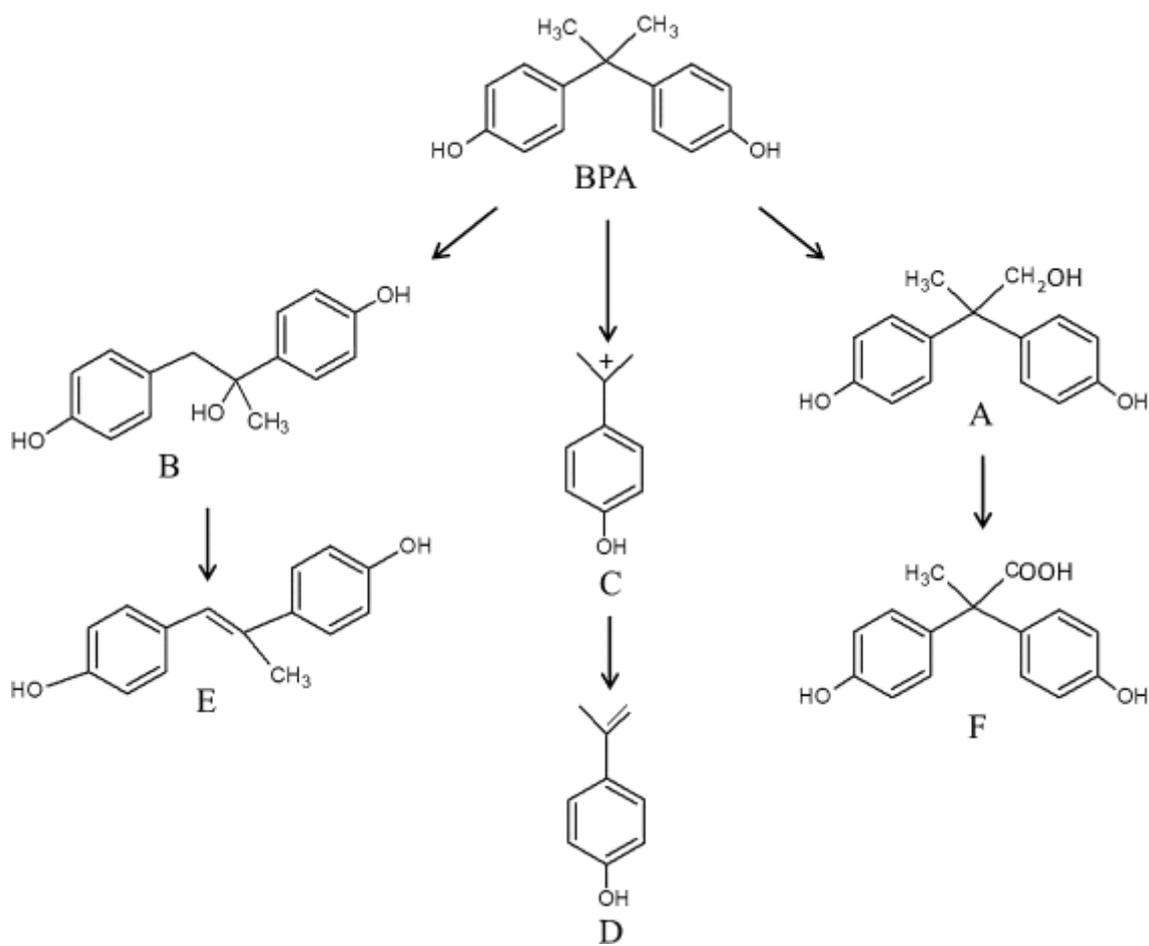


Figura 3-6 – Rotas propostas para degradação biológica do Bisfenol-A. Adaptado de BATUKBHAI *et al.* (2022).

3.3 MBBR

Estações de tratamento de efluentes (ETE's) convencionais, que atuam com processos biológicos como lodo ativado não são eficientes para a remoção de compostos desreguladores endócrinos, sendo necessário, portanto, melhorar ou incrementar os processos biológicos aplicados em ETE's (ANDERSEN *et al.*, 2003).

Diferentemente dos processos biológicos convencionais que utilizam processos com crescimento suspenso, processos que utilizam o crescimento de biofilme aderido tem diversas vantagens, como uma melhor adaptabilidade a variações de carga orgânica, composição, temperatura e pH do afluente, além de gerarem uma quantidade consideravelmente menor de lodo (AMIN *et al.*, 2018a).

Os reatores de leito móvel com biofilme (*Moving Bed Biofilm Reactor*, MBBR), constituem uma ótima alternativa entre os processos biológicos, aliando as vantagens tanto dos processos de biofilme quanto as do processo de lodo ativado – como a utilização

de todo o volume reacional para o crescimento de micro-organismos, maiores idades de lodo, melhor aclimatação dos micro-organismos e menores áreas de instalação – eliminando grande parte das desvantagens associadas a esses outros processos, como menor perda de carga e ausência de obstruções quando comparado aos processos de leito fixos, assim como menores quantidades de sólidos gerados. Além disso, o MBBR apresenta facilidade de operação e manutenção, adaptabilidade para mudanças de condições operacionais e cargas de alimentação, além da versatilidade para processos aeróbicos, anóxicos e anaeróbicos (BASSIN e DEZOTTI, 2008; ØDEGAARD, 2006).

No MBBR, a biomassa cresce imobilizada e aderida em suportes de plástico com grande área superficial. Os suportes com o biofilme se mantêm em movimento constante no reator através de aeração - no caso dos processos aeróbicos, fornecendo oxigênio para os processos metabólicos dos micro-organismos -, ou por agitador mecânico, em processos anaeróbicos e anóxicos (BASSIN; DEZOTTI, 2008). A turbulência gerada pela agitação do reator, seja mecânica ou através de aeração, é importante para o controle da espessura do biofilme e o transporte de substratos para o seu interior (RUSTEN *et al.*, 2006). A Figura 3-7 mostra de forma esquemática o funcionamento de MBBR aeróbico (a), anóxico ou anaeróbico (b) e os suportes *AnoxKaldnes* K1 (c). O reator é continuamente alimentado e os suportes de biofilme são mantidos em seu interior pelo uso de telas na linha de saída do reator.

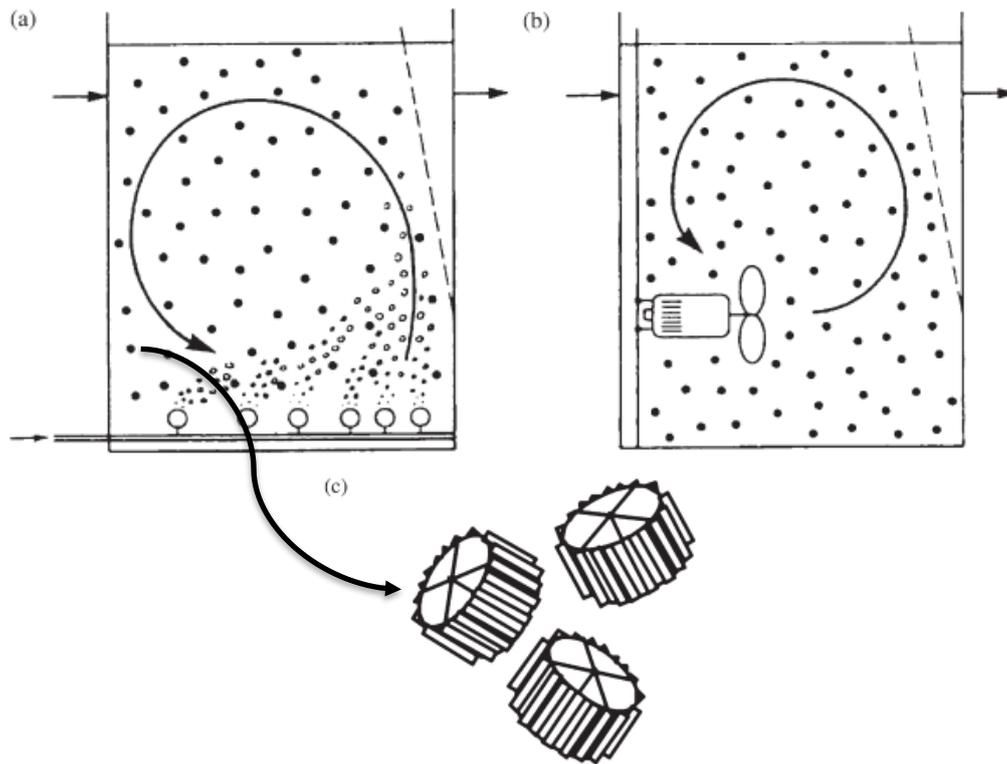


Figura 3-7 – Funcionamento de um Reator de Leito Móvel com Biofilme (MBBR). Adaptado de (ØDEGAARD, 2006) (a) Reator Aeróbico; (b) Reator Anóxico ou Anaeróbico; (c) Suporte K1

A escolha dos suportes para o crescimento do biofilme é de grande importância para o bom funcionamento do MBBR, bem como a fração de enchimento. A fração de enchimento máxima recomendada é de até 70% do volume do reator, variando dependendo da preferência do operador. É importante, no entanto não ultrapassar essa fração máxima, uma vez que frações maiores podem prejudicar a hidrodinâmica do reator. Os suportes escolhidos devem levar em consideração a hidrodinâmica do sistema, necessária para controle da espessura do biofilme e o bom funcionamento do reator; ter boa resistência mecânica, evitando a necessidade de manutenção e trocas dos suportes; predisposição a fluidizar, ou seja, dispor de densidade entre $0,95$ e $1,05 \text{ kg/m}^3$, permitindo a suspensão por aeração ou agitação mecânica; grande área superficial protegida, a fim de permitir a colonização por parte de micro-organismos, desenvolvimento do biofilme e atividade biológica; além de estrutura aberta que permita a transferência de massa em seu interior sem causar sua obstrução (CANLER,2002). A Tabela 3-4 apresenta as características dos menores suportes produzidos pela AnoxKaldnes, empresa sueca detentora da patente original do MBBR.

Tabela 3-4 – Características de alguns suportes utilizados em sistemas MBBR.

Adaptado de RUSTEN *et al.* (2006).

Tipo de suporte	Diâmetro nominal (mm)	Comprimento nominal (mm)	Densidade aparente (kg/m³)	Área específica superficial protegida (m²/m³)
K1	9,1	7,2	150	500
K2	15	15	95	350
K3	25	12	100	500

O biofilme cresce aderido nos suportes presentes no reator, sendo definido como um agregado de micro-organismos aderidos em uma matriz de substâncias poliméricas extracelulares (EPS). As EPS são compostas por biopolímeros – como polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos e lipídios – produzidos pelas diferentes espécies de micro-organismos presentes no biofilme, compondo de 75 a 90% do biofilme, com as funções de adesão, agregação de células bacterianas, coesão do biofilme, retenção de água, barreira de proteção, sorção de compostos orgânicos e íons inorgânicos, atividade enzimática, fonte de nutrientes, troca de informações genéticas, doador e acceptor de elétrons, exportação de componentes celulares, e ligação de enzimas (FLEMMING; WINGENDER, 2010). Os micro-organismos que compõe o biofilme formam um agregado heterogêneo, composto por diversas espécies de micro-organismos, como bactérias, fungos, protozoários e micrometazoários. A estrutura gerada por esses micro-organismos e substâncias poliméricas extracelulares mantém a comunidade microbiana protegida e imobilizada nos suportes, de forma que sejam obtidas elevadas eficiências de remoção de poluentes (BASSIN; DEZOTTI, 2008).

O crescimento e formação de biofilme resulta de diferentes mecanismos, como representado na Figura 3-8. A primeira etapa na formação do biofilme consiste no transporte de células livres no meio para os suportes e sua fixação. Seguem-se as etapas de crescimento e reprodução celular utilizando os substratos presentes no meio, com produção e excreção de EPS. Simultaneamente, o amadurecimento do biofilme ocorre através da adesão de micro-organismos e partículas flutuantes no meio ao biofilme e o despreendimento e liberação de material celular por erosão de células individuais ou perda de agregados maiores (XAVIER *et al.*, 2003).

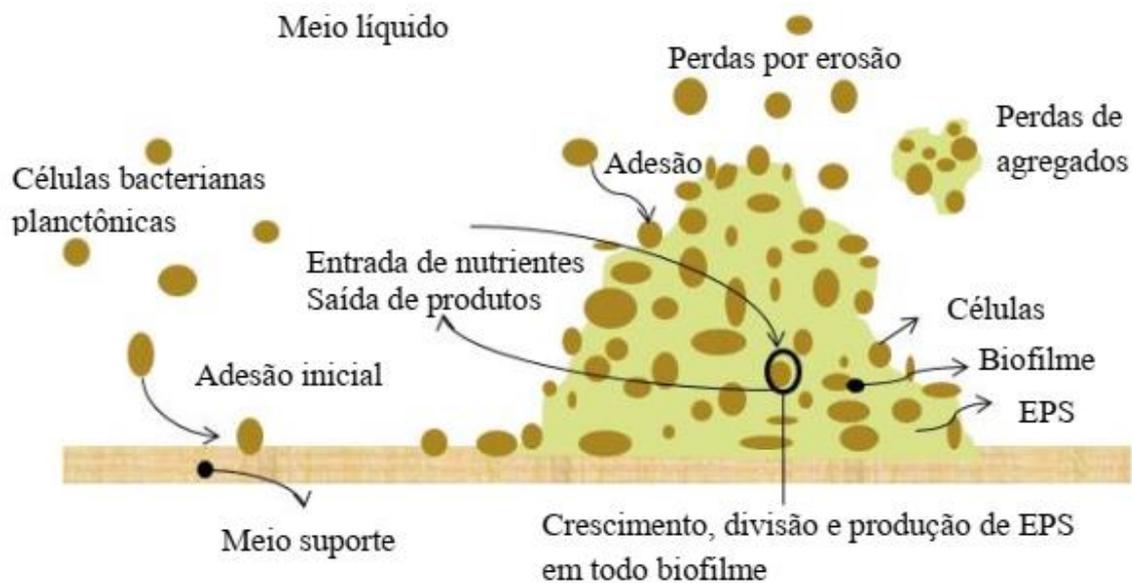


Figura 3-8 – Processos de formação, crescimento e perda de biofilme. Reproduzido de XAVIER *et al.* (2003).

As etapas de crescimento e desprendimento celular nos suportes são responsáveis pela alteração da espessura do biofilme, contribuindo para o acúmulo ou perda da biomassa aderida. A espessura do biofilme é muito importante nos processos como MBBR, uma vez que influencia o transporte e difusão de nutrientes, matéria orgânica, oxigênio, compostos nitrogenados, produtos e subprodutos das reações ocorridas no biofilme e outras substâncias da interface líquido/biofilme para dentro, fora e através do biofilme (Figura 3-9). A fim de promover uma melhor difusão e penetração de nutrientes e oxigênio no biofilme, espessuras menores que 150 μm são desejadas em processos aeróbicos, mantendo uma distribuição uniforme em toda a área protegida do suporte (BASSIN; DEZOTTI, 2008; RUSTEN *et al.*, 2006). A remoção de matéria orgânica e nitrogênio pode ser realizada com a aplicação de MBBRs.

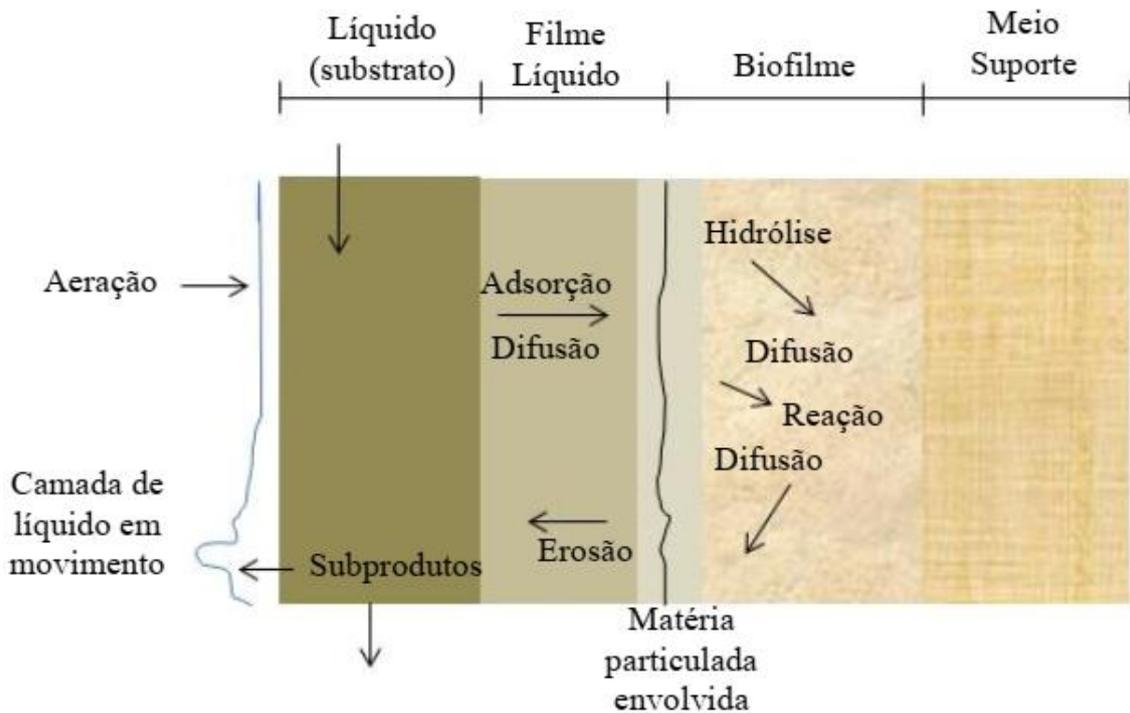
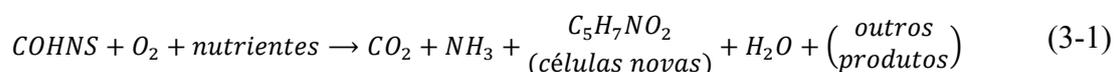


Figura 3-9 – Representação esquemática de transporte e processos de degradação de componentes em biofilmes. Adaptado de BASSIN e DEZOTTI (2011).

3.3.1 Remoção Biológica Aeróbica de Matéria Orgânica

A remoção de matéria orgânica é atingida a partir do metabolismo de bactérias quimiorganotróficos heterotróficos, que utilizam matéria orgânica como fonte de carbono e doador de elétron, e oxigênio como aceptor de elétron. As reações envolvidas no metabolismo microbiano podem ser catabólicas – reações de produção de energia necessária para a realização das funções celulares – e anabólicas – reações que utilizam a energia liberada pelo catabolismo para crescimento e reprodução celular (VON SPERLING, 2007).

A Equação (3-1) mostra a reação geral, não balanceada, da remoção de matéria orgânica por metabolismo aeróbico, levando em consideração a formação de novas células (representadas por $C_5H_7NO_2$) e subprodutos, que dependem da fonte de carbono (representada por $COHNS$) e nutrientes (METCALF; EDDY, 2014).



Como representado na Figura 3-10, diferentes etapas podem acontecer para que ocorra a remoção de matéria orgânica, as quais podem suceder na seguinte ordem: adsorção e absorção do poluente orgânico coloidal, particulado ou solúvel pelo biofilme; degradação das substâncias adsorvidas por enzimas extracelulares; metabolização dos substratos no interior da célula gerando energia para a síntese celular; e auto oxidação dos conteúdos celulares, provocando a liberação de produtos orgânicos para o meio. Essa energia pode ser, então, consumida nos processos de crescimento e reprodução celular (BASSIN; DEZOTTI, 2008).

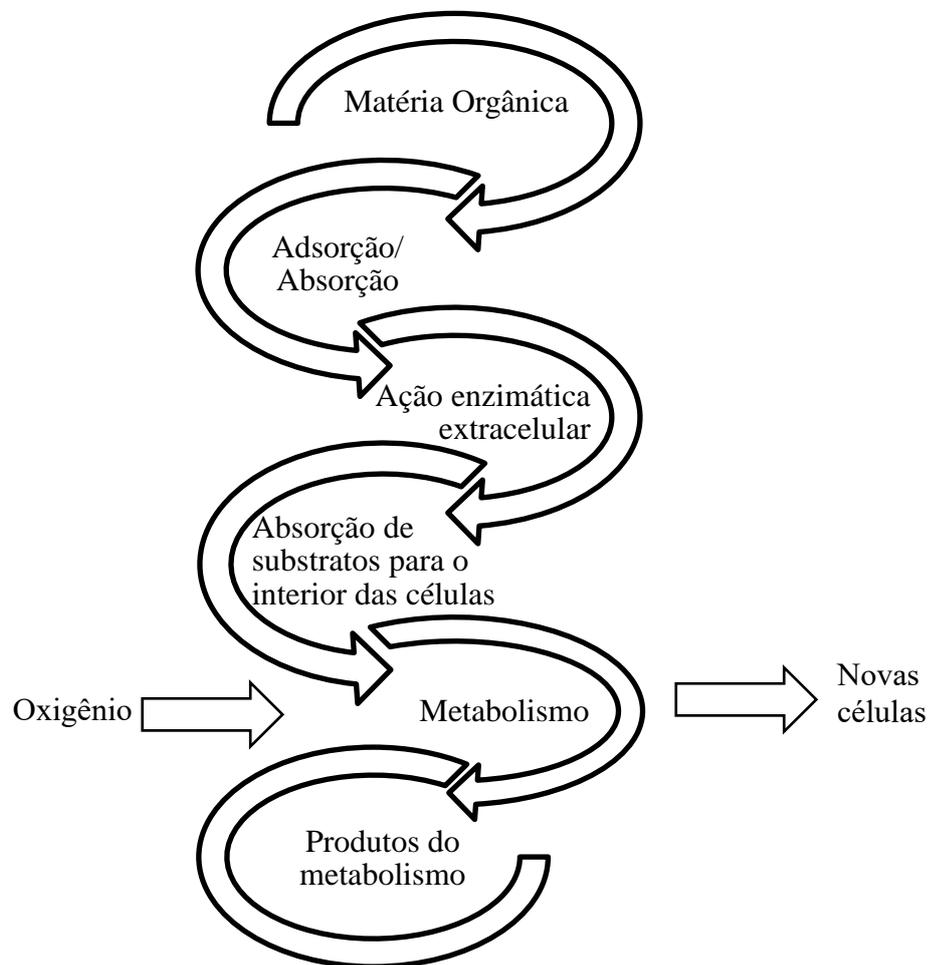


Figura 3-10 – Etapas da degradação aeróbica de matéria orgânica. Adaptado de TEBBUTT *et al.* (1998).

3.3.2 Remoção Biológica de Nitrogênio: Nitrificação

O nitrogênio é um componente essencial para o crescimento e desenvolvimento de micro-organismos e seres vivos, seja na forma de compostos orgânicos ou compostos

inorgânicos nitrogenados. No entanto, concentrações elevadas de nitrogênio nos corpos hídricos pode ocasionar a eutrofização destes (BASSIN; DEZOTTI, 2008).

A remoção biológica de compostos nitrogenados ocorre por meio dos processos de amonificação, assimilação, nitrificação e desnitrificação, como apresentados na Figura 3-11. O processo de assimilação ocorre pela absorção de NH_3 ou NH_4^+ , se tornando parte da biomassa na forma de compostos de nitrogênio orgânico. A amonificação é a quebra desses compostos por meio de bactérias decompositoras (VON SPERLING, 2007).

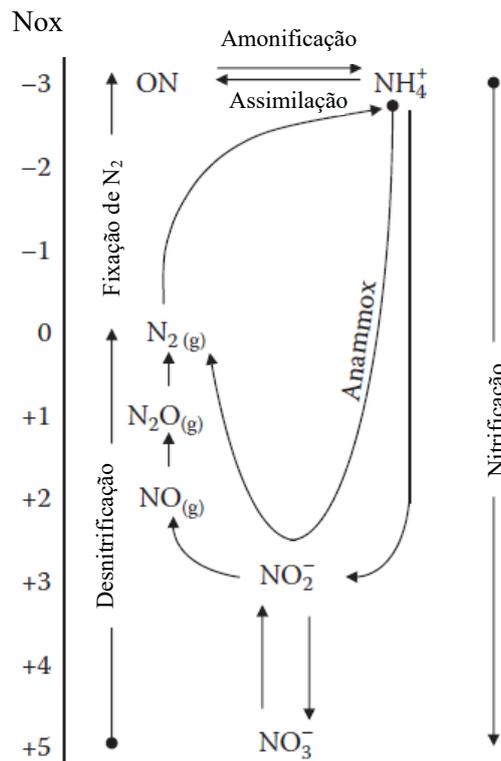
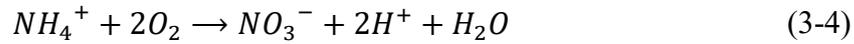
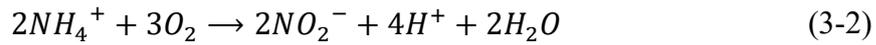


Figura 3-11 – Conversão de compostos nitrogenados em processos biológicos. Adaptado de GRADY *et al.* (2011).

A nitrificação (3-4) é um processo de que ocorre em duas etapas: nitratação (3-2), que consiste da conversão de amônia (NH_3) ou amônio (NH_4^+) em nitrito (NO_2^-) por bactérias oxidadoras de amônia (BOA), em particular do gênero *Nitrosomonas*; e a nitratação (3-3), que consiste da oxidação de nitrito em nitrato (NO_3^-) por bactérias oxidadoras de nitrito (BON), em particular do gênero *Nitrobacter*. O processo de desnitrificação consiste da redução dos compostos orgânicos nitrogenados (NO_2^- e NO_3^-) a N_2O e N_2 por baterias heterotróficas anóxicas (VON SPERLING, 2007; METCALF e EDDY, 2014).



As bactérias nitrificantes são sensíveis e suscetíveis às condições de operação – pH, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), altas concentrações de amônia – e a uma variedade de inibidores, compostos orgânicos ou inorgânicos – aminas, solventes orgânicos, proteínas, taninos, fenol e compostos fenólicos, álcoois, cianatos, éteres, carbamatos, benzeno e compostos nitrogenados (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

De acordo com o trabalho realizado por DINÇER (2021), o Bisfenol-A é uma substância inibidora do processo de nitrificação, atuando especialmente nas bactérias do gênero *Nitrosomonas*, que agem na oxidação da amônia. Dinçer observa que o aumento da concentração de BPA alimentada ao reator causa uma redução na conversão de nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato, resultante da inibição do processo de nitrificação. Foram utilizados, no estudo, concentrações de 0 a 30 mg/L de BPA na alimentação, resultando em uma redução de 55,6% na concentração de nitrato no efluente do reator quando a concentração de BPA foi de 30 mg/L, quando comparada aos resultados obtidos antes da alimentação de BPA.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo realizado teve duração total de 293 dias – tendo iniciado em 14 de abril de 2021 e finalizado no dia 1º de fevereiro de 2022 –, correspondentes ao período de operação do reator, sendo esse período dividido em três principais fases. A primeira fase (Fase 1) corresponde ao período entre os dias 0 e 120, correspondendo ao período de início da operação, inoculação, crescimento e desenvolvimento do biofilme. A segunda fase (Fase 2) se estende do dia 120 ao dia 201, correspondendo ao período de análises que foram utilizadas neste estudo. A terceira fase (Fase 3) comporta o período entre os dias 201 e 293, coincidindo com o período de alimentação de BPA no reator. A Fase 3 foi também dividida em duas fases: Fase 3.1, que compreende o período entre os dias 201 e 250, sendo um período de adaptação e aclimatação do reator a presença de BPA na alimentação; e Fase 3.2, compreendida entre os dias 250 e 293, em que o reator se mostra aclimatado a presença do Bisfenol-A.

4.1 Efluente Sintético

O presente trabalho, com o objetivo de avaliar a remoção de Bisfenol-A (BPA) utilizando de um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) foi conduzido a partir da alimentação de efluente sanitário sintético ao MBBR, cuja composição se encontra descrita na

Tabela 4-1. Esta alimentação foi mantida durante os 133 dias analisados, fases 2 e 3. No período de aclimatação (FASE 1) foi utilizado o mesmo efluente sintético, com a diferença de uma maior concentração de DQO na alimentação, 350 mgO₂/L. O efluente sintético foi produzido duas vezes por semana e armazenado em garrafão de vidro borossilicato de 10L, mantido em refrigeração a 4°C. As concentrações de elementos-traço – necessários para o desenvolvimento e crescimento dos microrganismos – utilizadas no preparo da solução de micronutrientes se encontram descritas na Tabela 4-2.

Tabela 4-1 – Concentração dos componentes do efluente sintético.

Componente	Concentração
Glicose – C ₆ H ₁₂ O ₆	234,6mg/L (DQO _{equivalente} = 250 mg/L)
Bicarbonato de Sódio - NaHCO ₃	330 mg/L
Cloreto de Amônio - NH ₄ Cl	114,6 mg/L
Nitrogênio amoniacal	30 mg/L
Fosfato de Potássio Dibásico - K ₂ HPO ₄	25 mg/L
Fosfato de Potássio Monobásico - KH ₂ PO ₄	20 mg/L
Fósforo total	9 mg/L
Solução de Micronutrientes	0,5 mL/L*
Bisfenol-A - C ₁₅ H ₁₆ O ₂	5 mg/L** (DQO _{equivalente} = 12,6 mg/L)

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

** Somente a partir do dia 201, FASE 3 de operação do MBBR

Tabela 4-2 – Composição dos componentes da solução de micronutrientes. Adaptado de VISHNIAC e SANTER (1957).

Reagente	Concentração (mg/mL)
Ácido etilenodiaminotetracético – C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂ .2H ₂ O	50,000
Sulfato de zinco – ZnSO ₄ .7H ₂ O	12,354
Cloreto de cálcio – CaCl ₂ .2H ₂ O	5,540
Cloreto de Manganês (II) – MnCl ₂ .4H ₂ O	3,220
Sulfato de ferro (II) – FeSO ₄ .7H ₂ O	2,728
Molibdato de amônio – (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂ .4H ₂ O	1,036
Sulfato de cobre (II) – CuSO ₄	1,004
Cloreto de cobalto (II) – CoCl ₂ .6H ₂ O	0,880

4.2 MBBR

A unidade experimental utilizada neste estudo foi composta de um reator de vidro, cilíndrico de diâmetro interno igual a 6,7 cm, com base semiesférica para melhor hidrodinâmica e agitação dos suportes. O reator possui volume útil de 310 mL, com orifícios na base, e nas laterais. O orifício na base foi utilizado para promover a aeração - e, conseqüentemente, a mistura - através de pedra porosa e rotâmetro para controle do fluxo de ar, mantendo as condições hidrodinâmicas e de oxigenação apropriadas. Os orifícios laterais, dispostos de forma que estejam diametralmente opostos com uma diferença de altura (h), foram utilizados para alimentação (orifício inferior) e saída (orifício superior), mantendo um fluxo ascendente do efluente promovendo uma melhor homogeneização da mistura. A Figura 4-1 (a) mostra de forma esquemática a montagem do reator, e a Figura 4-1 (b) mostra o aparato instrumental utilizado no experimento.

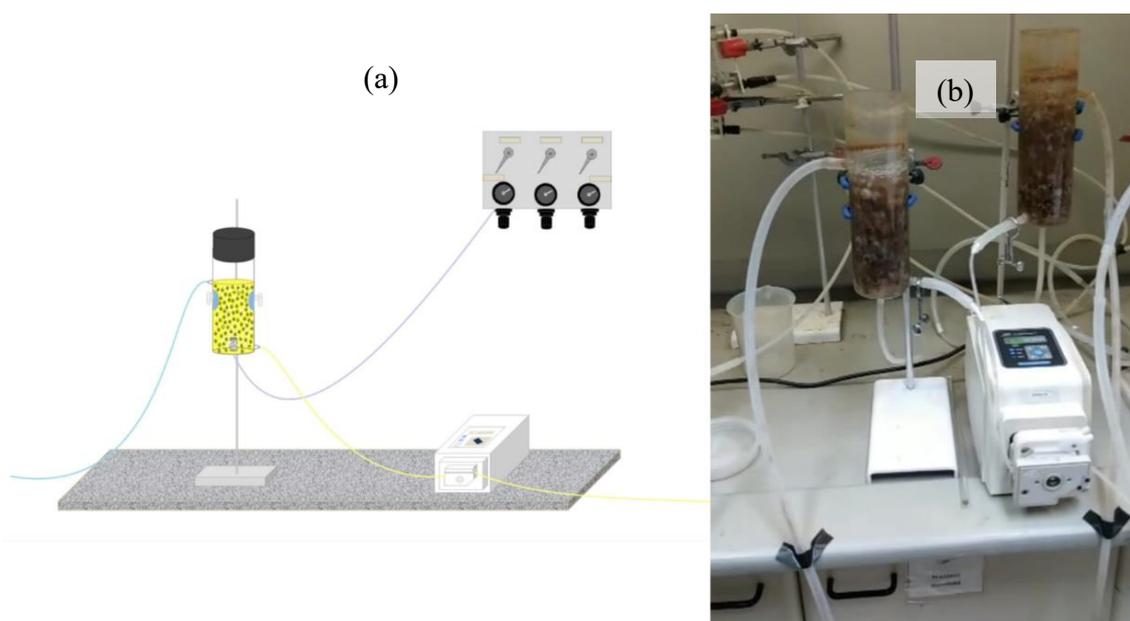


Figura 4-1 – (a) Representação esquemática do reator. Reproduzido de Gaioto (2019)
(b) Foto do aparato instrumental utilizado no experimento.

A alimentação foi realizada de forma contínua através de bomba peristáltica da marca LongerPump[®] modelo BT100-2J, com cabeçote DG-4 (10 roletes) mantendo-se vazão constante de 0,86 mL/min (1,2L/dia) de modo a promover um Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) de 6h. O TRH foi escolhido devido a estudos realizados anteriormente no Laboratório de Controle de Poluição das Águas – LabPol (UFRJ), que mostraram bom

desempenho na remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal nas condições de operação utilizadas.

Os suportes utilizados no MBBR foram do tipo K1, produzido pela AnoxKaldnes® em polietileno de alta densidade (PEAD), apresentando as características detalhadas na Tabela 4-3. A razão de recheio – razão entre o volume de leito seco de suportes e volume útil do reator – utilizada nesse estudo foi de 50%, 105 mL, correspondendo a um total de 151 suportes K1.

Tabela 4-3 – Especificações do suporte K1 utilizado no MBBR. Adaptado de RUSTEN *et al.* (2006)

Suporte K1	Características
	Diâmetro nominal – 9,1 mm
	Comprimento nominal – 7,2 mm
	Densidade aparente – 150 kg/m ³
	Área superficial específica protegida – 500 m ² /m ³

4.3 Ensaios Cinéticos em Batelada de Remoção de DQO, Nitrogênio Amoniacal e Bisfenol-A

Os ensaios cinéticos foram realizados com o objetivo de obter as máximas taxas de remoção de DQO, nitrogênio amoniacal e Bisfenol-A nas condições de operação do reator. Para tanto, os ensaios foram conduzidos em batelada durante o período de operação do reator. Os ensaios cinéticos foram realizados de acordo com o seguinte protocolo, com a saída e entrada do reator fechadas, todo o conteúdo líquido foi substituído por um novo lote de efluente sintético.

Amostras de 8 mL (10 mL nos ensaios da FASE 3) foram coletadas em intervalos de 15 minutos durante as primeiras 2 horas (0 a 120min) de ensaio, 20 minutos da 2ª hora a 4ª hora (120 a 240 min) e intervalos de 30 minutos da 4ª hora até a 6ª hora (240 a 360 min), sendo filtradas imediatamente após a coleta em membranas de acetato de celulose de 0,45 µm de diâmetro médio de poro, e armazenadas em refrigeração a 4°C.

Durante o ensaio, a cada hora, o pH e Oxigênio Dissolvido (OD) foram medidos. Além disso a quantidade de sólidos aderidos também foi mensurada ao fim do ensaio cinético, afim de se obter as máximas taxas de remoção específica (em g/gSAV·dia).

As taxas máximas de remoção volumétrica (r , em g/L·dia), correspondente à máxima remoção por unidade de volume reacional em um dia; superficial (s , em g/m²·dia), correspondendo à máxima remoção por m² de superfície dos suportes em um dia; e específica (q , em g/gSAV·dia), refere-se a máxima remoção pela quantidade de biomassa aderida nos suportes em um dia, foram determinadas através do coeficiente angular da regressão linear da concentração ao longo do tempo, considerando os primeiros pontos do ensaio, onde a concentração de substratos está em excesso e pode ser assumida a cinética de ordem zero.

4.4 Parâmetros Analisados

A fim de avaliar os impactos causados pela alimentação de Bisfenol-A na remoção de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal, os parâmetros referentes foram monitorados durante as fases 2 e 3 do experimento, como descrito na Tabela 4-4. Usualmente, os parâmetros foram medidos no mesmo dia em que ocorreu a coleta das amostras, contudo, em alguns casos, a análise foi feita em dias posteriores, sendo as amostras congeladas em freezer à temperatura de -4°C em tubos do tipo Falcon de 50 mL. Em geral, as análises seguiram métodos padrão listados na última coluna da Tabela 4-4. As subseções a seguir detalham os procedimentos analíticos.

Tabela 4-4 – Parâmetros analisados, frequência, tipo de amostragem e métodos utilizados nas análises.

Parâmetro	Frequência	Amostragem	Método (Referencia)
DQO	2x por semana	Triplicata	5220 D (APHA, 2005)
Nitrogênio Amoniacal	2x por semana	Triplicata	4500-NH ₃ (APHA, 1992)
Nitrato	2x por semana	Triplicata	352.1 (EPA, 1983)
Nitrito	2x por semana	Triplicata	354.1 (EPA, 1971)
Sólidos suspensos totais (SST)	Quinzenalmente	Única	2540 D (APHA, 1999)
Sólidos aderidos totais (SAT)	Mensalmente	Única	2540 E (APHA, 1999)
Bisfenol-A	2x por semana	Triplicata	4-aminoantipirina (ETTINGER; RLCHHOFT; LISHKA, 1951)*
pH	Eventualmente	Medida instantânea	4500-H ⁺ B (APHA, 2005)
Temperatura	Eventualmente	Medida instantânea	

* O método da 4-aminoantipirina determina a concentração de compostos fenólicos no efluente.

4.4.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi realizada a partir do método colorimétrico 5220 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). A partir da metodologia, a análise consiste na adição de 2 mL de amostra em tubos Hach (10 mL, 10 mm diâmetro), filtrada em membrana de nitrato de celulose de 0,45 µm de diâmetro médio de poro para DQO solúvel, ou não filtrado para DQO total. Em sequência, são adicionados 1,2 mL de solução digestora (sulfato de mercúrio, ácido sulfúrico e dicromato de potássio), e 2,8 mL de solução catalítica (ácido sulfúrico e sulfato de prata). Os tubos Hach tampados e agitados seguem para os blocos digestores Cienlab, modelo CE-350, permanecendo a 150°C por 2 horas. Após esse período, os tubos são retirados e resfriados naturalmente, sendo realizada a leitura de absorbância em espectrofotômetro Hach, modelo DR3900 (600 nm para altas concentrações e 420 nm para baixas). Os resultados são comparados com curva de calibração construída com soluções-padrão de biftalato de potássio em baixas concentrações (0 a 100 mg/L) ou altas (50 a 1000 mg/L).

4.4.2 Nitrogênio Amoniacal (N-NH₄⁺)

O nitrogênio amoniacal foi analisado seguindo o método colorimétrico 4500-NH₃ do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1992). As análises seguiram a metodologia proposta, utilizando 5 mL de amostra filtrada em membrana de nitrato de celulose de 0,45 µm de diâmetro médio de poro, e colocadas em tubos Hach (10 mL, 10 mm diâmetro). No experimento foi utilizada a diluição de 10x da amostra, utilizando-se 0,5 mL de amostra filtrada, completando 5 mL com 4,5 mL de água destilada. São, então, adicionados 0,1 mL de reagente Nessler, composto por iodeto de mercúrio e potássio em meio alcalino. Os tubos fechados são agitados e, após um tempo de 10 a 15 minutos, é feita a leitura de absorvância no espectrofotômetro Hach, modelo DR3900, em comprimento de onda de 425 nm. Finalmente, a concentração é obtida por comparação com curva de calibração construída com soluções-padrão de cloreto de amônio (0,5 a 10,0 mgNH₃/L).

4.4.3 Nitrato (NO₃⁻)

A análise de nitrato segue o método colorimétrico 352.1 – Método da Brucina – do *United States Environmental Protection Agency* (EPA, 1983). Neste procedimento, 1,25 mL de amostra filtrada em membrana de nitrato de celulose de 0,45 µm de diâmetro médio de poro são adicionados a tubos Hach (10 mL, 10 mm diâmetro), e então adicionado 0,25 mL do reagente Brucina - composto de sulfato de brucina e ácido sulfanílico - e 2,5 mL de ácido sulfúrico. A mistura é agitada e acondicionada no escuro por 10 minutos. Após esse tempo, são adicionados aos tubos 2,5 mL de água destilada. A mistura é novamente agitada e reservada no escuro por mais 20 minutos. Após esse tempo é feita a leitura de absorvância no espectrofotômetro Hach, modelo DR3900, em 410 nm. Nas análises feitas durante o experimento foi utilizado 0,25 ml de amostra filtrada, completando os 1,25 mL de amostra com água destilada, equivalente a uma diluição de 5 vezes. A concentração de cada amostra foi determinada por comparação com curva de calibração obtida com soluções de nitrato de sódio (0,5 a 50 mgNO₃⁻/L).

4.4.4 Nitrito (NO₂⁻)

O método colorimétrico 354.1 do *United States Environmental Protection Agency* (EPA, 1971), foi utilizado para determinação de nitrito. A análise consiste da adição de 5

mL de amostra filtrada em membrana de nitrato de celulose de 0,45 µm de diâmetro médio de poro a tubos Hach e em sequência a adição de 0,2 mL de solução indicadora NED, composta de sulfanilamida, n-naftil etilenodiamina bicloridrato (NED), e ácido fosfórico. A mistura é agitada e deixada para descansar por 10 a 15 minutos, após os quais segue para a leitura de absorbância em espectrofotômetro Hach, modelo DR3900, em 543 nm de comprimento de onda. Durante esse estudo a análise de nitrito foi feita, em geral, com diluição de 2,5 vezes (2 mL de amostra completados com 3 mL de água destilada). A curva de calibração utilizada para comparação e obtenção das concentrações foi construída pela análise de padrões de nitrito de sódio de 0,005 a 2,000 mgNO₂⁻/L.

4.4.5 Sólidos Suspensos Totais (SST), Voláteis (SSV) e Fixos (SSF)

Os métodos 2540 D e 2540 E (APHA, 2005) foram utilizados para quantificação de Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Fixos (SSF) e Voláteis (SSV), respectivamente. Nesta metodologia, uma membrana de fibra de vidro com diâmetro médio de poro menor que 2 µm, foi lavada com água destilada em sistema de microfiltração a vácuo, e submetida a 550°C por 1h em mufla. Após, o conjunto cadinho e membrana foi deixado para esfriar naturalmente em dessecador e, então, pesado. Essa primeira massa, P1, corresponde ao conjunto cadinho e membrana. Em seguida, um volume conhecido (V: 30 a 60 mL) de amostra foi filtrado a vácuo com a membrana e colocado no cadinho. O conjunto foi levado para estufa por 24h a 105°C e, depois, colocado em dessecador para esfriar e então pesado, obtendo P2, correspondendo ao conjunto membrana, cadinho e sólidos retidos após secagem a 105°C. O conjunto é levado mais uma vez a mufla, por 1h a 550°C, e, após esfriado, é pesado obtendo P3, correspondente ao conjunto membrana, cadinho e sólidos retidos após calcinação.

As Equações (4-1) a (4-3) foram utilizadas para calcular as concentrações de Sólidos Suspensos. A diferença entre P2 e P1 relaciona-se com a concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST), enquanto a partir da diferença entre P2 e P3 obtém-se a concentração de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), e a concentração de Sólidos Suspensos Fixos (SSF) pode ser calculada a partir da diferença entre P3 e P1.

$$SST (mg/L) = \frac{(P2 - P1) \times 10^6}{V} \quad (4-1)$$

$$SSV \text{ (mg/L)} = \frac{(P2 - P3) \times 10^6}{V} \quad (4-2)$$

$$SSF \text{ (mg/L)} = \frac{(P3 - P1) \times 10^6}{V} \quad (4-3)$$

4.4.6 Sólidos Aderidos Totais (SAT), Voláteis (SAV) e Fixos (SAF)

Para a quantificação de Sólidos Aderidos Totais (SAT) nos suportes K1 utilizados no MBBR foram utilizados cadinhos de porcelana, anteriormente lavados com água destilada e submetidos a 550°C por 1 hora em mufla. Após resfriados até temperatura ambiente em dessecador, os cadinhos foram pesados, obtendo-se P1 (g). Foram utilizados 3 suportes para a quantificação de SAT, tendo o conteúdo raspado com o auxílio de pinças e escovas de aparelho ortodôntico, e lavados para máxima retirada de sólidos das superfícies dos suportes. O conteúdo foi coletado no cadinho de porcelana que seguiu para estufa por 24h à temperatura de 105°C. Após seco e resfriado, o conjunto foi pesado novamente, obtendo-se P2 (g). Por fim, o conjunto foi submetido a mufla numa temperatura de 550°C por 1h e obtido P3 (g), após resfriamento em dessecador.

Para o cálculo da quantidade de SAT é utilizada a diferença entre P2 e P1. Já a diferença entre P3 e P2 fornece a massa de Sólidos Aderidos Voláteis (SAV). Finalmente, a diferença entre P3 e P1 corresponde à massa de Sólidos Aderidos Fixos (SAF). As massas de SAT, SAV e SAF podem, então, serem divididas pelo número de suportes utilizados na análise para que se obtenha as concentrações em mg/suporte. Multiplicando-se o resultado pelo número total de suportes no reator e, então, dividindo-se pelo volume reacional ou área total de crescimento de biofilme, é possível calcular as concentrações de SAT, SAV e SAF em mg/L ou mg/m², respectivamente.

4.4.7 Bisfenol-A

A análise de Bisfenol-A seguiu o método colorimétrico da 4-aminoantipirina, adaptado do método aplicado por ETTINGER *et al.* (1951) para a determinação de compostos fenólicos. Como esse método determina a presença de compostos fenólicos em amostras, os resultados obtidos não refletem necessariamente a remoção de BPA do efluente, que pode ter sido decomposto em outras substâncias que ainda contenham o anel fenólico. Assim, é muito provável que os resultados obtidos sejam ainda melhores do que reportados.

No método, são utilizadas as soluções: 0,5 N de NH_4OH , tampão fosfato (10,45 g K_2HPO_4 + 7,23 g KH_2PO_4 em 100 mL de água destilada), ferricianeto de potássio (4,0 g $\text{C}_6\text{N}_6\text{FeK}_3$ em 50 mL de água destilada) e 4-aminoantipirina (0,2 g em 10 mL de água destilada). A análise consiste da adição de 5 mL de amostra filtrada em membrana de nitrato de celulose de 0,45 μm de diâmetro médio de poro a tubos Hach, com a posterior adição de 0,12 mL de NH_4OH , 100 μL de tampão fosfato e 50 μL de 4-aminoantipirina. Essa mistura é agitada e então é adicionado 50 μL de ferricianeto de potássio e novamente agitado. Após 15 minutos é feita a leitura de absorbância em espectrofotômetro Hach, modelo DR3900, em 500 nm de comprimento de onda, comparando com a curva de calibração construída a partir de padrões de Bisfenol-A de 0,1 a 5 mgBPA/L para obtenção das concentrações das amostras. Nas análises foram utilizados 1 mL de amostra completadas com a 5 mL com água destilada (diluição de 5x).

4.4.8 Oxigênio Dissolvido, Temperatura e pH

O pH foram determinadas com o auxílio de medidor de pH de bancada da Hanna Instruments, modelo HI2221-01, calibrado com os padrões de pH 4,01, 7,00 e 10,02, seguindo o método eletrométrico 4500- H^+ B (APHA, 2005). A temperatura, em $^{\circ}\text{C}$, foi determinada utilizando o mesmo equipamento. O oxigênio dissolvido foi determinado com o auxílio de medidor portátil de O_2 e DBO da Hanna Instruments, modelo HI 98193.

4.5 Análise Estatística

As análises estatísticas realizadas no tratamento dos dados neste trabalho utilizaram o teste estatístico ANOVA de uma via a partir da calculadora on-line Statistics Kingdom (2022). Utilizando os dados referentes a concentração ou remoção percentual, com nível de significância p-valor $\leq 0,05$.

O teste ANOVA de uma via checa a hipótese nula (H_0) de que as médias de dois ou mais grupos de dados é igual. O teste tenta determinar se a diferença entre as médias amostrais reflete a diferença real entre os grupos ou se é fonte de ruído dentro de cada grupo. O teste utiliza as suposições de que: os grupos são independentes e representam observações independentes da população; a população está distribuída normalmente; e que as variâncias dos grupos são iguais.

A análise dos pontos de regressões lineares foi feita com base na distância de Cook. Esse parâmetro reflete o quanto cada ponto impacta a regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. Assim, foram removidos os pontos com três vezes a média do valor da distância de Cook para todos os pontos (KUTNER, NACHTSHEIM, *et al.*, 2005).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais parâmetros analisados durante a operação do reator foram Demanda Química de Oxigênio solúvel, nitrogênio (amoniaco, nitrito e nitrato) e Bisfenol-A, avaliando a capacidade de remoção dos parâmetros analisados, comparando os resultados principalmente entre os períodos antes e após o início da alimentação de BPA no reator. As subseções a seguir apresentam os resultados quanto à resposta do reator na remoção desses constituintes, discutindo criticamente, em especial quanto ao efeito da adição de Bisfenol-A na alimentação do reator a partir do dia 201.

5.1 Parâmetros Operacionais: OD, pH e Temperatura

Os parâmetros oxigênio dissolvido, pH e temperatura são essenciais para o bom funcionamento de processos biológicos. Durante a operação contínua do reator, esses parâmetros foram monitorados com frequência como destacado na Tabela 4-4 (Seção 4.4).

A temperatura do MBBR durante os 293 dias de operação se encontrou na faixa de 24°C a 31°C, se encontrando dentro da faixa de temperatura de 4°C a 45°C favorável ao processo de nitrificação e de 10°C a 40°C favorável ao crescimento e desenvolvimento de micro-organismos aeróbicos heterotróficos (METCALF; EDDY, 2014).

De acordo com TCHOBANOGLIOUS *et al.* (2003), a faixa de pH favorável à atividade de micro-organismos nitrificantes é de 7,5 a 8 e de 6 a 8 para micro-organismos aeróbicos. Neste trabalho, o pH permaneceu próximo dessa faixa, entre de 6,49 a 7,8 na entrada e 6,3 a 7,86 na saída do reator.

A concentração de oxigênio dissolvido durante a operação contínua do reator se manteve na faixa de 7,46 a 8,15 mgO₂/L, acima da faixa de 1 a 4 mgO₂/L necessária para o bom funcionamento dos processos de nitrificação e remoção aeróbia de matéria orgânica.

Durante os ensaios cinéticos os parâmetros operacionais se mantiveram próximos das faixas ótimas de operação. A concentração de OD se manteve praticamente constante durante o tempo de operação do reator em batelada, com OD = 7,8 ± 0,3 mgO₂/L no ensaio do dia 182 e igual a 7,3 ± 0,1 mgO₂/L no ensaio do dia 182. A temperatura nos dois ensaios também se manteve constante durante o período de teste, 27°C (dia 182) e

29°C (dia 293). O pH durante os dois ensaios diminui no decorrer do teste, variando de 7,8 a 6,0 (dia 182) e de 7,4 a 6,2 (dia 293).

5.2 Remoção da Demanda Química de Oxigênio

A avaliação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) se deu principalmente pela DQO solúvel (sDQO), uma vez que as concentrações de DQO particulada, tanto na entrada ($24,52 \pm 5,89 \text{ mg}_{\text{pDQO}}/\text{L}$) quanto na saída do reator ($4,77 \pm 0,02 \text{ mg}_{\text{pDQO}}/\text{L}$), foram menores que 10% da DQO total e, assim, negligenciáveis. Portanto, a Figura 5-1, mostra as concentrações de entrada e saída de sDQO ao longo da operação do MBBR, bem como a remoção percentual em relação à entrada.

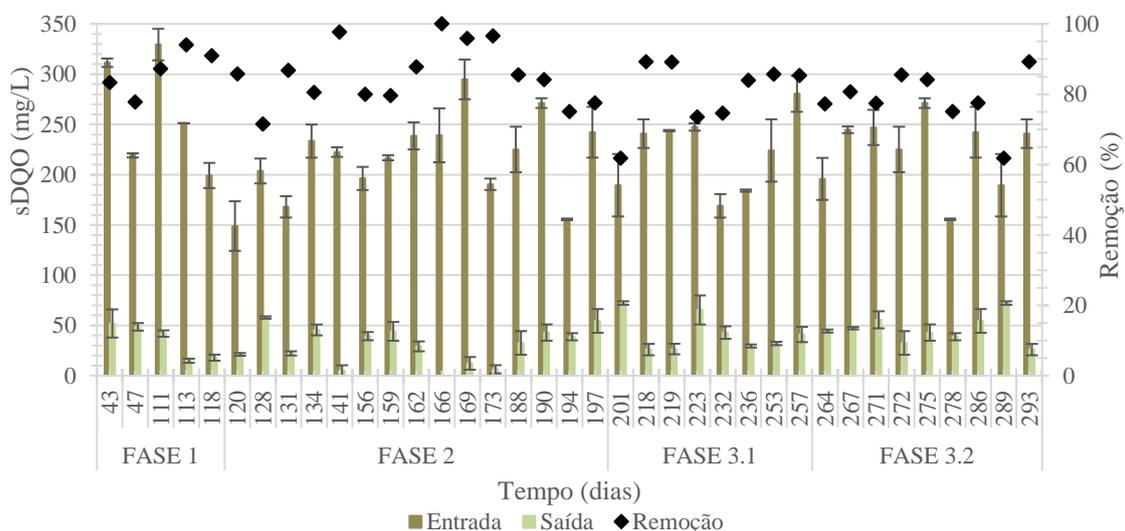


Figura 5-1 – Resultados de concentração na entrada e saída do reator e remoção de sDQO.

Tabela 5-1 – Concentração e remoção médias de sDQO na alimentação e saída do MBBR.

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	
			3.1	3.2
Alimentação ($\text{mg}_{\text{sDQO}}/\text{L}$)	$262,06 \pm 65,12$	$216,45 \pm 40,59$	$222,41 \pm 38,17$	$223,54 \pm 36,17$
Saída ($\text{mg}_{\text{sDQO}}/\text{L}$)	$35,11 \pm 15,37$	$32,33 \pm 16,89$	$42 \pm 17,8$	$46,08 \pm 13,7$
Remoção (%)	$84,83 \pm 5,64$	$84,58 \pm 8$	$80,41 \pm 9,59$	$78,74 \pm 7,85$

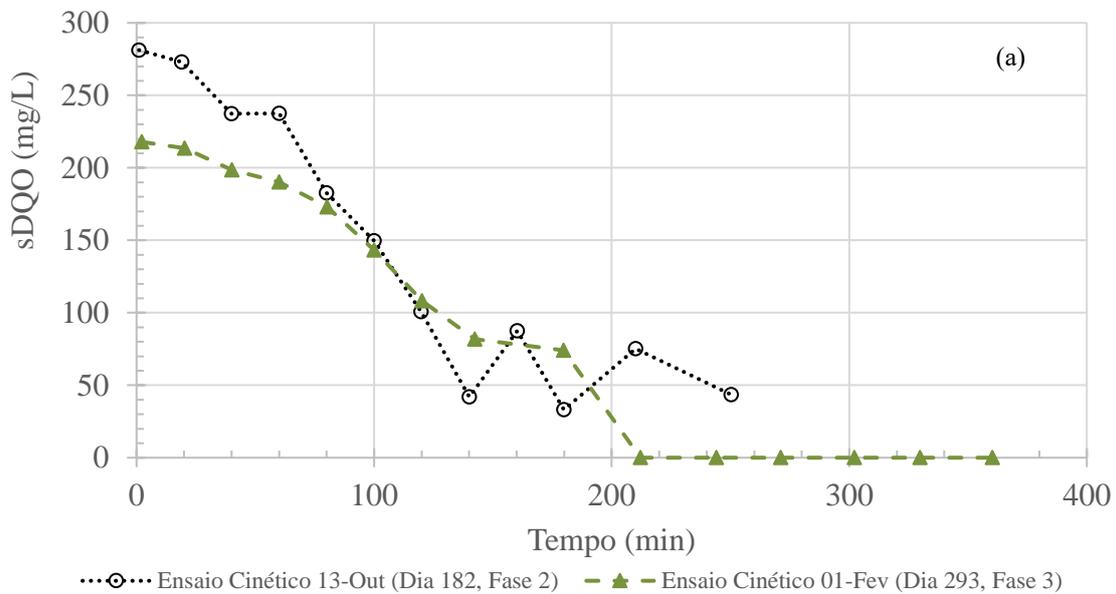
A Tabela 5-1 apresenta os valores das concentrações de sDQO obtidos na alimentação e saída do reator, bem como a remoção percentual em cada uma das fases de operação do MBBR, sendo a concentração média da alimentação durante todo o período igual a $225,63 \pm 42,37$ mg_{sDQO}/L e saída de $37,27 \pm 17,70$ mg_{sDQO}/L com remoção média $82,65 \pm 8,64\%$.

Há uma pequena diferença entre as remoções antes e depois do início da alimentação de Bisfenol-A no reator, revelando um aparente impacto, mesmo que pequeno, que poderia ser associado à adição de BPA no afluente, como observado na Tabela 5-1. O teste estatístico ANOVA entre as remoções das fases 1, 2 e 3 mostram que não há uma diferença estatisticamente significativa, com p-valor igual a 0,1648 e Teste F estatístico de 1,808. Além disso, a partir das taxas aparentes de remoção durante a operação continua listadas na Tabela 5-2, verificamos que diferença entre as fases 2 e 3 é, de fato, desprezível. A taxa de remoção volumétrica aparente (r_A), corresponde a remoção de sDQO por unidade de volume reacional no tempo; a taxa de remoção superficial aparente (s_A), corresponde a remoção de sDQO por m² de superfície dos suportes em um TRH; e a taxa de remoção específica aparente (q_A), refere-se à remoção de sDQO pela quantidade de biomassa aderida nos suportes no período de um TRH. Apenas a quantidade de biomassa aderida nos suportes (SAV) foi utilizada para o cálculo das taxas de remoção específica uma vez que a quantidade de sólidos suspensos voláteis (SSV) presentes no reator é desprezível quando comparado a de SAV, conforme exposto adiante na seção 5.5.

Tabela 5-2 – Taxas de remoção máximas e aparentes de sDQO.

Taxas de Remoção de DQO	Máxima		Aparente		Máxima/Aparente	
	Fase 2	Fase 3	Fase 2	Fase 3	Fase 2	Fase 3
Volumétrica, r (g/L·dia)	$2,19 \pm 0,05$	$1,56 \pm 0,05$	$0,73 \pm 0,18$	$0,72 \pm 0,16$	(4.07-2.35)	(2.88-1.72)
Superficial, s (g/m ² ·dia)	$14,6 \pm 0$	$9,92 \pm 0$	$2,98 \pm 0,72$	$2,92 \pm 0,67$	(6.46-3.95)	(4.41-2.76)
Específica, q (g/g _{SAV} ·dia)	$7,76 \pm 0$	$5,18 \pm 0$	$6,45 \pm 1,55$	$6,32 \pm 1,44$	(1.58-0.97)	(1.06-0.67)

As altas remoções de sDQO podem ser entendidas devido ao Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) superestimado, aliado ao fato da maior parte da DQO alimentada ser de fácil biodegradabilidade. Esse fato pode ser verificado pelos resultados obtidos no ensaio cinético realizado no dia 13/10/2021 (182 dias, FASE 2). Nos gráficos da Figura 5-2, verificamos que a remoção máxima de sDQO na Fase 2 ocorre entre 120 e 140 minutos, aproximadamente 35% do tempo de retenção hidráulica chegando ao mínimo de concentração durante o ensaio cinético. Assim, espera-se que o TRH poderia ser reduzido em até 62% mantendo o desempenho observado de remoção de sDQO. De fato, a carga orgânica volumétrica média durante o período de operação foi de $0,9 \pm 0,17$ g/L·dia, um valor considerado baixo em reatores de leito móvel com biofilme, evidenciando o valor superestimado do TRH (ØDEGAARD, 2006).



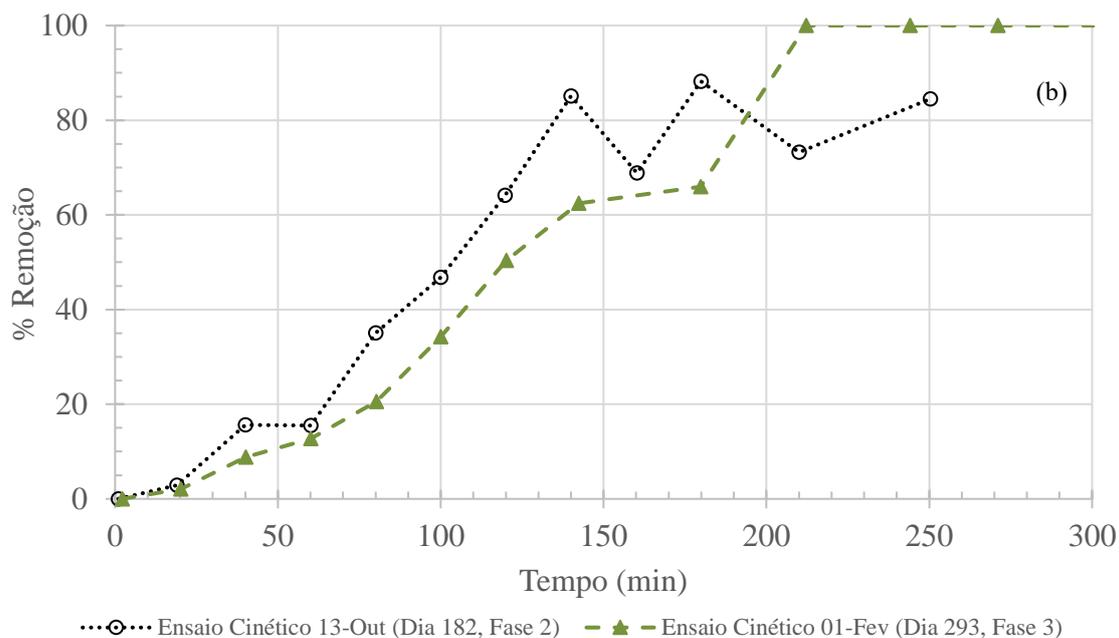
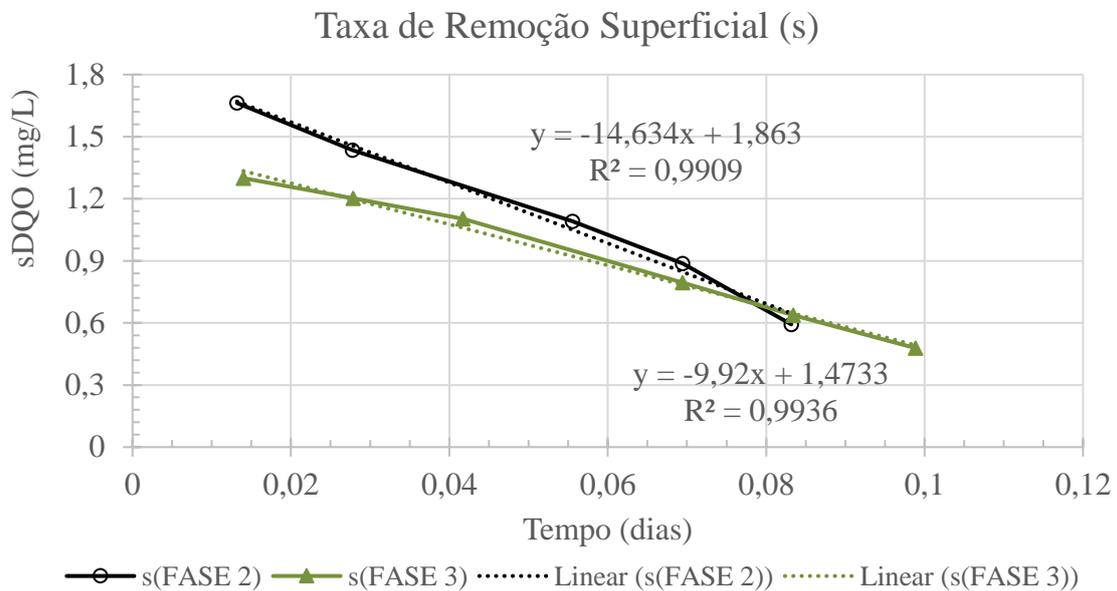
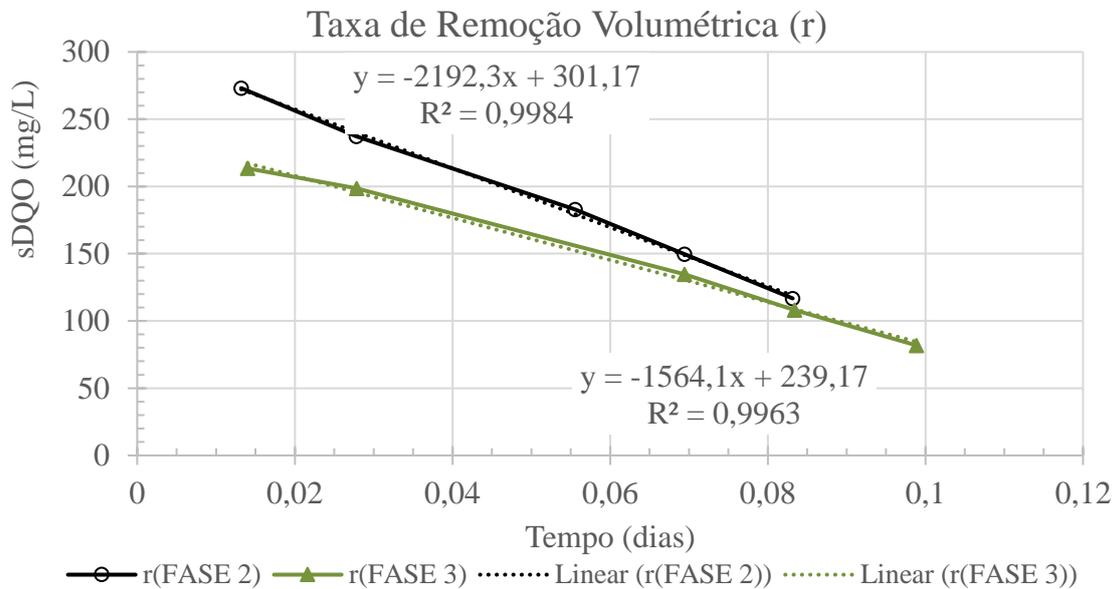


Figura 5-2 – Resultados dos ensaios cinéticos de sDQO. (a) Concentração de sDQO durante os ensaios cinéticos dos dias 182 e 293. (b) Remoção percentual de sDQO durante os ensaios cinéticos dos dias 182 e 293.

A fim de avaliar os impactos da alimentação do MBBR com Bisfenol-A, são comparadas as taxas máximas de remoção de sDQO obtidas na Fase 2 e na Fase 3, ou seja, antes e depois da presença de BPA no afluente. As regressões lineares para obtenção das taxas máximas são apresentadas nos gráficos da Figura 5-3, e os valores calculados se encontram na Tabela 5-2. A taxa de remoção volumétrica máxima (r), corresponde a máxima remoção de sDQO por unidade de volume reacional em um dia, enquanto a taxa de remoção superficial máxima (s), corresponde a máxima remoção de sDQO por m^2 de superfície dos suportes em um dia, e, por fim, a taxa de remoção específica máxima (q), refere-se a máxima remoção de sDQO pela quantidade de biomassa aderida nos suportes em um dia. Nota-se uma taxa máxima de remoção substancialmente menor como resultado da alimentação de BPA para todas as taxas, sendo -28,65% para a taxa máxima de remoção volumétrica (r), -32,1% para a taxa máxima de remoção superficial (s) e -33,2% para a taxa máxima de remoção específica (q).

Ou seja, a capacidade de remoção pelo MBBR foi significativamente afetada pela presença do BPA; fato que não foi observado durante a operação contínua apenas devido ao TRH superestimado, de modo que as taxas de remoção aparentes ainda eram significativamente menores que as taxas máximas, mesmo na presença de BPA, conforme

se pode ver na Tabela 5-2. Tal observação demonstra que a carga alimentada ao MBBR poderia ser aumentada – seja pelo aumento da sDQO de entrada ou diminuição do TRH ou da área - sem afetar o desempenho do reator, até que as taxas aparentes se equivalem-se às taxas máximas.



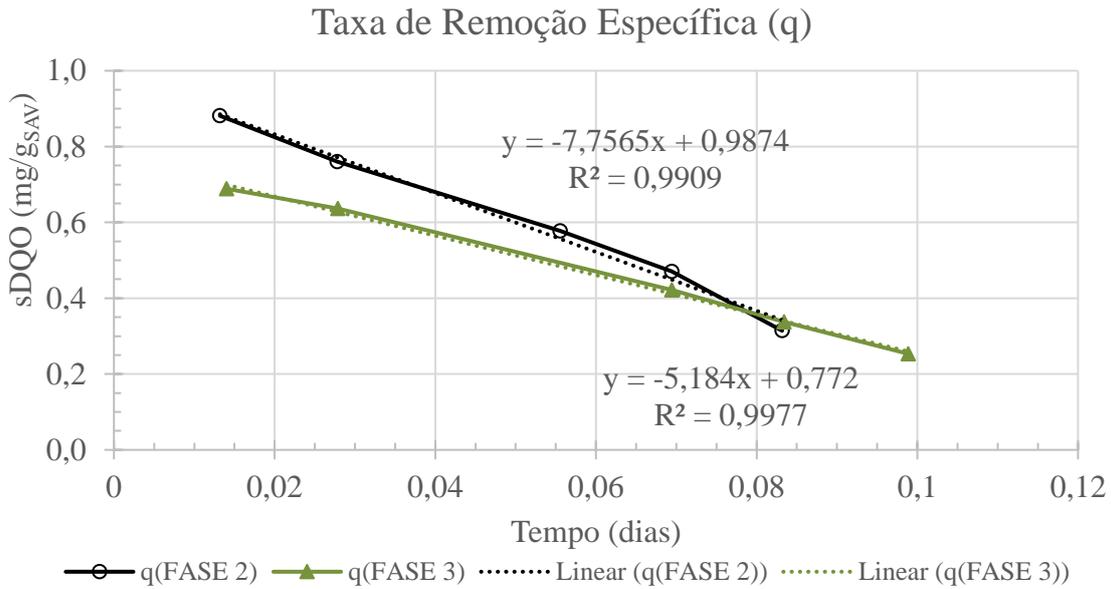


Figura 5-3 – Regressões lineares das taxas máximas de remoção de sDQO.

5.3 Remoção de Nitrogênio Amoniacal

O segundo parâmetro analisado foi a remoção de nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$), com os dados coletados durante as fases 2 e 3, representados no gráfico da Figura 5-4, junto aos valores de remoção percentual. Para todo o período, a alimentação de $N-NH_4^+$ foi em média $24,34 \pm 7,10 \text{ mg}_{N-NH_4^+}/L$, com concentração de saída de $0,75 \pm 0,79 \text{ mg}_{N-NH_4^+}/L$. A remoção média calculada durante o período foi de $97,49 \pm 2,55\%$. A Tabela 5-3, apresenta os valores médios da concentração e remoção de NH_4^+ nas diferentes fases de operação do reator.

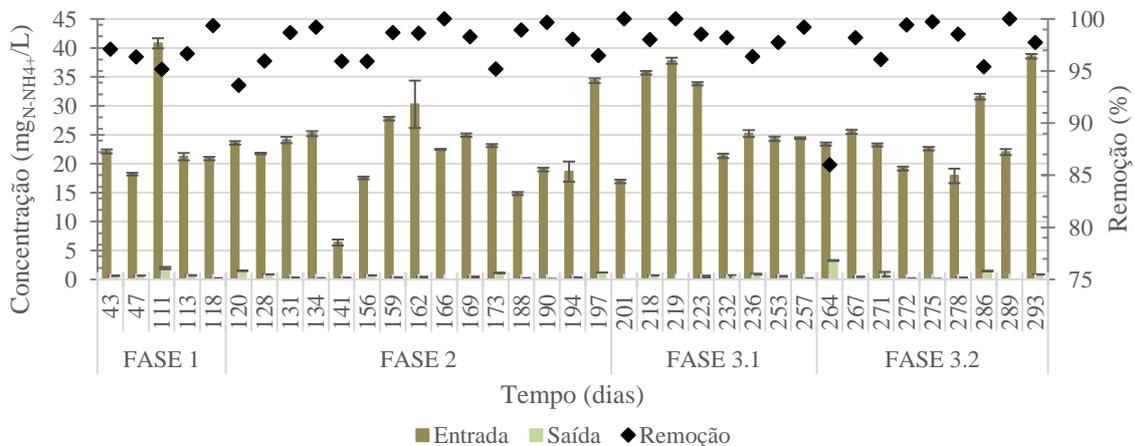


Figura 5-4 – Resultados de concentração na entrada e saída do reator e remoção de $N-NH_4^+$.

Tabela 5-3 – Concentração e remoção médias de N-NH₄⁺ na alimentação e saída do MBBR.

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	
			3.1	3.2
Alimentação (mg _{N-NH4+} /L)	24,64 ± 9,15	22,26 ± 6,63	27,44 ± 7,44	24,88 ± 6,45
Saída (mg _{N-NH4+} /L)	0,82 ± 0,68	0,53 ± 0,45	0,41 ± 0,33	0,82 ± 1,04
Remoção (%)	96,93 ± 1,53	97,55 ± 1,88	98,51 ± 1,22	96,79 ± 4,33

Observa-se, no entanto, que, no caso do nitrogênio amoniacal, a diferença de remoção antes e depois da adição de Bisfenol-A na alimentação do reator não é aparentemente significativa, e, portanto, pode ser considerado que o BPA não impacta o processo de nitrificação no reator, nas condições operacionais e concentração utilizadas. O teste estatístico ANOVA de uma via, para as remoções, confirma a hipótese quando comparados os dados antes e após a adição de Bisfenol-A (fases 2 e 3), gerando p-valor de 0,2052 e Teste Estatístico F de 1.6792.

Os resultados dos ensaios cinéticos realizados estão compilados nos gráficos da Figura 5-5. Nesses gráficos a diferença na capacidade de remoção não é evidente, sendo difícil de analisar apenas graficamente, uma vez que as concentrações iniciais nos dois testes são quase que o dobro, com tempos até a remoção total próximos – entre 100 e 120 minutos na FASE 2 e entre 120 e 145 minutos para a FASE 3.

Durante os ensaios cinéticos os parâmetros operacionais se mantiveram próximos das faixas ótimas de operação, como citado na seção 5.2 – Remoção da Demanda Química de Oxigênio.

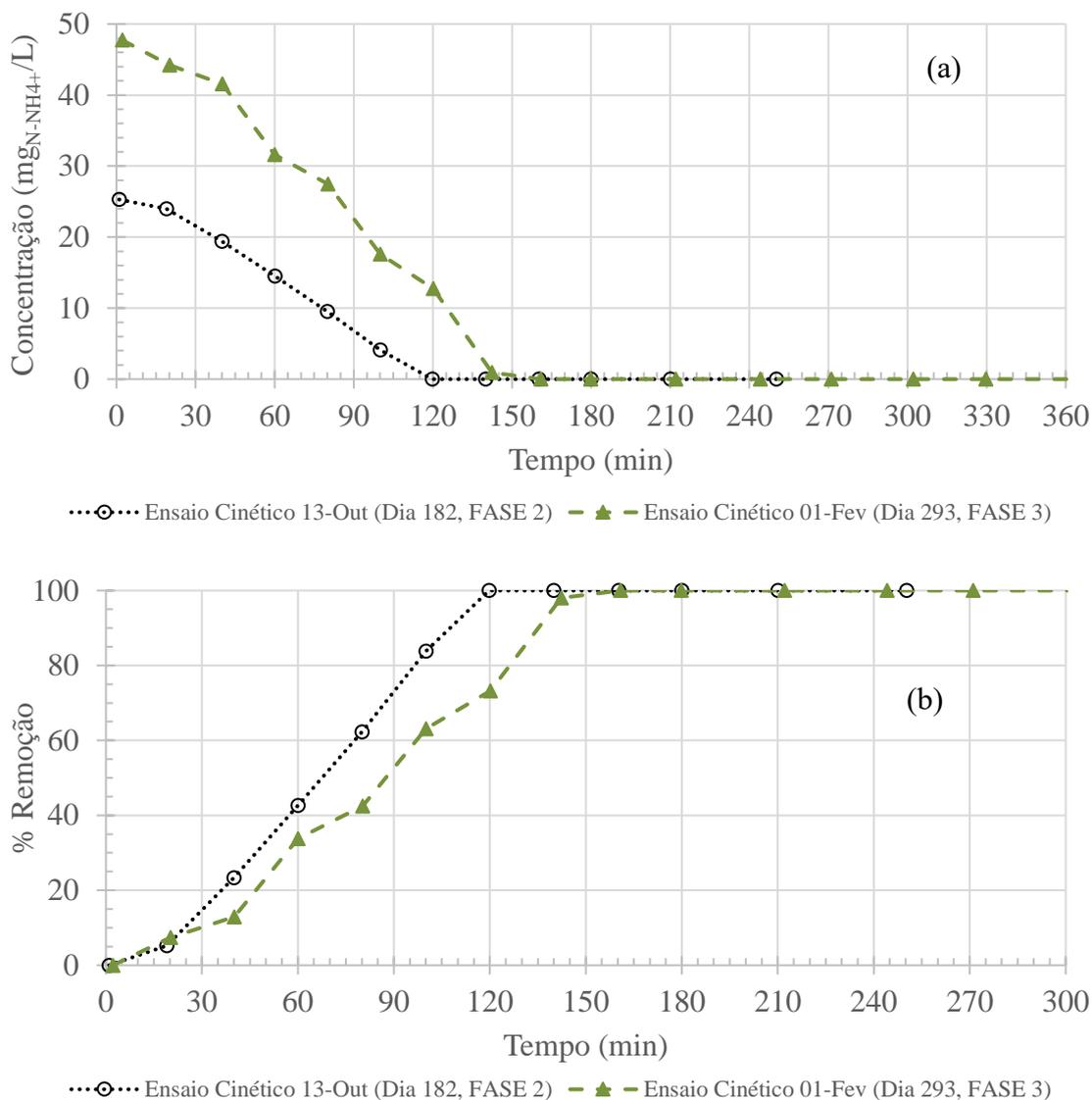


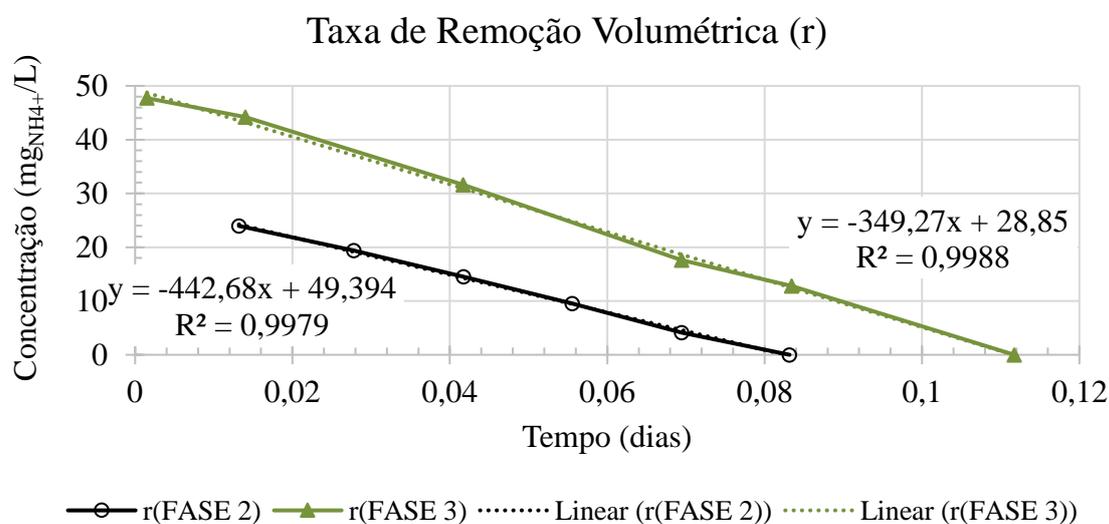
Figura 5-5 – Resultados dos ensaios cinéticos – $N-NH_4^+$. (a) Concentração de $N-NH_4^+$ durante os ensaios cinéticos dos dias 182 e 293. (b) Remoção percentual de $N-NH_4^+$ durante os ensaios cinéticos dos dias 182 e 293.

Em contrapartida, analogamente à análise feita com as taxas máximas de remoção da demanda química de oxigênio solúvel, o mesmo foi feito para a remoção de nitrogênio amoniacal, resultando em uma melhor análise comparativa para a remoção de nitrogênio amoniacal. Os resultados se encontram resumidos na Tabela 5-4 e nos gráficos da Figura 5-6. As taxas máximas de remoção de nitrogênio amoniacal após a alimentação de BPA são menores que aquelas antes da alimentação com BPA, sendo a diferença de -21% para a taxa volumétrica (r), -21,7% para a taxa superficial (s) e -21,5% para a taxa específica (q). Assim, fica evidente que, apesar de não haver diferença observável nas remoções na

operação contínua na ausência e presença de BPA (fases 2 e 3), a capacidade do reator de remoção de nitrogênio amoniacal é, na verdade, substancialmente afetada. Ainda na Tabela 5-4, evidencia-se o motivo de não haver diferença na remoção entre as fases 2 e 3: as taxas aparentes, nas condições operacionais, ainda são relevantemente menores que as taxas máximas na fase 3, mesmo com a queda das últimas. Assim, o reator apresenta o mesmo desempenho de remoção, já que está operando bem abaixo de sua capacidade (as taxas máximas).

Tabela 5-4 – Taxas máximas e aparentes de remoção de N-NH₄⁺.

Taxa de remoção de N-NH ₄ ⁺	Máxima		Aparente	
	Fase 2	Fase 3	Fase 2	Fase 3
Volumétrica, r (g/L·dia)	0,44 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,09 ± 0,03	0,1 ± 0,03
Superficial, s (g/m ² ·dia)	2,72 ± 0,00	2,13 ± 0,00	0,35 ± 0,11	0,42 ± 0,11
Específica, q (g/g _{SAV} ·dia)	1,44 ± 0,00	1,13 ± 0,00	0,77 ± 0,23	0,9 ± 0,24



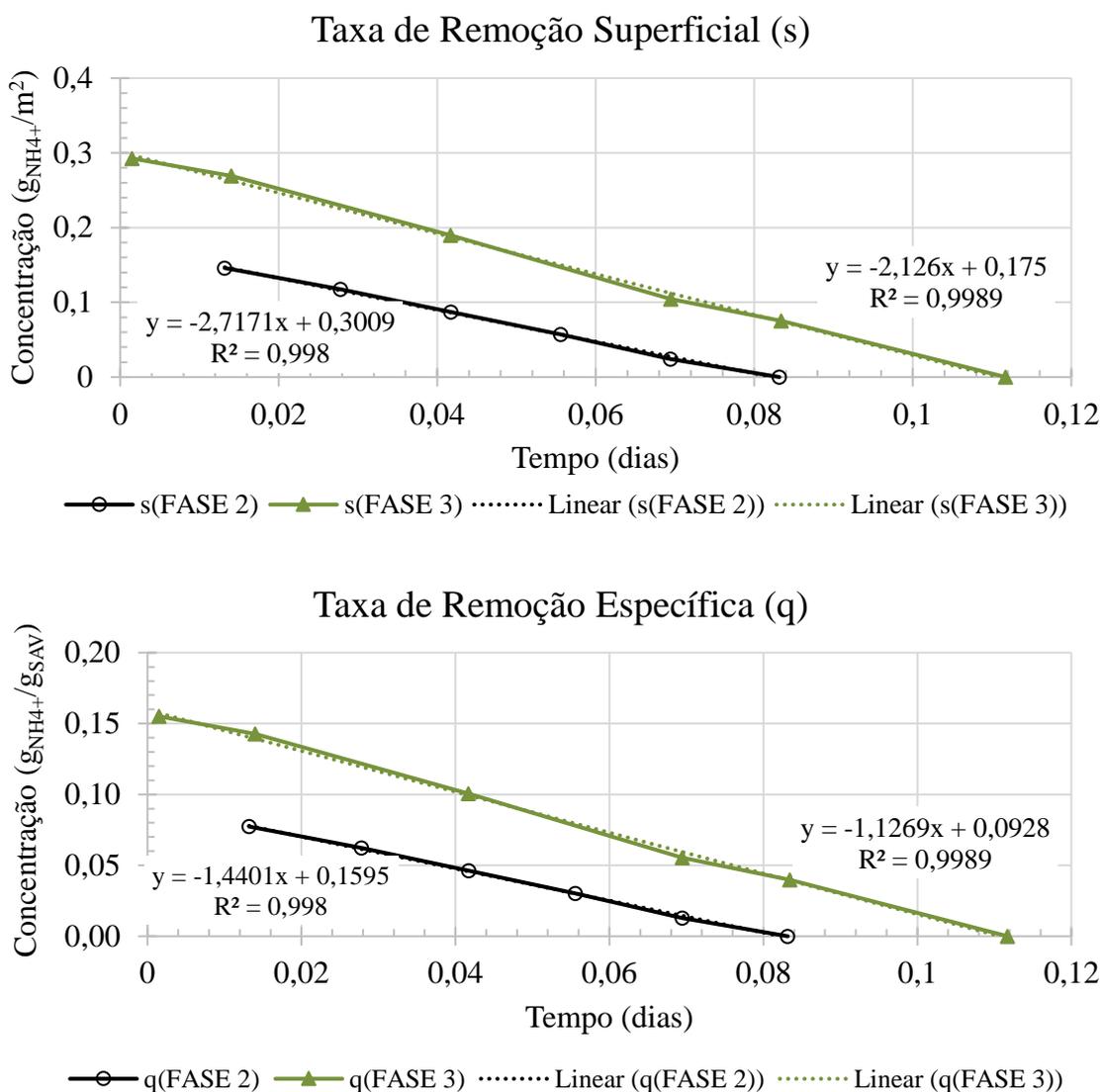


Figura 5-6 – Regressão linear das taxas máximas de remoção de N-NH₄⁺.

As taxas máximas de remoção de nitrogênio amoniacal substancialmente menores eram esperadas, uma vez que, como relatado por DINÇER (2021), o Bisfenol-A tem efeito inibidor em bactérias nitrificantes, mesmo em baixas concentrações, com efeitos tóxicos especialmente nas *Nitrosomonas* e *Nitrobacters*, prejudicando, assim, a remoção de N-NH₄⁺.

Além da análise de nitrogênio amoniacal, o nitrogênio também foi avaliado como nitrogênio inorgânico dissolvido nas formas de nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻), produtos da nitrificação e nitratação, respectivamente, etapas do processo de nitrificação. No entanto, as concentrações de nitrito detectadas nas análises foram muito menores do que as concentrações encontradas para nitrato, sendo este último responsável por 99,8% do

nitrogênio na forma de espécies oxidadas de nitrogênio ($N-NO_x^-$). O gráfico da Figura 5-7 apresenta as concentrações de nitrogênio amoniacal na entrada do MBBR e as concentrações de $N-NO_x^-$ na saída, nos períodos de operação do reator, bem como as conversões de $N-NH_4^+$ em $N-NO_x^-$. Os valores das concentrações de entrada de nitrito e nitrato são insignificantes frente aos valores de saída, particularmente no caso de nitrato, o que é esperado, uma vez que não há a presença dessas substâncias no efluente alimentado, sendo detectadas as concentrações no afluente devido a atividade microbiana e degradação de amônio nas mangueiras de alimentação. A concentração média de saída durante o período de operação foi de $25,66 \pm 14,62 \text{ mg}_{N-NO_x^-}/L$.

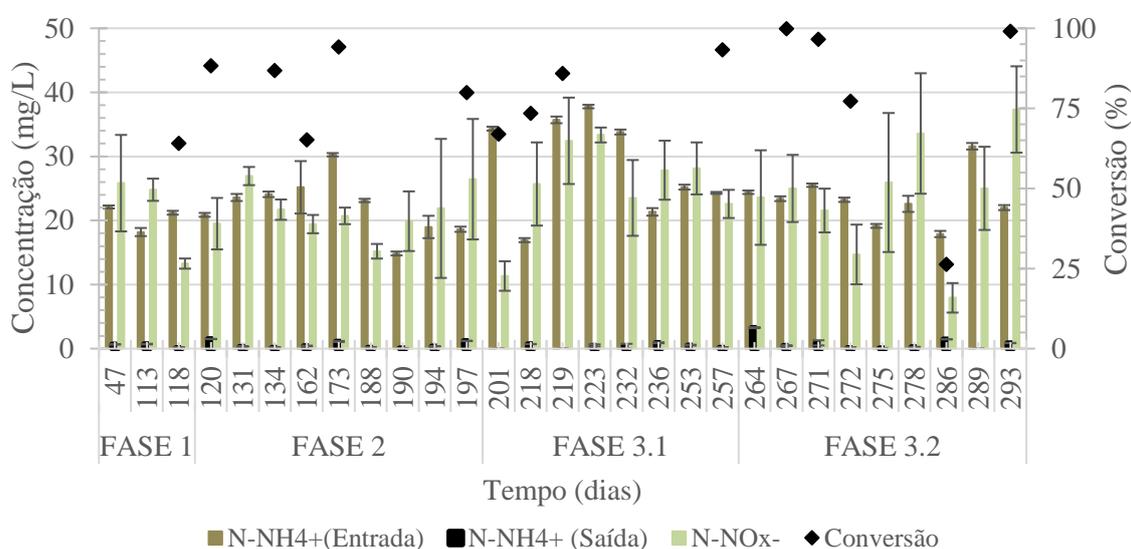


Figura 5-7 – Concentração de espécies nitrogenadas e conversão de nitrogênio amoniacal em $N-NO_x^-$.

O nitrogênio na forma amoniacal constitui $98\% \pm 2\%$ da alimentação de nitrogênio total solúvel, contendo traços de nitrato (menor que 2% em média) e nitrito (menor que 0,5%), enquanto na saída do reator, nitrogênio se encontra predominantemente na forma de nitrato, $98\% \pm 3\%$. A concentração de nitrogênio total solúvel não permanece constante na entrada e na saída do reator durante os 131 dias de análise. Nota-se que nos períodos logo após os ensaios cinéticos serem realizados – 1 a 2 semanas – a concentração de nitrogênio total solúvel na saída do reator é maior do que na entrada, correspondendo aos eventos de significativo desprendimento de biofilme e aumento de sólidos suspensos totais na saída do reator.

Por outro lado, durante os períodos de estabilidade do reator, a quantidade de nitrogênio total solúvel na entrada é superior à quantidade na saída, sendo o principal e mais provável motivo dessa diferença a assimilação de nitrogênio pelos microrganismos nos processos anabólicos. Outras formas possíveis de perda do nitrogênio total alimentado incluem volatilização de amônia (menos provável e relevante devido ao pH e temperatura reacionais) e de óxidos de nitrogênio intermediários ao processo de nitrificação. Apesar de tratar-se de reator aeróbio, há a possibilidade de ocorrência de desnitrificação, levando nitrito e nitrato a nitrogênio gasoso (N₂), uma vez que camadas internas do biofilme podem apresentar condições anóxicas adequadas ao processo de desnitrificação por bactérias heterotróficas.

5.4 Remoção de Bisfenol-A

A remoção de Bisfenol-A foi analisada entre os dias 201 e 293, correspondendo à FASE 3 de operação do reator. Os dados coletados se encontram no gráfico da Figura 5-8. A concentração de BPA na alimentação do reator se manteve na faixa de $4,60 \pm 0,42$ mgBPA/L, com concentração de saída $1,65 \pm 0,68$ mgBPA/L.

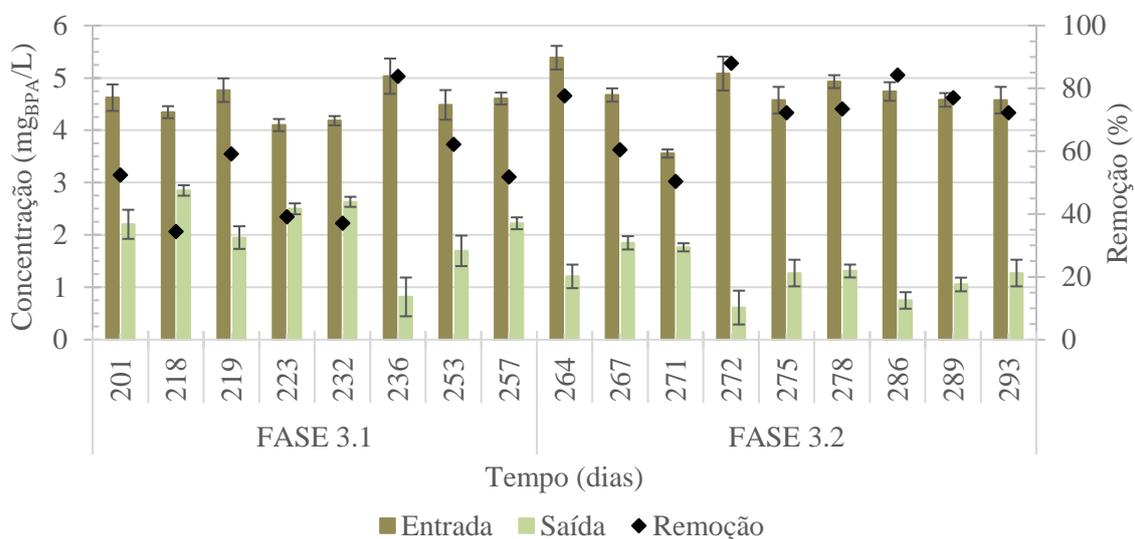


Figura 5-8 – Resultados de concentração na entrada e saída do reator e remoção de BPA.

Tabela 5-5 – Concentração e remoção médias de Bisfenol-A na alimentação e saída do reator.

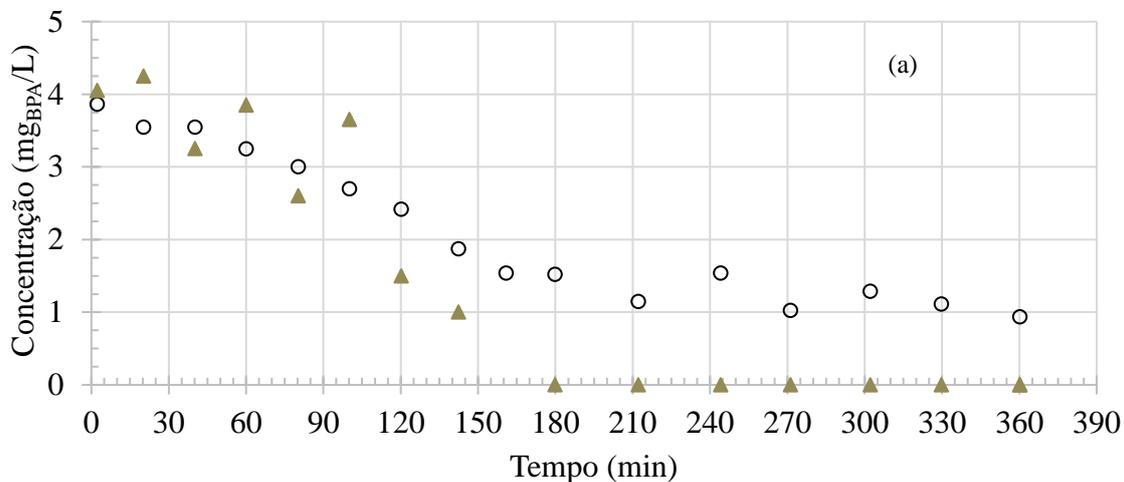
	Fase 3	Fase 3.1	Fase 3.2
Alimentação (mg/L)	4,6 ± 0,42	4,52 ± 0,31	4,68 ± 0,5
Saída (mg/L)	1,65 ± 0,68	2,11 ± 0,64	1,23 ± 0,41
Remoção (%)	63,23 ± 17,09	52,45 ± 16,31	72,8 ± 11,49

Observa-se, no entanto, que o período de alimentação com Bisfenol-A pode ser dividido em duas fases, a primeira (FASE 3.1) do dia 201 até o dia 260, e a segunda (FASE 3.2) do dia 260 ao dia 293 (Figura 5-8). Nessas duas fases, a remoção de Bisfenol-A é significativamente diferente. Enquanto na primeira, a remoção de BPA é de apenas $52,45 \pm 16,3\%$, a segunda apresenta remoção de $72,80 \pm 11,5\%$, como observado na Tabela 5-5. O teste estatístico ANOVA de uma via aplicado às remoções corrobora a hipótese, com p-valor de 0,008927 e teste estatístico F igual a 9,0151, mostrando uma diferença estatística significativa entre os conjuntos de dados da FASE 3.1 e 3.2. As diferentes fases representam os períodos de adaptação do MBBR à introdução de Bisfenol-A no efluente sintético alimentado no reator (FASE 3.1) e o período de estabilidade do reator ao micropoluente (FASE 3.2).

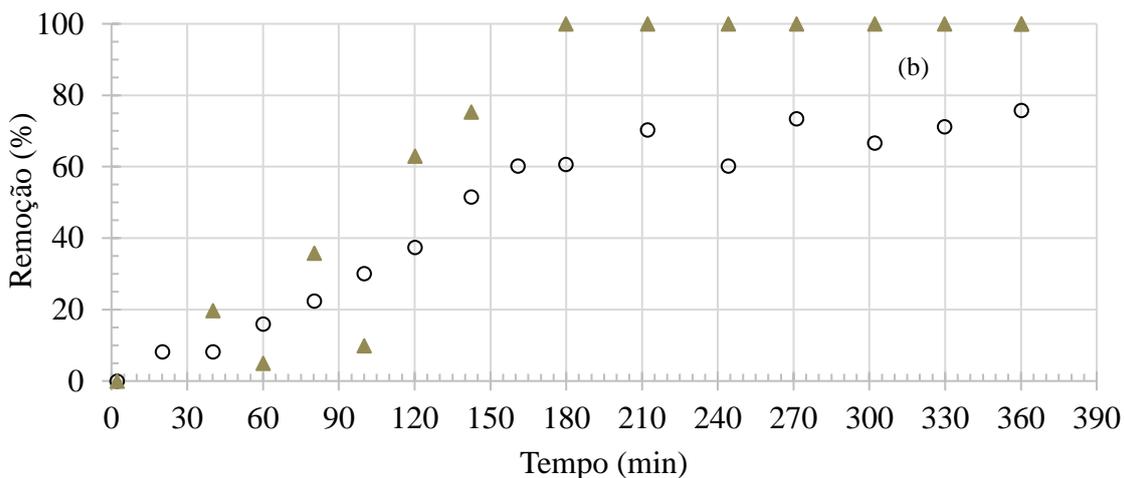
Os valores de remoção atingidos após os 90 dias de alimentação do MBBR com BPA, mostram uma redução expressiva a jusante do reator, no entanto, as concentrações acima de 1 mg_{BPA}/L ainda são significativamente altas, apresentando riscos ao meio ambiente e ao ser humano. Apesar de ainda não existir uma legislação específica para a concentração de BPA em efluentes lançados em corpos hídricos, sabe-se que a ingestão de pequenas quantidades, na ordem de mg/kg, são prejudiciais para seres vivos (EFSA, 2010). Nesse sentido, uma alternativa para a melhora da remoção de BPA por um reator de leito móvel com biofilme pode ser beneficiada em períodos mais longos de estudo, levando a uma melhor adaptação dos micro-organismos ao BPA, uma vez que uma microbiota mais especializada pode levar a melhores taxas de remoção. Do mesmo modo, a associação de dois ou mais MBBRs em série atinge o mesmo objetivo. Ainda, uma alternativa para um efluente com concentrações menores de BPA, ou mesmo sua completa remoção, pode ser a associação de processos biológicos com processos físico-químicos.

Os ensaios cinéticos realizados no dia 3 de janeiro de 2022 (dia 264, FASE 3.1) e 1º de fevereiro de 2022 (dia 293, FASE 3.2), com os dados representados nos gráficos da Figura 5-9, apresentam uma maior remoção no segundo ensaio cinético (100% de

remoção) em comparação com os resultados obtidos no primeiro ensaio ($71,77 \pm 3,9\%$ de remoção), em tempos consideravelmente menores, 180 a 210 minutos para o ensaio do dia 264, e 150 a 180 minutos para o ensaio do dia 293.



○ Ensaio Cinético 03-Jan (Dia 164, FASE 3.1) ▲ Ensaio Cinético 01-Fev (Dia 293, FASE 3.2)



○ Ensaio Cinético 03-Jan (Dia 164, FASE 3.1) ▲ Ensaio Cinético 01-Fev (Dia 293, FASE 3.2)

Figura 5-9 – Resultados dos ensaios cinéticos de remoção de BPA. (a) Concentração de BPA durante os ensaios cinéticos dos dias 164 e 293. (b) Remoção percentual de BPA durante os ensaios cinéticos dos dias 164 e 293.

Semelhantemente à análise estatística aplicada aos dados da operação contínua, a análise das taxas máximas e aparentes de remoção de BPA fornece conclusão semelhante (Tabela 5-6). Os gráficos da

Figura 5-10 mostram as taxas máximas de remoção volumétrica, superficial e específica nos ensaios cinéticos realizados durante o período de alimentação de BPA. Os

ensaios foram realizados ao final de cada uma das duas fases do MBBR com relação ao micropoluente. O aumento na taxa máxima de remoção volumétrica (r) foi de 68,3% da primeira fase para a segunda, do mesmo modo, ocorreu um aumento significativo nas taxas de remoção superficial (s) e específica, ambos em 62,4%.

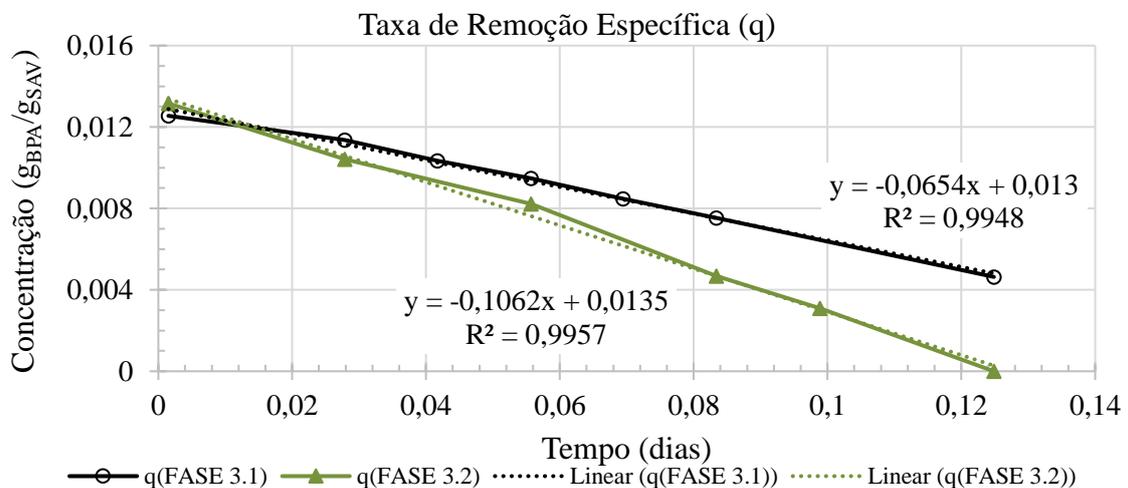
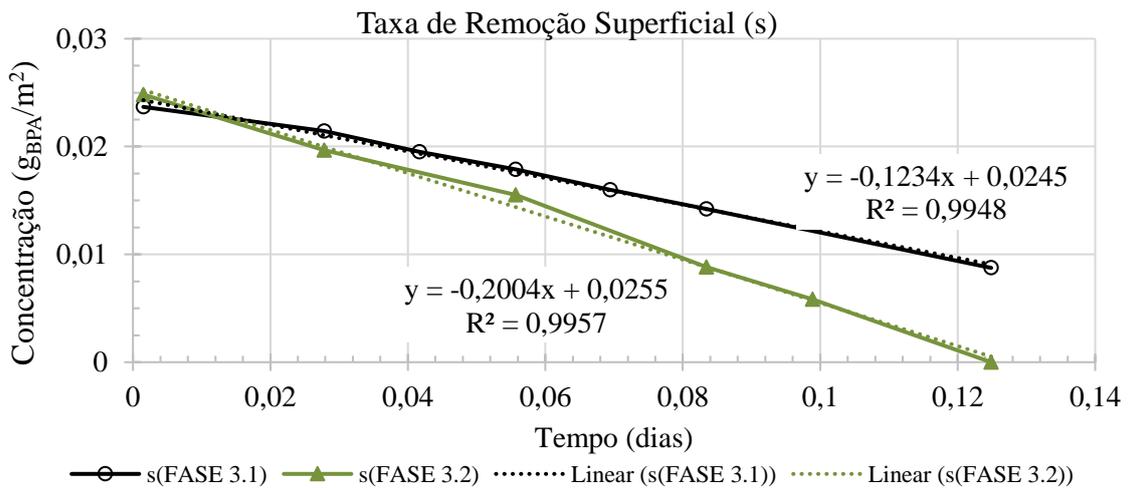
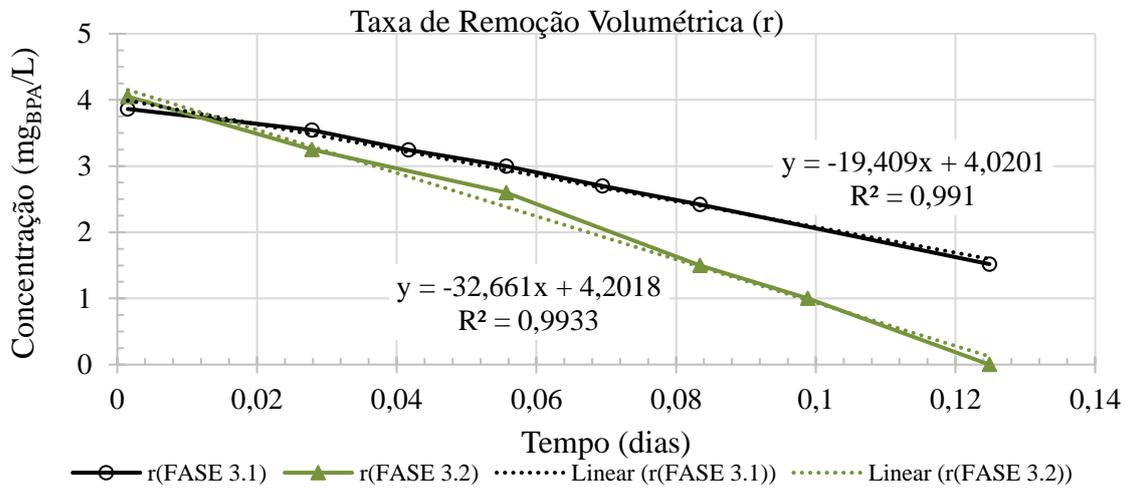


Figura 5-10 – Regressões lineares das taxas máximas de remoção de BPA.

Tabela 5-6 – Taxas máxima e aparente de remoção de BPA.

Taxa de remoção de BPA	Máxima		Aparente	
	Fase 3.1	Fase 3.2	Fase 3.1	Fase 3.2
Volumétrica, r (mg/L·dia)	19,41 ± 0,83	32,66 ± 1,34	9,64 ± 3,64	13,78 ± 3,19
Superficial, s (mg/m ² ·dia)	123,4 ± 0	200,4 ± 0,01	39,33 ± 14,87	56,24 ± 13,01
Específica, q (mg/g _{SAV} ·d)	65,4 ± 0	106,2 ± 0	85,18 ± 32,2	121,81 ± 28,19

5.5 Sólidos Suspensos e Aderidos

O gráfico da Figura 5-11 apresenta as concentrações de SSV e SST na saída do reator durante o período de operação. Os sólidos suspensos voláteis foram predominantes na saída do reator, com relação de SSV/SST de $92,68 \pm 5,36\%$ no período. Assim, infere-se que os sólidos presentes na saída do reator são majoritariamente referentes a matéria orgânica em suspensão.

A concentração de sólidos suspensos variou bastante durante o período de operação do reator. Aumentando significativamente após eventos que causaram desprendimento de biofilme, como os ensaios cinéticos (dias 182, 219, 264 e 293) e introdução de BPA na alimentação do reator (dia 201).

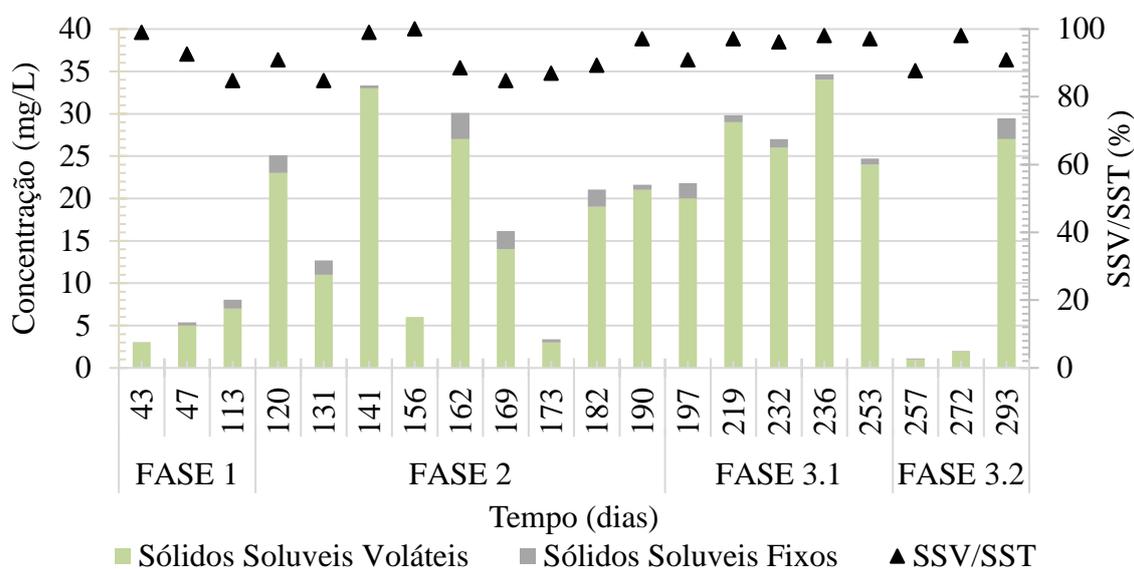


Figura 5-11 – Concentrações de SSV e SSF, e relação SSV/SST ao longo da operação.

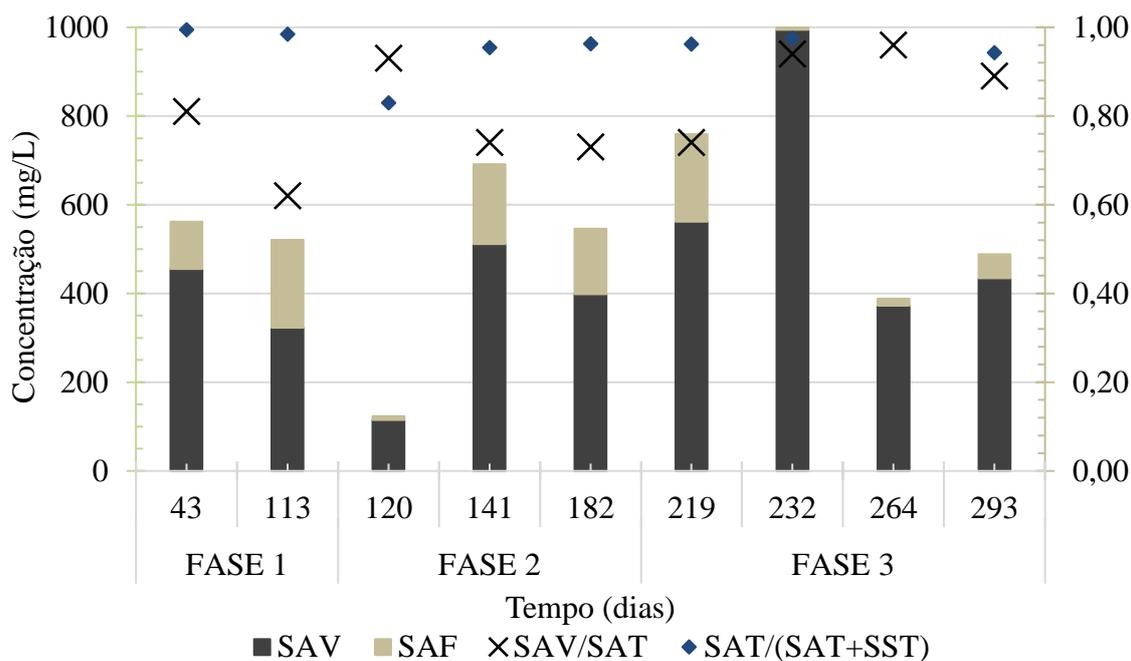


Figura 5-12 – Concentrações de SAV, SAF, relação SAV/SAT e SAT/(SAT+SST) ao longo da operação.

A série de concentrações de sólidos aderidos voláteis durante o período de operação do reator se encontra no gráfico da Figura 5-12. As análises foram realizadas, em geral, nos dias correspondentes aos ensaios cinéticos. A concentração de SAV se manteve razoavelmente constante durante o período estudado, com exceção dos eventos particulares de troca do reator (dia 120), que provocou grande perda de biomassa aderida; e de alimentação com carga orgânica anormalmente elevada, muito superior àquela utilizada na alimentação normal do MBBR, causando um crescimento excessivo de biofilme. Retirando-se esses dois eventos, a quantidade de sólidos aderidos voláteis foi de $436,88 \pm 81,75$ mgSAV/L. A concentração de sólidos aderidos voláteis corresponde a 95% dos sólidos totais (SAT+SST) no reator, esse resultado mostra que a maior parte dos sólidos no reator está relacionado ao biofilme.

Uma observação interessante ocorreu após o início de alimentação de Bisfenol-A ao reator, a mudança de coloração do biofilme de uma coloração escura amarronzada para uma coloração amarela esbranquiçada, como pode-se observar na Figura 5-13. Não foi encontrada uma explicação para esse fenômeno na literatura durante a pesquisa conduzida neste trabalho, sendo um fenômeno a ser explorado em trabalhos futuros.



Figura 5-13 – Coloração do biofilme na FASE 2, dia 120, (a), e na FASE 3 (b), dia 220.

6 CONCLUSÕES

O Bisfenol-A, como um desregulador endócrino, é uma substância de interesse e está presente nas listas de substâncias controladas de agências e organizações reguladoras ambientais, como OMS e USEPA. A preocupação com efeitos causados pela presença de BPA no organismo humano é crescente, com os mais recentes estudos mostrando concentrações elevadas dessa substância no organismo.

Os resultados obtidos no presente estudo mostraram altas remoções de matéria orgânica, tanto antes quanto durante a alimentação do reator com Bisfenol-A, atingindo valores acima de 80% de remoção de DQO nas fases 2, prévia à alimentação de BPA, e 3, após o início da alimentação de BPA. De mesmo modo, a remoção de nitrogênio amoniacal atingiu valores maiores que 96% em ambas as fases. Para os dois parâmetros analisados, a concentração no efluente do reator esteve abaixo da requerida pela legislação brasileira.

Apesar de elevadas remoções obtidas para a matéria orgânica e o nitrogênio amoniacal durante a operação contínua, independente da presença de BPA, as respectivas taxas máximas de remoção apresentam uma redução significativa entre as fases 2, e 3, após a alimentação de BPA: de 28,7%, 32,0% e 33,2% - para a volumétrica, a superficial e a específica, respectivamente -; e de 21,0%, 21,7% e 21,5% - para a volumétrica, a superficial e a específica, respectivamente. Essas reduções evidenciam o impacto que o Bisfenol-A apresenta para a capacidade dos processos de remoção biológica de matéria orgânica e de nitrificação. Conclui-se, assim, que as elevadas remoções na operação contínua do reator, na presença do BPA, são devido ao TRH superestimado (e à DQO de entrada baixa a moderada), levando a taxas de remoção aparente muito menores que as taxas de remoção máxima, de forma que o impacto da alimentação de BPA no reator é amortecido pela sua operação significativamente aquém da capacidade.

Os resultados mostram, também, que são possíveis taxas máximas de remoção de BPA, volumétrica, $r = 0,033 \text{ g}_{\text{BPA}}/\text{L}.\text{dia}$; superficial, $s = 0,20 \text{ g}_{\text{BPA}}/\text{m}^2.\text{dia}$; e específica, $q = 0,11 \text{ g}_{\text{BPA}}/\text{g}_{\text{SAV}}.\text{dia}$, em reator de leito móvel com biofilme com TRH de 6 horas, atingindo valores de 80% de remoção para concentrações de $5 \text{ mg}_{\text{BPA}}/\text{L}$ após a fase de adaptação do reator à presença de BPA no afluente. Ressalta-se, contudo, que as concentrações de BPA utilizadas no estudo foram consideravelmente maiores que as encontradas, em águas tratadas e águas superficiais, por limitações analíticas. Mesmo na

corrente de saída do reator, as concentrações de Bisfenol-A se apresentam altas, acima de 1 mg/L, apresentando ainda riscos. É necessário que estudos posteriores avaliem a remoção de BPA em maiores tempos de operação do reator, de forma a avaliar a adaptação dos micro-organismos a presença de BPA e, possivelmente, melhorando as taxas de remoção; ou a associação do MBBR, seja com outros MBBR em série ou diferentes processos a montante ou a jusante.

6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Análise de toxicidade e análise cromatográfica do efluente do reator de forma a obter os possíveis subprodutos da degradação de Bisfenol-A;
- Avaliar a capacidade de remoção de concentrações menores de BPA, mais próximas das encontradas no ambiente;
- Avaliação dos impactos do Bisfenol-A no longo prazo (período maior que os 90 dias de alimentação de BPA analisados neste estudo);
- Estudo de diferentes configurações operacionais do MBBR na remoção do BPA: diferentes TRHs, tipos de suporte, fração de enchimento, série de MBBR (ao invés de passagem única), etc.;
- Avaliação da associação do MBBR com diferentes processos a montante ou a jusante, no sentido de melhorar a remoção global de BPA.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIN, Mohammad Mehdi *et al.* Biodegradation of natural and synthetic estrogens in moving bed bioreactor. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 393–399, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.06.006>

AMIN, Mohammad Mehdi *et al.* The occurrence, fate, and distribution of natural and synthetic hormones in different types of wastewater treatment plants in Iran. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 1132–1139, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.09.005>

ANDERSEN, Henrik *et al.* Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 37, n. 18, p. 4021–4026, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es026192a>

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation** 21st ed., Washington, D.C., 2005.

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

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation** 18th ed., Washington, D.C., 1992

AURIOL, Muriel *et al.* Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 525–539, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.09.017>

BASSIN, J.P., DEZOTTI, M. “Reator de Leito móvel com Biofilme Moving Bed Biofilm Reactor – MBBR”. In: Dezotti, M., Sant’Anna Jr., G.L., Bassin, J.P., *Processos Biológicos avançados: Para tratamento de efluentes e técnicas de biologia molecular para o estudo da diversidade microbiana*, capítulo 3, Rio de Janeiro, Interciência, 2011.

BASSIN, João Paulo; DEZOTTI, Márcia. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. [S. l.: s. n.], 2008.

BATUKBHAI, Chirag; BUM, Godiya; PARK, Jun. **Removal of bisphenol A from wastewater by physical , chemical and biological remediation techniques . A review**. [S. l.]: Springer International Publishing, 2022. ISSN 1610-3661. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01378-6>

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000300027>

BILAL, Muhammad *et al.* Biocatalysis and Agricultural Biotechnology Immobilization of fungal laccase on glutaraldehyde cross-linked chitosan beads and its bio-catalytic potential to degrade bisphenol A. [s. l.], v. 19, n. May, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101174>

BRASIL. **Resolução nº 41, de 16 de setembro de 2011**. Dispõe sobre a proibição de uso de bisfenol A em mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes e dá outras providências. Brasil: Ministério da Saúde, [2011]. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0041_16_09_2011.html. Acesso em: 22 abr. 2022.

BRAUN, Joe M. *et al.* Prenatal bisphenol A exposure and early childhood behavior. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 117, n. 12, p. 1945–1952, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1289/ehp.0900979>

BUSHNIK, Tracey *et al.* Lead and bisphenol A concentrations in the Canadian population. **Health reports / Statistics Canada, Canadian Centre for Health Information = Rapports sur la santé / Statistique Canada, Centre canadien d'information sur la santé**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 7–18, 2010.

CALAFAT, Antonia M. *et al.* Urinary concentrations of bisphenol A and 4-Nonylphenol in a human reference population. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 113, n. 4, p. 391–395, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1289/ehp.7534>

CANLER, J.P., PERRET, J.M., CHOUBERT, J.M. Évaluation, optimisation et

modélisation de filières de traitement : cas du procédé à cultures fixées fluidisées (MBBR), **Sciences Eaux & Territoires**, n.9., pp. 16–23, 2012.

CHEN, Yingying *et al.* Biocatalytic membranes prepared by inkjet printing functionalized yeast cells onto micro filtration substrates. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 550, n. October 2017, p. 91–100, 2018. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.045>

COSTA, Elaine Maria Frade *et al.* Effects of endocrine disruptors in the development of the female reproductive tract. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 153–161, 2014. Disponible em: <https://doi.org/10.1590/0004-2730000003031>

DE LIMA, Hugo Henrique Carline *et al.* Enhanced removal of bisphenol A using pine-fruit shell-derived hydrochars : Adsorption mechanisms and reusability. [s. l.], v. 416, n. December 2020, 2021. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126167>

DINÇER, A R. Kinetic modelling and determination of octylphenol ethoxylate (OPE) and bisphenol A (BPA) (used as plastic additives) inhibition constants for nitrogen conversion. [s. l.], v. 23, n. 1, p. 162–168, 2021.

EFSA. Scientific Opinion on Bisphenol A: evaluation of a study investigating its neurodevelopmental toxicity, review of recent scientific literature on its toxicity and advice on the Danish risk assessment of Bisphenol A. **EFSA Journal**, [s. l.], v. 8, n. 9, 2010. Disponible em: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2010.1829>

ELTOUKHY, Adel *et al.* Biodegradation of endocrine disruptor Bisphenol A by *Pseudomonas putida* strain YC-AE1 isolated from polluted soil ,. [s. l.], p. 1–14, 2020.

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

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

ESCALONA, I *et al.* Fenton coupled with nano filtration for elimination of Bisphenol A. **DES**, [s. l.], v. 345, p. 77–84, 2014. Disponible em:

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.024>

ETTINGER, B; RLCHHOFT, C C; LISHKA, R J. Sensitive 4-Aminoantipyrine Method for Phenolic Compounds. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 23, n. 12, p. 1783–1788, 1951. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac60060a019>

EU PETITION. Requested by the PETI committee Endocrine Disruptors : from Scientific Evidence to Human Health Protection. [s. l.], n. March, 2019.

FILHO, R.W.R.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E.M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 283–288, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.5132/jbse.2007.03.012>

FLEMMING, Hans Curt; WINGENDER, Jost. The biofilm matrix. **Nature Reviews Microbiology**, [s. l.], v. 8, n. 9, p. 623–633, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nrmicro2415>

FUJIOKA, Takahiro *et al.* Rejection of trace organic chemicals by a hollow fi bre cellulose triacetate reverse osmosis membrane. **DES**, [s. l.], v. 368, p. 69–75, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.06.011>

GAIOTO, Fernanda Cazelato. Figura 17 - Diagrama esquemático do reator de leito móvel com biofilme (MBBR) utilizado no tratamento biológico. In: GAIOTO, Fernanda Cazelato. **Tratamento de Efluentes da Indústria Química pela Combinação de Processos Biológicos e Físico-Químicos visando ao Reúso**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2019.

GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R.; LAW, Kara Lavender. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, [s. l.], v. 3, n. 7, p. 3–8, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>

GRADY, C. P. Leslie Jr. *et al.* **Biological Wastewater Treatment**. Third Edited. [S. l.: s. n.], 2011.

HALE, Robert C. *et al.* A Global Perspective on Microplastics. **Journal of Geophysical**

Research: Oceans, [s. l.], v. 125, n. 1, p. 1–40, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1029/2018JC014719>

HANAOKA, T. *et al.* Urinary bisphenol A and plasma hormone concentrations in male workers exposed to bisphenol A diglycidyl ether and mixed organic solvents.

Occupational and Environmental Medicine, [s. l.], v. 59, n. 9, p. 625–628, 2002.

Disponível em: <https://doi.org/10.1136/oem.59.9.625>

HUGO, Victor *et al.* Bisphenol A: an endocrine-disruptor compound that modulates the immune response to infections. **Frontiers in Bioscience, Landmark Edition**, [s. l.], p. 346–362, 2021.

HUNGE, Y M *et al.* Journal of Colloid and Interface Science Photocatalytic degradation of bisphenol A using titanium dioxide @ nanodiamond composites under UV light illumination. **Journal of Colloid And Interface Science**, [s. l.], v. 582, p. 1058–1066, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.102>

JONES, Lisa; REGAN, Fiona. **Endocrine disrupting chemicals**. [S. l.: s. n.], 2019.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14512-3>

JUAN, Donald Anak *et al.* Physico-chemical and Biological Techniques of Bisphenol A Removal in an Aqueous Solution. **Journal of Ecological Engineering**, [s. l.], v. 22, n. 9, p. 136–148, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.12911/22998993/141333>

KANDARAKI, Eleni *et al.* Endocrine disruptors and Polycystic Ovary Syndrome (PCOS): Elevated serum levels of bisphenol A in women with PCOS. **Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism**, [s. l.], v. 96, n. 3, p. 480–484, 2011.

Disponível em: <https://doi.org/10.1210/jc.2010-1658>

KEYKAVOOS, R. *et al.* Mineralization of bisphenol A by catalytic ozonation over alumina. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 107, p. 310–317, 2013.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.01.050>

KOLOTI, Lebohang E *et al.* Laccase immobilized dendritic nanofibrous membranes as a novel approach towards the removal of bisphenol A Laccase immobilized dendritic nanofibrous membranes as a novel approach towards the removal of bisphenol A.

Environmental Technology, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 1–39, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1301570>

KUTNER, M. H., NACHTSHEIM, C. J., NETER, J., et al. **Applied Linear Statistical Models**. 5th. ed. USA, McGraw-Hill, 2005.

LA MERRILL, Michele A. *et al.* Consensus on the key characteristics of endocrine-disrupting chemicals as a basis for hazard identification. **Nature Reviews Endocrinology**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 45–57, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41574-019-0273-8>

LANG, Iain A *et al.* Association of Urinary Bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults. **Journal of the American Medical Association**, [s. l.], v. 300, n. 11, p. 1303–1309, 2008.

LI, De Kun *et al.* Relationship between urine bisphenol-A Level and declining male sexual function. **Journal of Andrology**, [s. l.], v. 31, n. 5, p. 500–506, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.2164/jandrol.110.010413>

MEEKER, John D.; CALAFAT, Antonia M.; HAUSER, Russ. Urinary bisphenol A concentrations in relation to serum thyroid and reproductive hormone levels in men from an infertility clinic. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 44, n. 4, p. 1458–1463, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es9028292>

MEEKER, John D; FERGUSON, Kelly K. Relationship between Urinary Phthalate and Bisphenol A Concentrations and Serum Thyroid Measures in U.S. Adults and Adolescents from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2007–2008. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 119, n. 10, p. 1396–1402, 2011.

MELZER, David *et al.* Association of urinary bisphenol A concentration with heart disease: Evidence from NHANES 2003/06. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 5, n. 1, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0008673>

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

MU, Jiabin *et al.* Chemosphere Efficient catalytic ozonation of bisphenol A by three-

dimensional mesoporous CeO_x-loaded SBA-16. [s. l.], v. 278, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130412>

MUTSEYEKWA, Michael Emmanuel; DOĞAN, Şifa; PIRGALIOĞLU, Saltuk. Ozonation for the removal of bisphenol A. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 76, n. 10, p. 2764–2775, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2017.446>

NAIDU, Gayathri *et al.* Membrane distillation for wastewater reverse osmosis concentrate treatment with water reuse potential. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 524, n. July 2016, p. 565–575, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.068>

ØDEGAARD, Hallvard. Innovations in wastewater treatment: The moving bed biofilm process. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 53, n. 9, p. 17–33, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2006.284>

OH, Seungdae; CHOI, Donggeon. Microbial Community Enhances Biodegradation of Bisphenol A Through Selection of Sphingomonadaceae. [s. l.], 2018.

ONAIZI, Sagheer A; ALSHABIB, Muntathir. The degradation of bisphenol A by laccase : Effect of biosurfactant addition on the reaction kinetics under various conditions. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 257, n. August 2020, p. 117785, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117785>

OUADA, Sabrine Ben *et al.* Effect and removal of bisphenol A by two extremophilic microalgal strains (Chlorophyta). [s. l.], 2018.

PR NEWSWIRE. World BPA Market Report 2021: Global Bisphenol A Market Forecast to Reach USD 30.62 billion by 2026, with CAGR of 7.8% Between 2021 to 2026. [s. l.], 2021. Disponível em: <https://www.prnewswire.com/news-releases/world-bpa-market-report-2021-global-bisphenol-a-market-forecast-to-reach-usd-30-62-billion-by-2026--with-cagr-of-7-8-between-2021-to-2026--301380620.html>

PUBCHEM, NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (org.). **PubChem Compound Summary for CID 6623, bisphenol A**. [S. l.], 2022.

Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/bisphenol-A>. Acesso em: 7 abr. 2022.

PUBMED (org.). BISPHENOL A AND HEALTH. [S. l.]: PubMed, 2022. Disponível em:

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/?term=BISPHENOL%20A%20AND%20HEALTH&filter=years.2014-2020&timeline=expanded>. Acesso em: 7 abr. 2022.

ROCHESTER, Johanna R. Bisphenol A and human health : A review of the literature. [s. l.], v. 42, p. 132–155, 2013.

RUDEL, Ruthann A *et al.* Findings from a Dietary Intervention. [s. l.], n. 7, p. 914–920, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1289/ehp.1003170>

RUSTEN, Bjorn *et al.* Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. [s. l.], v. 34, n. 5, p. 322–331, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2005.04.002>

SHANKAR, Anoop; TEPPALA, Srinivas. Relationship between urinary bisphenol A levels and diabetes mellitus. **Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism**, [s. l.], v. 96, n. 12, p. 3822–3826, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1210/jc.2011-1682>

SODRÉ, Fernando F.; LOCATELLI, Marco Antonio F.; JARDIM, Wilson F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: A sewage-to-tap issue. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 206, n. 1–4, p. 57–67, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0086-9>

STAPLES, Charles A *et al.* USA3 A&tech Chemical Corporation, Pittsburgh, PA 15219, USA' Society of the Plastics Industry, Washington, DC 20006, USA' (Received. [s. l.], v. 36, n. 10, p. 2149–2173, 1998.

STATISTICS KINGDOM (org.). **ANOVA Calculator: One-Way ANOVA Calculator and Tukey HSD**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.statskingdom.com/180Anova1way.html>. Acesso em: 7 abr. 2022.

TCHOBANOGLIOUS, George; BURTON, Franklin L; STENSEL, H David. **Wastewater Engineering - Treatment and reuse**. 4th. ed. [S. l.: s. n.], 2003.

TUFAIL, Arbab *et al.* Combining enzymatic membrane bioreactor and ultraviolet

photolysis for enhanced removal of trace organic contaminants : Degradation efficiency and by-products formation. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 145, p. 110–119, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.001>

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

VANDENBERG, Laura N. *et al.* Human exposure to bisphenol A (BPA). **Reproductive Toxicology**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 139–177, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.07.010>

VISHNIAC, Wolf; SANTER, Melvin. The thiobacilli. **Bacteriological reviews**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 195–213, 1957. Disponível em: <https://doi.org/10.1128/br.21.3.195-213.1957>

VO, Hoang Nhat Phong *et al.* Micropollutants cometabolism of microalgae for wastewater remediation : Effect of carbon sources to cometabolism and degradation products. **Water Research**, [s. l.], v. 183, p. 115974, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115974>

VON SPERLING, Marcos. **Biological Wastewater Treatment Series - Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors**. [S. l.: s. n.], 2007. v. 5

WANG, Chu-ya *et al.* Applied Catalysis B : Environmental Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A by Co-doped BiOCl nanosheets under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 221, n. July 2017, p. 320–328, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.036>

WANG, Feng *et al.* High urinary bisphenol A concentrations in workers and possible laboratory abnormalities. **Occupational and Environmental Medicine**, [s. l.], v. 69, n. 9, p. 679–684, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1136/oemed-2011-100529>

WANG, Lei *et al.* Chemosphere Degradation of Bisphenol A by ozonation in rotating packed bed : Effects of operational parameters and co-existing chemicals. **Chemosphere**, [s. l.], v. 274, p. 129769, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129769>

WANG, Rui *et al.* Identification of novel pathways for biodegradation of bisphenol A by the green alga *Desmodesmus sp. WR1*, combined with mechanistic analysis at the transcriptome level. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 321, p. 424–431, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.121>

WELLS, Ellen M. Bisphenol A. **Encyclopedia of Environmental Health**, [s. l.], p. 424–428, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10643-8>

WHO. Possible developmental early effects of endocrine disrupters on child health. **World Health Organization**, [s. l.], p. 1–84, 2012. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/75342>

XAVIER, J. B. *et al.* Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. [s. l.], 2003.

XIAO, Shuning *et al.* Solid-Phase Microwave Reduction of WO₃ by GO for Enhanced Synergistic Photo-Fenton Catalytic Degradation of Bisphenol A. [s. l.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06373>

ZHANG, Wei *et al.* Method to fabricate porous multifunctional β -cyclodextrin modified resin for ultrafast and efficient removal of Cu(II) and bisphenol A. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 119, p. 286–297, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.01.024>

ZHU, Yanping *et al.* Heterogeneous photo-Fenton degradation of bisphenol A over Ag / AgCl / ferrihydrite catalysts under visible light. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 346, n. January, p. 567–577, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.073>

ZIELINSKA, M *et al.* Removal of bisphenol A (BPA) from biologically treated wastewater by microfiltration and nanofiltration. [s. l.], p. 2239–2248, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1056-6>

ZIELINSKA, M *et al.* Treatment of Bisphenol A-Containing Effluents from Aerobic Granular Sludge Reactors with the Use of Microfiltration and Ultrafiltration Ceramic Membranes. [s. l.], 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3450-1>