



AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E ESTABILIDADE DE UM REATOR DE LEITO
MÓVEL COM BIOFILME NO TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO
PRINCÍPIO ATIVO DE AGROTÓXICO IMIDACLOPRIDO

Fernanda Cazelato Gaioto

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho

Dezotti

João Paulo Bassin

Maurício Carvalho Matheus

Rio de Janeiro

Novembro de 2024

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E ESTABILIDADE DE UM REATOR DE LEITO
MÓVEL COM BIOFILME NO TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO
PRINCÍPIO ATIVO DE AGROTÓXICO IMIDACLOPRIDO

Fernanda Cazelato Gaioto

TESE 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 DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Maurício Carvalho Matheus

Aprovada por: Prof^a. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Prof. João Paulo Bassin

Dr. Maurício Carvalho Matheus

Prof^a. Daniele Maia Bila

Prof. Geraldo André Thurler Fontoura

Prof^a. Juacyara Carbonelli Campos

Prof. Tito Livio Moitinho Alves

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2024

Gaioto, Fernanda Cazelato

Avaliação do Desempenho e Estabilidade de um Reator de Leito Móvel com Biofilme no Tratamento de Efluente Contendo Princípio Ativo de Agrotóxico Imidacloprido / Fernanda Cazelato Gaioto. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XX, 163 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Maurício Carvalho Matheus

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 134-155.

1. Agrotóxico. 2. Imidacloprido. 3. *MBBR*. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por toda a força e saúde para que conseguisse finalizar esse trabalho. Foram anos difíceis, mas os obstáculos foram superados.

Aos meus pais Gilberto e Izolina, por todo o apoio, compreensão e incentivo para que estudasse e trilhasse o caminho digno que só o conhecimento é capaz de fornecer. Por todo o empenho e sacrifício para que minhas duas irmãs e eu conseguíssemos entrar na tão sonhada universidade pública, mesmo vindo de colégios públicos. Às minha irmãs Carolina e Renata pelo apoio psicológico, compreensão, conversas, risadas e ajuda. Ao meu namorado, companheiro e grande apoiador Juan, um dos meus modelos na jornada acadêmica. Obrigada pelo zelo, reciprocidade, valiosos conselhos e momentos descontraídos.

À minha orientadora Prof^a. Márcia Dezotti, por todo carinho, atenção, amizade, transferência de conhecimentos, ensinamentos, apoio psicológico, oportunidades, sororidade e conversas. Aos meus coorientadores Prof. João Paulo Bassin e Dr. Maurício Carvalho Matheus por toda dedicação, ensinamentos, incentivos e amizade. Agradeço imensamente vocês três pela confiança na minha capacidade. Sou imensamente grata pela oportunidade de aprender e crescer sob a orientação e apoio de pessoas tão dedicadas e inspiradoras.

Aos meus estimados colegas do LabPol, Alan, Natália, Adriana, Nicolý, Renato, Neanderson, Victor, Mariana, Paula Cíntia, Ronney, Tássio, Letícia, Fábio, Felipe, Aline, Paula Lima, Rafael, Carol, Paula Vieira, e Náthaly, expresso minha profunda gratidão pelo apoio constante, conversas enriquecedoras e momentos de descontração compartilhados. A presença e contribuição de cada um de vocês foram fundamentais para aliviar o peso dessa etapa. Sinto-me imensamente feliz por tê-los conhecido e por terem se tornado parte significativa da minha jornada.

À Thamara Andrade Barra e à Prof^a. Débora de Almeida Azevedo pelas análises de quantificação do princípio, atenção e ensinamentos.

À Luciana Santos, Vera Cruz e Mary por toda disponibilidade, auxílio, conversas e atenção oferecidos.

Aos membros da banca de qualificação Dr. Geraldo André Thurler Fontoura, Prof^a. Juacyara Carbonelli Campos e Prof. Tito Livio Moitinho Alves pelas valiosas contribuições e empenho em aprimorar este trabalho.

Aos distintos membros da banca, que generosamente dedicaram parte de seu tempo à leitura e avaliação deste documento, enriquecendo-o com sua valiosa experiência e conhecimento, expresso minha sincera gratidão. Espero que este trabalho seja do vosso interesse e que apreciem sua análise.

Ao Programa de Engenharia Química (PEQ/COPPE/UFRJ), expresso minha sincera gratidão pelo suporte e pela oportunidade concedida ao longo desta jornada acadêmica.

Aos ilustres professores do PEQ, expresso minha gratidão pela atenção dedicada e pelo inestimável conhecimento compartilhado.

Agradeço à agência de fomento CNPq pelo imprescindível suporte financeiro concedido para a realização desta pesquisa.

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

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E ESTABILIDADE DE UM REATOR DE LEITO
MÓVEL COM BIOFILME NO TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO
PRINCÍPIO ATIVO DE AGROTÓXICO IMIDACLOPRIDO

Fernanda Cazelato Gaioto

Novembro/2024

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Maurício Carvalho Matheus

Programa: Engenharia Química

Este estudo avaliou o tratamento de um efluente sintético contendo imidacloprido (IMI) em um reator de leito móvel com biofilme (*MBBR*), com tempo de retenção hidráulica de 6 h e fração de enchimento de 50%. Foram analisados os impactos do IMI na remoção de DQO e $\text{NH}_4^+\text{-N}$, na produção de exopolímeros e na remoção desse agrotóxico sob condições de abundância e limitação de nitrogênio (N). O reator foi operado em cinco fases: na fase I, foi alimentado com efluente sanitário sintético; na fase II, foi adicionado 5 mgIMI/L ao afluente; nas fases III e IV, a concentração de N foi reduzida/limitada; e na fase V, o IMI consistiu na única fonte de N. Nas fases I a IV, o reator apresentou boa eficiência de remoção de DQO (82 a 87%) e de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (94 a 99,5%). Na fase V, a remoção de DQO decaiu para 75%. Inicialmente, o IMI impactou a eficiência de remoção de DQO, mas não a de $\text{NH}_4^+\text{-N}$; após a aclimação, a primeira foi restabelecida, mantendo o desempenho do reator. Na fase III, houve redução na capacidade nitrificante. A adição do IMI e a limitação de N aumentaram a produção de proteínas, polissacarídeos e sólidos aderidos. A partir da fase III, o IMI foi parcialmente biodegradado; entretanto, a limitação de N não possibilitou sua remoção completa, destacando a necessidade de tratamentos complementares. Esta pesquisa fornece percepções sobre os efeitos do IMI e da limitação de N em *MBBR*, contribuindo para a melhor compreensão do sistema.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ASSESSMENT OF THE PERFORMANCE AND STABILITY OF A MOVING BED BIOFILM REACTOR IN THE TREATMENT OF EFFLUENT CONTAINING THE PESTICIDE ACTIVE INGREDIENT IMIDACLOPRID

Fernanda Cazelato Gaioto

November/2024

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Maurício Carvalho Matheus

Department: Chemical Engineering

This study evaluated the treatment of a synthetic wastewater containing imidacloprid (IMI) in a moving bed biofilm reactor (MBBR), with a hydraulic retention time of 6 h and a filling fraction of 50%. The effects of IMI on COD and NH_4^+ -N removal, exopolymer production, and pesticide removal under nitrogen (N) abundance and limitation conditions were analyzed. The reactor was operated in five phases: in phase I, it was fed with synthetic sanitary wastewater; in phase II, 5 mgIMI/L was added to the influent; in phases III and IV, the N concentration was reduced/limited; and in phase V, IMI was the sole N source. In phases I to IV, the reactor demonstrated good removal efficiencies for COD (82 to 87%) and NH_4^+ -N (94 to 99,5%). In phase V, COD removal decreased to 75%. Initially, IMI impacted the COD removal efficiency, but not NH_4^+ -N removal; after acclimation, the first was reestablished, maintaining reactor performance. In phase III, there was a reduction in nitrification capacity. The insertion of IMI and N limitation increased the production of proteins, polysaccharides, and attached solids. From phase III, IMI was partially biodegraded; however, N limitation did not allow for its complete removal, highlighting the need for complementary treatments. This research provides new insights into the effects of IMI and N limitation in MBBRs, contributing to a better understanding of the system.

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Objetivos	4
2.1	Objetivo Geral	4
2.2	Objetivos Específicos	4
3	Revisão Bibliográfica	5
3.1	História e Mercado dos Agrotóxicos	5
3.1.1	Pesquisa e Desenvolvimento de Novos Ingredientes Ativos	11
3.2	Entrada, Efeito e Destino dos Agrotóxicos no Meio Ambiente	13
3.3	Efluente da Indústria de Agrotóxicos	19
3.4	Agrotóxicos	22
3.4.1	Neonicotinóides (Neonicotinoid)	28
3.4.1.1	<i>Imidacloprido (Imidacloprid)</i>	29
3.5	Padrões Brasileiro e Europeu de Qualidade da Água.....	32
3.6	Contaminação por Neonicotinóides em Corpos D'água	33
3.7	Toxicidade dos Neonicotinóides	34
3.8	Efeito dos Agrotóxicos à Saúde Humana	36
3.9	Tratamento de Efluentes Contendo Imidacloprido.....	40
3.10	Tratamento Biológico.....	45
3.10.1	Remoção de Matéria Orgânica	45
3.10.2	Nitrogênio.....	49
3.10.2.1	<i>Ciclo do Nitrogênio</i>	52
3.10.2.2	<i>Nitrificação</i>	54
3.10.2.3	<i>Desnitrificação</i>	56
3.10.3	Processos com Biofilme	57
3.10.3.1	<i>Biofilme – Características, Funções e Formação</i>	58
3.11	Reator de Leito Móvel com Biofilme.....	62

3.11.1	Princípio de Funcionamento	62
3.11.2	Suportes Utilizados no <i>MBBR</i>	64
3.11.3	Aspectos Operacionais	65
3.11.4	Tratamento de Efluentes Contendo Agrotóxicos em <i>MBBR</i>	67
4	Materiais e Métodos	72
4.1	Reator de leito Móvel com Biofilme (<i>MBBR</i>)	72
4.1.1	Unidade Experimental	72
4.1.2	Inoculação e Partida do <i>MBBR</i>	74
4.1.3	Fases Operacionais do <i>MBBR</i>	75
4.2	Métodos Analíticos	77
4.2.1	Sólidos Aderidos Totais (SAT), Fixos (SAF) e Voláteis (SAV)	79
4.3	Taxas Máximas de Utilização de DQO e Nitrogênio Amoniacal	80
4.4	Quantificação do Imidacloprido por ESI(±)-Orbitrap-HRMS	80
4.5	Extração do Imidacloprido do Biofilme	82
4.6	Principais Cálculos Realizados	83
4.6.1	Cálculo das Eficiências de Remoção	83
4.6.2	Balanço de Nitrogênio	83
4.6.3	Taxa Específica de Desprendimento do Biofilme (k_d)	83
4.6.4	Fração de Nitrogênio Assimilado	84
5	Resultados e Discussão	85
5.1	Parâmetros Operacionais: pH, Temperatura e OD	85
5.2	Remoção de Matéria Orgânica	87
5.3	Remoção de Nitrogênio Amoniacal	94
5.3.1	Desempenho do Processo de Nitrificação	95
5.4	Mecanismo de Remoção de Nitrogênio Amoniacal e Distribuição das Espécies Nitrogenadas	98
5.5	Remoção do Imidacloprido	101

5.5.1	Adsorção no Biofilme.....	101
5.5.2	Biodegradação	102
5.6	Ensaio Cinéticos.....	104
5.7	Avaliação da Concentração de Sólidos Suspensos e da Taxa de Desprendimento de Biofilme (k_d)	116
5.8	Avaliação de Sólidos Aderidos.....	120
5.9	Observações Visuais.....	123
5.10	Avaliação da Concentração de Polissacarídeos (PS) e Proteínas (PT).....	125
5.11	Análises Microscópicas do Biofilme.....	127
6	Conclusões.....	131
7	Sugestões para Trabalhos Futuros	133
8	Referências.....	134
9	Apêndice A – Limites de Agrotóxicos em Águas pela Legislação Brasileira. 156	
10	Apêndice B	161

Lista de Figuras

Figura 1 - Fabricante e ano de inserção no mercado de importantes inseticidas neonicotinóides. Fonte: adaptado de (BASS <i>et al.</i> , 2015).	5
Figura 2 – Histórico do mercado dos agroquímicos no Brasil de 1990 a 2020. Fonte: adaptado de (AENDA, 2021).	8
Figura 3 – Quantidade em toneladas (a) e porcentagem (b) de ingrediente ativo (IA) segundo a classe de potencial de periculosidade ambiental (PPA) dos produtos comercializados. Fonte: adaptado de (IBAMA, 2022).	9
Figura 4 – (a) Vendas anuais totais de IMI de 2009 a 2022; (b) Ano e posição do IMI quando entre os 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil. Fonte: adaptado de (IBAMA, 2023).	10
Figura 5 - Vendas do ingrediente ativo imidacloprido por Unidade da Federação (UF), no ano de 2022. Fonte: adaptado de (IBAMA, 2023). Vendas sem definição de UF – 229,20 t; Vendas totais – 7691,66 t. Vendas com sinal negativo representa que houve retorno à indústria/estoque.	11
Figura 6 – Números de moléculas testadas entre 1950 e 2014 para a obtenção de um novo ingrediente ativo viável e o tempo, em anos, entre a primeira síntese e a comercialização inicial de um produto contendo o ativo. Fonte: adaptado de (SILVA e COSTA, 2012 apud MCDOUGALL, 2010, MCDOUGALL, 2016, AGBIOINVESTOR, 2024).	12
Figura 7 – Despesas requeridas para a descoberta e desenvolvimento de um novo produto de proteção de culturas. P - pesquisa; D - desenvolvimento. Fonte: adaptado de (MCDOUGALL, 2016, AGBIOINVESTOR, 2024).	13
Figura 8 - Fatores que podem favorecer a contaminação dos corpos d'água por agrotóxicos. Fonte: adaptado de (AYDINALP e PORCA, 2004, COMFORT <i>et al.</i> , 1994).	15
Figura 9 – Destino dos agrotóxicos no meio ambiente. Fonte: adaptado de (SYAFRUDIN <i>et al.</i> , 2021).	17
Figura 10 - Mecanismo proposto para a hidrólise do imidacloprido em solução alcalina. Fonte: adaptado de (LIU <i>et al.</i> , 2006).	17
Figura 11 – Rota metabólica proposta para a fotólise do imidacloprido em água. Fonte: adaptado de (BACEY).	18

Figura 12 – Rota metabólica da biodegradação do IMI por microrganismos proposta por ANJOS <i>et al.</i> (2021). Fonte: adaptado de (ANJOS <i>et al.</i> ,2021).....	19
Figura 13 – Principais grupos de agrotóxicos de acordo com o organismo alvo. Fonte: adaptado de (SILVA e COSTA, 2012).....	23
Figura 14 – Classificação dos agrotóxicos por ação em pragas e composição química. Fonte: adaptado de (ALENGEBAWY <i>et al.</i> , 2021, SYAFRUDIN <i>et al.</i> ,2021).	23
Figura 15 – Esquema da definição de produto técnico e produto formulado. Fonte: (IBAMA, 2010).	27
Figura 16 – Possíveis efeitos à saúde humana pela exposição a agrotóxicos. Fonte: adaptado de (SHARMA <i>et al.</i> , 2020).	38
Figura 17 – Biodegradação de poluentes orgânicos. Fonte: adaptado de (SANT’ANNA JUNIOR, 2013).....	45
Figura 18 - Respiração aeróbica – fluxo de carbono e energia. Fonte: adaptado de (SANT’ANNA JR., 2013).	46
Figura 19 - Etapas da degradação aeróbia de matéria orgânica e condições operacionais para a remoção de matéria orgânica. Fonte: adaptado de (TCHOBANOGLIOUS <i>et al.</i> , 2003).	47
Figura 20 – Representação esquemática do ciclo do nitrogênio. (1) nitrificação; (2) desnitrificação; (3) redução dissimilatória do nitrato em amônia/amonificação do nitrato; (4) fixação; (5) amonificação; (6) Anammox; (7) imobilização/assimilação; (8) mineralização/amonificação. Fonte: adaptado de (GRADY <i>et al.</i> , 1998, SIGNOR e CERRI, 2013, THOMSON <i>et al.</i> , 2012).....	53
Figura 21 – Transformação do nitrogênio mediante o processo de nitrificação. Fonte: adaptado de (JAMES e VIJAYANANDAN, 2023).	54
Figura 22 – Composição das substâncias poliméricas extracelulares (<i>EPS</i>). Fonte: adaptado de (MAURYA e RAJ, 2020). Homo – homopolissacarídeos constituem um tipo de monossacarídeo; Hetero – Heteropolissacarídeo constituem mais de um tipo de monossacarídeo; eDNA – DNA extracelular (MAHTO <i>et al.</i> , 2022).	58
Figura 23 – Processos de crescimento e desenvolvimento do biofilme. Fonte: adaptado de (XAVIER <i>et al.</i> , 2003).	60
Figura 24 – Meios de desprendimento de biomassa do biofilme. Fonte: adaptado de (DI BIASE <i>et al.</i> , 2019).....	60

Figura 25 – Representação esquemática do transporte e biodegradação de nutrientes e matéria orgânica no biofilme aderido ao suporte. Fonte: adaptado de (MAHTO e DAS, 2022).	61
Figura 26 – Reator de leito móvel com biofilme: (a) <i>MBBR</i> aeróbio e (b) <i>MBBR</i> anaeróbio ou anóxico, com agitação mecânica. Fonte: adaptado de (RUSTEN <i>et al.</i> , 2006)....	63
Figura 27 - Principais vantagens e desvantagens do <i>MBBR</i> . Fonte: adaptado de (BASSIN e DEZOTTI, 2011, MAHTO e DAS, 2022).	64
Figura 28 – Esquema do sistema de tratamento ilustrando o <i>MBBR</i> e seus componentes em escala de bancada.	73
Figura 29 – Equipamento utilizado para quantificação de IMI. Espectrômetro de massas: ESI(±)-Orbitrap-HRMS. Laboratório de Espectrometria de Massas (LABEM-LADETEC-IQ-UFRJ).	81
Figura 30 – Registros dos valores de pH ao longo do período operacional do reator, com a delimitação das transições entre as fases indicada pela linha vertical tracejada.	85
Figura 31 - DQO total no afluente e efluente do <i>MBBR</i> durante as fases de operação do reator. A transição das fases está representada pela linha vertical tracejada.	88
Figura 32 – Resumo dos valores médios de DQO total no afluente, efluente e a correspondente eficiência de remoção ao longo das fases de operação do reator.	89
Figura 33 - DQO solúvel no afluente e efluente do <i>MBBR</i> durante as fases de operação do reator. A transição das fases está representada pela linha vertical tracejada.	91
Figura 34 – Resumo da remoção de DQO solúvel e seus valores médios no afluente e efluente do reator <i>MBBR</i> ao longo das fases de operação. O valor médio da fase II considerou os 10 dias iniciais da introdução do IMI.	93
Figura 35 - Concentração de nitrogênio amoniacal no afluente e efluente do <i>MBBR</i> ao longo das fases I a IV.	96
Figura 36 - Resumo da remoção e concentração média da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente e efluente do <i>MBBR</i> ao longo das fases I a IV.	98
Figura 37 – Distribuição relativa de espécies nitrogenadas presentes no afluente (Afl.) e efluente (Efl.) do <i>MBBR</i> . As linhas tracejadas verticais representam as transições das fases.	99
Figura 38 – Concentrações médias de espécies nitrogenadas presentes no afluente (Afl.) e efluente (Efl.) do <i>MBBR</i> durante as fases I, II e III.	100
Figura 39 – Perfil de concentração do PA imidacloprido no efluente ao longo das fases III, IV e V de operação do reator.	102

Figura 40 – Espécies nitrogenadas presentes no MBBR durante os ensaios cinéticos referentes as fases I, II e III. II.a - dia subsequente à introdução do IMI no afluente; II.b - 184° dia de operação; II.c - 361° dia de operação. ♦ NH ₄ ⁺ -N, ■ NO ₂ ⁻ -N e ▲ NO ₃ ⁻ -N.	107
Figura 41 – Ensaio cinético realizado no MBBR ao longo das fases de operação do reator. Fase II.a – 1 dia após a introdução do IMI na alimentação do reator; Fase II.b – 184° dia de operação do reator; Fase II.c – 361° dia de operação do reator.....	108
Figura 42 – DQO _s e NH ₄ ⁺ -N durante os ensaios cinéticos no MBBR referentes às fases I, II e III. II.a - dia subsequente à introdução do IMI no afluente; II.b - 184° dia de operação; II.c - 361° dia de operação. ● DQO _s e ● NH ₄ ⁺ -N.	110
Figura 43 – Regressão linear das taxas máximas de remoção volumétrica de NH ₄ ⁺ -N e DQO _s ao longo das fases de operação do reator. Fase II.a – 1 dia após a introdução do IMI; Fase II.b – 184° dia; Fase II.c – 361° dia. As linhas pontilhadas representam o ajuste linear de cada fase.	111
Figura 44 – Regressão linear das taxas máximas de remoção específica de NH ₄ ⁺ -N e DQO _s ao longo das fases de operação do reator. Fase II.a – 1 dia após a introdução do IMI; Fase II.b – 184° dia; Fase II.c – 361° dia. As linhas pontilhadas representam o ajuste linear de cada fase.	114
Figura 45 – Sólidos suspensos fixos e voláteis, e relação SSV/SST no efluente do MBBR, em que SST = SSV + SSF.	117
Figura 46 – Taxa de desprendimento do biofilme ao longo da operação do reator. ...	119
Figura 47 – Concentração de sólidos aderidos voláteis, fixos e totais (SSV+SSF), razão SAV/SAT e SAT/ (SAT+SST) durante as fases de operação do MBBR.....	120
Figura 48 - Concentração de sólidos aderidos totais durante as diferentes fases operacionais do reator. I.a – corresponde à condição em que DQO teórica no afluente era de 300 mg/L e I.b – refere-se à condição de 200 mg DQO/L no afluente.....	122
Figura 49 - Imagens dos suportes K1 com biofilme aderido, capturadas mediante estereomicroscópio, durante as diferentes fases de operação do MBBR.	124
Figura 50 – Sólidos que estavam aderidos à pedra porosa, localizada no fundo do reator, durante a fase II.....	125
Figura 51 – Representação da concentração total de proteínas e polissacarídeos, juntamente com a relação PT/PS no biofilme.....	126

Figura 52 – Microscopia do biofilme aderido ao suporte durante a fase I, com ampliação de 400x nas imagens (a), (b) e (c), e durante a fase II com ampliação de 100x nas imagens (d), (e) e (f), e de 1000x nas imagens (g), (h), (i), (j), (k) e (l).	128
Figura 53 - Microscopia do biofilme aderido ao suporte durante a fase III de operação do reator, com ampliação de 100x nas imagens de (a) a (e).	129
Figura 54 - Microscopia do biofilme aderido ao suporte durante a fase IV de operação do reator, com ampliações de 1000x nas imagens (a) a (e) e de 100x na imagem (f)..	129
Figura 55 – Microscopia do biofilme aderido ao suporte, durante a fase a V de operação do reator, com ampliações de 100x nas imagens (a) a (e) e de 200x na imagem (f).	130

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Agrotóxicos mais vendidos no mundo e seus respectivos perigos. Fonte: adaptado de (PESTICIDE ATLAS, 2022).....	6
Tabela 2 – Produção, importação, exportação e vendas de ingredientes ativos. Fonte: (IBAMA, 2022).	8
Tabela 3 – Os 10 ingredientes ativos mais comercializados no Brasil em 2020, segundo dados do IBAMA, 2022.....	9
Tabela 4 – Fontes de liberação pontuais e difusas de agrotóxicos. Fonte: adaptado de (AYDINALP e PORCA, 2004, GILLIOM <i>et al.</i> , 2006).	14
Tabela 5 – Efeitos dos agrotóxicos no meio ambiente. Fonte: adaptado de (SHARMA <i>et al.</i> , 2020).	16
Tabela 6 – Caracterização das águas residuárias de indústria de formulação de agrotóxicos, brutas e pré-tratadas em carvão ativado.	21
Tabela 7 - Classificação dos agrotóxicos quanto ao modo de entrada. Fonte: adaptado de (ALENGEBAWY <i>et al.</i> , 2021).....	24
Tabela 8 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos com base na toxicidade aguda oral e dérmica em ratos. Fonte: adaptado de (WHO, 2020).	25
Tabela 9 – Critério de classificação toxicológica do GHS. Fonte: (WHO, 2010).	25
Tabela 10 – Classificação toxicológica para a saúde em função da toxicidade aguda dos agrotóxicos. Fonte: adaptado de (ANVISA, 2022).....	26
Tabela 11 - Inseticidas neonicotinóides comerciais. Fonte: adaptado de (JESCHKE <i>et al.</i> , 2011).	29
Tabela 12 - Estrutura química, fórmula química e nomenclatura IUPAC do inseticida neonicotinóide imidacloprido.	30
Tabela 13 - Propriedades físico-químicas do imidacloprido.	31
Tabela 14 – Limites máximos permitidos de alguns ingredientes ativos de agrotóxicos em água potável no Brasil e União Europeia, e quantas vezes esses valores são maiores no Brasil. Fonte: (BOMBARDI, 2017, BRASIL, 2017).	32
Tabela 15 - Concentrações aceitáveis de imidacloprido em águas superficiais propostas para proteção de organismos aquáticos. Fonte: (CCME, 2007, EPA, 2017, MORRISSEY <i>et al.</i> , 2015, RIVM, 2014).	33
Tabela 16 – Classificação e sintomas de intoxicação aguda e crônica de agrotóxicos. Fonte: adaptado de (CARNEIRO <i>et al.</i> , 2015).	37

Tabela 17 – Tratamentos utilizados para a remoção de imidacloprido, suas respectivas condições e resultados.	41
Tabela 18 – Principais formas do nitrogênio e seus respectivos estados de oxidação. Fonte: adaptado de (INDYK e WOOLLARD, 2011, ROBERTSON e VITOUSEK, 2009, STEIN e KLOTZ, 2016).....	50
Tabela 19 – Efeito da poluição ocasionada pelos íons nitrogenados. Fonte: (SALAMA <i>et al.</i> , 2013).	51
Tabela 20 - Características de alguns dos suportes utilizados em sistemas <i>MBBR</i> . Fonte: adaptado de (¹ DI BIASE <i>et al.</i> , 2019, ² MCQUARRIE e BOLTZ, 2011, ³ RUSTEN <i>et al.</i> , 2006).	65
Tabela 21 – Trabalhos reportados na literatura que utilizaram o reator de leito móvel com biofilme (<i>MBBR</i>) no tratamento de efluentes da indústria de agrotóxicos.	70
Tabela 22 - Características do suporte do tipo K1 empregado no reator biológico Fonte: adaptado de (RUSTEN <i>et al.</i> , 2006).	74
Tabela 23 - Resumo dos parâmetros operacionais do reator.	74
Tabela 24 – Composição do meio sintético utilizado na alimentação do <i>MBBR</i> durante as cinco fases de operação do reator.	76
Tabela 25 - Descrição, especificação e resultado do princípio ativo utilizado no estudo.	77
Tabela 26 – Ensaio analítico realizados ao longo do período de operação do <i>MBBR</i>	78
Tabela 27 - Condições analíticas de ESI(±)-Orbitrap-HRMS.....	81
Tabela 28 – Parâmetros avaliados no início e fim dos ensaios cinéticos.	87
Tabela 29 – Taxas de remoção volumétrica máxima e aparente de DQO _s e NH ₄ ⁺ -N..	112
Tabela 30 – Taxas específicas máxima e aparente de remoção de DQO _s e NH ₄ ⁺ -N. ..	114
Tabela 31 – Concentração de sólidos aderidos aos suportes no tratamento de matrizes contendo agrotóxicos.	122

Lista de Abreviaturas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACE	Acetamiprido
AENDA	Associação Nacional das Empresas de Produtos Fitossanitários
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
A _s	Área Superficial do Suporte
CAS	Serviço de Resumos Químicos (<i>Chemical Abstract Service</i>)
CLO	Clotianidina
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
DIN	Dinotefurano
DQO _s	Demanda Química de Oxigênio Solúvel
DQO _t	Demanda Química de Oxigênio Total
EFSA	Autoridade Européia para a segurança de Alimentos (<i>European Food Safety Authority</i>)
EPS	Substâncias Poliméricas Extracelulares (<i>Extracellular Polymeric Substances</i>)
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuárias
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GHS	Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (<i>Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals</i>)
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IMI	Imidacloprido
LABEM	Laboratório de Espectrometria de Massas
LabPol	Laboratório de Controle de Poluição das Águas
LM _{BR}	Limite Máximo Brasileiro

LM _{UE}	Limite Máximo da União Européia
MBBR	Reator de Leito Móvel com Biofilme (<i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>)
ME	Micropoluentes Emergentes
MG	Média Geométrica
N	Número Total de Suportes no Reator
n	Número de suportes utilizados na análise
nAChR	Receptor Nicotínico de Acetilcolina
NBR	Norma Brasileira
NH ₄ ⁺ -N	Nitrogênio Amoniacal
NO ₂ ⁻ - N	Nitrogênio-Nitrito
NO ₃ ⁻ - N	Nitrogênio-Nitrato
NO _x - N	NO ₂ ⁻ - N + NO ₃ ⁻ - N
NOEC	Concentração Sem Efeito Observado (<i>No Observed Effect Concentration</i>)
P ₁	Peso 1
P ₂	Peso 2
P ₃	Peso 3
PA	Princípio Ativo
PAC	Carvão Ativado em Pó (<i>Powdered Activated Carbon</i>)
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PF	Produto Formulado
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
PPA	Potencial de Periculosidade Ambiental
PS	Polissacarídeos Totais
PT	Proteínas Totais
PVC	Policloreto de Vinila

SAT	Sólidos Aderidos Totais
SAV	Sólidos Aderidos Voláteis
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
SRT	Tempo de Retenção de Sólidos (<i>Solid Retention Time</i>)
SVT	Sólidos Voláteis Totais
T (°C)	Temperatura em graus Celsius
TAN	Nitrogênio Amoniacal Total (<i>Total Amoniacal Nitrogen</i>)
T _d	Taxa de Desprendimento
THC	Tiacloprido
THX	Tiametoxam
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
V	Volume
VMP	Valor Máximo Permitido
V _R	Volume do Reator
V _s	Volume dos Suportes
V _s /V _R ou r _e	Fração de Recheio

Letras Gregas

η Eficiência de Remoção

Subscrito

A Afluente

E Efluente

1 Introdução

O aumento da demanda global por água coincide com um cenário em que as fontes de águas superficiais estão progressivamente mais escassas e contaminadas. Dessa forma, a presença de poluentes emergentes nos ecossistemas aquáticos desperta sérias preocupações e representa um desafio para a preservação da qualidade desses recursos. Esse grupo abrange uma variedade de compostos orgânicos, tanto sintéticos quanto naturais, incluindo agrotóxicos, produtos químicos industriais, fármacos, detergentes, produtos de higiene pessoal, entre outros. Mesmo em concentrações mínimas, podem acarretar efeitos prejudiciais ao ecossistema aquático e à saúde humana (BOUTEH *et al.*, 2021, GRIFFERO *et al.*, 2019, PRIMEL *et al.*, 2017, WANDA *et al.*, 2017).

Os agrotóxicos desempenham um papel de particular importância e têm sido detectados em fontes hídricas desde a década de 1950. Estes agentes constituem substâncias empregadas com o propósito de controlar e matar pragas prejudiciais às culturas agrícolas. Em razão de sua ampla utilização, são constantemente encontrados tanto em águas superficiais quanto subterrâneas, podendo ocasionar riscos ecotoxicológicos a organismos não-alvos (KITSIOU *et al.*, 2009, ONDER ERGUVEN e DEMIRCI, 2020, RANI *et al.*, 2021). Entre os agrotóxicos, o princípio ativo imidacloprido (IMI) destaca-se por pertencer à classe dos neonicotinóides, que são reconhecidos por sua alta solubilidade em água, o que facilita sua dispersão e transporte, resultando na detecção frequente em diversos corpos d'água (BOURGIN *et al.*, 2011, KLARICH *et al.*, 2017, RABY *et al.*, 2018).

A presença de agrotóxicos e de produtos de sua degradação é frequentemente observada em poços rasos de áreas agrícolas e urbanas. Esses poluentes adentram o sistema hidrológico mediante fontes difusas e pontuais. O primeiro tipo engloba o escoamento proveniente de áreas agrícolas e urbanas, infiltração em águas subterrâneas e a deposição de agrotóxicos que foram vaporizados para a atmosfera. Já a segunda fonte inclui as emissões provenientes da indústria de agrotóxicos, bem como as provenientes de estações de tratamento de esgoto, entre outros (GILLIOM *et al.*, 2006).

Diante desse panorama, o tratamento biológico é extensivamente utilizado na indústria de agrotóxicos. Contudo, como o efluente industrial pode apresentar substâncias de difícil degradação, processos físico-químicos frequentemente são utilizados como pré-tratamento. Diante das complexidades inerentes às águas residuárias contendo resíduos de agrotóxicos, há uma exploração crescente de modalidades diversas de pré-tratamentos

e tratamentos biológicos, como é o caso do reator de leito móvel com biofilme (*MBBR*, do inglês, *Moving Bed Biofilm Reactor*) (PINTO *et al.*, 2018).

O *MBBR* representa uma alternativa promissora aos processos convencionais de tratamento biológico, como os sistemas de lodos ativados. Este reator é caracterizado por sua compacidade e adaptabilidade, além de dispensar a necessidade de recirculação de lodo. Nele, os microrganismos se desenvolvem aderidos a suportes com elevada área superficial, proporcionando ao processo uma elevada concentração de biomassa. Ademais, o fato de o biofilme estar protegido pelo suporte o torna mais resistente a choques hidráulicos, alterações da carga orgânica impostas ao reator, temperatura, pH, toxicidade e composição do efluente (BASSIN e DEZOTTI, 2011, CHEN *et al.*, 2007). Este tipo de tratamento demonstrou êxito quando aplicado em diferentes efluentes industriais, como os provenientes da indústria de papel e celulose, refinarias, matadouros, águas residuais fenólicas, entre outros (CHEN *et al.*, 2007).

As águas residuárias geradas pelas indústrias de formulação de agrotóxicos apresentam uma composição química complexa e diversa, incluindo poluentes que podem ser tóxicos tanto para biota aquática quanto para os microrganismos envolvidos nos sistemas de tratamento de efluentes. Essas águas residuárias possuem grande variabilidade em termos de pH (variando de 0,5 a 14), Demanda Biológica de Oxigênio (DBO, variando entre 30 e 11590 mg/L), Demanda Química de Oxigênio (DQO, variando de 150 a 33750 mg/L), e concentração de agrotóxicos, que podem ultrapassar 2500 mg/L, com registros no Reino Unido variando de 0,1 a 107 mg/L. Essas características podem dificultar os processos de degradação e tratamento eficaz desses efluentes (GOODWIN *et al.*, 2017, MATHEUS *et al.*, 2020).

Uma estratégia utilizada para mitigar esses desafios é a mistura dessas águas residuárias com efluente sanitário para ajudar a diluir os compostos tóxicos e promover a biodegradação dos poluentes presentes nos efluentes de agrotóxicos (MATHEUS *et al.*, 2020). Essa abordagem equilibra a carga orgânica e fornece nutrientes essenciais para o desenvolvimento microbiano, buscando otimizar o processo de tratamento biológico, aumentando a eficiência da remoção de contaminantes e reduzindo os impactos ambientais.

Estudos realizados em efluentes provenientes da indústria agrotóxicos revelaram que o *MBBR* demonstrou boa eficiência em termos de remoção de matéria orgânica e nitrogenada (CAO *et al.*, 2016, CHEN *et al.*, 2007, PINTO *et al.*, 2018). Mesmo na ausência de pré-tratamento, o sistema apresentou bom desempenho nas condições

operacionais estudadas (MATHEUS *et al.*, 2020). No entanto, observou-se que o pré-tratamento exerceu um efeito benéfico na manutenção da atividade dos microrganismos, além de prevenir a possível inibição do processo de nitrificação (MATHEUS *et al.*, 2020). Apesar dos resultados positivos, poucos estudos foram realizados para avaliar a remoção e o impacto dos ingredientes ativos de agrotóxicos nesses sistemas.

Nesse contexto, é crucial considerar que a capacidade do reator biológico de remover matéria orgânica e nitrogenada pode ser comprometida pela presença de compostos orgânicos. Ainda que muitos micropoluentes, como os agrotóxicos, estejam presentes em baixas concentrações, esses podem ser tóxicos para microrganismos, podendo ocasionar impactos significativos, tais como alterar a composição da comunidade microbiana e, por conseguinte, influenciar na eficiência do tratamento. Em função disso, a avaliação dos efeitos dos princípios ativos de agrotóxicos no tratamento biológico, como o *MBBR*, e sua capacidade de metabolização, assume importância crítica. Tal análise não apenas direciona a implementação desses sistemas em estações de tratamento de efluentes, mas também é fundamental para a avaliação da necessidade de estratégias combinadas de tratamento, visando a assegurar a efetiva remoção desses compostos antes do descarte em corpos receptores, protegendo, assim, os ecossistemas aquáticos e minimizando potenciais impactos negativos à saúde humana.

Ademais, a literatura atual carece de estudos aprofundados sobre os efeitos do imidacloprido na remoção de DQO e $\text{NH}_4^+\text{-N}$ mediante tratamento biológico em *MBBR*, bem como na remoção desse composto sob condições de abundância e limitação de nitrogênio. Além disso, é de extrema relevância investigar as implicações do IMI e da limitação de nitrogênio nas características do biofilme, incluindo sua composição microbiológica, espessura, atividade metabólica, resistência a condições adversas e capacidade de formação de substâncias poliméricas extracelulares, uma vez que essas variáveis desempenham um papel determinante no desempenho operacional do reator, influenciando diretamente sua eficiência e estabilidade.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral da pesquisa foi avaliar a eficiência de biodegradação do ingrediente ativo de inseticida imidacloprido (IMI) por meio de tratamento biológico utilizando um reator de leito móvel com biofilme (*MBBR*). Além disso, buscou-se compreender o efeito da presença do IMI sobre o desempenho do sistema em relação à atenuação de poluentes convencionais, como matéria orgânica de fácil biodegradação e nitrogênio amoniacal. O estudo investigou a influência da limitação de nitrogênio no referido processo biológico, visando a analisar para compreender o impacto dessa condição na degradação do IMI.

2.2 Objetivos Específicos

- Investigar o impacto da introdução do imidacloprido na eficiência do *MBBR*, monitorando a redução da DQO, a remoção de nitrogênio amoniacal e a resposta da comunidade microbiana frente a essa substância;
- Estudar o efeito da redução/limitação de nitrogênio no desempenho do reator, considerando a remoção de poluentes orgânicos e nitrogenados;
- Realizar ensaios cinéticos em batelada para investigar o efeito do IMI e da redução/limitação de nitrogênio nas taxas máximas (volumétrica e específica) de remoção de DQO e de nitrogênio amoniacal;
- Avaliar o impacto da adição do IMI e da redução da concentração de nitrogênio no afluente do reator na concentração de sólidos aderidos, bem como nos teores de proteínas e polissacarídeos presentes; e
- Analisar a remoção do princípio ativo imidacloprido pelo sistema *MBBR*, explorando o seu desempenho quando operado sem e com limitação de nitrogênio.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 História e Mercado dos Agrotóxicos

Ao longo da história da humanidade sucederam-se grandes crises econômicas e de falta de alimento devido a perdas de safras. Assim, o avanço tecnológico da agricultura e o surgimento dos agrotóxicos químicos sintéticos foram essenciais para atenuar essas perdas (PESTICIDE ATLAS, 2022, SPADOTTO *et al.*, 2004).

Existem escrituras gregas que registram o uso de arsênio no controle de pragas há cerca de três mil anos. Na Europa, no início do século XIX, elementos químicos tais como o cobre, o enxofre e o mercúrio eram utilizados para combater pragas em hortaliças (ALVES FILHO, 2002, apud SILVA e COSTA, 2012). O marco na história dos agrotóxicos foi a descoberta das propriedades inseticidas do DDT, durante a Segunda Guerra Mundial. A partir da década de 1940, uma ampla gama de agrotóxicos começou a ser comercializada. Entre os anos de 1990 e 2017, a utilização mundial desses compostos apresentou crescimento contínuo, com aumento de aproximadamente 80% (ALENGEBAWY *et al.*, 2021, PESTICIDE ATLAS, 2022, SPADOTTO *et al.*, 2004).

Em 1991 foi introduzido no mercado pela Bayer AG e Nihon Tokushu Noyaku Seizo KK o primeiro inseticida da subclasse neonicotinóide, patenteado em 1985, imidacloprido, seguido pelo nytenpyram e acetamiprido em 1995, entre outros, como tiametoxam em 1998 e clotianidina em 2001 (Figura 1). Desde seu lançamento, o IMI tem sido amplamente utilizado, tanto que possui o mais rápido crescimento mundial de vendas que qualquer outro inseticida (BASS *et al.*, 2015, MATSUDA *et al.*, 2011, TIŠLER *et al.*, 2009, TOMIZAWA e CASIDA, 2005).



Figura 1 - Fabricante e ano de inserção no mercado de importantes inseticidas neonicotinóides. Fonte: adaptado de (BASS *et al.*, 2015).

No Brasil, a introdução dos agrotóxicos ocorreu na década de 1950, no controle de doenças como a malária, chagas, entre outras. Além disso, a Revolução Verde inseriu novas práticas agrícolas que incluíam o uso de insumos como os agrotóxicos para aumentar a produção de *commodities* (PERES e MOREIRA, 2003).

Nesse contexto, o crescimento da população mundial aumenta a demanda por alimentos, que pressiona o setor agrícola. Conseqüentemente, a utilização dos agrotóxicos torna-se essencial a fim de evitar perdas e aumentar a produtividade. De fato, atualmente o consumo mundial de agrotóxico é de 4 milhões de toneladas, metade das quais são herbicidas, aproximadamente 30% inseticidas e 17% fungicidas (PESTICIDE ATLAS, 2022). Dentre os agrotóxicos mais comercializados mundialmente estão o glifosato e os inseticidas neonicotinóides (Tabela 1).

Tabela 1 – Agrotóxicos mais vendidos no mundo e seus respectivos perigos. Fonte: adaptado de (PESTICIDE ATLAS, 2022).

Agrotóxico	Classe	Perigo
Glifosato	Herbicida	Provável cancerígeno ¹
Paraquat	Herbicida	Altamente tóxico para humanos
Atrazina	Herbicida	Desregulador endócrino
Neocotinóides	Inseticida	Altamente tóxico a abelhas

¹ SARPA e FRIEDRICH (2022).

De acordo com o levantamento Statista, em termos absolutos em 2021 o Brasil foi o maior consumidor de agrotóxicos do mundo com cerca de 719,51 mil toneladas, seguido pelos Estados Unidos (457,39 mil t), Indonésia (283,3 mil t), Argentina (241,52 mil t), China (233,88 mil t), Federação Russa (97,02 mil t), Canadá (92,96 mil t), Espanha (76,17 mil t), França (69,6 mil t) e Austrália (63,42 mil t). O consumo mundial de agrotóxicos nesse ano foi de 3,53 milhões de toneladas métricas. Entre 1990 e 2021, o consumo global aumentou 96% (STATISTA RESEARCH DEPARTMENT, 2023)². No que se refere aos neonicotinóides, em 2012, a América Latina (29,4%), Ásia (23,1%) e América do Norte (22,1%) eram as principais regiões consumidoras. Enquanto a Europa corresponde a 11,3% das vendas globais e o Oriente médio a 0,9% (BASS *et al.*, 2015).

¹ O Glifosato foi considerado, em 2015, “provável cancerígeno” para seres humanos (Grupo 2A) pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer da Organização da Mundial da Saúde (IARC/WHO).

²<https://www.statista.com/statistics/1263069/global-pesticide-use-by-country/#:~:text=In%202021%2C%20the%20Brazil%20was,metric%20tons%20in%20that%20year>

Em 2019, o mercado global dos agrotóxicos foi de aproximadamente US\$ 84,5 bilhões, com taxa de crescimento anual superior a 4% desde 2015. Os responsáveis por esse crescimento contínuo são a América do Sul, a Ásia e África, em razão da regulamentação incompleta dos agrotóxicos nessas regiões. Ademais, esse mercado é dominado por quatro empresas: o grupo Syngenta, Bayer, Corteva e BASF. Em 2018, as quatro controlavam em torno de 70% do mercado global de agrotóxicos (PESTICIDE ATLAS, 2022).

Em relação ao mercado dos neonicotinóides, antes do lançamento do imidacloprido (1990) o mercado de agrotóxicos (€7,942 bilhões) era dominado pelos organofosforados (43%), piretróides (18%) e carbamatos (10,8%). Em 2006 corresponderam a 17% do mercado mundial de inseticidas, com vendas anuais em torno de US\$ 1,56 bilhão. Em 2008 o imidacloprido (IMI) já era o segundo agroquímico mais utilizado no mundo, com vendas de US\$ 1,28 bilhão (valor referente aos produtos comercializados *Admire* e *Gaucho*). Em 2009 o IMI representava 41,5% (US\$ 1,09 bilhão) do mercado total de neonicotinóides (US\$ 2,63 bilhões). As vendas dos outros compostos da classe cresceram: tiametoxam (US\$ 627 milhões), clodianidina (439 milhões), acetamiprido (US\$ 276 milhões), tiacloprido (US\$ 112 milhões), dinotefurano (US\$ 79 milhões) e nitenpiram (US\$ 8 milhões). Em 2010 a subclasse já correspondia a 26% do mercado de inseticidas (JESCHKE e NAUEN, 2008, JESCHKE *et al.*, 2011, POLLAK, 2011, VAN DER SLUIJS *et al.*, 2013).

Com base nas vendas globais totais de inseticidas, a participação dos neonicotinóides no mercado ultrapassou os US\$ 3 bilhões, representando cerca de 25% em 2014. Em 2012 (ano mais recente em que se teve acesso aos dados a seguir), os compostos tiametoxam, imidacloprido e clodianidina representaram quase 85% das vendas totais de neonicotinóides na proteção de culturas, sendo que 37% corresponderam ao tiametoxam (THX), 33,5% ao imidacloprido (IMI), 14,7% a clodianidina (CLO), 7,2% a acetamiprido (ACE), 3,8% a tiacloprido (TCP), 2,9% a dinotefurano (DIN) e 0,3% ao nitenpiram (NIT) (BASS *et al.*, 2015, ZHOU *et al.*, 2021). Atualmente, essa classe está entre os agrotóxicos mais comercializados mundialmente, conforme apresentado na Tabela 1 (PESTICIDE ATLAS, 2022).

No Brasil, entre os anos de 2000 e 2012 houve um aumento de 288% do consumo de agrotóxicos, sendo o consumo médio de 7,2 litros per capita (GURGE *et al.*, 2018). A Figura 2 sumariza o mercado de agrotóxicos no Brasil de 1990 até 2020. De acordo com a AENDA (Associação Nacional das Empresas de Produtos Fitossanitários), em 2020 o

mercado de agroquímicos no Brasil totalizou US\$ 11,16 bilhões, um decréscimo de 10% em relação ao desempenho de 2019 (US\$ 12,4 bilhões).

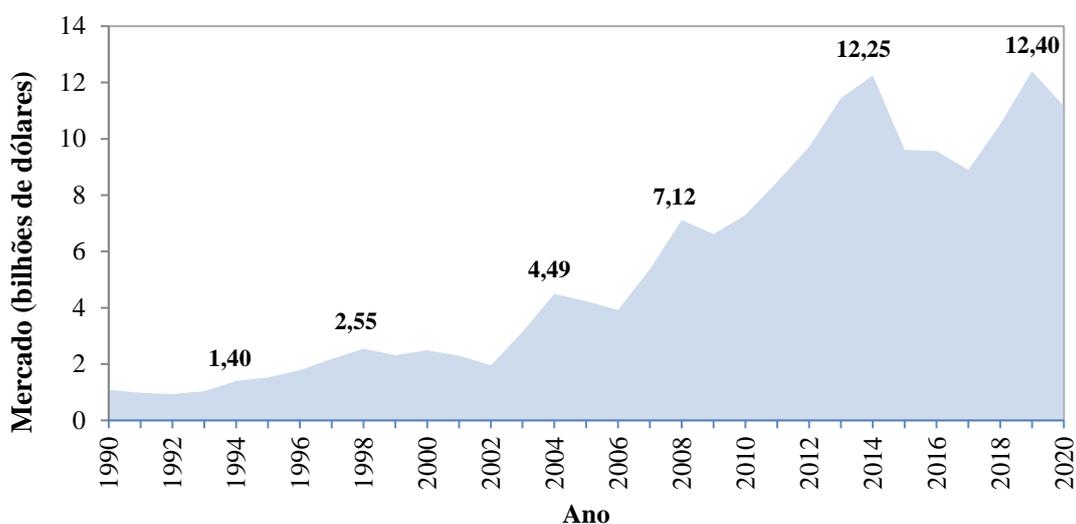


Figura 2 – Histórico do mercado dos agroquímicos no Brasil de 1990 a 2020. Fonte: adaptado de (AENDA, 2021).

Contudo, como mostrado na Tabela 2, o Brasil importa grande parte dos produtos técnicos de agrotóxicos.

Tabela 2 – Produção, importação, exportação e vendas de ingredientes ativos. Fonte: (IBAMA, 2022).

Atividade	Produtos Técnicos (PT)	Produtos Formulados (PF)
Produção Nacional	83.619,48	502.848,47
Importação	278.214,69	185.721,01
Exportação	3.414,12	6.131,63
Vendas Internas	285.965,58	685.745,68

A definição de PT e PF segundo o IBAMA é dada no tópico 3.4 Agrotóxicos.

Segundo dados publicados pelo IBAMA (2022), os ingredientes ativos por classes de uso mais comercializados no Brasil em 2020 foram os herbicidas (413.833,41 t) seguido pelos fungicidas (108.366,05 t) e inseticidas (80.733,41 t). Essas três classes representam 87,92% do total de vendas por classe de uso dos produtos formulados.

A Figura 3 mostra as vendas por classe de periculosidade, sendo as classes II e III as mais comercializadas no Brasil. Isso se dá pelo fato de o glifosato e o 2,4-D - princípios ativos mais comercializados no Brasil (Tabela 3) - pertencerem à classe III, e

os ingredientes como a atrazina, mancozebe, acefato, clorotalonil e malationa à classe II (PANIS *et al.*, 2022). Assim, 95,71% (656.309,16 t) dos ingredientes ativos vendidos no país são muito perigosos ou perigosos ao meio ambiente.

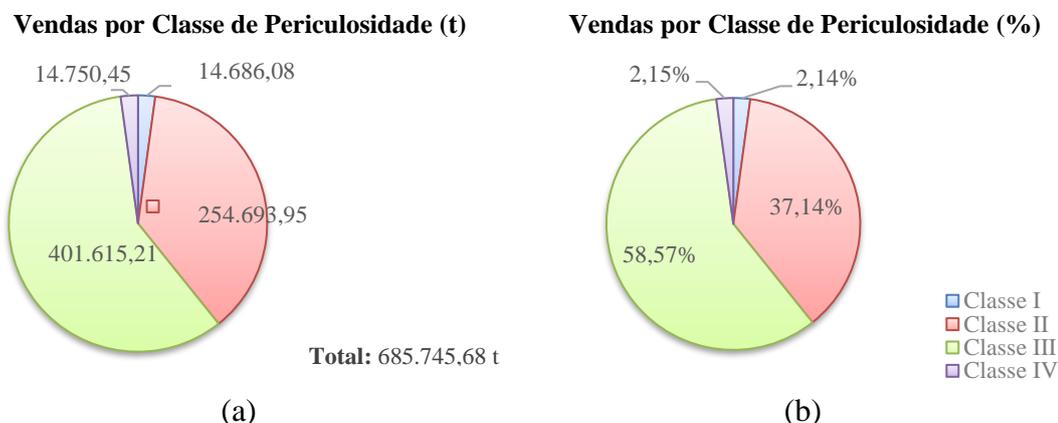


Figura 3 – Quantidade em toneladas (a) e porcentagem (b) de ingrediente ativo (IA) segundo a classe de potencial de periculosidade ambiental (PPA) dos produtos comercializados. Fonte: adaptado de (IBAMA, 2022).

Como indicado na Tabela 3, o herbicida glifosato foi o ingrediente ativo mais vendido no Brasil em 2020. Suas vendas superaram combinadas as dos ativos que ocuparam as posições de 2 a 10 no mesmo período, alcançando um total de 240.978,61 t. O imidacloprido, ingrediente ativo selecionado para este estudo, ficou na 9ª posição desse ranking, totalizando 9.401,65 t.

Tabela 3 – Os 10 ingredientes ativos mais comercializados no Brasil em 2020, segundo dados do IBAMA, 2022.

Ingrediente Ativo	Vendas (t)	Ranking
Glifosato e seus sais	246.017,51	1º
2,4-D	57.597,57	2º
Mancozebe	50.526,87	3º
Atrazina	33.321,11	4º
Acefato	29.982,50	5º
Clorotalonil	24.191,03	6º
Malationa	15.702,11	7º
Enxofre	11.390,90	8º
Imidacloprido	9.401,65	9º

Ingrediente Ativo	Vendas (t)	Ranking
Clorpirifós	8.864,88	10º

De acordo com os boletins anuais de 2009 a 2020, do Relatório de Comercialização de Agrotóxicos emitido pelo IBAMA, as vendas anuais do princípio imidacloprido têm aumentado expressivamente, como é possível constatar pela Figura 4 (a). Nota-se que as vendas saltaram de 1.399,15 t em 2009 para 9.401,65 t em 2020, um aumento de 572%. Em 2013 o IMI atingiu a 10ª posição na lista dos 10 ingredientes ativos mais vendidos no país. Conforme mostrado na Figura 4 (b) o ativo manteve-se no ranking durante os anos 2013, 2015 a 2018 e 2020. Nos anos 2021 e 2022, o imidacloprido não fez parte do ranking, registrando vendas de 9.026,25 t e 7.691,66 t, respectivamente.

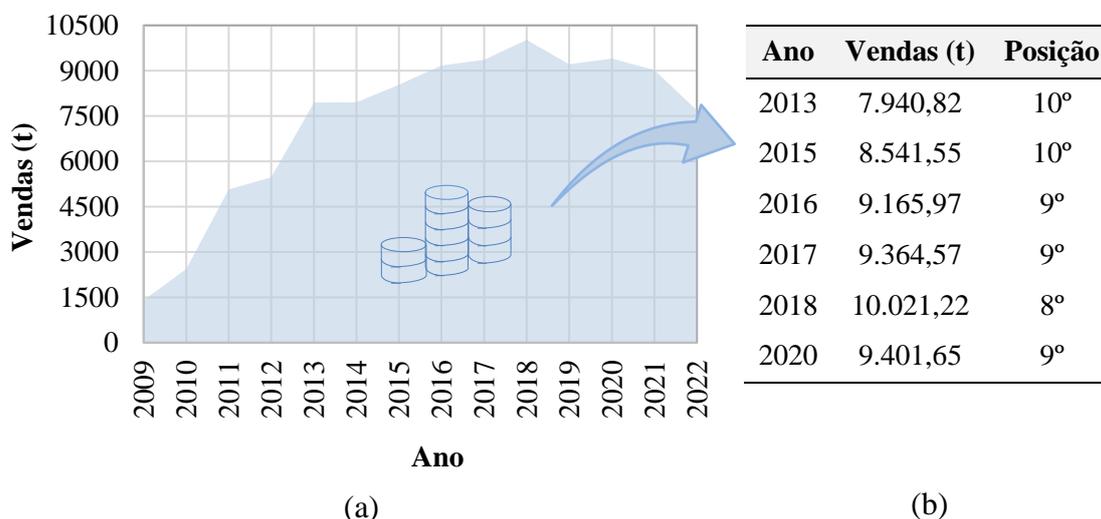


Figura 4 – (a) Vendas anuais totais de IMI de 2009 a 2022; (b) Ano e posição do IMI quando entre os 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil. Fonte: adaptado de (IBAMA, 2023).

Em relação à distribuição geográfica das vendas do princípio em 2022 no Brasil (Figura 5), destacam-se as unidades federativas: Mato Grosso, São Paulo, Goiás, Minas Gerais, Paraná, Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Sul.

potencial que pode contribuir para esse cenário é a possível relutância das autoridades reguladoras em conceder aprovações condicionais (AGBIOINVESTOR, 2024).

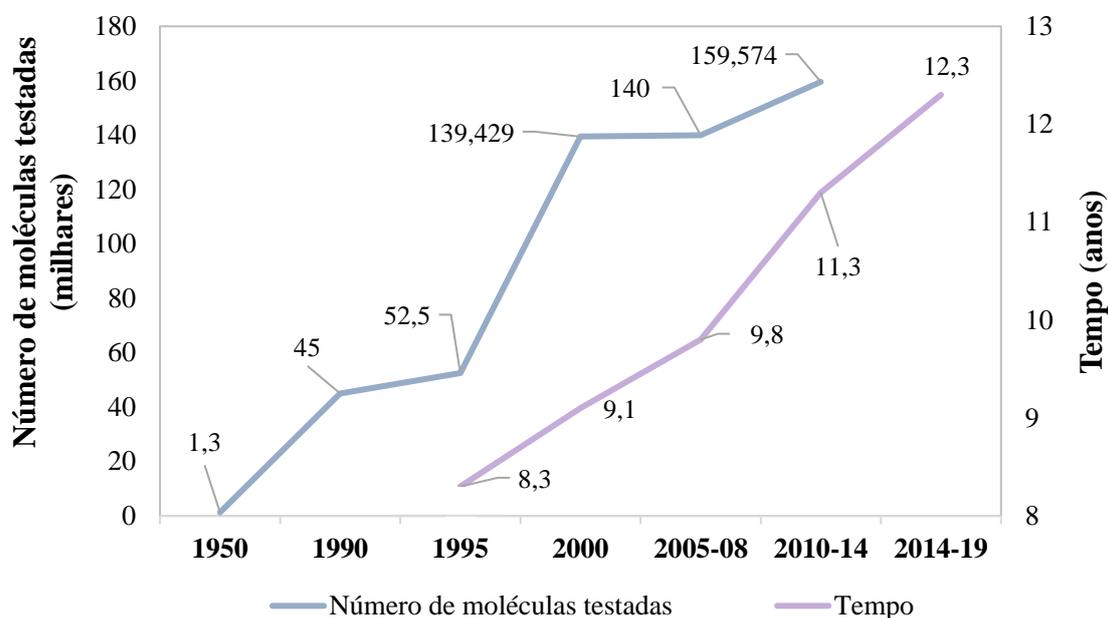


Figura 6 – Números de moléculas testadas entre 1950 e 2014 para a obtenção de um novo ingrediente ativo viável e o tempo, em anos, entre a primeira síntese e a comercialização inicial de um produto contendo o ativo. Fonte: adaptado de (SILVA e COSTA, 2012 apud MCDOUGALL, 2010, MCDOUGALL, 2016, AGBIOINVESTOR, 2024).

Os investimentos totais de pesquisa e desenvolvimento de um novo produto de proteção de culturas apresentaram um aumento de 21,1% ao longo dos anos, passando dos US\$152 milhões em 1995 para US\$ 184 milhões em 2000. Durante o período de 2000 a 2005-2008, esses custos aumentaram significativamente em 39,1%, alcançando US\$ 256 milhões. Do período 2005-08 ao período 2010-14, houve um aumento adicional de 11,7%, elevando os custos para US\$ 286 milhões. No quinquênio mais recente, 2014-19, os custos para trazer ao mercado um novo ingrediente ativo foi de US\$ 301 milhões com aumento de 5,7% (MCDOUGALL, 2016). A Figura 7 sintetiza as despesas requeridas para a descoberta e o desenvolvimento de um novo produto de proteção de culturas nesses períodos de tempo.

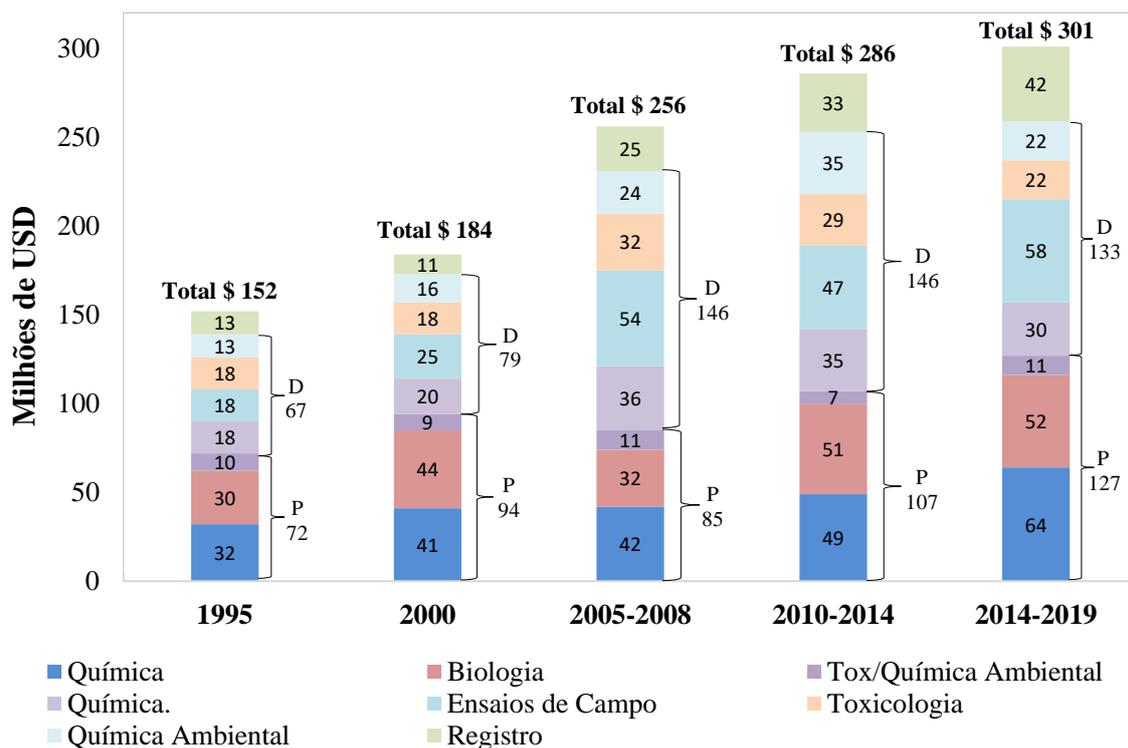


Figura 7 – Despesas requeridas para a descoberta e desenvolvimento de um novo produto de proteção de culturas. P - pesquisa; D - desenvolvimento. Fonte: adaptado de (MCDOUGALL, 2016, AGBIOINVESTOR, 2024).

3.2 Entrada, Efeito e Destino dos Agrotóxicos no Meio Ambiente

Os agrotóxicos são introduzidos no meio ambiente por meio de fontes de liberação pontuais, resultantes de eventos ou locais específicos, bem como de fontes difusas ou não pontuais, que se originam em áreas extensas e estão relacionadas ao fluxo através de bacias hidrográficas, afetando as águas superficiais e subterrâneas. Exemplos de eventos que englobam tanto as fontes pontuais quanto as difusas estão detalhados na Tabela 4 (AYDINALP e PORCA, 2004, GILLIOM *et al.*, 2006). Conseqüentemente, atividades domésticas, agrícolas e industriais podem gerar efluentes que contêm poluentes tóxicos.

Tabela 4 – Fontes de liberação pontuais e difusas de agrotóxicos. Fonte: adaptado de (AYDINALP e PORCA, 2004, GILLIOM *et al.*, 2006).

Fontes pontuais	Fontes difusas
<ul style="list-style-type: none"> • Escoamento químico durante armazenamento inadequado • Fábricas de produção de agrotóxicos • Instalações de mistura e carregamento • Derramamentos • Descarte ou aplicação indevida em corpos hídricos • Instalações de recarga de águas residuárias (poços ou bacias) • Locais de eliminação de resíduos • Estações de tratamento de esgotos 	<ul style="list-style-type: none"> • Escoamento superficial de áreas agrícolas e urbanas • Infiltração para águas subterrâneas em áreas onde são utilizados os agrotóxicos • Deposição dos agrotóxicos a partir da atmosfera • Lixiviação gradual de nutrientes • Erosão do solo

Em termos de transporte atmosférico, os agrotóxicos são transportados para a atmosfera durante e após sua aplicação e retornam para a terra por precipitação e deposição seca. No solo, o deslocamento dos agrotóxicos para córregos ocorre mediante escoamento ou drenagem, sobretudo em decorrência da precipitação de águas pluviais ou irrigação. Logo, os córregos são suscetíveis à contaminação, visto que em sua direção escoam águas contendo agroquímicos provenientes de áreas agrícolas e urbanas. Ademais, a infiltração de água no solo é o principal fenômeno responsável pela contaminação por agrotóxicos das águas subterrâneas. Esse transporte é impulsionado pela chuva e/ou irrigação resultando na recarga. A locomoção facilitada dos agrotóxicos em zonas móveis do solo faz com que atinjam as águas subterrâneas; contudo, uma parte que fica retida em zonas imóveis pode ser liberada de forma gradual por difusão e posterior lixiviação (GILLIOM *et al.*, 2006).

O transporte dos agrotóxicos para os corpos d'água depende de alguns fatores como as propriedades do composto, o clima, o solo, propriedades geológicas, o local e a gestão. Tais fatores podem favorecer a contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas (AYDINALP e PORCA, 2004, COMFORT *et al.*, 1994). A Figura 8 sumariza os fatores e as condições que favorecem o transporte de agrotóxicos para os corpos d'água.

PROPRIEDADES QUÍMICAS

- *Alta solubilidade* (Propensão a lixiviar)
- *Baixo coeficiente de adsorção no solo* (Propensão a escoar e lixiviar)
- *Meia-vida longa* (Persistência - tempo para desaparecer)
- *Baixa volatilidade* (A volatilização reduz a quantidade do produto disponível para o transporte para os corpos d'água - subterrâneos e superficiais)

SOLO E PROPRIEDADES GEOLÓGICAS

- *Grupo hidrológico do solo* (São categorizados em A, B, C e D, tendo o grupo D o maior potencial de escoamento, seguido por C, B e A. O inverso para potencial de lixiviação)
- *Permeabilidade do solo* (Solos permeáveis possuem maior potencial de lixiviação e solos menos permeáveis maior potencial de escoamento)
- *Erodibilidade do solo* (↓ erosão do solo, ↓ agrotóxico desprendido)
- *Textura do solo* (Solo com alto teor de argila possui maior potencial de escoamento e menor de lixiviação do que solos arenosos de textura grossa)
- *Baixa quantidade de matéria orgânica* (Solo com maior quantidade terá mais agrotóxicos adsorvidos, reduzindo a lixiviação, mas pode ter maior potencial de escoamento)
- *pH do solo* (Afeta a carga elétrica dos agrotóxicos, que determina o tipo e grau de adsorção)
- *Potencial de inundação* (Grande efeito na quantidade de agrotóxico perdidos nas águas superficiais)
- *Condições geológicas e profundidade da água subterrânea*

CLIMA

- *Duração/quantidade de precipitação* (Quanto maiores esses parâmetros, maior é o escoamento potencial do agrotóxico)
- *Momento de precipitação* (Quanto mais próximo da aplicação do agrotóxico, maior o potencial de lixiviação/escoamento)
- *Intensidade da chuva* (↑ intensidade da chuva, ↑ taxa de escoamento, ↑ quantidade de agrotóxico desprendido do solo)
- *Tempo para o escoamento após o início da chuva* (Quanto mais úmida a superfície do solo, mais brevemente ocorrerá o escoamento)

LOCAL

- *Terreno irrigado / Declive*
- *Perto de água de superfície*
- *Sumidouros / Poços abandonados*

GESTÃO

- *Planejamento incompleto*
- *Aplicação incorreta de agrotóxico*
- *Excesso de irrigação*

Figura 8 - Fatores que podem favorecer a contaminação dos corpos d'água por agrotóxicos. Fonte: adaptado de (AYDINALP e PORCA, 2004, COMFORT *et al.*, 1994).

Nesse contexto, o deslocamento dos agrotóxicos no meio ambiente ocasiona sua contaminação e contribui para um desequilíbrio no ecossistema, como exemplificado na Tabela 5 (PESTICIDE ATLAS, 2022, SHARMA *et al.*, 2020).

Tabela 5 – Efeitos dos agrotóxicos no meio ambiente. Fonte: adaptado de (SHARMA *et al.*, 2020).

Agrotóxicos no Meio Ambiente	
Modos de exposição	Efeito
<i>Ar</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Meias-vidas mais longas como aerossóis; • Transportados por volatilização; • Diminuição da qualidade do ar; • Contribuem para as mudanças climáticas.
<i>Água</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Resíduos em águas potáveis e corpos aquáticos; • Oxigênio dissolvido (OD) reduzido para a vida aquática.
<i>Solo</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicação em culturas ocasiona lixiviação em águas subterrâneas; • Perturba a flora natural do solo; • Reduz a fertilidade do solo.

Os agrotóxicos possuem uma variedade de destinos no meio ambiente (Figura 9). Após sua liberação no ambiente, esses compostos podem sofrer alterações em sua estrutura química por meio de processos bióticos e abióticos. Esses processos modificam as propriedades toxicológicas e físico-químicas dos compostos, podendo reduzir suas concentrações no ambiente. Na transformação biótica a alteração da estrutura do composto é ocasionada por microrganismos (biodegradação primária / biotransformação) ou por meio da mineralização, na qual os compostos são convertidos a moléculas e íons. Na transformação abiótica, a mudança de estrutura ocorre mediante a hidrólise (alteração por reação direta com a água), oxidação (elétron transferido da substância química para a espécie oxidante), redução (elétron transferido da espécie redutora para a substância química) e fotodegradação (alteração por interação com a luz solar) (VAN DE MEENT *et al.*, 2011).

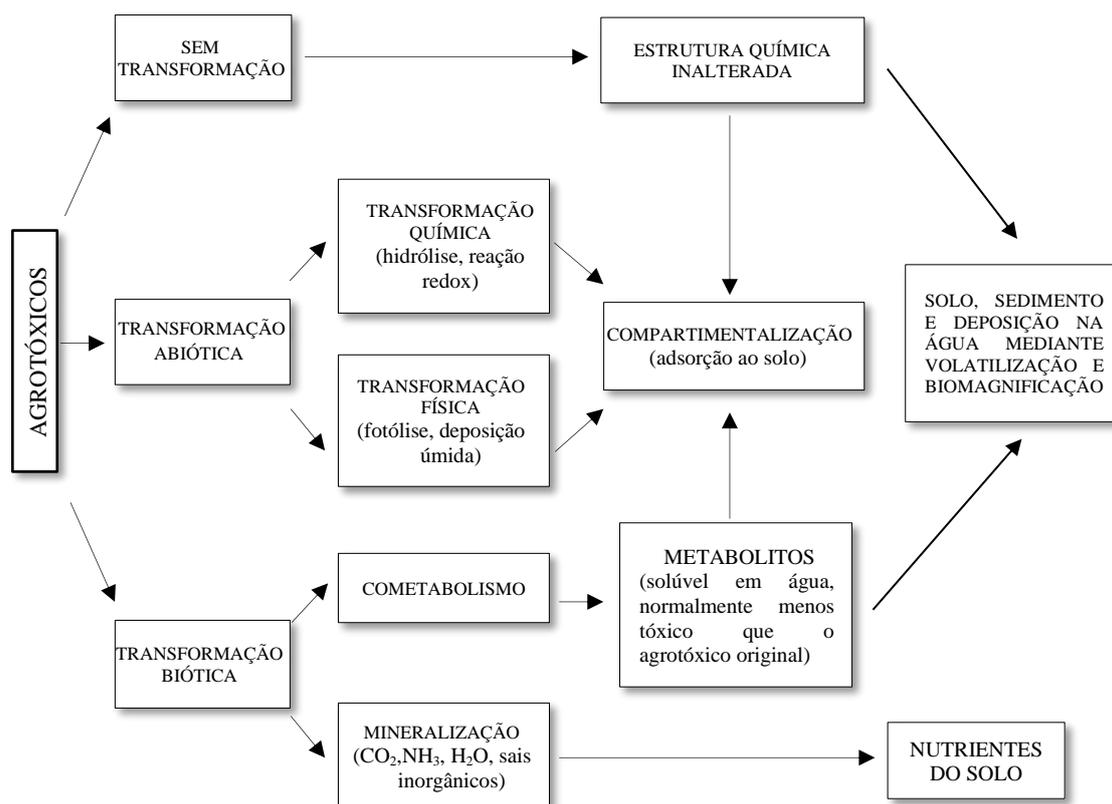


Figura 9 – Destino dos agrotóxicos no meio ambiente. Fonte: adaptado de (SYAFRUDIN *et al.*, 2021).

A hidrólise do imidacloprido é altamente influenciada pelo pH e temperatura, sendo favorecida em condições alcalinas e altas temperaturas (ZHENG e LIU, 1999). O mecanismo proposto para essa reação está ilustrado na Figura 10, evidenciando a formação exclusiva de imidacloprido-ureia (LIU *et al.*, 2006).

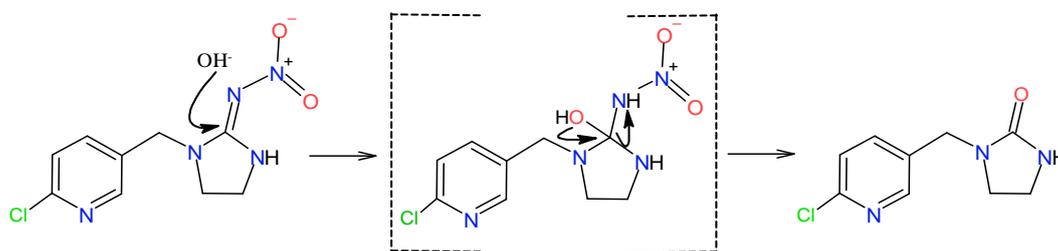


Figura 10 - Mecanismo proposto para a hidrólise do imidacloprido em solução alcalina. Fonte: adaptado de (LIU *et al.*, 2006).

No ambiente, as principais formas de dissipação do imidacloprido são a fotodegradação aquosa, degradação microbiana e absorção pelas plantas. O principal produto encontrado é o desnitro-imidacloprido. Outros produtos encontrados são o 5-

hidroxi-imidacloprido, imidacloprido-ureia e ácido 6-cloronicotínico (CEPA, 2006). O imidacloprido é degradado razoavelmente rápido em solução aquosa irradiada por luz UV (λ 290 nm). Como mostrado na Figura 11, diversos fotoprodutos são formados.

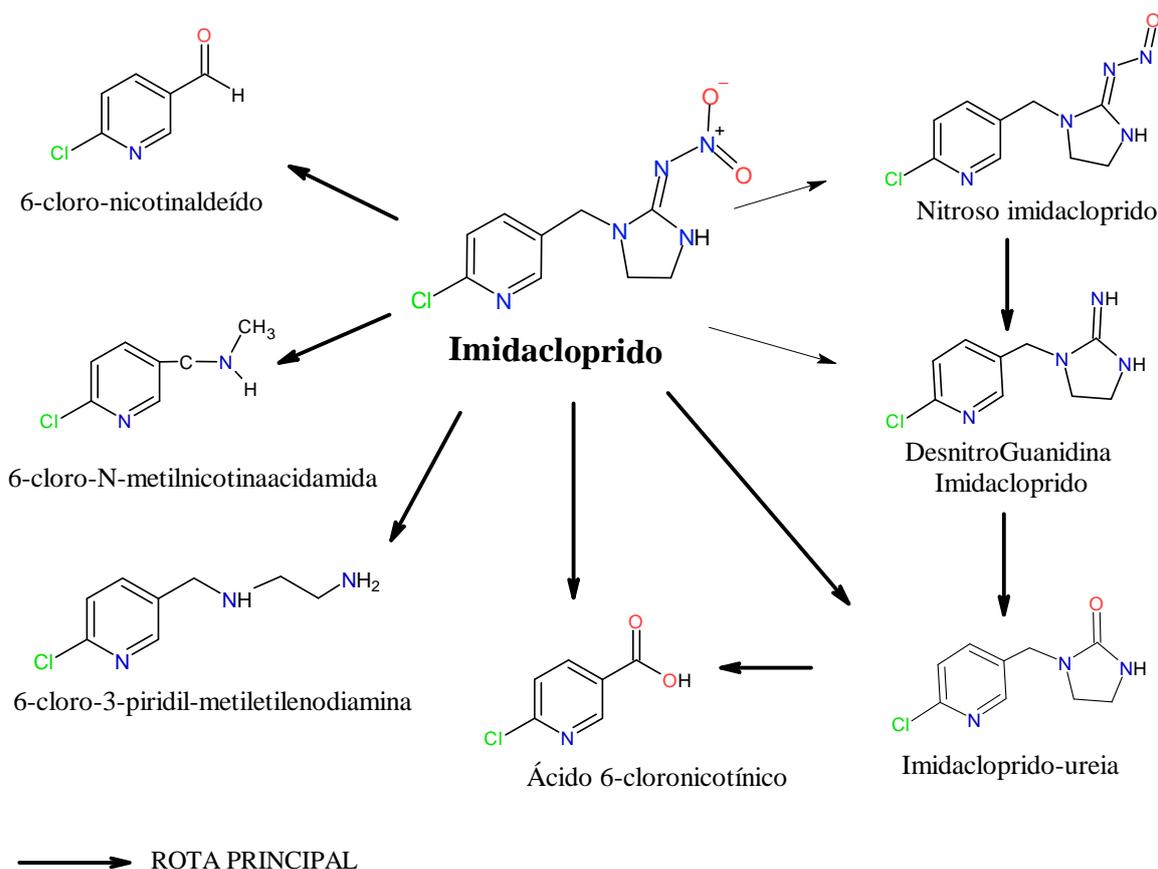


Figura 11 – Rota metabólica proposta para a fotólise do imidacloprido em água. Fonte: adaptado de (BACEY).

Em relação à biodegradação do imidacloprido, ANJOS *et al.* (2021) realizaram um levantamento de trabalhos de biorremediação do IMI e propuseram uma rota metabólica (Figura 12) considerando os metabólitos identificados em outros estudos.

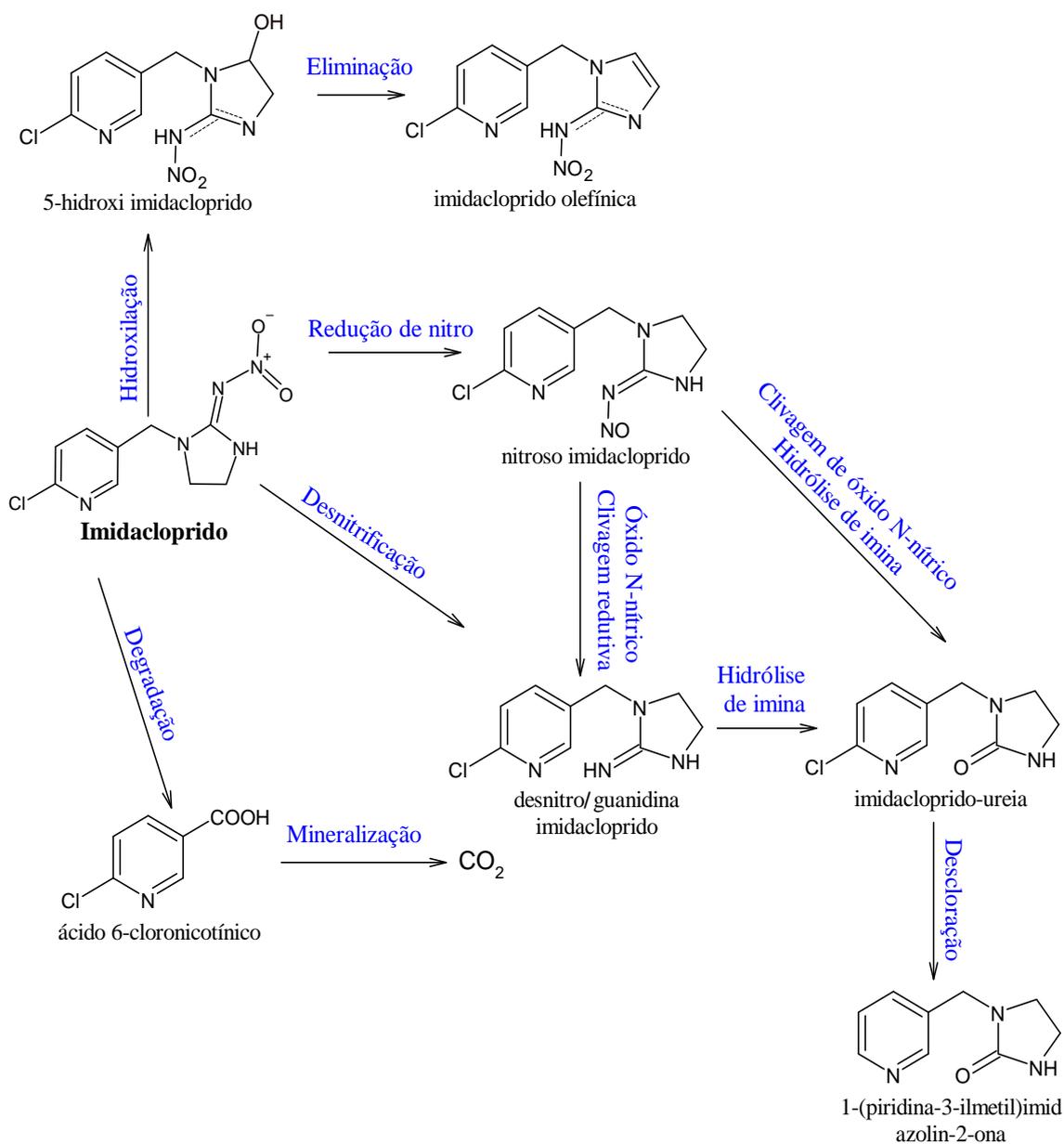


Figura 12 – Rota metabólica da biodegradação do IMI por microrganismos proposta por ANJOS *et al.* (2021). Fonte: adaptado de (ANJOS *et al.*, 2021).

3.3 Efluente da Indústria de Agrotóxicos

A indústria de agrotóxicos engloba um vasto conjunto de substâncias químicas denominadas ingredientes/princípios ativos, os quais podem ser sintetizados a partir de outras matérias-primas por processos químicos, físicos e biológicos. Essa indústria apresenta uma segmentação baseada no nível de interação das empresas nas operações que incluem as etapas de fabricação, formulação e embalagem (SILVA e COSTA, 2012).

Na etapa de fabricação do ingrediente ativo, também conhecido como produto técnico, a produção é realizada mediante sínteses químicas em batelada. Posteriormente,

este produto, na sua forma relativamente pura, é submetido à etapa de formulação de produtos, em que ocorrem operações físicas, como diluição, moagem e mistura, juntamente com outros componentes, como solventes, emulsificantes e surfactantes, que o diluem e estabilizam. O produto resultante pode ser transformado em líquido, grânulos, ou pó, visando a melhorar sua eficiência de armazenamento, manuseio, aplicação, eficácia ou segurança. Esse material de qualidade técnica pode ser formulado pela própria empresa fabricante ou comercializado para formuladores/empacotadores (SILVA e COSTA, 2012, WANG *et al.*, 2006).

As principais empresas globais buscam sintetizar os princípios ativos em apenas uma planta de fabricação, se tornando a fonte mundial do item, enquanto as indústrias de formulação atuam em fábricas próximas aos principais mercados em que os produtos são vendidos. Os investimentos em matérias-primas compõem uma parcela significativa dos gastos operacionais das empresas de agrotóxicos. Em fabricantes que se dedicam a produtos com patentes, esses custos representam 35 a 40% das vendas, enquanto nas empresas que focam em produtos genéricos, essa proporção pode chegar a até 60% (SILVA e COSTA, 2012).

Na indústria de formulação/embalagem de agrotóxicos, as águas residuárias têm origem em diversas fontes, que incluem a limpeza de equipamentos de formulação, derramamentos, lavagem de tambores, dispositivos de controle de poluição do ar, escoamento de áreas e drenos de laboratório. Dentre essas fontes, a limpeza de equipamentos é destacada como a principal, devido à necessidade de manter as linhas de produção, incluindo o processo de envase, livre da contaminação cruzada, o que requer limpezas periódicas. As águas residuárias resultantes dessas atividades podem conter ingredientes ativos e solventes, uma vez que o procedimento de limpeza geralmente envolve o uso de solventes de formulação, seguido por enxágue com água. Uma pesquisa conduzida pela USEPA com algumas fábricas de formulação/embalagem demonstrou que os fluxos médios de águas residuárias geradas eram reduzidos, com variação de 0,2 a 3,8 m³/d (WANG *et al.*, 2006).

Anualmente, a indústria de formulação de agrotóxicos gera aproximadamente 150 milhões de toneladas de águas residuárias. Os constituintes presentes nessas águas abrangem uma variedade de poluentes, tais como compostos aromáticos voláteis, halometanos, cianetos, haloéteres, fenóis, aromáticos polinucleares, metais pesados, compostos clorados de etano e etileno, nitrosaminas, ftalatos, dicloropropano,

dicloropropeno, pesticidas, dienos e TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina) (XIONG *et al.*, 2011, WANG *et al.*, 2006).

Pesquisas conduzidas pela USEPA evidenciaram a diversidade das águas residuárias provenientes da indústria de agrotóxicos, destacando variações significativas nas concentrações de DQO (14,0 - 1.220.000 mg/L), carbono orgânico total (COT) (53,2 - 79.800 mg/L), DBO (não detectável - 60.000 mg/L) e SST (2,0 - 4090 mg/L). Além disso, outras substâncias poluentes, como amônia, óleos e graxas, flúor e sais inorgânicos, podem estar presentes, não se limitando apenas à indústria de agrotóxicos (WANG *et al.*, 2006). No que concerne às águas residuárias provenientes da produção de agrotóxicos, a literatura científica reporta uma ampla variação de valores em diversos parâmetros. Por exemplo, os níveis de potencial hidrogeniônico (pH) variam consideravelmente, abrangendo desde valores extremamente ácidos (0,5) até alcalinos (14). Quanto às concentrações de DQO e DBO, estas oscilam entre 150 a 33750 mg/L e 30 a 11590 mg/L, respectivamente (GOODWIN *et al.*, 2017). Em relação aos princípios ativos, foram identificadas variações de 0,1 a 107 mg/L no Reino Unido, havendo registros de concentrações superiores a 2500 mg/L (GOODWIN *et al.*, 2017).

Nos trabalhos conduzidos por PINTO *et al.* (2018), GAIOTO (2019) e MATHEUS *et al.* (2020) foi realizada a caracterização de águas residuárias brutas (sem tratamento) e pré-tratadas em carvão ativado (EPT), provenientes de uma mesma indústria de formulação de agrotóxicos. Os resultados, Tabela 6, mostram a variabilidade do efluente e os altos níveis de DQO.

Tabela 6 – Caracterização das águas residuárias de indústria de formulação de agrotóxicos, brutas e pré-tratadas em carvão ativado.

Parâmetros	PINTO <i>et al.</i> (2018)	GAIOTO (2019)	MATHEUS <i>et al.</i> (2020)	
Efluente	EPT	EPT	BRUTA	EPT (média)
pH	6,1	4,6	-	-
DQO _t (mg/L)	2600	4778	16900	2600 – 9700 (6100)
DQO _s (mg/L)	2600	4456	12300	2600 – 9400 (6000)
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	17	22	150	17,1 - > 82 (22,7)

EPT – água residuária pré-tratada em carvão ativado;

3.4 Agrotóxicos³

No Brasil, o Decreto nº4.074/2002, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989, define os agrotóxicos e afins como:

“produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento” (BRASIL, 2002).

Os agrotóxicos, compostos químicos de origem natural ou sintética, são amplamente empregados na agricultura para o controle de diversas ameaças, como ervas daninhas, fungos, bactérias e insetos. Essa aplicação visa a proteger as culturas, prevenir doenças transmitidas por vetores e combater pragas, abrangendo diversas áreas, como a silvicultura, aquicultura, indústria de alimentos e outros produtos biológicos (AKASHE *et al.*, 2018, ALENGBAWY *et al.*, 2021).

A classificação desses compostos é realizada levando em consideração diversos fatores, como seu modo de ação, toxicidade, composição química, organismo-alvo, função, modo de entrada, como/quando atuam, formulação e fonte de origem (AKASHE *et al.*, 2018, ALENGBAWY *et al.*, 2021). De acordo com SILVA & COSTA (2012), os principais tipos de agrotóxicos e seus respectivos organismos alvos estão apresentados na Figura 13.

³Embora os termos “agrotóxicos”, “defensivos agrícolas” e “pesticidas” sejam intercambiáveis, no âmbito desse estudo, optou-se por empregar o termo “agrotóxico”, com base na terminologia legal do Brasil.

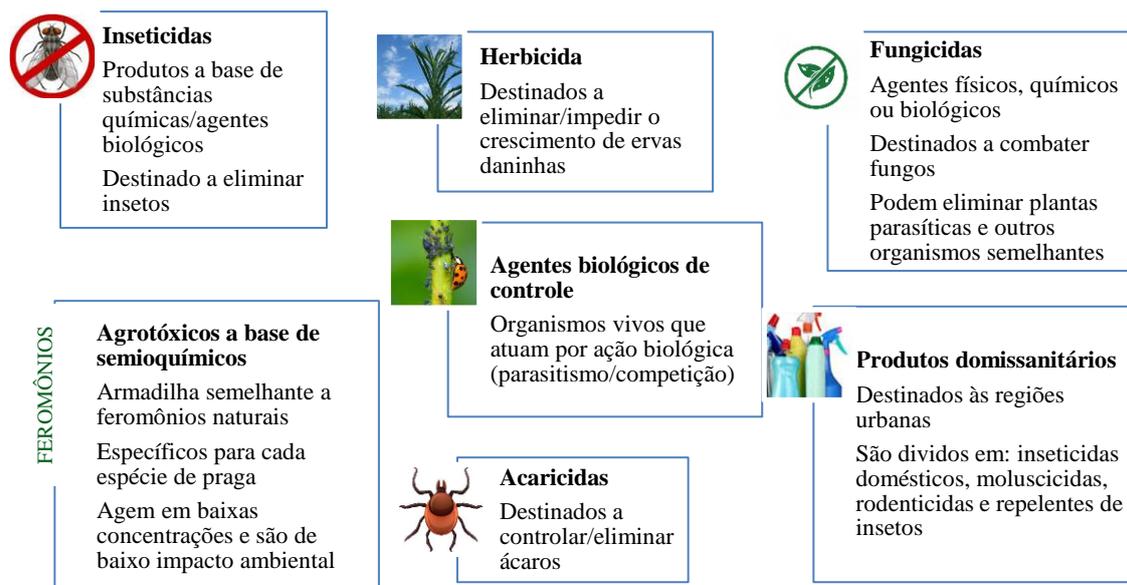


Figura 13 – Principais grupos de agrotóxicos de acordo com o organismo alvo. Fonte: adaptado de (SILVA e COSTA, 2012).

A mais comum e utilizável das formas de classificação é a que se baseia na estrutura química e natureza do ingrediente ativo (IA), na qual também são consideradas as suas características físico-químicas (ALENGEBAWY *et al.*, 2021). De acordo com o Decreto 4074/02, o agente químico, físico ou biológico que proporciona eficácia aos agrotóxicos e afins é denominado princípio ativo (PA) ou ingrediente ativo (BRASIL, 2002). Como mostrado na Figura 14, dentro de cada classe há subclasses, que são segmentadas conforme as características de estrutura química e toxicológicas.

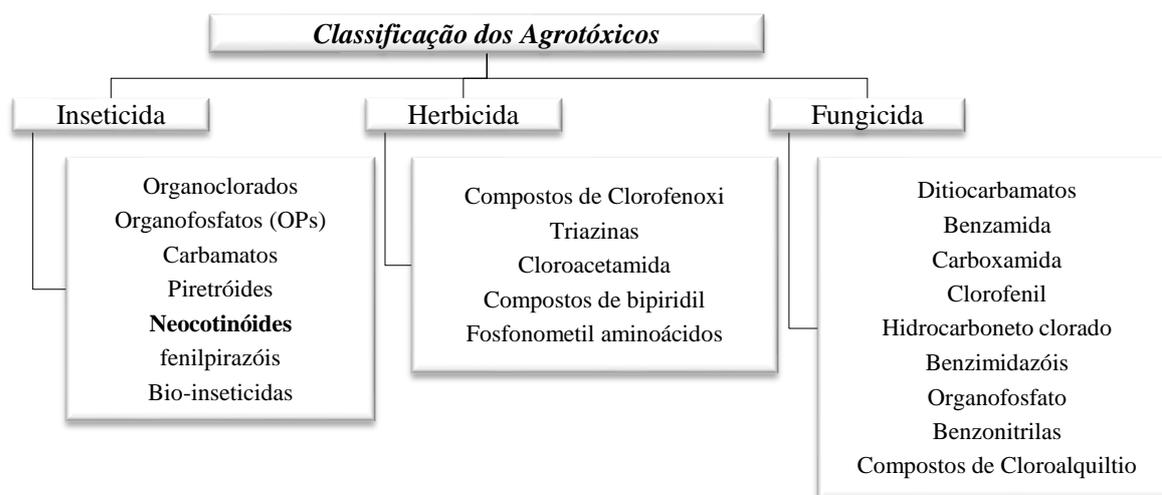


Figura 14 – Classificação dos agrotóxicos por ação em pragas e composição química. Fonte: adaptado de (ALENGEBAWY *et al.*, 2021, SYAFRUDIN *et al.*, 2021).

A Tabela 7 apresenta a classificação quanto ao modo de entrada desses compostos no corpo ou sistema dos organismos-alvo.

Tabela 7 - Classificação dos agrotóxicos quanto ao modo de entrada. Fonte: adaptado de (ALENGEBAWY *et al.*, 2021).

Modo de entrada	Definição
Agrotóxicos de contato	<ul style="list-style-type: none"> • Adentram o organismo alvo por contato direto • Entra no corpo através da camada epidérmica
Agrotóxicos sistêmicos	<ul style="list-style-type: none"> • São absorvidos pelo sistema vascular das plantas e então são transportados para os tecidos remanescentes não tratados
Venenos estomacais	<ul style="list-style-type: none"> • Entra no corpo do organismo-alvo mediante o trato digestivo durante a ingestão • Seguido de morte por envenenamento
Repelentes	<ul style="list-style-type: none"> • Mantêm as pragas longe do hospedeiro • Não entram/matam o organismo-alvo
Fumigantes	<ul style="list-style-type: none"> • Matam pragas por meio do vapor produzido • O vapor entra no corpo do organismo através dos espiráculos

Outra classificação dos agrotóxicos baseia-se na toxicidade, ou seja, na sua capacidade de ocasionar dano a um organismo. Essa classificação depende, principalmente, do tempo de exposição e da dose da substância aplicada. A toxicidade pode ser aguda ou crônica. Na primeira, o efeito nocivo desenvolve rapidamente, o tempo de exposição é curto, podendo ser medida como toxicidade oral, dérmica ou inalatória aguda. Já na segunda o tempo de exposição ao composto é prolongado (AKASHE *et al.*, 2018).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) categoriza os agrotóxicos com base em sua toxicidade aguda oral e dérmica para ratos (Tabela 8), adotando desde 2009 as categorias de perigo de toxicidade aguda do Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS - *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals*). Este sistema é reconhecido internacionalmente (WHO, 2020). A Tabela 9 mostra a classificação do GHS.

Tabela 8 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos com base na toxicidade aguda oral e dérmica em ratos. Fonte: adaptado de (WHO, 2020).

Classificação Toxicológica WHO	LD ₅₀ em ratos		Exemplos
	(mg/kg peso corporal)		
	Oral	Dérmico	
<i>Tipo Ia</i> - Extremamente perigoso	< 5	< 50	<i>Parathion, Dieldrin</i>
<i>Tipo Ib</i> - Altamente perigoso	5 – 50	50 - 200	<i>Aldrin, Dichlorvos</i>
<i>Tipo II</i> - Moderadamente perigoso	50 – 2000	200 - 2000	<i>DDT, Chlordane</i>
<i>Tipo III</i> - Levemente perigoso	> 2000	> 2000	<i>Malathion</i>
<i>U</i> – Improvável que apresente risco	5000 ou superior		<i>Carbetamide</i>

LD₅₀ – quantidade de agrotóxico (dose letal) que mata 50% dos animais de teste.

Tabela 9 – Critério de classificação toxicológica do GHS. Fonte: (WHO, 2010).

Classificação Toxicológica GHS	Critério de Classificação			
	Oral		Dérmico	
	LD ₅₀ (mg/kg peso corporal)	Declaração de perigo	LD ₅₀ (mg/kg peso corporal)	Declaração de perigo
<i>Categoria I</i>	< 5	Fatal se ingerido	< 50	Fatal em contato com a pele
<i>Categoria II</i>	5 – 50	Fatal se ingerido	50 – 200	Fatal em contato com a pele
<i>Categoria III</i>	50 – 300	Tóxico se ingerido	200 – 1000	Tóxico em contato com a pele
<i>Categoria IV</i>	300 – 2000	Nocivo se ingerido	1000 – 2000	Nocivo em contato com a pele
<i>Categoria V</i>	2000 - 5000	Pode ser prejudicial se ingerido	2000 - 5000	Pode ser prejudicial em contato com a pele

LD₅₀ – quantidade de agrotóxico necessária para matar 50% dos animais de teste – dose letal, quanto menor o valor mais tóxico.

No Brasil, a Diretoria Colegiada (Dicol) da Anvisa aprovou, em 23 de julho de 2022, o novo marco regulatório para agrotóxicos que visa a aprimorar os critérios de avaliação e classificação toxicológica desses produtos. Esta medida não só atualiza os padrões existentes, mas também os tornam mais compreensíveis. Além disso, a reformulação inclui modificações significativas na rotulagem, incluindo a utilização de informações, palavras de alerta e imagens (pictogramas), facilitando a identificação de potenciais perigos à vida e à saúde humana (ANVISA, 2022).

As alterações foram sugeridas considerando os princípios adotados pelo GHS que frisa a importância de boas práticas de rotulagem para a diminuição dos perigos e proteção à saúde, visto que as informações presentes devem alertar os usuários dos riscos. O

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

símbolo, a palavra de sinalização e a declaração de perigos são os principais alertas dos rótulos (ANVISA, 2022). A Tabela 10 sumariza a nova classificação brasileira de agrotóxicos. De acordo com a Anvisa está prevista a utilização de outros pictogramas nos rótulos de agrotóxicos, além da tabela de classificação.

Tabela 10 – Classificação toxicológica para a saúde em função da toxicidade aguda dos agrotóxicos. Fonte: adaptado de (ANVISA, 2022).

	Categoria 1	Categoria 2	Categoria 3	Categoria 4	Categoria 5	N/C
	Extremamente Tóxico	Altamente Tóxico	Moderadamente Tóxico	Pouco Tóxico	Improvável Causar Dano Agudo	N/C
Pictograma					S/S	S/S
Palavra de Advertência	PERIGO	PERIGO	PERIGO	PERIGO	CUIDADO	S/A
CLASSE DE PERIGO						
Oral	Fatal se ingerido	Fatal se ingerido	Tóxico se ingerido	Nocivo se ingerido	Pode ser perigoso se ingerido	-
Dérmica	Fatal em contato com a pele	Fatal em contato com a pele	Tóxico em contato com a pele	Nocivo em contato com a pele	Pode ser perigoso em contato com a pele	-
Inalatória	Fatal se inalado	Fatal se inalado	Tóxico se inalado	Nocivo se inalado	Pode ser perigoso se inalado	-
Cor da Faixa	Vermelho PMS Red 199 C	Vermelho PMS Red 199 C	Amarelo PMS Yellow C	Azul PMS Blue 293 C	Azul PMS Blue 293 C	Verde PMS Green 347 C

N/C – Não classificado; S/S – Sem símbolo; S/A – Sem advertência;

O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) avalia os agrotóxicos em duas etapas: Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) de Agrotóxicos e Afins e a Avaliação de Risco Ambiental (ARA). O método de avaliação com relação ao PPA abrange diferentes critérios, como transporte, persistência, bioacumulação e toxicidade para vários organismos. Cada critério é analisado com base em estudos específicos, nos quais os resultados de pesquisas físico-químicas e ecotoxicológicas são utilizados para classificar o impacto de cada parâmetro (IBAMA, 2023).

Após avaliação e validação pelo IBAMA, os estudos são classificados conforme planilha do PPA. Produtos enquadrados nas alíneas “a)”, “b)”, e “c)” do artigo 3º da Portaria 84/96 não recebem registro. Os demais agrotóxicos, seus componentes e afins são enquadrados nas seguintes classes: Classe I – produto altamente perigoso ao meio

ambiente; Classe II – produto muito perigoso ao meio ambiente; Classe III – produto perigoso ao meio ambiente; Classe IV – produto pouco perigoso ao meio ambiente (IBAMA, 1996).

A ARA é uma metodologia que visa a avaliar os possíveis riscos associados ao uso de agrotóxicos, considerando fatores como a exposição a organismos não-alvo, condições de aplicação (modo, época, doses), cultura e clima. Dessa maneira, a realização da ARA de maneira adequada, proporciona uma análise mais precisa dos efeitos dos agrotóxicos, capacitando o IBAMA a tomar decisões regulatórias, incluindo implementação de restrições, adoção de medidas para mitigar riscos e fornecimento de orientações para um uso mais seguro desses produtos no meio ambiente (IBAMA, 2023).

Além disso, o IBAMA trabalha com a classificação de agrotóxicos em produtos técnicos (PT) e formulados (PF) conforme o Decreto 4074/02 que estabelece

“Produto técnico - produto obtido diretamente de matérias-primas por processo químico, físico ou biológico, destinado à obtenção de produtos formulados ou de pré-misturas e cuja composição contenha teor definido de ingrediente ativo e impurezas, podendo conter estabilizantes e produtos relacionados, tais como isômeros. Produto formulado – produtos fitossanitários, produtos e controle ambiental ou afim obtido a partir de produto(s) técnico(s) ou de pré-mistura, por intermédio de processo físico, ou diretamente de matérias-primas por meio de processos físicos, químicos ou biológicos”.

Assim sendo, produto técnico refere-se ao PA, não comercializado, utilizado na composição do produto final, produto formulado, vendido para os agricultores utilizarem nas culturas. A Figura 15 esquematiza ambas as definições.



Figura 15 – Esquema da definição de produto técnico e produto formulado. Fonte: (IBAMA, 2010).

Os agrotóxicos, considerados micropoluentes emergentes (ME)/contaminantes emergentes fazem parte de uma ampla gama de substâncias antropogênicas e naturais, que incluem fármacos, hormônios esteroides, corantes sintéticos, produtos químicos

industriais, produtos de cuidado pessoal, microplásticos, entre outros (GOH *et al.*, 2022, JATOI *et al.*, 2021, LUO *et al.*, 2014, WANDA *et al.*, 2017). Esses ME têm sido detectados no ambiente aquático em baixíssimas concentrações, que variam de pg/L a µg/L, sendo introduzidos no meio ambiente por intermédio do descarte de águas residuais industriais e municipais tratadas ou *in natura*, escoamento superficial de áreas agrícolas e precipitação (GOH *et al.*, 2022, WANDA *et al.*, 2017). Estima-se que o descarte de compostos orgânicos a nível de elementos traços atingiu 500 milhões de toneladas por ano (GOH *et al.*, 2022, JATOI *et al.*, 2021, ZHOU *et al.*, 2019).

A maioria das Estações de Tratamento de Águas Residuárias (ETAR) não é projetada com o propósito de remover esses compostos. Conseqüentemente, diversos ME percorrem os processos da ETAR sem serem eliminados em virtude de sua persistência, ou sofrem degradação parcial. Portanto, o descarte de efluente tratado é a principal rota de inclusão dos ME nos corpos d'água (LUO *et al.*, 2014, WANDA *et al.*, 2017).

Neste contexto, os agrotóxicos despertam um interesse particular. Sua ampla utilização global, tanto na agricultura quanto em outras esferas, mesmo em concentrações reduzidas, pode resultar em impactos adversos à saúde e ao meio ambiente (GOH *et al.*, 2022, SYAFRUDIN *et al.*, 2021). A alta solubilidade em água apresentada por alguns desses compostos é a principal razão de sua alta bioacumulação no ambiente aquático (GOH *et al.*, 2022). Além disso, agrotóxicos com baixa taxa de biodegradação tendem a persistir no meio ambiente, tornando-se potenciais fontes de contaminação dos corpos d'água (SYAFRUDIN *et al.*, 2021).

3.4.1 Neonicotinóides (Neonicotinoid)

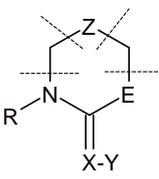
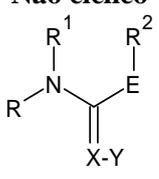
Os neonicotinóides são os inseticidas mais populares do mundo, derivados da nicotina. Podem ser classificados como N-nitroguanidinas (PESTICIDE ATLAS, 2022, JESCHKE *et al.*, 2011, ŽABAR *et al.*, 2012). São inseticidas neurotóxicos de ação sistêmica, agem seletivamente no receptor nicotínico de acetilcolina (nAChR), que desempenha importante papel na mediação da transmissão sináptica excitatória rápida do sistema nervoso central (ANJOS *et al.*, 2021, FARIA, 2009, JESCHKE *et al.*, 2011).

Os inseticidas desse grupo são em torno de 7000 vezes mais tóxicos para os insetos que o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) (PESTICIDE ATLAS, 2022). Os neonicotinóides possuem uma ampla gama de aplicações, como no tratamento de sementes, irrigação do solo, aplicação no caule e foliar (ŽABAR *et al.*, 2012). Podem ser

utilizados em várias culturas, agindo principalmente em insetos sugadores e em algumas espécies de mastigadores. São eficazes contra pulgões, mosca-branca, cigarrinhas, bicho-folha e o besouro da batata do Colorado (JESCHKE *et al.*, 2011).

Atualmente, existem no mercado sete inseticidas da família neonicotinóides: imidacloprido, tiacloprido, tiametoxam, nytenpyram, acetamiprido, clotianidina e dinotefurano. Desses, três compostos são cíclicos, enquanto os outros são acíclicos como apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Inseticidas neonicotinóides comerciais. Fonte: adaptado de (JESCHKE *et al.*, 2011).

Sistemas de anéis	
	IMI - Imidacloprido (R = CPM, n = 0, Z = CH ₂ , E = NH, X-Y = NNO ₂)
	THC – Tiacloprido (R = CPM, n = 0, Z = CH ₂ , E = S, X-Y = NCN)
	THX - Tiametoxam (R = CTM, n = 1, Z = O, E = NMe, X-Y = NNO ₂)
Não cíclico	
	NIT - Nytenpyram (R = CPM, R ¹ =Et, E-R ² =NHMe, X-Y=CHNO ₂)
	ACE - Acetamiprido (R = CPM, R ¹ =Me, E-R ² = Me, X-Y = NCN)
	CLO - Clotianidina (R = CTM, R ¹ =H, E-R ² =NHMe, X-Y = NNO ₂)
	DIN - Dinotefurano (R = TFM, R ¹ = H, E-R ² = NHMe, X-Y = NNO ₂)

CPM – 6-chloro-pyrid-3-ylmethyl; CTM – 2-chloro-1,3-thiazol-5-ylmethyl; TFM – (±)-6-tetrahydrofurfur-3-ylmethyl.

Os neonicotinóides são solúveis em água, com valores na faixa de 184 a 590.000 mg/L e polares (logK_{ow} entre -0,66 a 1,26), além de apresentar baixo coeficiente de sorção solo/água solo (log K_{oc} entre 1,41 e 3,67). Como mostrado no tópico 3.2, essas características químicas promovem o transporte desses compostos para corpos d'água (JESCHKE *et al.*, 2011). Este fato é corroborado por dados de monitoramento ambiental que indicam essa mobilidade (MORRISSEY *et al.*, 2015). Ademais, essa subclasse possui meia-vida longa na água e no solo, ambientes nos quais esses compostos são resistentes à hidrólise em condições anaeróbias de pH neutro/ácido (JESCHKE *et al.*, 2011).

3.4.1.1 Imidacloprido (*Imidacloprid*)

O imidacloprido é um inseticida neonicotinóide sistêmico cloronicotinil nitroguanidina, com nome IUPAC 1-[(6-cloropiridin-3-il)metil]-N-nitro-4,5-dihidroimidazol-2-amina e fórmula química C₉H₁₀ClN₅O₂. O produto técnico é um cristal

inodoro e branco (BOURGIN *et al.*, 2012, FOSSEN, 2006, WOLF *et al.*, 2005). O imidacloprido é relacionado aos agonistas do receptor de acetilcolina (nAChRs) nicotina e epibatidina, com toxicidade seletiva para insetos sobre vertebrados (MATSUDA *et al.*, 2001). Como mostrado na Tabela 12, a estrutura química do IMI consiste em anel cloropiridina e imidazolidina (PANG *et al.*, 2020).

Tabela 12 - Estrutura química, fórmula química e nomenclatura IUPAC do inseticida neonicotinóide imidacloprido.

Nome	Imidacloprido	Referência
Estrutura Química		(CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021)
Fórmula Molecular	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	(BOURGIN <i>et al.</i> , 2011)
Número de Registro CAS	138261-41-3	(CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021)
Nomenclatura IUPAC	1-[(6-cloropiridin-3-il)metil]-N-nitro-4,5-dihidroimidazol-2-amina	(FOSSEN, 2006)

As formulações comercializadas de imidacloprido são o Confidor SL 200[®], Gaucho[®], Admire[™] e o Provado[®] (MATSUDA *et al.*, 2001, TIŠLER *et al.*, 2009). Esses produtos possuem registro em 120 países e uso em mais de 140 culturas agrícolas (JESCHKE *et al.*, 2011). Esse composto é eficiente no tratamento de sementes, além de controlar pragas sugadoras e mineiras em vegetais, frutas, beterraba-sacarina, algodão e arroz (MATSUDA *et al.*, 2001).

Como mostrado na Tabela 13, o imidacloprido, apresenta baixos coeficientes de partição octanol/água e adsorção (Log K_{ow} e Log K_{oc}) e alta solubilidade em água, ou seja, possui baixa tendência a adsorver no solo, mantendo-se solubilizado na água (CHANDRAN *et al.*, 2018). A baixa pressão de vapor e a constante de Henry indicam que o inseticida não é volátil e possui baixa volatilidade em água; desta forma, é improvável que ele volatilize em grandes áreas. A meia vida de hidrólise varia de 33 a 34 dias (25°C, pH 7) (FOSSEN, 2006). O IMI é um composto altamente persistente, com meia-vida em solo de até 6931 dias (BORSUAH *et al.*, 2020).

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Sua persistência no solo disponibiliza absorção contínua para as raízes. Com o passar do tempo, juntamente com seus metabólitos, torna-se fortemente ligado ao solo, sendo capaz de contaminar águas superficiais e subterrâneas, e se acumular ao longo da cadeia alimentar (FOSSSEN, 2006, HUSSAIN *et al.*, 2016).

Tabela 13 - Propriedades físico-químicas do imidacloprido.

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
Massa molar	g/mol	255,7	(BOURGIN <i>et al.</i> , 2011, MORRISSEY <i>et al.</i> , 2015)
Densidade	g/cm ³	1,54	(NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021)
Solubilidade em água (20°C)	g/L	0,61	(BOURGIN <i>et al.</i> , 2011, MORRISSEY <i>et al.</i> , 2015, JESCHKE, 2008)
Solubilidade em solvente orgânico (20°C)	g/L	Diclorometano: 67 Isopropanol: 23 Tolueno: 0,69	(NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021)
Lipofilicidade - Log K _{ow} ^a	-	0,57	(MORRISSEY <i>et al.</i> , 2015, NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021)
Afinidade com o solo - Log K _{oc} ^b	-	2,19 – 2,90	(CHANDRAN <i>et al.</i> , 2018)
Meia-vida em água	dias	0 - 365	(BORSUAH <i>et al.</i> , 2020)
Meia-vida em solo	dias	17 - 6931	(BORSUAH, <i>et al.</i> , 2020)
Meia-vida anaeróbica	dias	27,1	(FOSSSEN, 2006)
Meia-vida aeróbica	dias	997	(FOSSSEN, 2006)
Meia-vida hidrólise	dias	> 30 (25°C, pH 7)	(FOSSSEN, 2006)
Meia-vida fotólise aquosa	horas	< 1 (24°C, pH 7)	(FOSSSEN, 2006)
Ponto de ebulição	°C	-	(POSTHUMA-DOODEMAN, 2008)
Ponto de fusão	°C	144	(BOURGIN <i>et al.</i> , 2011, NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021, JESCHKE, 2008)
Pressão de vapor	Pa	4 · 10 ⁻¹⁰ (20°C) 9 · 10 ⁻¹⁰ (25°C)	(NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021)
Constante de Henry	atm m ³ /mol	6,5 · 10 ⁻¹¹ (20°C)	(FOSSSEN, 2006)

^a Coeficiente de partição octanol/água. ^b Coeficiente de partição solo/água ou coeficiente de adsorção.

3.5 Padrões Brasileiro e Europeu de Qualidade da Água

A legislação brasileira contempla os limites máximos permitidos de alguns padrões de agrotóxicos para águas subterrâneas, conforme disposto na Resolução CONAMA n° 396/2008 (BRASIL, 2008) e para águas superficiais, Resolução CONAMA n° 357/2005 alterada pelas Resoluções n°370, de 2006, n°397, de 2008, n°410, de 2009, e n°430, de 2011 (BRASIL, 2005). O Anexo XX da Portaria de Consolidação n°5 do Ministério da Saúde de 03 de outubro de 2017, estabelece padrões para a potabilidade da água de consumo humano para substâncias químicas que representam risco à saúde, como os agrotóxicos (BRASIL, 2017). O apêndice A desta tese resume os limites máximos permitidos pelas Resoluções e Portaria.

A Diretiva de Água Potável da União Europeia 98/83/EC (*European Commission Drinking Water Directive 98/83/EC*) do conselho sobre a qualidade da água destinada ao consumo humano exige que as concentrações de agrotóxicos não excedam 0,1 µg/L e 0,5 µg/L para um único agrotóxico e para a soma total presente, respectivamente (MORTON *et al.*, 2020). A Tabela 14 salienta a diferença entre os limites máximos permitidos de agrotóxicos na água potável da União Europeia e do Brasil. Verifica-se que a lei brasileira consente um limite até 5000 vezes superior.

Tabela 14 – Limites máximos permitidos de alguns ingredientes ativos de agrotóxicos em água potável no Brasil e União Europeia, e quantas vezes esses valores são maiores no Brasil. Fonte: (BOMBARDI, 2017, BRASIL, 2017).

Ingrediente Ativo	Classe	União Européia (µg/L)	Brasil (µg/L)	Razão entre LM _{BR} e LM _{UE}
Alaclor	Herbicida	0,1	20	200
2,4 D	Herbicida	0,1	30	300
Clorpirifós	Inseticida Acaricida	0,1	30	300
Profenofós	Inseticida	0,1	60	600
Diuron	Herbicida	0,1	90	900
Mancozebe	Fungicida Acaricida	0,1	180	1800
Tebuconazol	Fungicida	0,1	180	1800
Glifosato	Herbicida	0,1	500	5000

LM_{BR} – Limite máximo Brasileiro; LM_{UE} – Limite Máximo União Europeia.

No Brasil o imidacloprido não possui limite máximo estabelecido, como mostrado nas Tabelas do apêndice A. Contudo, nas diretrizes regulatórias de qualidade da água de outros países e propostos na literatura, existem valores de referência aceitáveis desse composto para a proteção de organismos aquáticos derivados principalmente de testes de toxicidade aguda e crônica com organismos teste padrão (MORRISSEY *et al.*, 2015). A Tabela 15 apresenta diretrizes regulatórias e as respectivas concentrações aceitáveis do ingrediente ativo imidacloprido na água.

Tabela 15 - Concentrações aceitáveis de imidacloprido em águas superficiais propostas para proteção de organismos aquáticos. Fonte: (CCME, 2007, EPA, 2017, MORRISSEY *et al.*, 2015, RIVM, 2014).

Diretrizes Regulatórias	Concentração Aceitável de IMI (µg/L)	
CCME (2007) - Canadá	0,23	
U.S.EPA (2014)	(Aguda) 35	(Crônica) 1,05
EPA (2017) ¹	(Aguda) 0,385	(Crônica) 0,01
RIVM (2014) – Holanda	(Aguda) 0,2 ²	(Crônica) 0,0083³
EFSA (2008) - Europa	(Aguda) 0,2	(Crônica) 0,067
MORRISSEY <i>et al.</i> (2015) ⁴	(Aguda) 0,2	(Crônica) 0,035

IMI – Imidacloprido; ¹ EPA Aquatic Life Benchmark; ² Máxima concentração aceitável (MAC-EQS) – curto prazo (água doce/salgada, baseada somente na ecotoxicidade); ³ Concentração média anual (AA-EQS) – baseada em dados de toxicidade crônica/longo prazo; ⁴ Limite ecológico para concentração de neonicotinóides na água, a fim de evitar efeitos duradores nos invertebrados aquáticos;

3.6 Contaminação por Neonicotinóides em Corpos D’água

O amplo uso dos inseticidas neonicotinóides resulta na detecção em concentrações na faixa de µg/L, no ecossistema aquático (ANDERSON *et al.*, 2015, TAO *et al.*, 2019). Ademais, como o uso do imidacloprido tem apresentado amplo crescimento, espera-se que concentrações elevadas sejam detectadas em corpos d’água (TIŠLER *et al.*, 2009).

Na pesquisa da literatura (29 estudos; 9 países) realizada por MORRISSEY *et al.* (2015) os neonicotinóides foram detectados na maioria dos corpos d’água amostrados. Aproximadamente metade dos estudos relataram concentrações detectáveis de IMI na faixa de 0,001 a 320 µg/L. A concentração detectada da ACE variou de 0,008 a 44,1 µg/L, da CLO de 0,003 a 3,1 µg/L e do THX de 0,001 a 225 µg/L.

MORRISSEY *et al.* (2015) conduziram uma avaliação abrangente dos dados de monitoramento de neonicotinóides em nível global, com o objetivo de identificar aqueles que excederam os valores estabelecidos pelas diretrizes regulamentares (Tabela 15,

acima, valores em negrito). Dos estudos analisados, constatou-se que em 15 de 19 as concentrações médias de neonicotinóides ultrapassaram os limites definidos pelo RIVM (2014). Além disso, em 22 de 27 estudos que investigaram a concentração pico, foram encontrados níveis que excederam o valor de referência estabelecido pela EFSA (2008) para concentrações máximas (agudas/pico) de IMI.

Outro estudo que avalia se a concentração de agroquímicos excede os limites regulatórios foi realizado por STEHLE e SCHULZ (2015). Esse trabalho fornece uma meta-análise que abrange 838 estudos (> 2500 locais em 73 países) revisados por pares que avaliaram a exposição a agrotóxicos de águas superficiais. Entre as 11.300 concentrações, 52,4% (5915 casos e 68,5% dos locais) ultrapassaram os níveis de limite regulatórios para as águas superficiais ou sedimentos, sendo, portanto, uma ameaça à integridade biológica dos recursos hídricos. Os excedentes foram significativamente maiores para inseticidas da nova geração.

3.7 Toxicidade dos Neonicotinóides

Os inseticidas são altamente ativos biologicamente, podendo ser uma ameaça à integridade da biodiversidade aquática (STEHLE e SCHULZ, 2015). MORRISSEY *et al.* (2015) realizaram uma revisão abrangente de mais de 214 testes relacionados à toxicidade dos neonicotinóides imidacloprido, dinotefurano, tiametoxam, acetamiprido, clotianidina e tiacloprido em 49 espécies de artrópodes aquáticos. Essa análise abordou tanto testes agudos quanto crônicos. O IMI foi o neonicotinóide mais estudado, representando 66% do total (n = 141), com ênfase em estudos agudos (86%, n = 178) e, em menor escala, estudos (sub)crônicos (17%, n = 36). A revisão se concentrou especificamente em testes de toxicidade que relataram os valores de LC₅₀ (64%, n = 137) e EC₅₀ (36%, n = 77), além de considerar 16 estudos que envolviam mesocosmos crônicos e multiespécies. Os resultados mostraram que, de maneira geral, a toxicidade aguda e crônica desses inseticidas oscila consideravelmente entre os artrópodes aquáticos, com valores de LC₅₀ variando de menos de 1 a 100.000 µg/L). Geralmente, as espécies pertencentes à classe Insecta são as mais sensíveis. Os cladóceros possuem a faixa mais ampla de sensibilidade. Espécies das ordens Ephemeroptera, Trichoptera e diversas da Diptera, demonstraram consistentemente maior sensibilidade. Como a *Daphnia magna* é considerada uma espécie de invertebrado padrão para a indústria, foi a espécie mais testada (34 estudos), porém mostrou não ser a espécie mais sensível, sendo até 100.000 vezes menos sensível.

TIŠLER *et al.* (2009) ao estudarem o potencial risco do imidacloprido e do seu produto comercial Confidor SL 200 no ambiente aquático, descobriram que o IMI não foi altamente tóxico aos organismos testados em comparação com os outros poluentes testados. A *D. magna* foi a espécie mais sensível ao IMI após a exposição de curto prazo (48 h $EC_{50} = 56,6$ mg/L) e longo prazo (21 d $NOEC^4 = 1,25$ mg/L), seguida pela *Vibrio fischeri*, *Danio rerio* e algas. A formulação comercial demonstrou maior toxicidade quando comparada ao IMI, afetando dáfias, peixes-zebra e, especialmente, algas. Foi observado um aumento significativo nos efeitos adversos devido à presença dos solventes. Peixes, algas, moluscos e anfíbios mostraram ser insensíveis ao imidacloprido (ANDERSON *et al.*, 2015). Os neonicotinóides possuem diferentes efeitos tóxicos a uma ampla gama de organismos não-alvo. Esses compostos podem afetar o sistema endócrino pela tireoide, as concentrações de T4 no plasma e a conversão de T4 em T3, de lagartos. Ratos apresentaram efeitos tóxicos no sistema reprodutivo masculino quando expostos ao IMI. Artrópodes benéficos como abelhas, vespas parasitas e besouros terrestres predadores podem ser afetados por doses subletais (FOSSEN, 2006, LORANE *et al.*, 2015, PANG *et al.*, 2020, WANG *et al.*, 2020).

Os neonicotinóides contaminam o solo e são absorvidos pelas raízes de flores silvestres: em consequência, são translocados para o néctar e o pólen. Devido à vasta aplicação, persistência na água e no solo e potencial de absorção por culturas e plantas silvestres, esses compostos tornam-se biodisponíveis para polinizadores, em grande parte em concentrações subletais. Essa subclasse é altamente tóxica para insetos polinizadores. Nas abelhas provocam uma série de efeitos subletais, como: interferência na comunicação e navegação; função imunológica e fecundidade reduzidas; diminuição do sucesso de forrageamento⁵; comprometimento de desenvolvimento de prole larval; danos ao sistema nervoso central; suscetibilidade a doenças; detrimento da higiene da colmeia; entre outros (PESTICIDE ATLAS, 2022, VAN DER SLUIJS *et al.*, 2013). MITCHELL *et al.* (2017) confirmaram a exposição das abelhas aos neonicotinóides ao avaliarem 198 amostras de mel de todos os continentes, exceto a Antártida. Os autores concluíram que pelo menos um dos cinco compostos testados (IMI, ACE, CLO, THC e THX) estava presente em 75% das amostras (30% de todas as amostras continha um neonicotinóide, enquanto 45% continha entre dois e cinco e 10% quatro ou cinco compostos).

⁴ NOEC – Concentração Sem Efeito Observado (*No Observed Effect Concentration*)

⁵ “A atividade de forrageamento das abelhas consiste no ato de buscar e coletar os recursos florais (pólen, néctar e água) que são essenciais à sua sobrevivência” (VASCONCELOS *et al.*, 2021).

Nessa conjuntura, em culturas atrativas às abelhas, diversos países não permitem o uso do imidacloprido, ou outros neonicotinóides (CHANDRAN *et al.*, 2018). Em abril de 2018 a União Europeia banuiu a utilização do uso externo de três neonicotinóides: a clotianidina, o imidacloprido e o tiametoxam, com base na revisão da Autoridade Europeia para a Segurança de Alimentos – *European Food Safety Authority* (EFSA) publicada em fevereiro de 2018 (LÄMSÄ *et al.*, 2018).

No Brasil, em 2012, foi dado início a um processo de reavaliação do imidacloprido, tiametoxam, clotianidina e fipronil em virtude dos efeitos nocivos às abelhas. O primeiro a passar pelo processo foi o IMI. De forma preventiva, o IBAMA proibiu a passagem de agrotóxicos contendo esses compostos por avião e restringiu a aplicação em culturas como soja, cana-de-açúcar, arroz, trigo e algodão. No comunicado nº 9630881, de 31 de março de 2021, foi anunciada a exclusão da previsão de uso de produtos contendo em sua formulação imidacloprido em algumas culturas e modo de aplicação. Dentre esses, o tratamento de sementes nas culturas de girassol, feijão e mamona, e aplicação antes da floração nas culturas do tomate, maracujá, uva, abóbora, pepino, abobrinha, eucalipto, goiaba, mamão, manga, pimentão, berinjela, pinus e palma forrageira, entre outras aplicações e pulverizações.

3.8 Efeito dos Agrotóxicos à Saúde Humana

Segundo o PESTICIDE ATLAS (2022), 385 milhões pessoas adoecem todos os anos devido à intoxicação ocasionada por agrotóxicos. A estimativa anual é de 11.000 mortes por envenenamento não intencional. No Brasil, de 2007 a 2014, foram notificados 25 mil casos de intoxicação por agrotóxicos, com média de 3125 mortes/ano. Porém, a cada caso notificado, estima-se que existam outros 50 não notificados. Desta forma, é possível que tenha havido 1.250.000 casos (BOMBARDI, 2017). O relatório do Ministério da Saúde de 2018 registrou 84.206 notificações de intoxicação de 2007 a 2015 e a ANVISA apontou que em 2013 64% dos alimentos estavam contaminados por agrotóxicos (GURGE, 2018).

Esses compostos tendem a ser retidos/acumulados em organismos aquáticos e sedimentos do solo. Nesse sentido, a saúde humana está exposta a riscos (SYAFRUDIN *et al.*, 2021). A exposição aos agrotóxicos pode ocorrer de forma involuntária, mediante os alimentos, água potável, no campo e florestas. O diagnóstico de intoxicação é realizado na presença de sintomas típicos, que incluem ardor nos olhos e erupções cutâneas após a

exposição a curto prazo (efeito agudo), além disso a pessoa exposta pode sentir cansaço, dores de cabeça e membros doloridos. O sistema digestivo também é afetado, apresentando náuseas, vômitos e diarreia. Em casos graves, ocorre a parada de órgãos (PESTICIDE ATLAS, 2022).

Os efeitos ocasionados pela exposição a longo prazo são relacionados a elevadas taxas de doenças crônicas, como Parkinson, leucemia infantil, ao risco aumentado de câncer de fígado e mama, asma, diabetes tipo II, alergia, obesidade e distúrbios endócrinos (PESTICIDE ATLAS, 2022). A Tabela 16 apresenta os sintomas de intoxicação aguda e crônica dos principais grupos de ingredientes ativos de agrotóxicos.

Tabela 16 – Classificação e sintomas de intoxicação aguda e crônica de agrotóxicos.
Fonte: adaptado de (CARNEIRO *et al.*, 2015).

Classe	Grupo Químico	Sintomas de Intoxicação Aguda	Sintomas de Intoxicação Crônica
<i>Inseticidas</i>	Organofosforados	Fraqueza, cólicas abdominais, vômitos, espasmos musculares e convulsões	Efeitos neurotóxicos retardados, alterações cromossomiais e dermatites de contato
	Carbamatos		
	Organoclorados	Náuseas, vômitos, contrações musculares involuntárias	Lesões hepáticas, arritmias cardíacas, lesões renais e neuropatias periféricas
	Piretróides sintéticos	Irritações das conjuntivas, espirros, excitação, convulsões	Alergias, asma brônquica, irritações nas mucosas, hipersensibilidade
<i>Fungicidas</i>	Ditiocarbamatos	Tonteiras, vômito, tremores musculares, dor de cabeça	Alergias respiratórias, dermatites, doença de Parkinson, cânceres
	Fentalamidas	-	Teratogêneses
<i>Herbicidas</i>	Dinitroferóis e pentaclorofenol	Dificuldade respiratória, hipertemia, convulsões	Cânceres (PCP – formação de dioxinas), cloroacnes
	Fenoxiacéticos	Perda de apetite, enjoo, vômitos, fasciculação muscular	Indução da produção de enzimas hepáticas, cânceres, teratogêneses

Classe	Grupo Químico	Sintomas de Intoxicação Aguda	Sintomas de Intoxicação Crônica
	Dipiridilos	Sangramento nasal, fraqueza, desmaios, conjuntivites	Lesões hepáticas, dermatites de contato, fibrose pulmonar

Dessa forma, os agrotóxicos podem ocasionar graves danos à saúde humana e até mesmo a morte. A Figura 16 apresenta um resumo de alguns dos efeitos ocasionados pelos agrotóxicos na fisiologia humana.

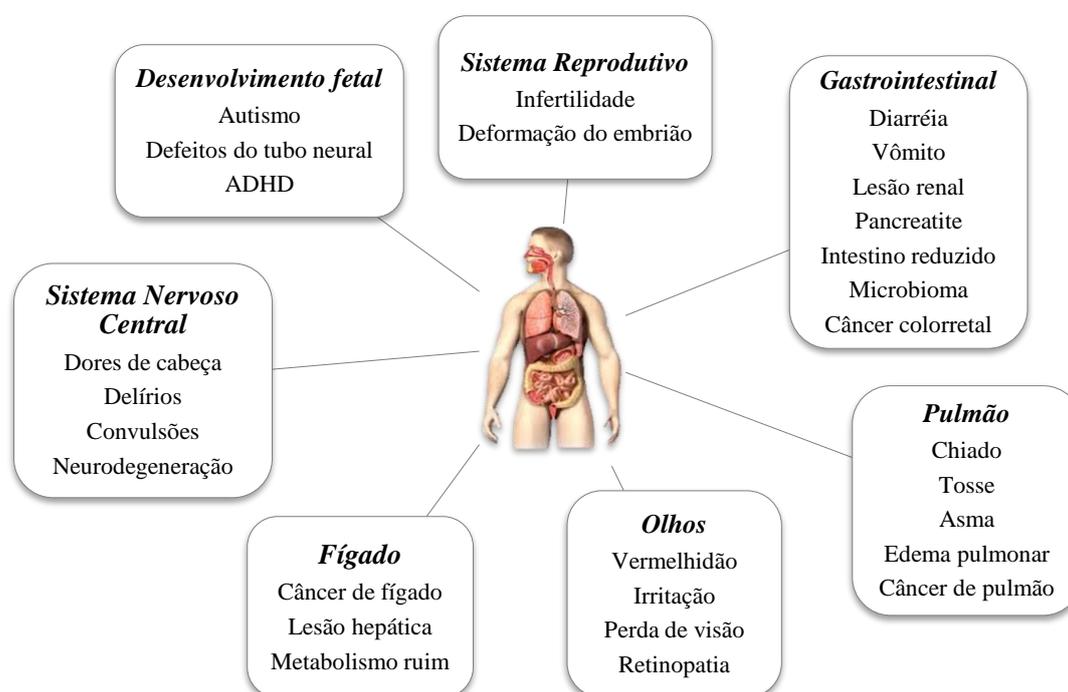


Figura 16 – Possíveis efeitos à saúde humana pela exposição a agrotóxicos. Fonte: adaptado de (SHARMA *et al.*, 2020).

No que diz respeito ao imidacloprido, esse composto tem sido detectado na urina humana. WANG *et al.* (2015) analisaram 295 amostras de urina em área urbana e rural na China, um dos maiores produtores e consumidores do ativo imidacloprido. Detectaram IMI em 100% das amostras rurais e 95% das urbanas, com concentrações de 0,18 ng/mL e 0,15 ng/mL, respectivamente, ambos em média geométrica (MG). No entanto, após a aplicação do composto na zona rural a urina apresentou 0,62 ng/mL (MG), podendo retornar ao normal em 3 dias.

TAO *et al.* (2019a), ao realizarem o monitoramento biológico do imidacloprido e seu metabólito 6-cloronicotínico (6-CNA) na urina de aplicadores rurais, detectaram a

presença do IMI em 100% das amostras. As concentrações constadas antes e após a aplicação do IMI foram de 0,21 a 8,91 ng/mL (0,06 – 9,60 µg/g creatinina) e 0,11 a 24,58 ng/mL (0,66 – 57,40 µg/g creatinina), respectivamente. Foi observado um aumento de 3,52 a 3,77 vezes na concentração de imidacloprido e 6-CNA na urina após a aplicação local de IMI em campo.

A análise da urina de aplicadores, seus familiares e crianças do jardim de infância perto dos pomares agrícolas nos quais foi aplicado IMI na China, mostraram que das 1926 amostras de urina, 100% delas continham IMI e 6-CNA. As concentrações, em média geométrica, na urina após dois dias da pulverização foram de 16,42 µgIMI/g creatinina e 7,33 µg6-CNA/g creatinina. Aplicadores de agrotóxicos mulheres e homens tiveram quase o mesmo ambiente de exposição, apresentaram concentrações (MG) de 14,71 µgIMI/g creatinina e 13,25 µgIMI/g creatinina, respectivamente. As concentrações (MG) em crianças entre 3 e 6 anos do grupo rural apresentaram níveis mais altos do que aquelas observadas em crianças do grupo urbano. Foram registrados valores de 3,73 µgIMI/g creatinina e 3,95 µg6-CNA/g creatinina para crianças rurais, enquanto para as urbanas, os valores foram de 1,13 µgIMI/g creatinina e 0,88 µg6-CNA/g creatinina, respectivamente. Além disso, crianças mais jovens demonstraram uma tendência a enfrentar maiores riscos de exposição (TAO *et al.*, 2019b).

Na literatura existem poucos relatos de toxicidade em humanos por imidacloprido. Um dos relatos foi de um agricultor de 24 anos que inalou acidentalmente IMI (17,8% m/v) durante a pulverização. Os sintomas apresentados foram inconsciência, agitação, sudorese, falta de folego, secreções espumosas, cianose, diaforese, desorientação, febre, aumento da frequência cardíaca, pressão arterial alta, frequência respiratória de 36 respirações/min e sugestiva insuficiência respiratória do tipo II (AGARWAL e SRINIVAS, 2007). Intoxicação aguda por inalação de IMI foi relatada em um paciente de 60 anos, que apresentou sintomas gastrointestinais graves, desconforto respiratório e características neuropsiquiátricas (KUMAR *et al.*, 2013). No caso de ingestão de uma mulher de 69 anos com formulação contendo 9,6% IMI m/v, os sintomas apresentados foram desorientação, sonolência, vômito, diaforese, toxicidade cardíaca grave, aumento da frequência cardíaca e respiratória, falecendo 12 h após internação devido à hipotensão intratável e arritmias (HUANG *et al.*, 2006).

Neste contexto, é primordial assegurar que os procedimentos empregados nas estações de tratamento de águas residuárias sejam eficientes ao ponto de remover ingredientes ativos de agrotóxicos presentes no afluente.

3.9 Tratamento de Efluentes Contendo Imidacloprido

A problemática dos efeitos decorrentes da presença do imidacloprido, um contaminante emergente, no ambiente tem suscitado uma série de estudos e propostas de tratamento visando à sua remoção.

Conforme apresentado na Tabela 17, métodos de remoção baseados em membranas, como a osmose reversa, têm demonstrado eficácia na redução de IMI em mais de 90%. A utilização de microrganismos isolados resultou em taxas de remoção superiores a 99%, enquanto abordagens envolvendo degradação sequencial microbiana-fotocatalítica atingiram índices acima de 85%. Adicionalmente, processos como o Reator Anaeróbico de Leito Granular Expandido atingiram a completa remoção, após um período de aclimatação de 50 dias. Técnicas como oxidação anódica e eletro-Fenton mostraram capacidade de mineralização completa, enquanto o Foto-Fenton alcançou 50% de degradação em menos de 1 min. Abordagens como ozonização e ozonização/UV também exibiram resultados notáveis, removendo 99% do IMI em pH 7,25, mediante O₃/UV, sendo essa seis vezes mais rápida.

A Tabela 17 detalha ainda mais resultados de métodos de remoção do IMI. O estudo com nanoestrutura magnética GO⁶/Fe₃O₄/TiO₂-NiO indicou que este poderia atuar como fotocatalisador na degradação de pesticidas, incluindo o IMI, o qual apresentou eficiência de degradação fotocatalítica de 97,47%. O processo envolvendo a combinação de ultrassom, UV e H₂O₂ mostrou uma abordagem eficaz de tratamento, resultando na degradação completa do IMI com remoção de 79% do carbono orgânico total. O processo de lodo ativado demonstrou alcançar uma remoção quase completa do IMI, especialmente em baixas concentrações.

Além disso, processos de adsorção têm sido amplamente estudados para a remoção de contaminantes emergentes. A Tabela 17 apresenta alguns desses processos para remoção de IMI, incluindo o uso de *Biochar* e carvão ativado granular, nos quais são avaliadas a capacidade e eficácia de adsorção do IMI.

A biodegradação é considerada a melhor alternativa ambiental para a remoção desse composto devido às suas características únicas, que a tornam mais sustentável e segura em comparação com os métodos físico-químicos (PANG *et al.*, 2020).

⁶ GO – *graphene oxide* (óxido de grafeno).

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 17 – Tratamentos utilizados para a remoção de imidacloprido, suas respectivas condições e resultados.

Tratamento	Método / Condições	Resultados	Ref. ^a
Osiose Reversa Otimização de resposta múltipla usando abordagem de design robusto de Taguchi	Membrana: BW30, LFC-3 e CPA-3 TMP: 20, 25 e 30 bar; VRF: 2,3 e 4; pH: 3,7 e 11.	Condições otimizadas: Membrana BW30, TMP 30 bar, VRF 3 e pH 11; Rejeição: SDT: 97,5%; Condutividade: 97,41%; Imidacloprido: 97,8%; COT: 98,0%; Fluxo de permeado: 30,6 L/m ² .h	[1]
Osiose Reversa Membrana de TFC revestida com PDMS	Membranas: cRO (comercial), fRO (fabricada), SAM1 (1% PDMS), SAM3 (3% PDMS), SAM5 (5% PDMS), SAM10 (10% PDMS), SAM15 (15% PDMS) e SAM20 (20% PDMS); Poluentes orgânicos: IMI, THM e ACE; Concentrações: 10 mg/L e 100 m/L; Pressão de alimentação: 225 psi.	Remoção de IMI > 90% nas membranas com PDMS em 10 mg/L e 64% < Rejeição IMI < 70% em 100 mg/L. As membranas apresentaram excelente resistência a incrustação por agrotóxicos (85% de rejeição de sal vs 67% das comerciais) e tolerância ao cloro melhorada (93,8% rejeição de sal vs 86,5% para as comerciais após 20 h de exposição ao NaClO).	[2]
Biodegradação (cultura pura) Isolamento e caracterização de um novo <i>Mycobacterium sp.</i> , cepa MK6, degradadora de IMI de solo egípcio	Fonte: Amostras de solo agrícola; Isolamento de bactérias degradadoras de IMI por técnica de cultura de enriquecimento; Isolamento e purificação da bactéria; Ensaio de degradação de IMI (150 µg/mL) e sua cinética com os isolados em meio líquido (RSM).	<i>Mycobacterium sp.</i> , cepa MK6, degradou 99,7 % do IMI em menos de 2 semanas (t _{1/2} = 1,6 dias). O principal metabólito formado foi o ácido 6-cloronicotínico (6-CNA). Não houve evidência de mineralização para CO ₂ . Pequenas quantidades de desnitro-olefina e desnitro degradados oriundos da degradação de IMI foram observados durante a incubação.	[3]
Degradação sequencial microbiana-fotocatalítica	Fotocatálise realizada como pós e pré-tratamento ao processo biológico (MF e FM, respectivamente) para potencializar a degradação e mineralização no solo. Solo: pH 7 e temperatura ambiente; Fotocatálise: Reator UV com 6 lâmpadas (20 W) com TiO ₂ ; Degradação microbiana: <i>Enterobacter sp.</i> cepa ATA1.	Houve aumento na degradação de IMI em ambos os processos: 86,2% para FM e 94,6% MF, indicando que MF é mais eficiente em 15 dias de tratamento biológico seguido por 18 h de degradação fotocatalítica (15 d + 18 h). A diferença na degradação pode ser devido à formação de intermediários que podem ser tóxicos para a cepa ATA1, diminuindo a atividade enzimática. MF formou mais intermediários. A mineralização foi máxima em 15 d + 18 h.	[4]

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tratamento	Método / Condições	Resultados	Ref. ^a
Reator EGSB / Reator Anaeróbico de Leito Granular Expandido	Operado com vazão ascendente de 2,5 m/h e 35° C por 90 dias. Taxa orgânica: 1,75 gDQO/L.d; TRH: 1 dia. Concentração de agrotóxicos: 57 mg/L para MCPA, 20 mg/L para IMI, 25 mg/L para dimetoato e 27 mg/L para ciclohexanona.	Durante os testes de biodegradabilidade o IMI permaneceu praticamente inalterado, sugerindo que os neonicotinóides podem aparecer nos efluentes de tratamento anaeróbico. Foram necessários 50 dias de aclimatação para que o IMI fosse completamente removido.	[5]
Processos eletroquímicos avançados de oxidação (EAOPs) - Oxidação anódica e eletro-Fenton	Cátodo de feltro de carbono e ânodos de platina ou diamante dopado com boro (BDD) foram utilizados na célula de eletrólise.	Tanto a oxidação anódica quanto o processo de eletro-Fenton com ânodo BDD exibiram alta capacidade de mineralização, atingindo 91 e 94% para COT em 2 h. Para Pt-EF a eficiência foi de 71%. Principais intermediários: 6-cloronicotínico, 6-cloronicotinaldeído e ácido 6-hidroxinicotínico. Antes da mineralização completa, foram identificados como produtos finais: ácidos fórmico, acético, oxálico e glioxílico.	[6]
Foto-Fenton	Remoção de IMI de águas residuais por reações Foto-Fenton, com lâmpadas de luz negra (3 lâmpadas 6 W, $\lambda_{\text{máx}}$ 365 nm). Temperatura: 25±1°C; Concentração de IMI: 100 mg/L; pH inicial: 2,8; Operação: batelada.	A degradação ocorreu em 2 estágios: rápida redução do IMI seguido por oxidação mais lenta até a remoção completa. Sob condições ideais, 50% da degradação foi em menos de 1 min e a remoção de COT (65%) e DQO (80%) foi medida após todo peróxido ser consumido. Toxicidade aguda e genotoxicidade desapareceram após considerável mineralização.	[7]
Ozonização (O ₃) e ozonização/UV (O ₃ /UV)	Matrizes: água Milli-Q e dois efluentes urbanos tratados secundariamente; pH: 6,25 a 8,25; T: 24 ±1°C; Concentração de IMI: 100, 332, 500 e 1000 µg/L; dose de O ₃ : 600 e 1500 mg/h; vazão de O ₃ : 30 L/h; UV (10 W; λ = 254 nm); TBA foi adicionado durante o experimento O ₃ /UV e pCBA durante ambos na água Milli-Q.	A remoção de IMI por O ₃ foi quase completa em 20 min com uma constante de taxa de pseudo-primeira ordem de 0,2374 min ⁻¹ em pH 8,25. A remoção de 99% de IMI em pH 7,25 por O ₃ /UV foi 6 vezes mais rápida. IMI mostrou ser resistente ao ozônio sendo degradado principalmente por •OH. IMI perdeu NO ₂ , HNO ₂ e depois Cl ⁻ de sua estrutura. O ₃ /UV produziu menos subprodutos.	[8]

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tratamento	Método / Condições	Resultados	Ref. ^a
Degradação Fotocatalítica GO/Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ -NiO	Nanofolhas magnéticas de TiO ₂ -NiO sobre nanoestrutura de óxido de grafeno foram sintetizadas pelo método sol-gel. Após caracterização foram utilizadas como fotocatalisadores sob irradiação de luz visível. Otimização dos parâmetros quantidade de fotocatalisador, concentração do agrotóxico, pH, tempo de radiação e efeito da temperatura, pelo método RSM*.	3 mL de uma solução de 10 mg/L de IMI com 0,08 g de fotocatalisador foi exposta à luz visível e agitada por 30 min, atingindo degradação de 97,34%. Os produtos de decomposição foram Cl, NO ₃ e NO ₂ , entre outros. A degradação foi reduzida com o aumento da concentração de IMI, e aumentada com o aumento do tempo de radiação e temperatura. A eficiência de degradação fotocatalítica com GO/Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ -NiO foi de 97,47%.	[9]
Reatores sonoquímicos – Ultrassom (US) individualmente ou em combinação com outros POAs (Fenton e ultrassom com oxidação baseada em UV)	Duas configurações de reatores sonoquímicos: corneta ultrassônica (frequência 20 kHz e potência nominal de 240 W) e banho ultrassônico equipado com corneta de vibração radial (25 kHz e 1 kW). Investigação da adição de intensificadores (H ₂ O ₂ e CuO).	A extensão da degradação obtida pela combinação US/H ₂ O ₂ na concentração ideal de H ₂ O ₂ foi de 92,7%, e na combinação US/Fenton foi de 96,5%. A fotólise por UV não degradou o poluente de forma eficaz. A combinação US/UV/H ₂ O ₂ resultou na degradação completa de IMI e 79% de remoção de COT. O uso do ultrassom em larga escala isoladamente pode não resultar em remoção satisfatória do poluente alvo.	[10]
Lodo ativado	Foi investigada a influência dos tempos de retenção de sólidos (SRT) na remoção de três agrotóxicos (carbendazim, imidacloprido e aclonifen) no processo de lodos ativados. Reatores em escala laboratorial receberam esses agrotóxicos (0 – 400 µg/L) e foram operados em cinco SRTs (3, 8, 10, 20 e 30 d).	Quando os agrotóxicos estavam presentes individualmente, todos os reatores foram capazes de remover Carbendazim até 25 µg/L, IMI e Aclonifen até 10 µg/L em quase 100%, independente do SRT. Quando os agrotóxicos estavam combinados a eficiência de remoção dos agrotóxicos eram normalmente maiores. A eficiência de remoção de DQO não foi prejudicada até 10 µg/L de IMI em todos SRTs. Conforme se aumentou a concentração de IMI, o desempenho do reator deteriorava notavelmente. Para 400 µg/L, as remoções de IMI alcançadas foram inferiores a 38% em todos os reatores. Quando em combinação, cada 50 µg/L, não houve efeito adverso na remoção de DQO, desde que o SRT fosse de 30 d.	[11]

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tratamento	Método / Condições	Resultados	Ref. ^a
<i>Biochar</i> RSBC e T-RSBC	<i>Biochar</i> de palha de arroz (RSBC) e tratada com ácido fosfórico (T-RSBC) foram avaliados quanto à sorção de Atrazina e IMI e os dados ajustados à isoterma de Freundlich. Os dados de adsorção foram modelados para desenvolver plantas adsorventes de um ou vários estágios para remoção de agrotóxicos da água.	Os estudos de modelagem usando os parâmetros de adsorção de Freundlich sugeriram: a quantidade de RSBC requerida para remover 75, 80, 85, 90 e 95% de IMI de uma solução de 1000 L com 10 ppm de concentração foi 1,38, 1,65, 2,03, 2,64 e 3,97 kg, respectivamente, enquanto que de T-RSBC foi de 1,66, 1,94, 2,31, 2,87 e 3,98 kg. Os resultados de dois estágios para IMI usando RSBC e T-RSBC sugeriram a necessidade de quantidades menores de adsorvente quando comparado ao estágio único, com uma redução de 69% de adsorvente para uma remoção de 95% de IMI. O valor mínimo total foi de 1,22 kg de RSBC e 1,38 kg s de T-RSCB. Em três estágios, a quantidade ótima foi de 0,84 kg para RSBC e de 0,96 kg para T-RSBC, redução de aproximadamente 30% em comparação com dois estágios.	[12]
Adsorção em carvão ativado granular	Estudo da remoção de IMI de solução aquosa mediante carvão ativado granular e sua cinética de adsorção em diferentes pHs (1, 4, 7 e 10) e temperaturas (25, 35, 45 e 55°C) em períodos de 90 min. Quantidade de carvão: 2 g; Concentração de IMI: 25 mg/L;	O modelo cinético de segunda ordem foi o mais adequado. As constantes de velocidade de adsorção para os modelos de primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula seguiram ordem decrescente: pH: 7 > 4 > 10 > 1 e T: 25 > 35 > 45 > 55°C. Em todas as temperaturas, após 90 min, em torno de 80% de IMI foi removido. O mesmo para pH 7 e 4 foi observado.	[13]
<i>Biochar</i> de casca de amendoim	<i>Biochars</i> foram obtidos de resíduos agrícolas de casca de amendoim pelo método de oxigênio limitado a 300, 500 e 700 °C para remoção de IMI de solução aquosa.	A capacidade de adsorção do IMI ao biochar aumentou com o aumento da temperatura de pirólise (PB300: 10,3%; PB500: 20,5% e PB700: 62,0%, saturação atingida em 3h).	[14]

ACE – Acetamiprido; EGSB – *Expanded Granular Sludge Bed* (Reator Anaeróbico de Leito Granular Expandido); FM – fotocatalítico-microbial; GO - *graphene oxide* (óxido de grafeno) IMI – Imidacloprido; MCPA – ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético; MF – Microabial-fotocatalítico; Pt-EF – Pt ânodo/célula de cátodo de feltro de carbono; pCBA – p-clorobenxóico; POA – processos oxidativos avançados; RSM – meio mínimo de R-sais; RSM* - método de superfície de resposta; SRT – *solid retention time* (tempo de retenção de sólidos); TBA – terc-butanol; TDS – *total dissolved solids* (sólidos dissolvidos totais); THM – Tiametoxam; TMP – *transmembrane pressure* (pressão trasmembrana); TOC – *total organic carbon* (carbono orgânico total); US – ultrassom; VRF – *volume reduction fator* (fator de redução de volume); ^a [1] (GENÇ *et al.*, 2017); [2] (KHAIRKAR *et al.*, 2020); [3] (KANDIL *et al.*, 2015); [4] (SHARMA *et al.*, 2020); [5] (MONSALVO *et al.*, 2014); [6] (TURABIK *et al.*, 2014); [7] (SEGURA *et al.*, 2008); [8] (BAGHIRZADE *et al.*, 2021); [9] (SOLTANI-NEZHAD *et al.*, 2019); [10] (PATIL *et al.*, 2014); [11] (KOCAMAN *et al.*, 2022); [12] (MANDAL e SINGH, 2017); [13] (DANESHVAR *et al.*, 2007); [14] (ZHAO *et al.*, 2018).

3.10 Tratamento Biológico

Processos físico-químicos são utilizados a fim de erradicar compostos inorgânicos e orgânicos do meio ambiente, porém possuem alto custo operacional e de energia. Dessa forma, processos que utilizam bactérias, fungos, plantas e outros organismos tornam-se uma opção sustentável e de baixo custo para a mitigação do potencial poluidor de efluentes e para a restauração ambiental (KUMAR *et al.*, 2018, MAHTO e DAS, 2022).

3.10.1 Remoção de Matéria Orgânica

A eliminação da matéria orgânica mediante processos biológicos é conduzida pelo metabolismo dos microrganismos, que pode ser dividido em duas categorias: catabolismo e anabolismo. No catabolismo, ocorrem reações que geram a energia essencial para as atividades celulares. Por sua vez, o anabolismo utiliza a energia liberada pelo catabolismo para o crescimento e reprodução das células. Ambos os processos químicos acontecem em uma sequência de reações intermediárias, cada uma delas sendo catalisada por um tipo específico de enzima. Essas enzimas, quando presentes no interior da célula, são denominadas de endoenzimas, enquanto as liberadas no meio externo são conhecidas como exoenzimas. As exoenzimas facilitam as reações de hidrólise fora da célula, convertendo moléculas complexas em formas mais simples, prontas para serem absorvidas através da membrana e utilizadas no metabolismo celular (VON SPERLING, 2007). A Figura 17 esquematiza biodegradação de poluentes orgânicos via catabolismo e anabolismo.

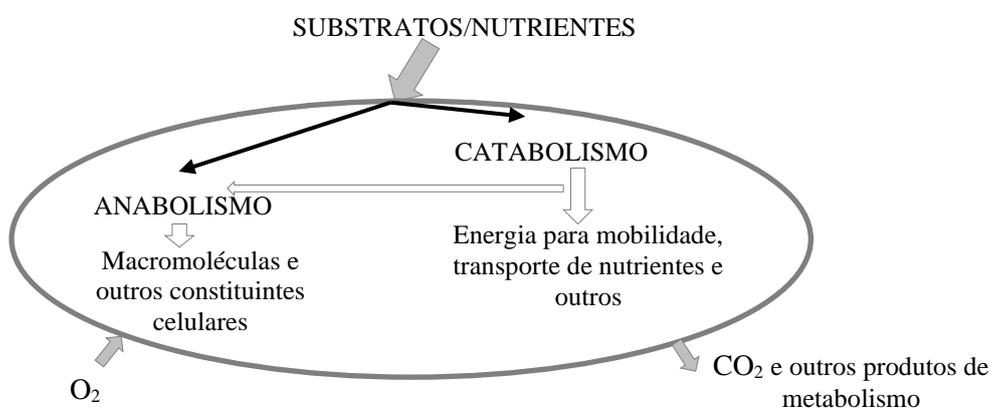


Figura 17 – Biodegradação de poluentes orgânicos. Fonte: adaptado de (SANT’ANNA JUNIOR, 2013).

As células geram energia por meio de dois processos distintos: respiração (catabolismo) ou fermentação (catabolismo fermentativo). Na respiração, a matéria orgânica passa por um processo de oxidação, transformando-se em compostos inorgânicos reduzidos. Já na fermentação, ocorre a produção de produtos como o metano. Isso se dá pela metanogênese hidrogenotrófica, em que o metano é produzido a partir do hidrogênio, e pela metanogênese acetotrófica, em que o metano é gerado a partir do acetato (VON SPERLING, 2007).

A matéria orgânica pode apresentar-se em diferentes formas, tais como solúvel, coloidal ou particulada. Em processos aeróbicos, a remoção dessa matéria é conduzida por uma comunidade biológica altamente especializada, composta por uma variedade de microrganismos como bactérias, fungos e protozoários (BASSIN e DEZOTTI, 2008). Durante o processo de degradação aeróbica/respiração aeróbica, as moléculas de substrato são oxidadas a CO_2 por meio do sistema de transporte de elétrons, no qual o O_2 atua como receptor (ou acceptor) final de elétrons. Esse tipo de metabolismo pode possibilitar a completa oxidação das moléculas de substrato a CO_2 , resultando teoricamente em um maior rendimento de ATP, e proporcionando energia para os processos de síntese celular (SANT'ANNA JR., 2013). A Figura 18 esquematiza o fluxo de carbono e energia na respiração aeróbica.

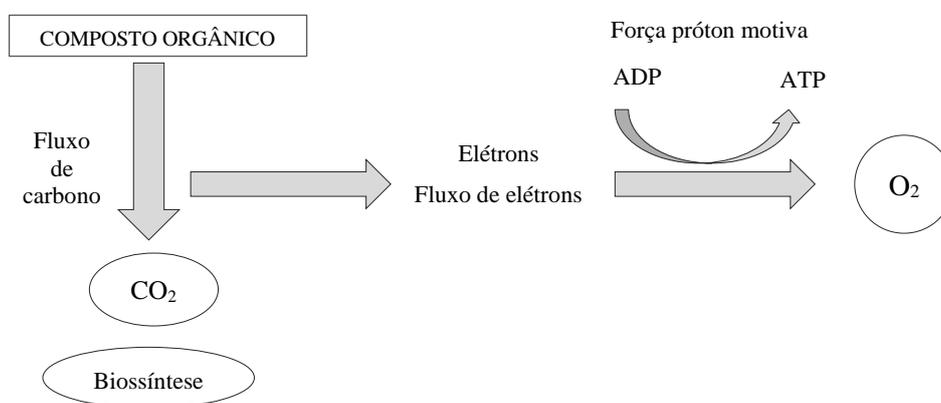


Figura 18 - Respiração aeróbica – fluxo de carbono e energia. Fonte: adaptado de (SANT'ANNA JR., 2013).

A remoção da matéria orgânica pode seguir uma sequência estruturada de etapas distintas. Inicialmente a adsorção e absorção do poluente orgânico na biomassa, seguida pela degradação das substâncias adsorvidas, um processo facilitado pelas enzimas extracelulares. Essas enzimas desempenham papel fundamental na conversão de estruturas complexas em formas mais simples e acessíveis. A subsequente metabolização

dos substratos no interior da célula gera a energia necessária para a síntese celular. Em etapas posteriores, os conteúdos celulares passam por auto-oxidação, desencadeando a liberação de produtos orgânicos no meio circundante. A energia liberada nessas etapas é fundamental para o crescimento e a multiplicação microbiana (BASSIN e DEZOTTI, 2008, TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003). Em condições de deficiência de matéria orgânica pode ocorrer a respiração endógena, que é a oxidação da massa celular a compostos inorgânicos (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003). Essas etapas estão sintetizadas na Figura 19, que também contém as condições ambientais para que a degradação da matéria orgânica seja eficiente.

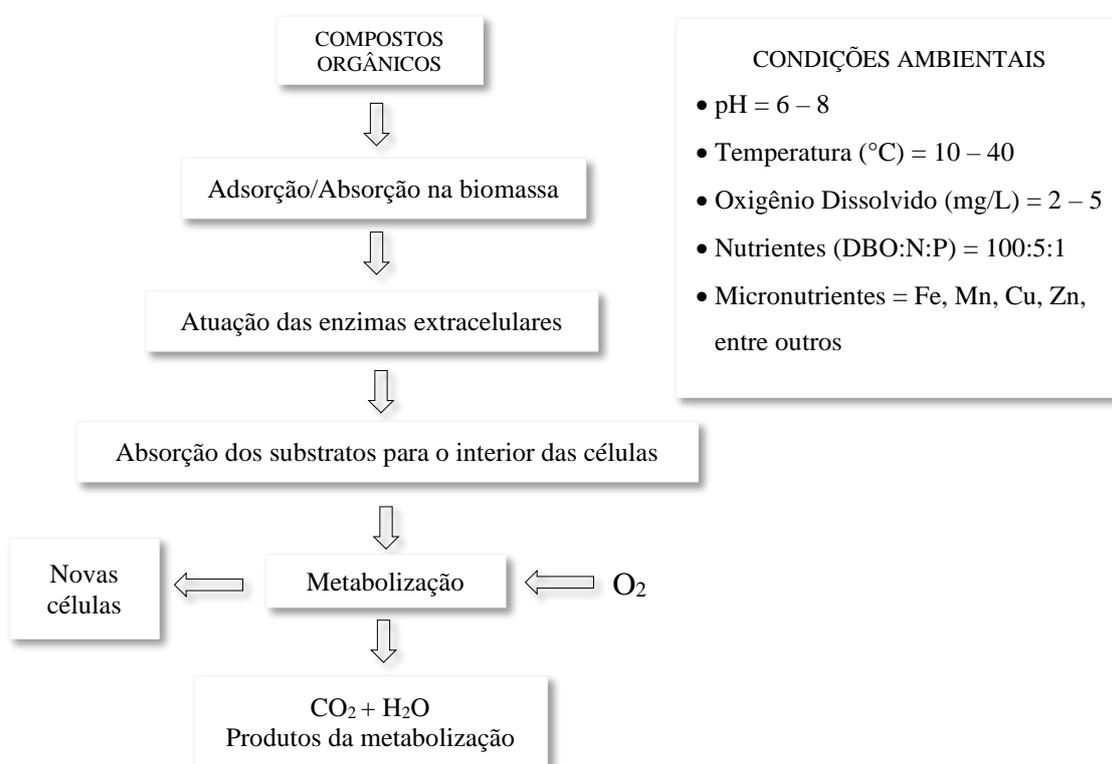
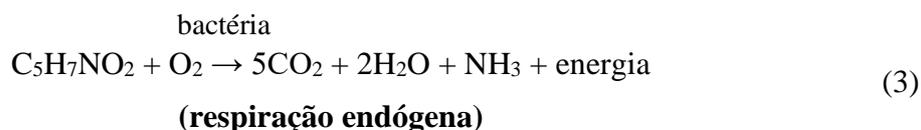
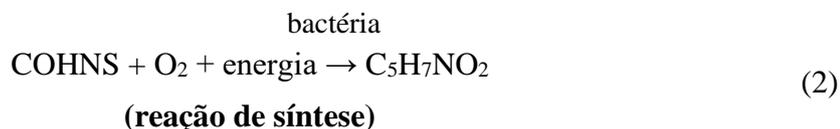
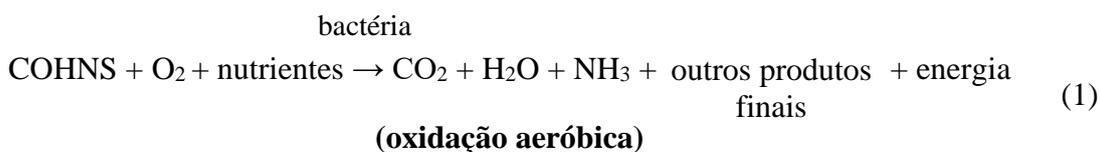


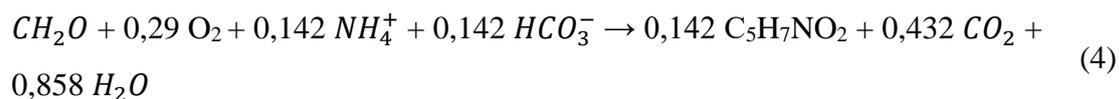
Figura 19 - Etapas da degradação aeróbia de matéria orgânica e condições operacionais para a remoção de matéria orgânica. Fonte: adaptado de (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

Bactérias quimio-organotróficas desempenham um papel significativo na metabolização de substâncias orgânicas. Quando há oxigênio em quantidade suficiente disponível, ocorre a decomposição biológica aeróbica de compostos orgânicos, seguindo três etapas distintas. Inicialmente, uma fração da matéria orgânica é oxidada para produzir energia utilizada na síntese de novo tecido celular e na manutenção celular. Concomitantemente, parte da matéria orgânica é transformada em novo tecido celular,

aproveitando a energia liberada durante a oxidação. Por fim, quando a matéria orgânica é esgotada, as novas células iniciam o consumo do próprio tecido para a obtenção de energia para a manutenção celular, denominado respiração endógena. As Equações (1) e (2), não balanceadas, representam esses processos, no qual o termo COHNS representa a matéria orgânica inespecífica em águas residuárias, que serve como fonte de carbono e doador de elétrons, enquanto o oxigênio atua como acceptor e o termo C₅H₇NO₂ para representar novas células (METCALF & EDDY *et al.*, 2014). A Equação (3) ilustra o processo de respiração endógena.



As reações balanceadas variam conforme a composição da fonte de carbono, a natureza dos nutrientes e a fórmula média celular selecionada. Uma equação estequiométrica para um substrato específico pode ser obtida combinando semirreações específicas, considerando a fração do substrato direcionada ao fornecimento de energia e à síntese celular (MATHEUS, 2020). A Equação (4) descreve o crescimento microbiano heterotrófico aeróbio mediante a oxidação do carboidrato CH₂O, usando amônia como fonte de nitrogênio. Esta equação estequiométrica, baseada em moles, indica que o rendimento de biomassa formada por mol de carboidrato utilizado é de 0,142 moles, e que para a síntese dessa biomassa são requeridos 0,290 moles de oxigênio por mol de carboidrato utilizado. Convertendo essa equação para a estequiometria baseada em DQO, Equação (5), o rendimento de biomassa é de 0,71 g de DQO de biomassa formada por g de DQO de carboidrato utilizado (GRADY JR *et al.*, 1999).



Para a remoção de compostos orgânicos de águas residuais, é importante considerar certos parâmetros ambientais. O pH ideal para essa remoção situa-se em torno do valor neutro, embora seja tolerável uma faixa de pH entre 6,0 e 9,0. Além disso, em reatores destinados a esse fim é comum a manutenção de OD em torno de 2,0 mg/L. Concentrações de OD acima de 0,5 mg/L não influenciam significativamente na taxa de degradação. Concentrações adequadas de nutrientes, como nitrogênio e fosforo, são essenciais para a remoção eficaz de matéria orgânica (METCALF & EDDY *et al.*, 2014).

Ademais, as bactérias heterotróficas responsáveis pela remoção de demanda biológica de oxigênio (DBO) tendem a ser mais tolerantes a substâncias tóxicas do que aquelas envolvidas na oxidação da amônia ou na produção de metano (METCALF & EDDY *et al.*, 2014).

3.10.2 Nitrogênio

O nitrogênio é o quinto elemento mais prevalente em nosso sistema solar e o quarto mais abundante na biomassa celular, desempenhando um papel crucial na síntese de ácidos nucleicos e proteínas (CÁCERES *et al.*, 2018; STEIN e KLOTZ, 2016). A química desse composto apresenta complexidade devido a diversidade de estados de oxidação que o elemento pode assumir e às implicações que essas mudanças podem ter nos organismos vivos. Além disso, a complexidade é acentuada pelo fato de que as alterações nos estados de oxidação, promovidas por bactérias, podem ter efeitos positivos ou negativos, dependendo das condições aeróbicas ou anaeróbicas (METCALF & EDDY *et al.*, 2003).

Os estados de oxidação do nitrogênio estão sumarizados na Tabela 18. Os intermediários desempenham o papel de doadores ou receptores de elétrons, contribuindo para a dinâmica do fluxo elétrico e a preservação de energia nos microrganismos envolvidos (STEIN e KLOTZ, 2016).

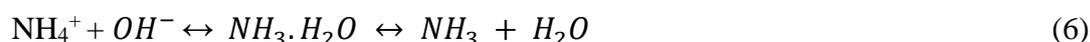
Tabela 18 – Principais formas do nitrogênio e seus respectivos estados de oxidação. Fonte: adaptado de (INDYK e WOOLLARD, 2011, ROBERTSON e VITOUSEK, 2009, STEIN e KLOTZ, 2016).

Nome	Espécies	Estado de oxidação	
Nitrogênio orgânico	R _{NH3}	-3	Reduzido
Amônia, íon amônio	NH ₃ , NH ₄ ⁺	-3	
Hidrazina	N ₂ H ₄	-2	
Hidroxilamina	NH ₂ OH	-1	
Nitrogênio	N ₂	0	
Óxido nitroso	N ₂ O	+1	
Óxido nítrico	NO	+2	
Ácido nitroso, íon nitrito	HNO ₂ , NO ₂ ⁻	+3	
Dióxido de nitrogênio	NO ₂	+4	
Ácido nítrico, íon nitrato	HNO ₃ , NO ₃ ⁻	+5	

R – radical orgânico.

Na fase líquida o nitrogênio pode variar desde um estado totalmente reduzido (-3) até um estado altamente oxidado (+5). A presença, ou ausência, dessas formas distintas está intrinsecamente ligada ao potencial redox do efluente e seu pH. Em ambientes anaeróbicos, caracterizados por baixo potencial redox a forma predominante é expressa por NH₄⁺ e/ou NH₃, dependendo do pH (KUNZ e MUKHTAR, 2016).

Em águas residuárias as formas mais comuns e significativas de nitrogênio encontradas compreendem a amônia, amônio, nitrogênio gasoso, íon nitrito e íon nitrato. Em soluções aquosas, a amônia, que é solúvel, está presente em duas formas distintas: íons amônio NH₄⁺ e amônia não ionizada NH₃, cujas concentrações são dependentes do pH e da temperatura da solução. Em condições alcalinas e de temperaturas mais elevadas, a formação da amônia (NH₃) é favorecida. Quando o pH da solução é inferior a 9,3, ocorre a reação entre o íon hidrogênio e a amônia, resultando na formação de íons amônio. A amônia pode reagir com a água e formar NH₄⁺ em uma base fraca, conforme representado pelo equilíbrio químico na Equação (6) (CHEN *et al.*, 2006, KÖRNER *et al.*, 2001, METCALF & EDDY *et al.*, 2003, PURWONO *et al.*, 2017).



De acordo com VON SPERLING (2014) a distribuição relativa dessas formas em função dos valores de pH, delinea padrões distintos: em $\text{pH} < 8$, praticamente toda a amônia está presente na forma de NH_4^+ ; em $\text{pH} = 9,5$ ambas as formas, NH_4^+ e NH_3 , coexistem de maneira equitativa, cada qual representando aproximadamente 50%; em $\text{pH} > 11$ praticamente toda a amônia está na forma de NH_3 . Em relação a temperatura, a 25°C a relação de amônia livre em relação a total é aproximadamente o dobro quando comparada àquela manifestada a 15°C .

Dessa forma, embora os microrganismos prefiram os íons amônio como fonte principal de nitrogênio, sua conversão em amônia aumenta significativamente com a elevação do pH (SALAMA *et al.*, 2013).

O lançamento de efluentes contendo altas cargas de nitrogênio podem ocasionar a eutrofização, processo caracterizado pela proliferação de algas, crescimento excessivo de plantas, esgotamento de OD e redução na penetração de luz no corpo receptor. Dessa forma, a presença de nitrogênio em águas residuárias pode comprometer a qualidade do corpo receptor, sendo as formas de poluição predominantes os íons NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- , que servem como nutrientes para o desenvolvimento de plantas aquáticas, especialmente as algas. A decomposição dessas plantas mortas pela ação bacteriana remove o OD da água receptora (SALAMA *et al.*, 2013). A Tabela 19 apresenta os efeitos da poluição ocasionada pela presença dos íons nitrogenados em corpos receptores.

Tabela 19 – Efeito da poluição ocasionada pelos íons nitrogenados. Fonte: (SALAMA *et al.*, 2013).

Íon Nitrogenado	Poluição
NH_4^+	Toxicidade com NH_3
NO_2^-	Desenvolvimento/proliferação de plantas aquáticas Toxicidade
NO_3^-	Esgotamento de OD Toxicidade Metemoglobinemia ⁷

Os íons NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- apresentam potencial de toxicidade para a vida aquática, com especial impacto sobre os peixes. Ambos os íons amônio e nitrito são

⁷ A Metemoglobinemia, também conhecida como Síndrome do Bebê Azul, é caracterizada pela redução da capacidade de transporte de oxigênio no sangue, resultando na sua deficiência em vários tecidos corporais. Os desencadeadores dessa síndrome incluem a ingestão de água e vegetais ricos em nitrato, exposição a produtos químicos nitrados e predisposição hereditária. Sendo os bebês mais suscetíveis (MAJUMDAR, 2003).

considerados extremamente prejudiciais, destacando-se o nitrito como o mais tóxico (SALAMA *et al.*, 2013).

3.10.2.1 Ciclo do Nitrogênio

Conforme previamente mencionado, a presença do nitrogênio abrange uma variedade de estados de oxidação. Este elemento é encontrado em distintas formas, tanto orgânicas quanto inorgânicas, resultantes de reações (bio)geoquímicas específicas nos ambientes atmosférico, terrestre e marinho. O deslocamento do nitrogênio entre os reservatórios, em suas distintas formas, é descrito como o ciclo do nitrogênio. Este ciclo, resumido na Figura 20, é tradicionalmente segmentado em três fases distintas: fixação, nitrificação e desnitrificação (POUCET, 2020, STEIN e KLOTZ, 2016).

A origem do nitrogênio total presente nos sistemas biológicos remonta à atmosfera, sendo posteriormente restituída na forma do gás N₂. Este elemento percorre uma série de estados redox, desde a forma altamente reduzida (NH₃) até o estado altamente oxidado (NO₃⁻). Diversas espécies com estados intermediários, como NO₂⁻, NO e N₂O, são produzidos por meio de processos biológicos, como fixação de nitrogênio, nitrificação, redução dissimilatória de nitrato para amônia (DNRA/nitrato amonificação), oxidação anaeróbia de amônia (anammox) e desnitrificação. A disponibilidade do íon NH₄⁺ resulta de processos de imobilização, mineralização e nitrificação. O N₂ atmosférico é fixado em NH₃ exclusivamente por bactérias livres e simbióticas, conhecidas como diazotróficas. A nitrogenase é o catalisador universal responsável por romper a ligação tripla para produzir NH₃. O óxido nitroso é um intermediário no processo de desnitrificação (THOMSON *et al.*, 2012).

A reação anammox, empregada em estações de tratamento de águas residuárias, representa o catabolismo entre amônia e nitrito, resultando na formação de gás nitrogênio, exemplificado pela equação: $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. A etapa de imobilização/assimilação implica na absorção de nitrogênio por microrganismos, resultando em sua subsequente conversão em N orgânico. Por outro lado, a fase de mineralização/amonificação representa o processo no qual o N orgânico é convertido em NH₃ (THOMSON *et al.*, 2012).

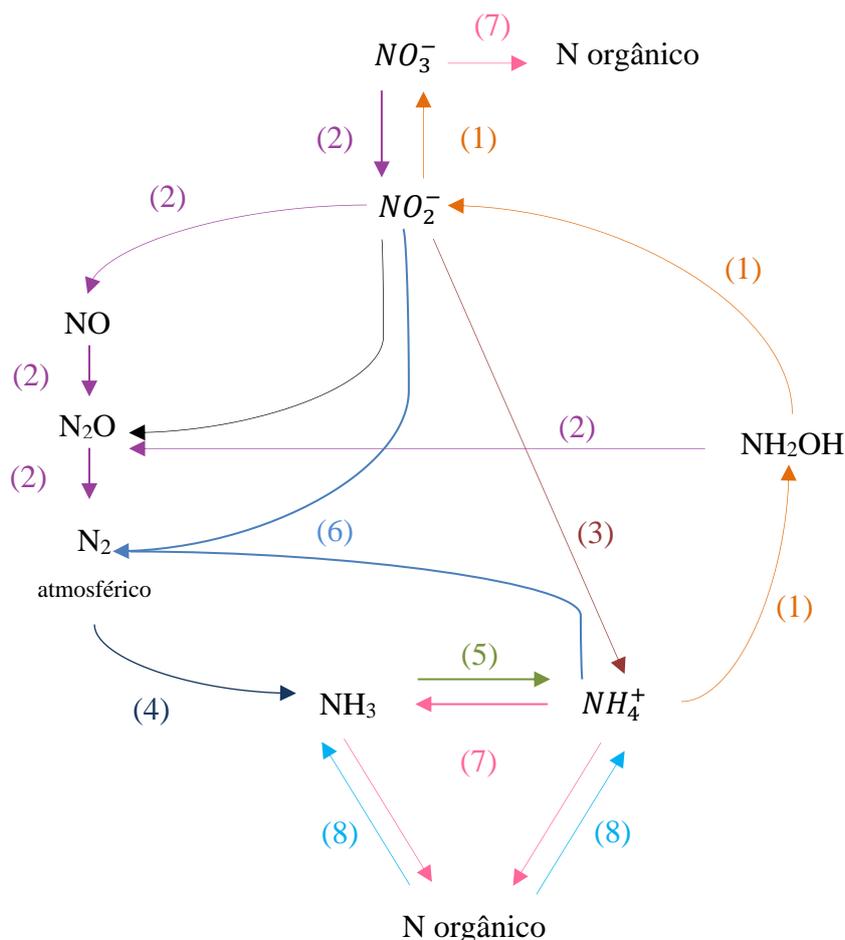


Figura 20 – Representação esquemática do ciclo do nitrogênio. (1) nitrificação; (2) desnitrificação; (3) redução dissimilatória do nitrato em amônia/amonificação do nitrato; (4) fixação; (5) amonificação; (6) Anammox; (7) imobilização/assimilação; (8) mineralização/amonificação. Fonte: adaptado de (GRADY *et al.*, 1998, SIGNOR e CERRI, 2013, THOMSON *et al.*, 2012).

Perante condições de deficiência de O_2 , o nitrito pode ser convertido em óxido nítrico ou amônia. Bactérias que possuem a rota completa de desnitrificação realizam a redução dissimilatória do nitrato a N_2 . Os organismos oxidadores de amônia, por sua vez, oxidam a amônia para hidroxilamina, composto intermediário, que é subsequentemente convertida em nitrito. Esse processo resulta na produção de óxido nítrico e óxido nítrico. O nitrito gerado pode ser transformado em nitrato pelos organismos oxidadores de nitrito (YE e THOMAS, 2001).

As etapas de nitrificação e desnitrificação serão elucidadas nas seções subsequentes, com uma ênfase direcionada à nitrificação, dado que nesse estudo as avaliações experimentais se concentraram primordialmente nessa fase.

3.10.2.2 Nitrificação

A nitrificação convencional é um processo bioquímico catalisado por bactérias quimiolitotróficas, sob condições aeróbicas, envolvendo a oxidação do íon $\text{NH}_4^+\text{-N}$ primeiro a $\text{NO}_2^-\text{-N}$ e, em seguida, a $\text{NO}_3^-\text{-N}$. As enzimas responsáveis por essas conversões são a amônia monooxigenase (AMO) e nitrito redutase. Em contraste, a nitrificação heterotrófica é realizada por bactérias heterotróficas que utilizam carbono orgânico como fonte de energia e carbono (JAMES e VIJAYANANDAN, 2023, SATOH *et al.*, 2000). A Figura 21 sumariza o processo de transformação do nitrogênio, via nitrificação, destacando as características dessa etapa.

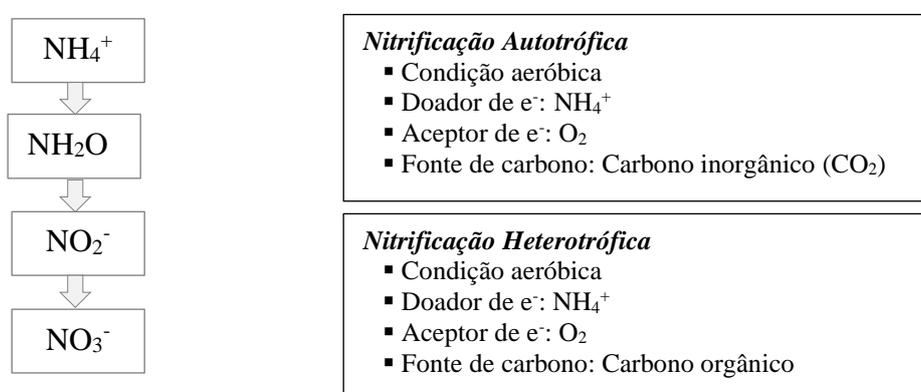
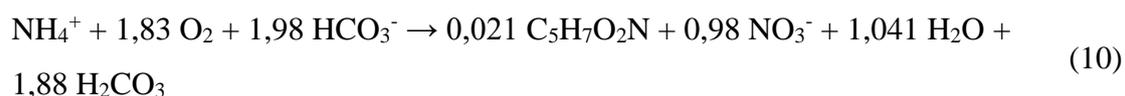


Figura 21 – Transformação do nitrogênio mediante o processo de nitrificação. Fonte: adaptado de (JAMES e VIJAYANANDAN, 2023).

A nitrificação convencional é mediada pelas bactérias oxidadoras de amônio (BOA) e as bactérias oxidadoras de nitrito (BON). Essas espécies são denominadas quimioautotróficas aeróbicas, pois utilizam dióxido de carbono (CO_2) como fonte de carbono e requerem OD para oxidar compostos inorgânicos e gerar energia celular (METCLAF & EDDY *et al.*, 2014). As BOA, notavelmente as do gênero *Nitrosomonas*, desempenham a função de oxidar a amônia, convertendo-a em nitrito, etapa denominada nitrificação, por meio de uma sequência de reações bioquímicas. Por outro lado, as BON, como os gêneros *Nitrobacter* e *Nitrospira*, são responsáveis pela conversão subsequente do nitrito a nitrato, estágio conhecido como nitratação (BASSIN e DEZOTTI, 2008, METCALF & EDDY, 1991). As Equações (7) e (8) representam a conversão do processo de nitrificação, sendo a reação global representada pela Equação (9).



A energia derivada dos processos de convers\c{a}o mencionados \c{e} empregada pelas bact\c{e}rias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* para sustentar suas atividades vitais. Adicionalmente, essas rea\c{c}\~{o}es est\c{a}o condicionadas a presen\c{c}a de oxig\c{e}nio, culminando na gera\c{c}\~{a}o de \c{a}ons de hidrog\c{e}nio e na produ\c{c}\~{a}o de nitrito com intermedi\c{a}rio do processo (CHEN *et al.*, 2006). O processo de nitrifica\c{c}\~{a}o completo, incluindo o anabolismo, pode ser expresso por meio da seguinte express\c{a}o (CHEN *et al.*, 2006, ZHANG e BISHOP, 1996):



Em que $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ denota uma f\c{o}rmula qu\c{m}ica representativa dos microrganismos nitrificantes. A Equa\c{c}\~{a}o (10) apresenta aplicabilidade para a estimativa dos requisitos de oxig\c{e}nio, alcalinidade e a quantidade de biomassa celular gerada. De acordo com a estequiometria, para cada grama de nitrog\c{e}nio amoniacal total (TAN) oxidado a nitrato, consome-se aproximadamente 4,18 g de oxig\c{e}nio e 7,07 g de alcalinidade (expressa em g $\text{CaCO}_3/\text{g NH}_4^+\text{-N}$), ou seja, a necessidade de bicarbonato (HCO_3^-) durante a nitrifica\c{c}\~{a}o \c{e} de 1,98 mol HCO_3^- por mol de NH_4^+ oxidado, ao passo que 0,17 g de biomassa \c{e} produzido. O consumo de alcalinidade geralmente resulta em um decr\c{e}scimo do pH do efluente (C\c{A}RCERES *et al.*, 2015, CHEN *et al.*, 2006).

As bact\c{e}rias respons\c{a}veis pela nitrifica\c{c}\~{a}o demonstram consider\c{a}vel sensibilidade e vulnerabilidade a uma gama de inibidores, que abrangem diferentes subst\c{a}ncias org\c{a}nicas e inorg\c{a}nicas, concentra\c{c}\~{o}es elevadas de am\c{o}nia, pH, temperatura e OD (METCALF e EDDY, 1991).

A faixa de temperatura na qual o processo de nitrifica\c{c}\~{a}o ocorre abrange de 4\c{o} a 45\c{o}C, contudo, a temperatura \c{o}tima para as bact\c{e}rias oxidadoras de am\c{o}nio \c{e} em torno de 35\c{o}C, enquanto para as bact\c{e}rias oxidadoras de nitrito varia de 35\c{o} a 42\c{o}C. Conforme evidenciado pela Equa\c{c}\~{a}o 5, a oxigena\c{c}\~{a}o \c{e} um requisito indispens\c{a}vel no processo de

nitrificação. As exigências teóricas de oxigênio, delineadas pelas equações estequiométricas de nitrificação, indicam 3,43 mg para a oxidação de 1 mg de NH₃-N e 1,14 mg para a oxidação de 1 mg de NO₂-N. Contudo é válido ressaltar que estudos reportaram uma proporção ligeiramente inferior de consumo de oxigênio em relação ao nitrogênio oxidado. Sabe-se que concentrações de OD superiores a 1 mg/L são essenciais para a efetivação da nitrificação, uma vez que abaixo desse limite, o oxigênio se torna limitante, retardando ou cessando o processo (BASSIN e DEZOTTI, 2008, CHEN *et al.*, 2006, HÄNEL, 1988, METCALF e EDDY, 1991).

Conforme destacado por CHEN *et al.* (2006), o intervalo ótimo de pH para o processo de nitrificação pode variar de 7,0 a 9,0, sendo que o pH ideal situa-se entre 7,2 e 8,8 para *Nitrosomonas* e entre 7,2 e 9,0 para *Nitrobacter*. A alcalinidade na forma de carbonato e bicarbonato é considerada um nutriente essencial para as bactérias nitrificantes. Adicionalmente, a alcalinidade desempenha um papel crucial ao fornecer a capacidade tampão necessária para mitigar variações de pH resultantes da produção de ácido durante o processo de nitrificação. Assim, sendo o impacto da alcalinidade na taxa de nitrificação está intrinsecamente associado ao seu efeito sobre o pH (CHEN *et al.*, 2006).

3.10.2.3 Desnitrificação

A desnitrificação, envolve a conversão do nitrato em nitrogênio gasoso, e é executada por diversos gêneros de bactérias, incluindo *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* e *Spirillum* (METCALF e EDDY, 1991). Essas bactérias são heterotróficas e realizam a redução do nitrato em duas etapas: na primeira, o nitrato é convertido a nitrito e, em seguida, o nitrito é reduzido a óxido nitroso, conforme descrito na Equação (11) (METCALF e EDDY, 1991).



A desnitrificação desempenha um papel crucial em efluentes de baixa alcalinidade, pois durante esse processo, há a geração de alcalinidade, possibilitando a recuperação de parte da alcalinidade perdida durante a nitrificação (BASSIN e DEZOTTI, 2008). Em relação a concentração de OD, valores superiores a 1 mg/L podem impactar

adversamente nesse processo (SOUSA e FORESTI, 1999). Além disso, o pH assume um papel significativo na influência sobre o crescimento bacteriano. A faixa de pH ideal varia de 7 a 8, porém é essencial salientar que cada tipo de bactéria possui um ponto ótimo de pH específico (METCALF e EDDY, 1991).

3.10.3 Processos com Biofilme

No contexto de tratamento de efluentes, as bactérias podem ser empregadas de maneira suspensa, imobilizada ou em combinação de ambas em um biorreator. Os reatores que operam com crescimento bacteriano suspenso - como os reatores de lodo ativado, lagoa aerada agitada, reator batelada sequencial (RBS) e biorreatores a membranas (MBR) - são amplamente reconhecidos e adotados na prática, sendo frequentemente utilizados no tratamento tanto de águas residuárias municipais quanto industriais (BASSIN e DEZOTTI, 2008, ZHAO *et al.*, 2019).

A segunda abordagem engloba reatores que fazem uso de suportes onde a biomassa cresce aderida. Os suportes podem ser móveis, tais como leito fluidizado (*MBBR*), biodiscos, leito expandido e *Air lift*, assim como reatores que se baseiam em suporte fixos, como leito submerso, leito de percolação e reator de biofilme aerado por membrana (*MABR*) (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Os reatores com biofilme, biomassa aderida, possuem como característica alta diversidade e concentração de biomassa ativa, a presença de substâncias poliméricas extracelulares (*EPS*, do inglês, *Extracellular polymeric substances*), retenção de microrganismos em seu interior, oferecendo às bactérias de crescimento lento condições favoráveis para sua adaptação, altas taxas de remoção de poluentes, reduzidos tempos de retenção hidráulica (TRH), baixa produção de lodo e a necessidade de menores áreas de instalação em função da alta capacidade volumétrica e da facilidade de separação sólido-líquido (BASSIN e DEZOTTI, 2008, ZHAO *et al.*, 2019).

Considerando a utilização de um reator com biofilme neste estudo, será oferecida uma explanação mais aprofundada sobre os processos que envolvem a imobilização de biomassa, com foco especial na tecnologia *MBBR*, bem como nas características fundamentais de um biofilme. Essas informações serão delineadas nas seções subsequentes para um entendimento mais abrangente do tema abordado.

3.10.3.1 Biofilme – Características, Funções e Formação

O biofilme que cresce aderido nos meios suportes disponibilizados no interior dos reatores pode ser definido como um agregado de microrganismos aderidos na matriz de substâncias poliméricas extracelulares (*EPS*) autosecretadas que atuam como material de cimentação, contribuindo para a estrutura arquitetônica e estabilidade mecânica do biofilme (FLEMMING e WINGENDER, 2010, FLEMMING *et al.*, 2016, MAHTO *et al.*, 2022, MANGWANI *et al.*, 2016).

EPS são conglomerados de diferentes componentes como polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, lipídios, substâncias húmicas e surfactantes (Figura 22), produzidos por diferentes espécies de bactérias. São altamente hidratados ($\approx 97\%$ de água; tolerância a dessecação e ambientes com falta de água) e responsáveis pela adesão dos microrganismos às superfícies e pela coesão do biofilme. Além disso, permitem a comunicação célula-célula, levando ao desenvolvimento de consórcios sinérgicos; fornecem proteção contra diversos riscos ambientais; e agem como uma barreira difusional contra contaminantes, fato que confere tolerância das células a poluentes tóxicos (FLEMMING e WINGENDER, 2010, FLEMMING *et al.*, 2016, MAHTO e DAS, 2022, MANGWANI *et al.*, 2016, MAURYA e RAJ, 2020). Para a maioria das bactérias, o pH ideal para a máxima produção de *EPS* é 7 (OLIVEIRA *et al.*, 1994).

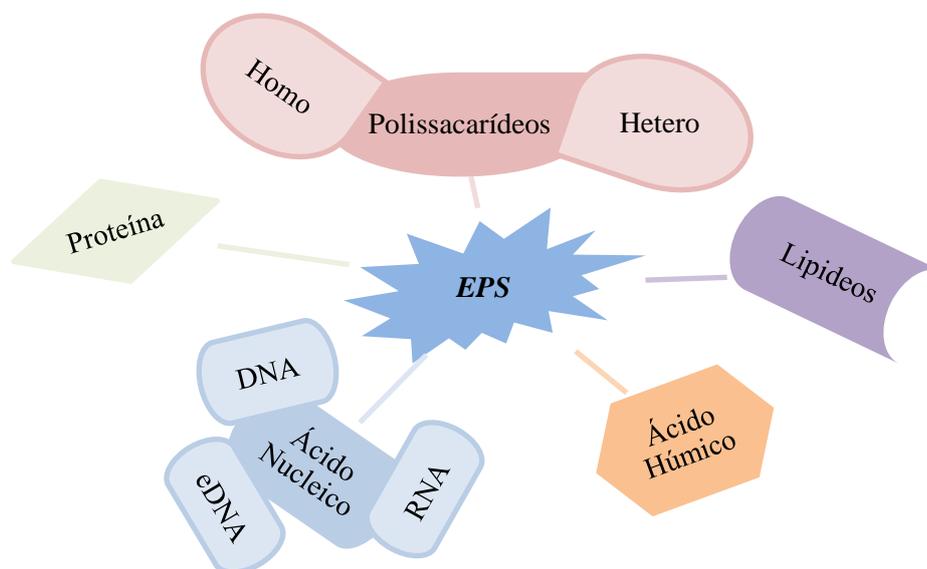


Figura 22 – Composição das substâncias poliméricas extracelulares (*EPS*). Fonte: adaptado de (MAURYA e RAJ, 2020). Homo – homopolissacarídeos constituem um tipo de monossacarídeo; Hetero – Heteropolissacarídeo constituem mais de um tipo de monossacarídeo; eDNA – DNA extracelular (MAHTO *et al.*, 2022).

A composição da matriz de *EPS* depende do ambiente, da cepa bacteriana e do fornecimento/disponibilidade de nutrientes (SAINI *et al.*, 2023). Essa matriz representa 75 a 90% da composição de uma microcolônia, além de manter os componentes de lise celular disponíveis e reter enzimas extracelulares (COSTERTON, 1999, FLEMMING e WINGENDER, 2010). As *EPS* apresentam dupla camada, sendo uma fortemente ligada (*TB-EPS* - *tightly bound EPS*, camada interna, firmemente compactada, 97 a 98% de proteínas, alta habilidade de adesão) e a outra fracamente ligada (*LB-EPS* - *loosely bound EPS*, camada externa, 2 a 3% de proteínas, baixa habilidade de adesão) (MAHTO *et al.*, 2022, MAHTO e DAS, 2022, TENG *et al.*, 2020).

FLEMMING e WINGENDER (2010) listaram as seguintes funções da matriz de substâncias poliméricas extracelulares: 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 receptor de elétrons, exportação de componentes celulares, sumidouro de energia em excesso e ligação de enzimas.

A formação do biofilme é um mecanismo de colonização que envolve uma série de estágios como: fixação inicial, fixação irreversível e formação de monocamada, desenvolvimento de microcolônias e síntese de *EPS*, maturação e dispersão de *EPS*. A adesão do biofilme é beneficiada por superfícies ásperas (maior área superficial e menor força de cisalhamento), hidrofóbicas (melhor aderência de bactérias), rígidas e com carga positiva (células bacterianas possuem carga negativa) (MAHTO *et al.*, 2022).

Inicialmente, células livres são transportadas do meio líquido para a superfície sólida, com sua posterior fixação reversível na posição polar. A progressão de adesão reversível para irreversível ocorre mediante diversas interações. Formada a adesão irreversível uma monocamada é formada e as células cimentadas são mantidas em contato com o substrato. O biofilme inicia a colonização, as células se agregam formando microcolônias e *EPS* é produzido gerando o espessamento do biofilme, que se desenvolvem a macrocolônias. Ou seja, torna-se um biofilme maduro que permite o fluxo de nutrientes. Simultaneamente, ocorre a formação e amadurecimento da estrutura do biofilme, adesão de células flutuantes e perda de células individuais (erosão) e de agregados (MAHTO *et al.*, 2022, MANGWANI *et al.*, 2016, STOODLEY *et al.*, 2002, XAVIER *et al.*, 2003). A Figura 23 exemplifica as etapas de crescimento e desenvolvimento do biofilme.

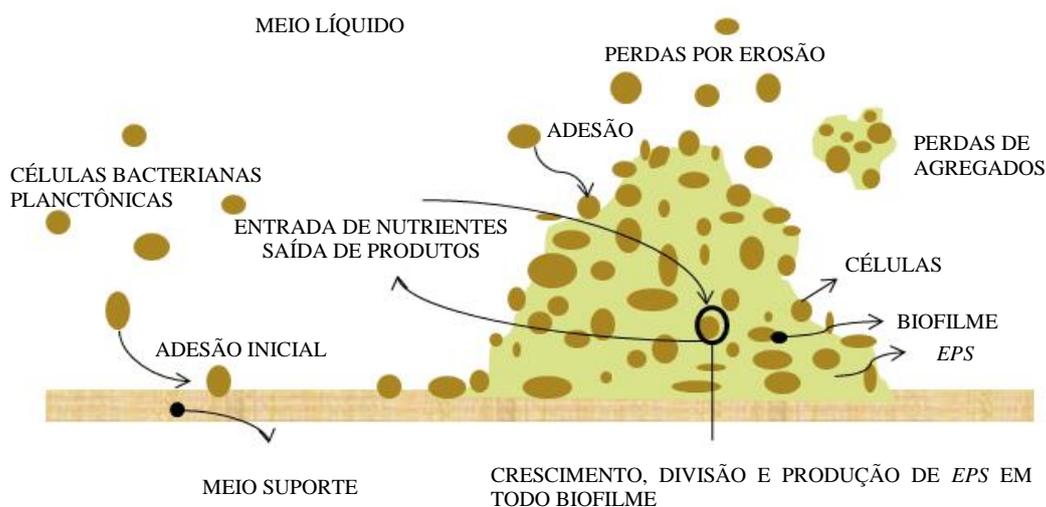


Figura 23 – Processos de crescimento e desenvolvimento do biofilme. Fonte: adaptado de (XAVIER *et al.*, 2003).

As etapas de crescimento e desprendimento ocorrem simultaneamente e são responsáveis pela alteração da espessura do biofilme, uma vez que contribuem para o acúmulo ou perda de biomassa aderida ao suporte. Diante disso, o equilíbrio entre o nível de cisalhamento e a carga de substrato aplicada ao sistema torna o biofilme uma estrutura porosa e heterogênea, visto que o desprendimento é influenciado pelo nível de cisalhamento, taxa de crescimento e presença de protuberâncias, da produção e densidade da biomassa (VAN LOOSDRECHT *et al.*, 1995, DI BIASE *et al.*, 2019). O desprendimento do biofilme ocorre por meio de diferentes mecanismos, como mostrado na Figura 24.

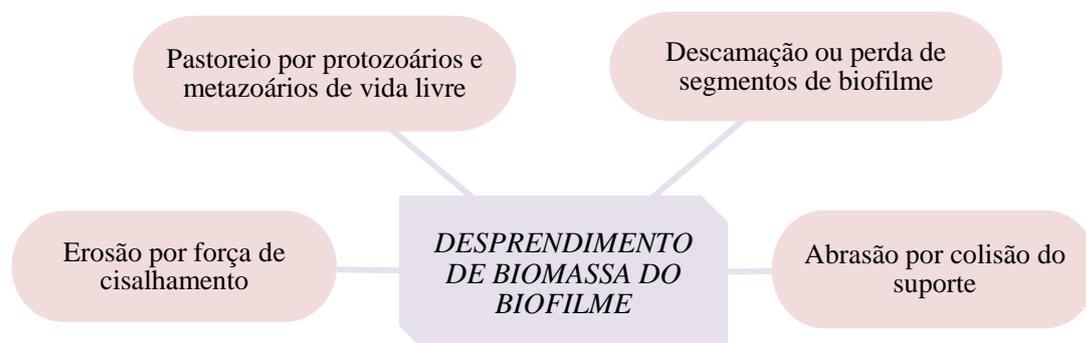


Figura 24 – Meios de desprendimento de biomassa do biofilme. Fonte: adaptado de (DI BIASE *et al.*, 2019).

A formação de um gradiente de concentração de nutrientes, oxigênio e matéria orgânica no biofilme cria um ambiente propício para o desenvolvimento estratificado de microrganismos. Esse cenário gradativo favorece a adaptação desses microrganismos, conferindo-lhes uma maior estabilidade diante das mudanças nas condições do sistema (BASSIN e DEZOTTI, 2011, KOLTER e GREENBERG, 2006).

O transporte de nutrientes, matéria orgânica e oxigênio se inicia por meio da adsorção na superfície do biofilme e subsequente difusão no filme líquido e interface líquido/biofilme. Por fim, esses elementos são transportados para o interior do biofilme. Em contrapartida, os produtos gerados seguem o caminho contrário, migrando em direção ao exterior do biofilme, conforme ilustrado na Figura 25 (BASSIN e DEZOTTI, 2011).

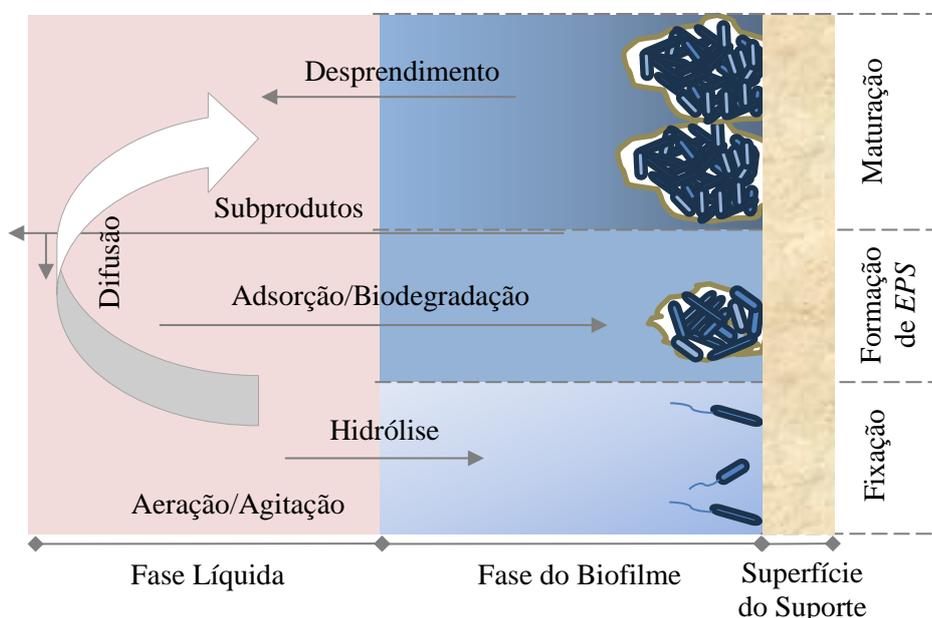


Figura 25 – Representação esquemática do transporte e biodegradação de nutrientes e matéria orgânica no biofilme aderido ao suporte. Fonte: adaptado de (MAHTO e DAS, 2022).

Dessa forma a capacidade de difusão de substratos encontra-se limitada em biofilmes de considerável espessura (RUSTEN *et al.*, 2006). Segundo XAVIER *et al.* (2003), espera-se que a espessura do biofilme em processos aeróbicos seja inferior a 150 μm , pois distâncias maiores podem comprometer a eficiência de penetração do oxigênio.

Os sistemas projetados para a nitrificação, que constitui a primeira etapa do processo convencional de remoção de nitrogênio, costumam possuir um biofilme mais delgado em comparação com aqueles destinados a remoção de matéria orgânica. Isso se

deve a maior sensibilidade a alterações ambientais e à taxa de crescimento relativamente mais baixa das bactérias autotróficas nitrificantes em comparação com as heterotróficas (BASSIN e DEZOTTI, 2011).

3.11 Reator de Leito Móvel com Biofilme

O desenvolvimento do *MBBR* (*Moving Bed Biofilm Reactor*) teve origem na Noruega no final da década de 1980 e início da década de 1990, conforme registrado nas patentes europeias (*n*^o 0,575,314) e norte-americanas (*n*^o 5,458,779). Esse avanço tecnológico foi resultado de uma colaboração entre a empresa Kaldnes Miljøteknologi, a Universidade de Ciência e Tecnologia da Noruega, e a Fundação para Pesquisa Científica e Industrial. Além disso, recebeu apoio financeiro da Agência de Controle de Poluição da Noruega e do Conselho de Pesquisa da Noruega (BASSIN e DEZOTTI, 2011, RUSTEN *et al.*, 1998, RUSTEN *et al.*, 2006).

Em 2002 ocorreu a junção da Kaldnes Miljøteknologi e a Anox AB, de modo que em 2004 a empresa passou a se chamar AnoxKaldnes (BASSIN e DEZOTTI, 2011). Em 1º de julho de 2007, a Veolia Water Solutions & Technologies, empresa especializada em tratamento biológico de águas residuais, adquiriu por €74 milhões a AnoxKaldnes, mantendo-a como uma unidade de negócios especializada no *MBBR* (DI BIASE *et al.*, 2019, VEOLIA, 2008).

3.11.1 Princípio de Funcionamento

O reator de leito móvel com biofilme é baseado na combinação das melhores características do reator de lodo ativado e dos processos com biofilme. Isso é possível uma vez que o biofilme cresce aderido à suportes (*biomedia*) que são mantidos fluidizados, em constante movimento, dentro do reator (ØDEGAARD, 2006, RUSTEN *et al.*, 2006). Dessa forma, o reator possui maior área superficial ativa para a adesão, crescimento e desenvolvimento de microrganismos quando comparado aos sistemas de leito fixo ou expandido (SAINI *et al.*, 2023).

Na tecnologia *MBBR* tanto processos aeróbicos, quanto anaeróbicos e anóxicos podem ser desenvolvidos, como ilustrado na Figura 26. Na primeira modalidade, a movimentação dos suportes é realizada mediante difusor de ar inserido no reator, sendo o oxigênio dissolvido fornecido em níveis superiores ao necessário para atividade dos microrganismos; já na segunda, tal função é exercida por um agitador mecânico. Em

ambas as configurações, a retenção dos suportes é assegurada por peneiras que impedem sua saída do reator (DI BIASE *et al.*, 2019, ØDEGAARD, 2006).

A turbulência do sistema, necessária para a manutenção da espessura e difusão dos substratos no biofilme, é um desafio, principalmente na fase de desenvolvimento do biofilme no *MBBR*. Nessa fase, como os suportes apresentam menor densidade em relação à água, apresentando maior tendência a flutuar e prejudicando a mistura. Quando a comunidade microbiana começa a se fixar e desenvolver, as condições de mistura melhoram em função do aumento de densidade do conjunto suporte/biofilme. Todavia, fluxos de ar ineficientes podem gerar regiões estagnadas e comprometer a eficiência do processo (DI BIASE *et al.*, 2019, RUSTEN *et al.*, 2006). Em geral, a hidrodinâmica é influenciada pelas características do suporte utilizado, pela fração de enchimento e pelo fluxo de ar injetado.

O crescimento aderido, como em outros processos com biofilme, resulta na ausência de recirculação de lodo, e no tempo de retenção de sólidos superior ao tempo de residência hidráulica (TRH). Essa condição favorece o desenvolvimento de uma comunidade microbiana mais especializada, capaz de obter um desempenho superior no tratamento de efluentes (CANLER *et al.*, 2012).

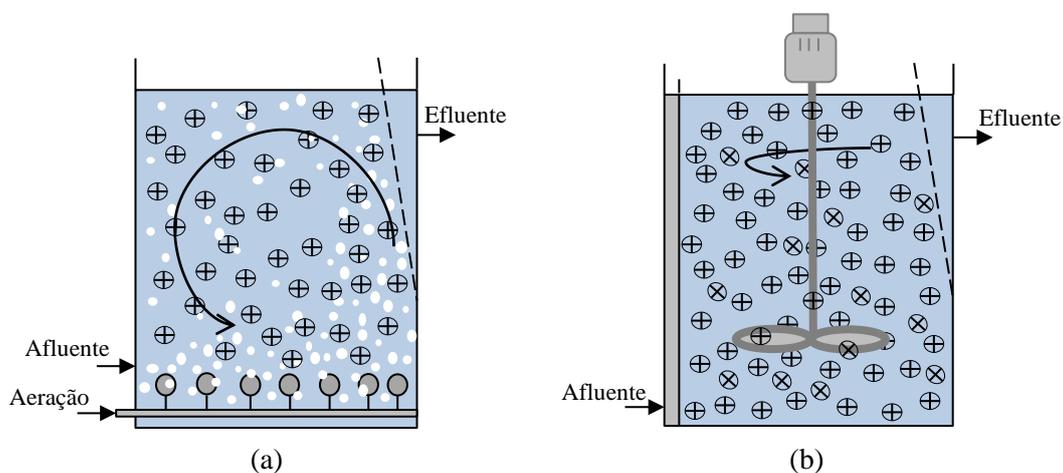


Figura 26 – Reator de leito móvel com biofilme: (a) *MBBR* aeróbio e (b) *MBBR* anaeróbio ou anóxico, com agitação mecânica. Fonte: adaptado de (RUSTEN *et al.*, 2006).

A Figura 27 sumariza as principais vantagens e desvantagens do *MBBR*. Em função das vantagens intrínsecas ao processo, as plantas de *MBBR* são muito utilizadas no tratamento de águas residuárias municipais e industriais (ØDEGAARD, 2006), incluindo aquelas altamente poluídas (MAHTO e DAS, 2022).

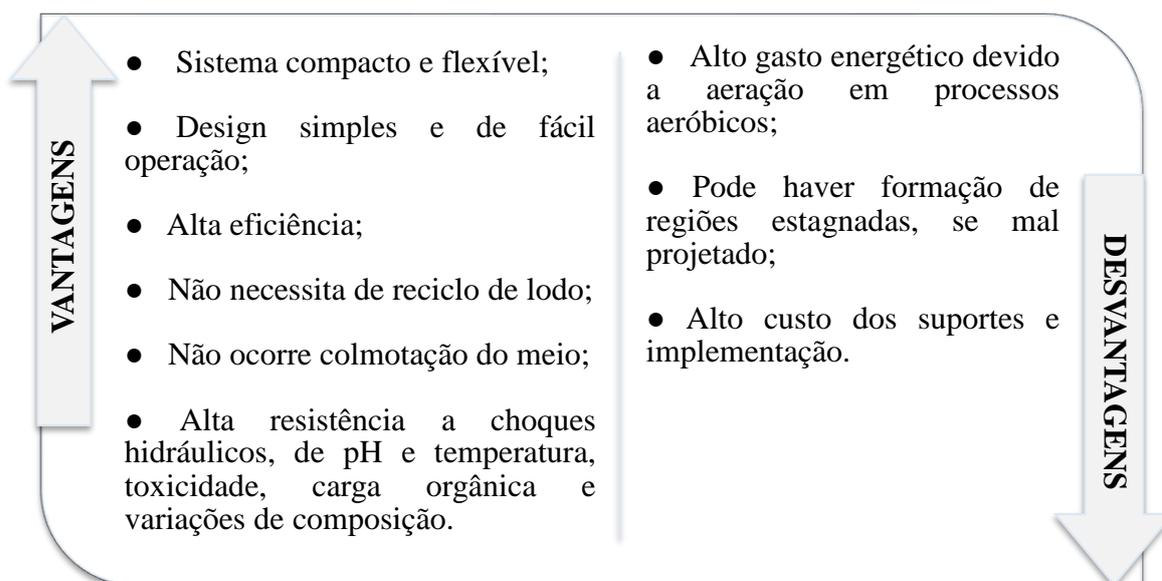


Figura 27 - Principais vantagens e desvantagens do *MBBR*. Fonte: adaptado de (BASSIN e DEZOTTI, 2011, MAHTO e DAS, 2022).

3.11.2 Suportes Utilizados no *MBBR*

O suporte adotado para o tratamento em sistema *MBBR* deve atender critérios específicos, como uma área superficial substancial para facilitar a colonização eficiente pelos microrganismos, resistência mecânica e capacidade de fluidização, preferencialmente com uma densidade entre 0,95 e 1,05 kg/m³. Além disso, o suporte deve apresentar uma estrutura aberta que viabilize a transferência de massa eficaz de nutrientes, matéria orgânica e oxigênio, enquanto previne obstruções resultantes do crescimento excessivo de biomassa (CANLER *et al.*, 2012).

O modelo de suporte mais empregado é o K1, desenvolvido pela AnoxKaldnesTM e confeccionado a partir de polietileno de alta densidade (PEAD). A estrutura geométrica do suporte proporciona vantagens hidrodinâmicas ao sistema. Consiste em um pequeno cilindro dividido internamente com aletas distribuídas na superfície externa, apresentando diâmetro nominal de 9,1 mm e comprimento nominal de 7,2 mm. Apresenta área específica superficial protegida de 500 m²/m³ e densidade de 0,95 g/cm³ (RUSTEN *et al.*, 2006). A escolha do PEAD como material primário para a fabricação desses suportes é justificada pela plasticidade, densidade e durabilidade (DI BIASE *et al.*, 2019).

De maneira geral, os suportes plásticos empregados em instalações que utilizam a tecnologia *MBBR* demonstram notável durabilidade. Um exemplo elucidativo desse fenômeno é observado na primeira planta comercial de *MBBR* operante na Noruega, na

qual, após 15 anos de funcionamento, os suportes permaneciam praticamente inalterados, sem evidências significativas de desgaste (RUSTEN *et al.*, 2006). Este caso exemplifica a resiliência e a habilidade desses suportes em manter suas propriedades estruturais ao longo de um período significativo de uso.

A Tabela 20 sumariza as características de alguns modelos de suporte empregados no *MBBR*. Como evidenciado, esses suportes proporcionam áreas superficiais substanciais, fundamentais para adesão, crescimento e desenvolvimento eficaz dos microrganismos, aspecto crucial para o desempenho otimizado dessa tecnologia (MAHTO e DAS, 2022).

Tabela 20 - Características de alguns dos suportes utilizados em sistemas *MBBR*. Fonte: adaptado de (¹DI BIASE *et al.*, 2019, ²MCQUARRIE e BOLTZ, 2011, ³RUSTEN *et al.*, 2006).

Suporte	D _n (mm)	C _n (mm)	D _a (kg/m ³)	A _s (m ² /m ³)
K1 ³	9,1	7,2	150	500
K2 ³	15	15	95	350
K3 ³	25	12	100	500
K5 ¹	25	-	-	800
C2 ¹	36	-	-	220
F3 ¹	46	-	-	200
Biofilm Chip (M) ²	48	2	-	1200
Biofilm Chip (P) ²	45	3	-	900
Matrix™ Sol ²	25	4	-	800
450 ²	22	15	-	402
515 ²	22	15	-	485

D_n – diâmetro nominal; C_n – comprimento nominal; D_a – densidade aparente; A_s – Área específica protegida: área total teoricamente disponível para adesão de biomassa por volume do reator completamente preenchido com *biomedia* (BASSIN e DEZOTTI, 2011).

3.11.3 Aspectos Operacionais

A eficiência do *MBBR* é dependente dos seguintes parâmetros: fração (ou razão) de enchimento, TRH, fluxo de oxigenação, pH, concentração de substratos e nutrientes na alimentação, natureza do suporte e microrganismos inoculados. O pH próximo à neutralidade e altos TRHs favorecem os microrganismos e garantem maior tempo de adaptação e interação com os poluentes (MAHTO e DAS, 2022).

A fração de enchimento (V_s/V_R) do reator - também conhecida como razão de recheio - definida como a razão entre o volume aparente ocupado pelas *biomedia* (V_s ,

medido em leito seco ou usando a densidade aparente) e o volume total do tanque (V_R). Trata-se de um parâmetro crítico para manter a livre movimentação dos suportes. Apesar de depender do modelo de suporte, em geral recomenda-se um valor máximo de 70%, sendo o ideal valores entre 20 e 70%. Portanto, quando utilizado no reator o suporte K1 ($A_s = 500 \text{ m}^2/\text{m}^3$) e razão de enchimento 50%, a área específica disponível para a adesão de microrganismos será de $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (MAHTO e DAS, 2022, RUSTEN *et al.*, 2006, SALVETTI *et al.*, 2006).

A concentração de biomassa aderida nos suportes do sistema *MBBR* geralmente varia de 1 a $8 \text{ kgSS}/\text{m}^3$. Essa faixa de concentração se assemelha, ou até mesmo supera, a quantidade presente em sistemas convencionais com biomassa em suspensão, como o processo de lodo ativado. No entanto, a biomassa aderida aos suportes permanece exclusivamente no interior do reator, resultando em uma especialização mais acentuada e oferecendo uma maior capacidade volumétrica de tratamento (RUSTEN *et al.*, 1995a e 1998 apud VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2012).

A manutenção de adequada hidrodinâmica do sistema, garantida pela aeração em sistemas aeróbios, é fundamental para controle da espessura do biofilme e transporte de substratos e produtos, além de proporcionar o desprendimento da biomassa aderida inerte e subsequente fixação de novos micro-organismos (MAHTO e DAS, 2022, BASSIN e DEZOTTI, 2011, RUSTEN *et al.*, 2006). O aumento da velocidade do fluido em contato com a superfície sólida resulta em um incremento na turbulência do sistema. Isso reduz a resistência à transferência de massa (nutrientes, oxigênio, matéria orgânica) no biofilme, o que, por sua vez, favorece a taxa de crescimento e desenvolvimento deste. No entanto, quando a velocidade do fluido ultrapassa um limite máximo, as forças de cisalhamento predominam, causando erosão e desprendimento do biofilme. Consequentemente, a quantidade de biomassa aderida nos suportes é reduzida (BOTT, 1993).

Em sistemas aeróbios operando com carga orgânica alta, uma concentração de aproximadamente $3 \text{ mg}/\text{L}$ de OD é suficiente para a manutenção do biofilme com espessura reduzida, prevenindo a obstrução dos suportes (RUSTEN *et al.*, 2006).

Quando o sistema *MBBR* é submetido a cargas orgânicas superficiais elevadas ($30 \text{ gDQO}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ou superiores), o biofilme se torna mais denso e compacto. Nesse cenário, é possível constatar a ausência ou presença de protozoários livres-natantes, como a *Vorticella spp.*, acompanhada por elevadas quantidades de bactérias. Em contrapartida, para cargas moderadas, variando entre 10 e $15 \text{ gDQO}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, espera-se encontrar uma ampla diversidade de protozoários ciliados. Em situações de cargas orgânicas baixas,

inferiores a 5 gDQO/(m²·d), os protozoários ciliados pedunculados são predominantes na composição do biofilme (ØDEGAARD, 2006).

3.11.4 Tratamento de Efluentes Contendo Agrotóxicos em *MBBR*

O estudo do tratamento de águas residuárias da indústria de agrotóxicos mediante tecnologia *MBBR* foi abordado por CHEN *et al.* (2007), CAO *et al.* (2016), MATHEUS *et al.* (2020) e GAIOTO *et al.* (2023). A Tabela 21 apresenta os trabalhos que avaliaram o tratamento de efluentes reais da indústria de agrotóxico em *MBBR*. No entanto, esses estudos não consideraram a remoção de ingredientes ativos de agrotóxicos. Na literatura, AZIZI *et al.* (2021), BOUTEH *et al.* (2021), AMIRI *et al.* (2022) e DARGAHI *et al.* (2021) avaliaram a biodegradação de agrotóxicos como diazinon, clorpirifós, malathion e 2,4-D.

CHEN *et al.* (2007) estudaram o tratamento de efluente de indústria de agrotóxicos com o processo Fenton-coagulação antecedendo o tratamento biológico em um *MBBR* a fim de reduzir a DQO e aumentar a biodegradabilidade do efluente. O efluente pré-tratado foi submetido ao tratamento biológico, que apresentou remoção de DQO maior que 86%.

CAO *et al.* (2016) estudaram o tratamento do efluente da indústria de agrotóxicos por meio de um sistema composto por *MBBR* anóxico e aeróbio em série, e obtiveram uma remoção de DQO, amônia e nitrogênio total de aproximadamente 85%, 98% e 70%, respectivamente.

GAIOTO *et al.* (2023) avaliou a eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogenada ao tratar uma mistura de águas residuárias composta por 4% de efluente industrial de agrotóxico pré-tratado em carvão ativado e 96% de efluente sanitário em *MBBR*. Ao longo do processo, o reator mostrou-se eficiente, atingindo remoção média de 88% e 86% de DQO e nitrogênio amoniacal, respectivamente.

MATHEUS *et al.* (2020) avaliaram a tratabilidade de um efluente composto por rejeitos industriais de agrotóxico e efluente sanitário em *MBBR*. Foram realizadas 7 fases operacionais, com variações de TRH (3 e 6 h), na proporção de efluente industrial (2 – 8% v/v) e nos lotes de efluente pré-tratado/bruto. A remoção de DQO variou de 48-84% e nitrogênio amoniacal de 36 – 95%. Ao avaliarem as taxas máximas específicas de remoção, concluíram que o pré-tratamento do efluente de agrotóxicos é benéfico para a atividade do biofilme e prevenir a inibição da nitrificação. O *MBBR* com TRH de 6 h

mostrou ser um tratamento eficiente até mesmo em condições de estresse, removendo até 84% de DQO e 95% de nitrogênio amoniacal total (TAN, *total amoniacal nitrogen*) com efluente com agrotóxico pré-tratado e 66% de DQO e 91% de TAN com efluente bruto.

AZIZI *et al.* (2021) estudaram a capacidade de biodegradação do organofosforado diazinon de águas residuárias sintéticas por *MBBR* por metodologia de superfície de respostas e o efeito da concentração inicial de diazinon (10 – 50 mg/L), com TRH entre 12 e 36 h e fração de enchimento entre 25 e 75%. Para tal, os suportes utilizados foram os do tipo 2H-BCN018KK3 (Kaldnes). Os efeitos das modificações no reator observados foram: o aumento da eficiência de remoção de diazinon quando o TRH passou de 12 h (75,55%) para 36 h (97,66%) e a fração de enchimento de 25% (68,9%) para 75% (97,66%); e a diminuição da remoção quando a concentração inicial de diazinon passou de 10 mg/L (97,66 %) para 50 mg/L (52,6 %). Os autores concluíram que a maior eficiência de remoção de diazinon pelo *MBBR* foi de 97,66% em TRH 36 h, fração de enchimento de 75% e concentração de diazinon de 10 mg/L. Sob essas condições, a concentração de diazinon na saída do reator foi de 0,23 mg/L.

BOUTEH *et al.* (2021) investigaram o desempenho do *MBBR* em relação à biotransformação e bioconversão dos agrotóxicos organofosforados clorpirifós e malathion. O reator foi operado por 300 dias, com suportes do tipo K3 AnoxKaldnes® e fração de enchimento de 50%, variando o TRH (3, 6, 10 e 24 h) e com carga orgânica equivalente de 7, 3,5, 2,1, e 0,875 gDQO/(m²·d). O sistema mostrou ser capaz de remover os dois compostos em todos os TRHs, porém a degradação foi maior com o aumento do TRH. A eficiência de remoção para o malathion foi de 70 – 97% e para o clorpirifós foi de 55 – 99%. O mesmo foi observado para a capacidade de remoção de DQO (> 90% em todos os TRHs). A capacidade de nitrificação foi influenciada pela carga orgânica aplicada, atingindo aproximadamente 100% em TRH de 24 h (baixa carga), enquanto em TRH de 3 h (alta carga) foi de 55%. Além disso, TRHs maiores resultaram em um biofilme mais fino com predominância de comunidades nitrificantes e heterotróficas de crescimento rápido no volume do biofilme. Por fim, os autores concluíram que um sistema ideal para remoção maior que 90% dos compostos e conversão total de DQO e nitrificação seria com TRH 10 h.

AMIRI *et al.* (2022) estudaram a remoção de diazinon mediante tratamento em *MBBR*. Neste trabalho, o reator foi enriquecido com *Pseudomonas putida* KT2440 transgênico com gene da peroxidase 2 do fungo *Pleurotus ostreatus* para a aumentar a capacidade de degradação. As remoções de DQO e diazinon obtidas foram de 95,46% e

97,47%, respectivamente. Além disso, o metabólito hidroxiiisopropil diazinon não foi detectado no reator.

DARGAHI *et al.* (2021) investigaram a eficiência de um sistema híbrido composto por processo eletroquímico tridimensional (3DE) e um *MBBR* para remoção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). No tratamento com *MBBR*, foi investigado o efeito do TRH (8 h, 12h e 24 h) e da fração de enchimento (30%, 50% e 70%). Os resultados mostraram que com o aumento do TRH e da fração de enchimento, a eficiência de remoção do reator aumentou. Assim sendo, as maiores eficiências de remoção do 2,4-D (97,33%) e DQO (88,95%) foram obtidas em TRH de 24 h e fração de enchimento de 70%.

Até o presente momento, não foram realizadas avaliações direcionadas à biodegradação do ingrediente ativo imidacloprido utilizando o processo *MBBR*. Essa lacuna evidencia a necessidade premente de investigar a eficiência desse método na remoção desse agente químico. A avaliação criteriosa da remoção do IMI por meio de tratamentos, tanto já estabelecidos quanto os propostos para aplicação industrial, torna-se fundamental para salvaguardar a qualidade da água e preservar a integridade do meio ambiente. Essa análise contribuirá para compreendermos melhor os potenciais e limitações do *MBBR* na degradação desse composto e na mitigação dos seus impactos ambientais.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 21 – Trabalhos reportados na literatura que utilizaram o reator de leito móvel com biofilme (*MBBR*) no tratamento de efluentes da indústria de agrotóxicos.

Efluente (Objetivo do tratamento)	Tipo de Tratamento	Condições de operação			Resultados de remoção obtidos para o <i>MBBR</i>	Ref. ^a
		TRH	Tipo de suporte	Fração de enchimento		
Efluente de indústria de agrotóxicos (Pré-tratamento para reduzir da DQO e melhorar a biodegradabilidade)	Pré-tratamento com Fenton + coagulação + <i>MBBR</i> .	1 d	Polímero + ingredientes inorgânicos nanométricos	Inicialmente 50%, após a estabilização foi reduzido para 40, 30, 20, 15 e 10%	DQO > 86%, para fração de 50%; DQO entre 80 e 50%, com aumento no tempo de estabilização; DQO > 80% e COT > 85% até a fração 15%.	[1]
Água residuária de indústria química (agrotóxico) e de esgoto doméstico (Nitrificação de efluente salino)	Pré-tratamento com ozonização e adsorção (PAC) + <i>MBBR1</i> - Reator IND + <i>MBBR2</i> - Reator C	48 h	R1- Kaldnes K3 R2- Biomedia AMB	40% para ambos os reatores	<i>MBBR1</i> – Amônia ≈ 17%; <i>MBBR2</i> – Amônia > 80%; <i>MBBR2</i> - Amônia > 90% (esgoto e efluente industrial pré-tratado).	[2]
Efluente de indústria de agroquímicos (remoção de matéria orgânica e nitrogênio)	<i>MBBR</i> anóxico (R1) e aeróbio (R2) em série + Microfiltração + Osmose Inversa	R1= 12 h R2= 24 h	Kaldnes K1	R1 = 50% R2 ≈ 50%	DOC ≈ 78%; DQO ≈ 85%; Amônia ≈ 98%; Nitrogênio Total ≈ 70%.	[3]

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Efluente (Objetivo do tratamento)	Tipo de Tratamento	Condições de operação			Resultados de remoção obtidos para o <i>MBBR</i>	Ref. ^a
		TRH	Tipo de suporte	Fração de enchimento		
Tratamento de uma mistura de efluentes da indústria de agrotóxicos composta por 91,5% de efluente sanitário, 3,8% efluente industrial de agrotóxico pré-tratado e 4,8% lixiviado em <i>MBBR</i> seguido de processos convencionais e membrana (reúso)	<i>MBBR</i> + Coagulação/Floculação Sedimentação + Filtro de Areia + Filtro Cartucho	6h	Kaldnes K1	50%	DQO – 64 a 89% Valores abaixo de 100 mgDQO/L Nitrogênio amoniacal - 89 e 98%	[4]
Tratamento de uma mistura de águas residuárias composta por 96% de efluente sanitário e 4% efluente industrial de pré-tratado (PAC) agrotóxico em <i>MBBR</i> seguido de processos convencionais e UF (reúso)	<i>MBBR</i> + Coagulação/Floculação + Sedimentação + Filtro de Areia + Filtro Cartucho + Ultrafiltração +	6 h	Kaldnes K1	50%	DQO – 65 a 95%, média 86% Valores abaixo de 100 mgDQO/L Nitrogênio amoniacal – 0 – 22 mg/L com remoção média de 88%	[5]
Efluente composto por águas residuárias de agrotóxico pré-tratada (EPT) ou bruta (IR) e efluente sanitário (Avaliação da tratabilidade) Variação de EPT e IR: 2 – 8%	<i>MBBR</i>	3 – 6 h	Kaldnes K1	50%	A mistura de efluentes mostrou ser eficientemente tratável em <i>MBBR</i> operado em TRH 6 h, com remoções de até 84% de DQO e 95% de TAN com EPT, e de 66% de DQO e 91% de TAN com IR. Presença de compostos persistentes e seus efeitos adversos a nitrificação foram revelados.	[6]

DQO – demanda química de oxigênio; COT – carbono orgânico total; TAN – nitrogênio amoniacal total; TRH – tempo de retenção hidráulica; EPT – água residuária da indústria de formulação de agrotóxicos, pré-tratada com carvão ativado; IR – água residuária bruta da indústria de formulação de agrotóxicos; PAC - *powdered activated carbon* (carvão ativado em pó); Reator IND, alimentado com águas residuárias de uma indústria química proveniente de lodo ativado; Reator C – reator controle, alimentado com esgoto doméstico tratado; UF – ultrafiltração. ^a[1] (CHEN *et al.*, 2007); [2] (BASSIN *et al.*, 2011); [3] (CAO *et al.*, 2016); [4] (PINTO *et al.*, 2018); [5] (GAIOTO *et al.*, 2023); [6] (MATHEUS *et al.*, 2020).

4 Materiais e Métodos

A maior parte dos procedimentos experimentais foi realizada nas instalações do Laboratório de Controle e Poluição das Águas (LabPol), vinculado ao Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE/UFRJ. As análises de quantificação do princípio ativo foram conduzidas pelo Laboratório de Espectrometria de Massas (LABEM-LADETEC-IQ-UFRJ), enquanto a visualização microscópica e a observação visual do biofilme foram realizadas, respectivamente, no Laboratório de Bioprocessos do PEQ/COPPE/UFRJ e no Laboratório de Corrosão (Labcorr) da COPPE/UFRJ.

4.1 Reator de leito Móvel com Biofilme (*MBBR*)

4.1.1 Unidade Experimental

A fim de avaliar a eficiência do *MBBR* em termos de remoção de matéria orgânica, nitrogenada e imidacloprido, foi utilizada a configuração experimental detalhada na Figura 28.

Os experimentos foram conduzidos em um reator de escala de bancada feito de vidro borossilicato, com formato cilíndrico de fundo cônico, visando otimizar a movimentação dos suportes no meio, e volume útil de 315 mL. A escolha do vidro como material para o reator foi deliberada para prevenir a potencial adsorção do poluente em sua superfície interna. Além disso, durante a operação do *MBBR* com a presença de imidacloprido em sua alimentação, uma precaução adotada foi o revestimento do reator com papel alumínio. Essa medida foi tomada estrategicamente para salvaguardar o composto contra possíveis processos de fotodegradação induzidos pela exposição à luz solar. Esta prática foi crucial para manter a estabilidade e integridade do IMI durante as análises e experimentos.

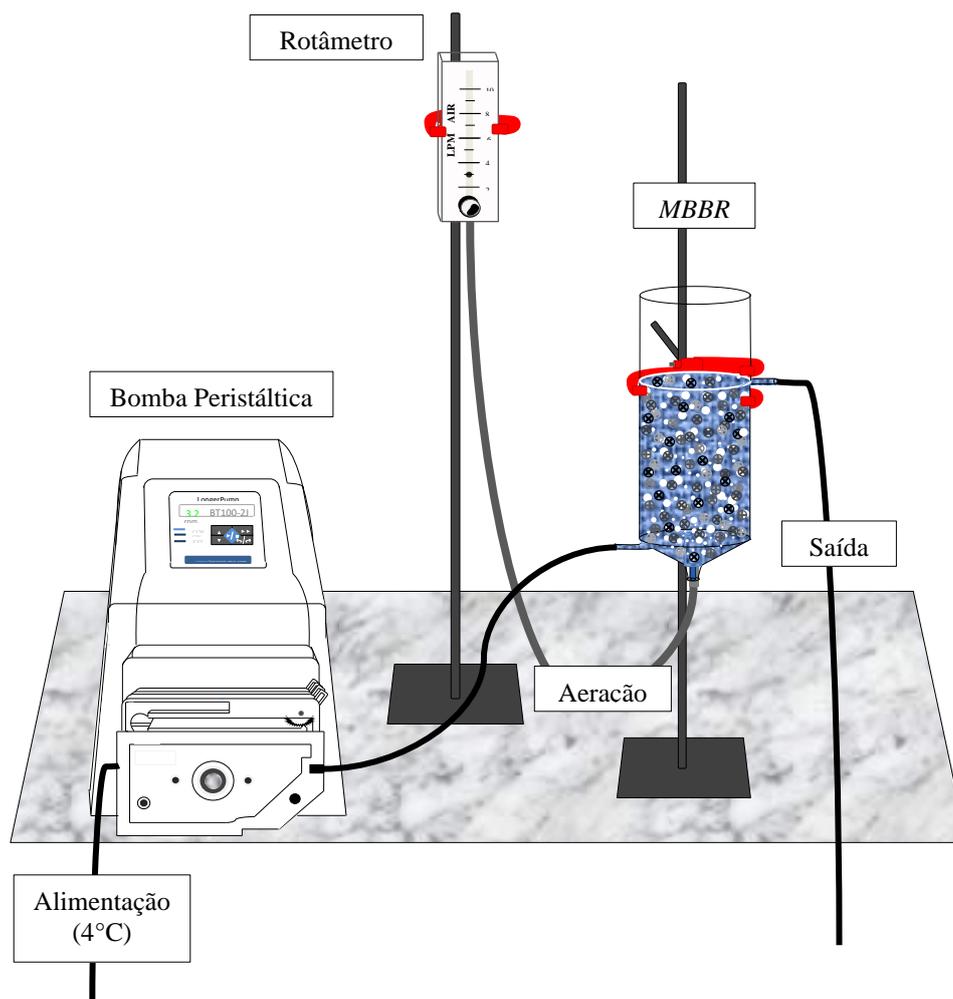


Figura 28 – Esquema do sistema de tratamento ilustrando o *MBBR* e seus componentes em escala de bancada.

O suporte selecionado para este estudo foi o do tipo K1, fabricado pela AnoxKaldnes®, confeccionado a partir de polietileno de alta densidade, cujas propriedades estão detalhadas na Tabela 22. A razão de recheio adotada foi de 50%, proporcionando uma área específica efetiva de $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ para o crescimento e desenvolvimento do consórcio microbiano. O TRH empregado foi de 6 h, valor previamente estabelecido em estudos anteriores realizados no LabPol para o tratamento de efluentes provenientes de uma indústria de formulação de agrotóxicos (PINTO *et al.*, 2018, GAIOTO *et al.*, 2023, MATHEUS *et al.*, 2020). Os principais parâmetros operacionais do reator estão resumidos na Tabela 23, enquanto outros como a temperatura, o pH e a concentração de oxigênio dissolvido estão descritos como parte dos resultados na seção 5.1.

Tabela 22 - Características do suporte do tipo K1 empregado no reator biológico Fonte: adaptado de (RUSTEN *et al.*, 2006).

Imagem K1	Características	Suporte K1
	Forma	Cilíndrica com cruz interna e aletas externas
	Diâmetro nominal (mm)	9,1
	Comprimento nominal (mm)	7,2
	Densidade aparente (kg/m ³)	150
	Área específica protegida (m ² /m ³)	500

Tabela 23 - Resumo dos parâmetros operacionais do reator.

Tipo de suporte	Razão de recheio (%)	Quantidade de suportes	Volume do reator (mL)	TRH (h)
AnoxKaldnes® K1 (Veolia)	50	152	315	6

O reator operou em modo contínuo, mantido à temperatura ambiente, com alimentação em fluxo ascendente proporcionado por uma bomba peristáltica de baixa vazão da LongerPump®, modelo BT100-2J. O suprimento/afluente do reator foi mantido sob refrigeração, entre 4 e 6 °C, a fim de evitar biodegradação precoce antes de ser alimentado ao reator. Este suprimento foi conduzido por intermédio de uma mangueira de silicone conectada ao cabeçote da bomba, para uma mangueira de PVC, que se conectava a uma abertura lateral inferior no reator. O preparo do afluente era realizado com uma frequência de uma a duas vezes por semana.

A aeração necessária para manutenção da hidrodinâmica do sistema e do consórcio microbiano foi realizada continuamente por meio de um difusor poroso, posicionado na região central inferior do reator. Este dispositivo estava conectado a um rotâmetro, permitindo o controle do fluxo de ar insuflado em cerca de 6 L/min. O ar era proveniente de uma linha central de ar comprimido que atende o laboratório a partir de um compressor. A concentração de oxigênio dissolvido foi mantida em excesso, em torno de 7 mg/L.

4.1.2 Inoculação e Partida do MBBR

Para o desenvolvimento deste estudo, inicialmente, procedeu-se à inoculação do reator com o intuito de promover o crescimento e desenvolvimento do biofilme nos

suportes. Essa etapa envolveu a inserção de dois suportes provenientes de um *MBBR* alimentado com efluente sintético contendo DQO de 450 mg/L e nitrogênio amoniacal de 60 mgNH₄⁺-N/L, juntamente com um suporte oriundo de um *MBBR* dedicado à nitrificação, cujo afluente era desprovido de carbono orgânico. Ambos os reatores, em escala de bancada, encontravam-se em operação no LabPol por um período superior a dois anos. Essa ação marcou o início da aclimatação, durante a qual o *MBBR* foi alimentado com efluente sanitário sintético para estimular o crescimento, o desenvolvimento e adesão do biofilme nos demais suportes.

Inicialmente, o reator foi submetido a uma DQO de 300 mg/L com o intuito de estimular a formação do biofilme. Posteriormente, no 67^o dia de operação do reator, a DQO foi ajustada para 200 mg/L, valor aproximado ao do efluente sanitário real empregado no estudo conduzido por GAIOTO *et al.* (2023). Após esse ajuste, a composição do efluente sanitário sintético consistia em 0,19 g de glicose/L, 0,34 g NaHCO₃/L, 0,115 g NH₄Cl/L, 0,02 g KH₂PO₄/L, 0,025 g K₂HPO₄ e 0,5 mL de solução de elementos-traço⁸, resultando na DQO teórica supracitada e em uma concentração de nitrogênio amoniacal de 30 mg/L. Esta fase específica do estudo foi denominada como fase I, estabelecendo as condições iniciais para a avaliação do desempenho do reator.

4.1.3 Fases Operacionais do *MBBR*

Com o objetivo de avaliar o desempenho do *MBBR* na remoção do PA de inseticida imidacloprido, foi realizada uma série de etapas experimentais. Inicialmente, o reator foi alimentado com efluente sanitário sintético (fase I). Após um período de aclimatação de 133 dias, durante o qual o *MBBR* atingiu estabilidade na remoção de matéria orgânica e nitrogenada, procedeu-se à transição para a fase II deste estudo. Nesta etapa, o reator foi alimentado com uma solução composta por efluente sanitário sintético com a mesma composição da fase anterior (fase I), e IMI em uma concentração de 5 mg/L, cuja DQO teórica era de aproximadamente 11,26 mg/L. Porém, o IMI permaneceu inalterado no reator, sinalizando uma possível resistência à degradação. Diante dessa observação, foi adotada a estratégia de limitação da fonte de nitrogênio (NH₄Cl) na alimentação do reator, até que essa fonte fosse exclusivamente proveniente do IMI, representando 1,37 mgN/L em uma concentração de 5 mg/L de IMI. Essa abordagem foi

⁸ Fonte: VISHNIAC e SANTER (1957).

realizada a fim de estimular os microrganismos a degradarem o IMI para assimilação de nitrogênio. Como resultado, o estudo foi dividido em cinco fases, conforme detalhado na Tabela 24, a qual apresenta a composição do meio sintético usado na alimentação do reator ao longo dessas etapas experimentais.

Tabela 24 – Composição do meio sintético utilizado na alimentação do *MBBR* durante as cinco fases de operação do reator.

Composto	Unidades	Concentração				
		Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV	Fase V
Glicose (C ₆ H ₁₂ O ₆)	g/L	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
	mg DQO/L	200	200	200	200	200
Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃)	g/L	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
Cloreto de amônio (NH ₄ Cl)	mg/L	115	115	57	9,51	N/C
	mg NH ₄ ⁺ -N/L	30	30	15	2,5	
Potássio Monobásico (KH ₂ PO ₄)	mg/L	20	20	10	2,46	2,46
Fosfato de Potássio Dibásico (K ₂ HPO ₄)	mgP/L	4,55	4,55	2,28	0,56	0,56
	mg/L	25	25	13	3,08	3,08
Solução de elementos traços*	mL/L			0,5		
Imidacloprido	mg/L	N/C	5,0	5,0	5,0	5,0

N/C: não contém; *Fonte: VISHNIAC, SANTER, 1957.

Na fase inicial (fase I) do experimento com meio sintético, a proporção entre os elementos carbono (C), nitrogênio (N) e fósforo (P) foi ajustada para 200:30:9 (DQO:N:P). Com base na relação convencional DQO:N:P de 100:5:1, a concentração mínima necessária de nitrogênio deveria ser de 10 mg/L. Durante as fases I, II e III, tanto o nitrogênio quanto o fósforo foram dosados em excesso para garantir a disponibilidade dos nutrientes essenciais ao desenvolvimento microbiano. Na fase III, a concentração de N proveniente do NH₄Cl foi reduzida à metade para observar os efeitos de uma menor disponibilidade de nitrogênio no desempenho do reator. Na fase IV, o reator operou com uma concentração de N abaixo do nível requerido, resultando em um excesso de glicose. Por fim, na fase V, o IMI foi utilizado como a única fonte de N do sistema, com o intuito de avaliar se a eliminação total do NH₄Cl da alimentação do reator poderia favorecer a

degradação do IMI. Durante a transição da fase IV para V, a concentração de fósforo foi mantida constante para isolar os efeitos das mudanças na fonte de N.

A fase I foi conduzida por 132 dias; a fase II, foi realizada do dia 133 ao 690, totalizando 558 dias. A fase III ocorreu entre os dias 691 a 723 (34 dias), e a fase IV, do dia 724 a 764 (41 dias). A fase V se estendeu do dia 765 a 833 (69 dias). A maior duração da fase II foi atribuída à pandemia de COVID, à espera para a quantificação do IMI no efluente, necessária para a definição das fases subsequentes, e à realização do exame de qualificação.

A solução aquosa contendo IMI era preparada semanalmente, sendo submetida à agitação magnética por um período de 24 h para assegurar a completa dissolução do IMI na água. Este procedimento foi adotado para garantir homogeneidade e uniformidade da solução, e para garantir consistência para as análises realizadas. O princípio ativo imidacloprido utilizado neste estudo, com grau analítico de pureza de 99,1%, foi fornecido pela Bayer. Os detalhes pertinentes à descrição, especificação e os resultados obtidos da análise da amostra deste princípio estão disponibilizados na Tabela 25.

Tabela 25 - Descrição, especificação e resultado do princípio ativo utilizado no estudo.

Princípio ativo	Descrição	Especificação	Resultado
Imidacloprido <i>Lote: 2019093238</i>	Teor	$\geq 97,0\%$	99,1%
	Água	$\leq 0,5\%$	0,18%
	Ethylene nitroguanidine	$\leq 0,2\%$	0,19%
	Bisalkyl-NTN	$\leq 0,5\%$	0,33%
	Outras impurezas	$\leq 0,1\%$	Qualificado
	Imidacloprido 1	-	95,2%
	Imidacloprido 3	-	4,8%
	Aparência	Pó esbranquiçado	Qualificado

4.2 Métodos Analíticos

O desempenho do reator foi avaliado por meio do acompanhamento de uma série de parâmetros nas correntes de entrada e saída do reator. A Tabela 26 compila todas as características monitoradas, seus métodos analíticos correspondentes e os equipamentos empregados para a realização dessas análises. É importante ressaltar que as análises das amostras, geralmente, eram realizadas no dia seguinte à preparação do meio sintético e à limpeza do reator, devido à degradação potencial dos compostos presentes e à necessidade de garantir a representatividade dos resultados obtidos.

CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 26 – Ensaio analíticos realizados ao longo do período de operação do MBBR.

Análise	Equipamentos Utilizados	Método
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Blocos digestores Cienlab, modelo CE-350 Espectrofotômetro Hach®, modelo DR3900	Método colorimétrico 5220 D (APHA, 2005)
Nitrogênio Amoniacal (NH_4^+)		Método colorimétrico do reagente de Nessler, de acordo com o procedimento 4500-NH ₃ (APHA, 1992)
Nitrito (NO_2^-)	Vortex Mixer, KASVI basic, modelo K45-2810 Espectrofotômetro Hach®, modelo DR3900	Método colorimétrico do reagente NED, de acordo com o procedimento 4500-NO ₂ ⁻ B (APHA, 1992)
Nitrato (NO_3^-)		Método colorimétrico Brucina, de acordo com o procedimento 352.1 (APHA, 1976)
Sólidos Suspensos Totais (SST), Voláteis (SSV) e Fixos (SSF)	Estufa ICAMO, modelo 4 Mufla	Método padronizado 2540D e 2540E (APHA, 2005)
Determinação de Proteínas Totais (PT)	Vortex Mixer, KASVI basic, modelo K45-2810 Agitador Fisatam, modelo 754 A	Reativo de Bradford
Determinação de Polissacarídeos Totais (PS)	Macrocentrífuga Benfer Espectrofotômetro Hach®, modelo DR3900	Método de Dubois <i>et al.</i> (1956)
pH	Eletrodo de pH, modelo HANNA® Instruments	Método eletrométrico 4500-H ⁺ B (APHA, 2005),
Oxigênio Dissolvido (OD)	Eletrodo de íon seletivo de O ₂ da HANNA® Instruments, modelo HI98193	-
Temperatura (°C)	Termostato acoplado ao equipamento de OD - HANNA® Instruments, modelo HI98193	-
Microscopia ótica	Microscópio ótico ZEISS	-
Alteração visual do biofilme	Estereoscópio modelo Axio Imager M2m – Carl Zeiss	-

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

Os teores de sólidos aderidos totais, fixos e voláteis foram quantificados mediante adaptação dos métodos padrão 2540 B e 2540 E (APHA, AWWA, *et al.*, 2017). Iniciou-se o método pela raspagem do biofilme aderido na superfície de 3 a 4 suportes K1 com o auxílio de uma escova interdental e água destilada. O biofilme desprendido foi então colocado em um cadinho previamente seco e pesado (P_1). Em seguida, o conjunto foi seco a 103-105°C por 24 h (P_2), em estufa ICAMO modelo 4, e, então, calculou-se a concentração de SAT por unidade de área no reator. Em seguida, o conjunto (cadinho + sólidos) foi levado a mufla à 550°C por 1 h (P_3). O teor de sólidos aderidos fixos foi determinado pela diferença dos sólidos totais e voláteis. As Equações (12), (13) e (14) mostram os respectivos cálculos dos teores de SAT, SAV e SAF, em que n representa o número de suportes utilizados na análise, V volume do reator (L) e N o número total de suportes contidos no reator.

$$SAT \left(\frac{g \text{ SAT}}{L} \right) = \left(\frac{(P_2 - P_1)}{V} \right) \cdot \left(\frac{N}{n} \right) \quad (12)$$

$$SAV \left(\frac{g \text{ SAV}}{L} \right) = \left(\frac{(P_2 - P_3)}{V} \right) \cdot \left(\frac{N}{n} \right) \quad (13)$$

$$SAF \left(\frac{g \text{ SAF}}{L} \right) = (SAT - SAV) \quad (14)$$

A concentração de sólidos aderidos totais e voláteis por unidade de área foi determinada conforme expresso na Equação (15).

$$SAT \left(\frac{g \text{ SAT}}{m^2} \right) = \frac{SAT \left(\frac{g \text{ SAT}}{m^3} \right)}{\left(\frac{V_s}{V_r} \right) * A_s} \quad (15)$$

Em que SAT ($g \text{ SAT}/m^3$) representa a concentração de sólidos aderidos totais, $\left(\frac{V_s}{V_r} \right)$ a fração de enchimento do reator (50%) e A_s a área específica protegida do suporte ($500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ para suporte K1).

4.3 Taxas Máximas de Utilização de DQO e Nitrogênio Amoniacal

Para avaliar as taxas máximas de utilização de DQO solúvel e nitrogênio amoniacal, testes em batelada foram realizados antes e após a introdução do ingrediente ativo imidacloprido no reator e no 184º dia. Inicialmente, o reator foi esvaziado e sua alimentação interrompida, dessa forma, garantiu-se que a biomassa contida no reator era apenas de sólidos aderidos. Em seguida, o *MBBR* foi preenchido com um volume conhecido (248 mL) da solução de alimentação correspondente à fase de operação correspondente (sem e com IMI). Os testes duraram 6 h, com amostragens (7 mL) regulares: na primeira hora, de 15 em 15 min; da segunda à quinta hora, de 30 em 30 min; e, por último, após 1 h. Então, as amostras eram imediatamente filtradas em membrana de nitrato de celulose de diâmetro 0,45 µm, a fim de evitar atividade microbiana. Ao final dos testes, três suportes eram removidos do reator para a análise de sólidos aderidos, sendo posteriormente reintroduzidos no reator. As condições de pH, temperatura e OD estão descritas nos resultados dos testes (seção 5.6).

De acordo com MATHEUS *et al.* (2020), a concentração do substrato decai linearmente com o tempo enquanto houver excesso de substrato, e na ausência de agentes inibidores. Dessa forma, a “taxa máxima” de remoção pode ser determinada como o coeficiente angular da regressão linear dos dados iniciais do teste e com correções em relação ao volume amostrado.

4.4 Quantificação do Imidacloprido por ESI(±)-Orbitrap-HRMS

A quantificação do ativo imidacloprido no efluente foi realizada por intermédio do espectrômetro de massas híbrido Quadruplo-Orbitrap de alta resolução e exatidão em massas, modelo Thermo QExactive (Thermo Scientific, Bremen, Alemanha), com fonte de ionização por eletronebulização / *electrospray* (ESI), Figura 29. O espectrômetro foi calibrado externamente com soluções de íons positivos e negativos Pierce™ LTQ Velos ESI (Thermo Scientific, Rockford, IL, EUA). As condições analíticas estão representadas na Tabela 27.



Figura 29 – Equipamento utilizado para quantificação de IMI. Espectrômetro de massas: ESI(±)-Orbitrap-HRMS. Laboratório de Espectrometria de Massas (LABEM-LADETEC-IQ-UFRJ).

Tabela 27 - Condições analíticas de ESI(±)-Orbitrap-HRMS

	Positivo
Modo de ionização aplicado*	ESI(+)-Orbitrap-HRMS
Resolução em massa no m/z 200 (<i>FWHM</i>)	140.000
Voltagem do spray (kV)	3,6
Temperatura da fonte (°C)	-
Gases de fonte (<i>auxiliary/sheath/sweep</i>)	0/10/0
Vazão de infusão ($\mu\text{L}/\text{min}$)	10
Nível de radiofrequência da <i>S-Lens</i> (%)	60
Temperatura do capilar (°C)	320
Varreduras	50

* $[\text{M}+\text{H}]^+$ e $[\text{M}+\text{Na}]^+$ - devido à presença de sódio no meio.

As amostras de efluente provenientes do reator foram submetidas ao processo de centrifugação, em vez de filtração, com o intuito de evitar possíveis perdas de IMI por adsorção na membrana ou no meio filtrante. Esse procedimento possibilitou a separação do sobrenadante, o qual foi cuidadosamente coletado e armazenado em recipientes de vidro. Estes recipientes foram preservados em um freezer, entre -18 e -20°C, para assegurar a estabilidade das propriedades químicas das amostras até o momento da análise. Posteriormente, essas matrizes foram encaminhadas ao Laboratório de Espectrometria de Massas (LABEM-LADETEC-IQ-UFRJ), onde foram submetidas a injeção no espectrômetro de massas a fim de realizar a quantificação de IMI presente nas amostras.

O recipiente utilizado para armazenar o meio sintético era composto de vidro borossilicato. Regularmente, em intervalos semanais, procedia-se à limpeza do recipiente utilizando ácido clorídrico 10% com o intuito de evitar o crescimento microbiano no seu interior e, assim, evitar a potencial degradação dos compostos presentes na solução. Já as mangueiras, utilizadas para o transporte do meio sintético, eram limpas por imersão em solução de hipoclorito de sódio por 3 h. Estas práticas eram essenciais para preservar a integridade química e a estabilidade do meio sintético, garantindo condições ideais para a realização das análises laboratoriais.

Dessa forma, no decorrer do estudo, duas curvas analíticas foram desenvolvidas para a determinação da concentração de imidacloprido presente no efluente. Os padrões dessas curvas foram preparados com concentrações de IMI variando de 1,00 a 10,00 mg/L e de 1,00 a 7,50 mg/L, empregando-se a matriz estabilizada, ou seja, o efluente do *MBBR* sem adição de IMI como base. Na fase I, a curva de calibração foi obtida com as seguintes concentrações: 1,00; 2,50; 5,00; 7,50 e 10,0 mgIMI/L. Já nas fases subsequentes (III, IV e IV), a curva analítica foi construída com as seguintes concentrações: 1,00; 2,50; 5,00 e 7,50 mgIMI/L. A Figura B.2 e a Figura B.3 (apêndice B) apresentam as duas curvas analíticas empregadas na quantificação do IMI presente no efluente.

4.5 Extração do Imidacloprido do Biofilme

Para a quantificação aproximada do imidacloprido adsorvido ao biofilme aderido nos suportes K1, foi utilizada a metodologia baseada na extração de amostra de biomassa de sistemas de lodo ativado de TERNES *et al.* (2002), com algumas modificações. A extração por ultrassom com solvente foi realizada em duplicata. Amostras de biofilme foram removidas mediante a utilização de pinça metálica. A fim de obter aproximadamente 5 g de biofilme úmido, foram utilizados 22 suportes (amostra 1 - 5,01 g e amostra 2 - 5,06 g). O biofilme retirado foi condicionado em tubo Falcon de 50 mL, no qual foi realizada a adição de 5,00 mL de metanol (Honeywell B&J Brand® - solvente de alta pureza para HPLC, CG, análises de resíduos de agrotóxico e espectrofotometria). Para cada etapa da extração, as amostras foram colocadas durante 10 min em um ultrassom da marca Unique, modelo 1400 A. Após centrifugar a mistura, em centrífuga digital da marca Novatecnica, modelo NT 812, a 3000 rpm por 5 min, e o sobrenadante foi coletado. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes. Ao final de cada etapa os sobrenadantes foram coletados em um mesmo frasco.

A concentração de IMI adsorvida no biofilme foi determinada por meio de curva analítica no modo de ionização positivo, realizada em metanol nas mesmas condições analíticas (Tabela 27). O cálculo da concentração aproximada de IMI adsorvido foi realizado considerando-se a quantidade de sólidos aderidos totais.

4.6 Principais Cálculos Realizados

4.6.1 Cálculo das Eficiências de Remoção

As eficiências de remoção (η) são expressas pela relação entre a diferença de um parâmetro no afluente (A) e no efluente (E) dividido pelo parâmetro no afluente, como mostrado na Equação (16).

$$\eta = \left(\frac{C_A - C_E}{C_A} \right) \cdot 100\% \quad (16)$$

4.6.2 Balanço de Nitrogênio

O balanço de nitrogênio do sistema foi realizado levando em consideração a concentração das espécies nitrogenadas analisadas ($NH_4^+ - N$; $NO_2^- - N$ e $NO_3^- - N$) no afluente (A) e no efluente (E), e a quantidade de nitrogênio assimilada para crescimento celular e desnitrificada (N). No afluente, as concentrações de $NO_2^- - N$ e $NO_3^- - N$ eram praticamente nulas, seus valores foram desconsiderados nestes cálculos, assim o balanço foi calculado conforme a Equação (17).

$$\left([NH_4^+ - N]_A - ([NH_4^+ - N]_E + [NO_2^- - N]_E + [NO_3^- - N]_E) \right) - N = 0 \quad (17)$$

4.6.3 Taxa Específica de Desprendimento do Biofilme (k_d)

A taxa específica de desprendimento do biofilme (k_d), Equação (18), expressa em $\left[\frac{gSST}{m^2 \cdot d} \right]$, foi determinada de acordo com BASSIN *et al.* (2016).

$$k_d = \frac{Q \cdot SST}{\left(\frac{V_s}{V_r} \right) \cdot A_s \cdot V} \quad (18)$$

Em que A_s representa a área específica protegida do suporte ($500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ para suporte K1), V o volume do reator (m^3), $\left(\frac{V_s}{V_r}\right)$ a fração de enchimento do reator (50%), Q a vazão volumétrica do reator (L/d) e SST a concentração de sólidos suspensos totais na saída do reator (g/L), assumida como equivalente à concentração interna em sistemas perfeitamente agitados.

4.6.4 Fração de Nitrogênio Assimilado

Como a composição celular é dada por $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, considera-se que 12,4% da fração volátil é nitrogênio (HENZE *et al.*, 2008). Assim, assumindo que essa biomassa corresponde à da saída do reator, isto é, no efluente (E), a estimativa de fração de nitrogênio removido no anabolismo em relação ao nitrogênio total removido é expressa pela Equação (19) (MATHEUS, 2020).

$$\text{Fração de N Assimilado} = \frac{0,124 \cdot [\text{SSV}]_E}{[\text{NH}_4^+ - \text{N}]_A - [\text{NH}_4^+ - \text{N}]_E} \quad (19)$$

5 Resultados e Discussão

5.1 Parâmetros Operacionais: pH, Temperatura e OD

O pH, a temperatura e o OD são parâmetros essenciais para garantir o bom funcionamento dos processos biológicos de tratamento de efluentes.

A Figura 30 ilustra a variação de pH ao longo das fases de operação do reator. Conforme destacado por CHEN *et al.* (2006), o pH ideal para as bactérias nitrificantes varia entre 7,0 a 9,0, com valores ideais de 7,2 a 8,8 para *Nitrosomonas* e de 7,2 e 9,0 para *Nitrobacter*. Por outro lado, as bactérias heterotróficas demonstram atividade em pH entre 5,5 a 8,5, com ótimo crescimento em pH 7,0. Quando a nitrificação e a remoção de matéria orgânica são pretendidas, o intervalo de pH mais favorável se situa de 7,5 a 8,5 (SANT'ANNA JR., 2013). Durante a fase I, observou-se que o pH variava entre 6,6 e 7,6, com uma média de $7,0 \pm 0,3$, requerendo, portanto, ajuste mediante bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) para assegurar a conformidade do pH do efluente com o intervalo recomendado. Tal ajuste resultou em uma melhora na eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, conforme será discutido no item 5.3.1.

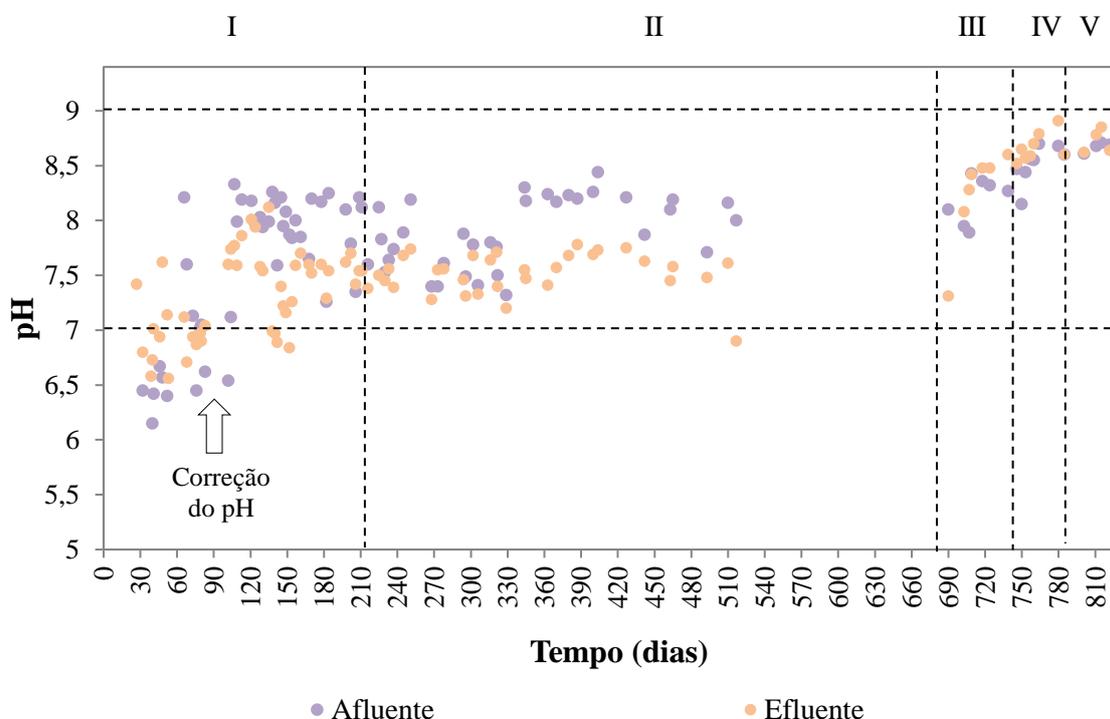


Figura 30 – Registros dos valores de pH ao longo do período operacional do reator, com a delimitação das transições entre as fases indicada pela linha vertical tracejada.

Ao longo da operação do *MBBR* com efluente sintético (fase I), os valores de pH variaram de 6,6 a 8,0, com média de $7,2 \pm 0,5$. Na fase II, quando o efluente sintético contendo IMI foi introduzido ao sistema, os valores de pH variaram de 6,8 a 8,1, com média de $7,5 \pm 0,2$. Em ambos os sistemas, foi observado um decréscimo do pH no efluente devido ao processo de nitrificação. Durante a etapa de nitrificação, ocorre a liberação de íons H^+ para a solução, conforme descrito na Equação (7), contribuindo para a acidificação do meio, reduzindo assim o pH. Esta redução pode limitar a velocidade do processo de nitrificação (SCHMIDELL *et al.*, 2007). Na fase III, observa-se um leve aumento nos valores de pH, com uma média de $8,2 \pm 0,5$. Entretanto, nas fases IV e V, não foram registradas alterações significativas, mantendo uma média de pH de $8,6 \pm 0,1$ e $8,7 \pm 0,1$, respectivamente.

O *MBBR* operou sem controle de temperatura, mantendo-se a temperatura ambiente. Durante a fase I, a temperatura variou de 20,1 a 26,4 °C, com média de $22,9 \pm 1,6$ °C. Na fase II, variou de 20,5 a 25,7 °C, com média de $23,6 \pm 1,5$ °C. Na fase III, a variação foi de 25,7 a 25,8 °C, com média de $25,8 \pm 0,1$ °C. Na fase IV, a temperatura oscilou de 22,4 a 24,7°C, com média de $23,9 \pm 1,0$ °C, enquanto que na fase V, variou de 18,1 a 24,1°C, com média de $21,6 \pm 2,2$ °C. Esses valores estão na faixa de temperatura na qual ocorre o processo de nitrificação e crescimento de bactérias autotróficas (4 a 45°C), bem como para o crescimento e desenvolvimento de organismos aeróbios (10 a 40°C) (METCALF & EDDY, 2014).

O reator operou com teor de OD médio de $7,1 \pm 0,4$ mg O_2/L . Durante a fase I, os valores de OD mantiveram-se na faixa de 6,6 e 7,5 mg O_2/L , com média de $7,2 \pm 0,4$ mg O_2/L . Na fase II, o OD oscilou entre 6,2 e 7,3 mg O_2/L , com média de $6,9 \pm 0,3$ mg O_2/L . Nas fases III, IV e V, o teor médio de OD foi de $6,9 \pm 0,1$ mg O_2/L , $7,2 \pm 0,0$ mg O_2/L e $7,9 \pm 0,0$ mg O_2/L , respectivamente. Esses valores têm um impacto positivo na taxa de nitrificação, uma vez que concentrações de OD abaixo de 2,0 mg O_2/L podem limitar parcial ou totalmente o crescimento das bactérias nitrificantes (GRAY, 2004, METCALF & EDDY, TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

Os valores de pH, temperatura e OD no início e final dos ensaios cinéticos em batelada estão sumarizados na Tabela 28. Observa-se que durante os ensaios cinéticos das fases I e II houve um declínio no valor do pH em consequência do processo de nitrificação, como mencionado acima. Na fase III, o pH manteve-se praticamente constante, enquanto nas fases IV e V ocorreu um leve aumento.

Tabela 28 – Parâmetros avaliados no início e fim dos ensaios cinéticos.

Ensaio Cinético Fase	pH _{inicial}	pH _{final}	OD (mgO ₂ /L)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)
I	8,2	7,8	7,4	24,4	25,0
II.a	8,2	7,8	7,3	22,9	23,4
II.b	8,2	7,7	6,6	21,3	21,3
II.c	8,1	7,6	7,0	28,1	24,6
III	8,4	8,5	7,3	24,7	25,8
IV	8,4	8,7	7,3	22,4	21,7
V	8,6	8,9	7,2	20,9	21,2

II.a - dia subsequente à introdução do IMI no afluente; II.b - 184° dia de operação; II.c - 361° dia de operação.

5.2 Remoção de Matéria Orgânica

As séries temporais de Demanda Química de Oxigênio Total (DQO_t) foram monitoradas tanto no afluente quanto no efluente do *MBBR* e estão apresentadas na Figura 31, bem como as eficiências de remoção correspondentes ao longo das distintas fases de operacionais. O monitoramento da DQO_t no afluente, embora se trate de um efluente sintético, foi realizada devido à produção de sólidos e biodegradação no recipiente de armazenamento do afluente e ao longo do percurso da mangueira de alimentação, permitindo a observação das flutuações na carga orgânica e na eficiência do processo de tratamento. Este acompanhamento é fundamental para avaliar o desempenho do sistema de tratamento e identificar possíveis variações que possam afetar a eficiência do sistema.

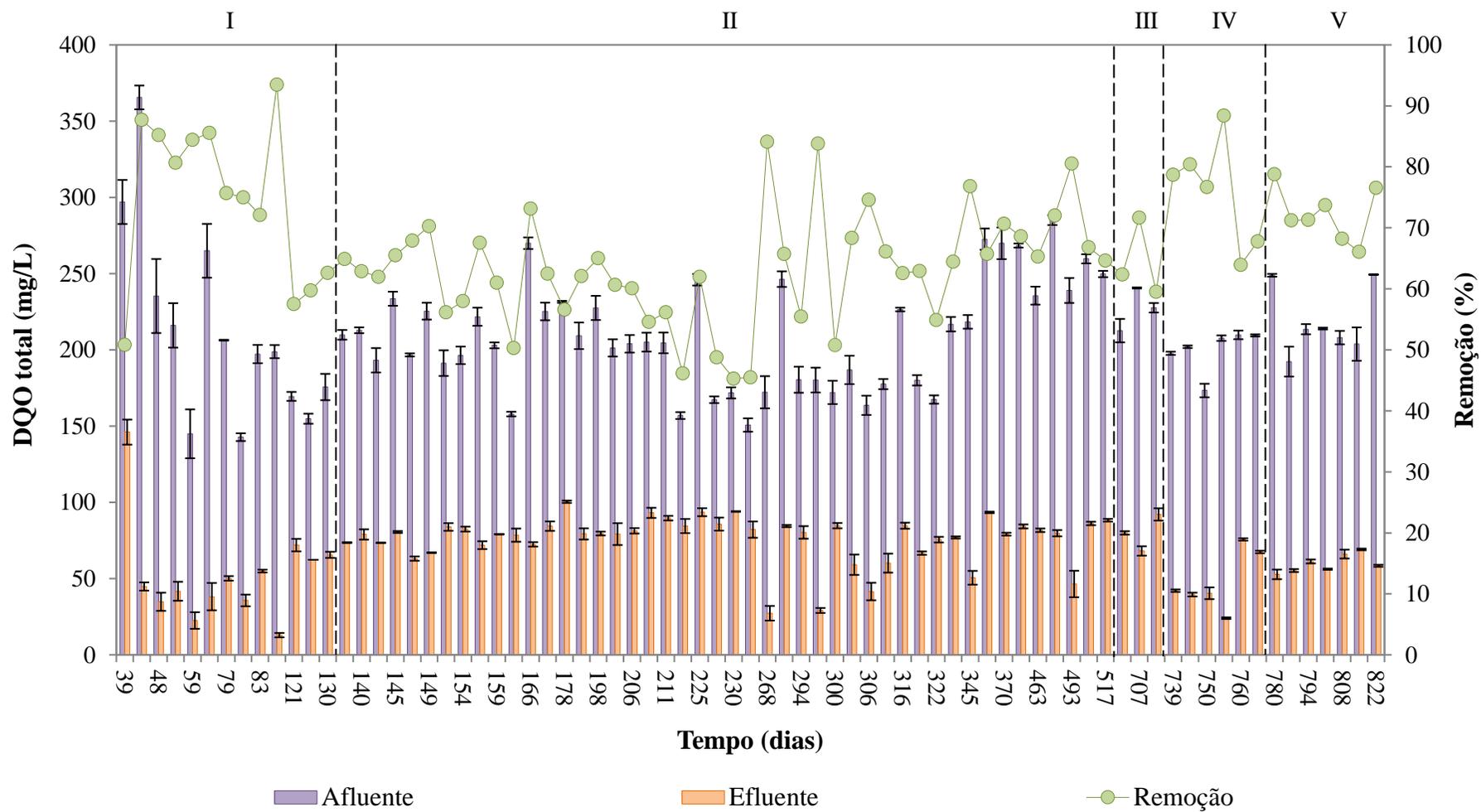


Figura 31 - DQO total no afluente e efluente do *MBBR* durante as fases de operação do reator. A transição das fases está representada pela linha vertical tracejada.

A Figura 32 apresenta os valores médios das concentrações de DQO_t no afluente e efluente do *MBBR*, bem como a eficiência de remoção durante as fases de operação do reator.

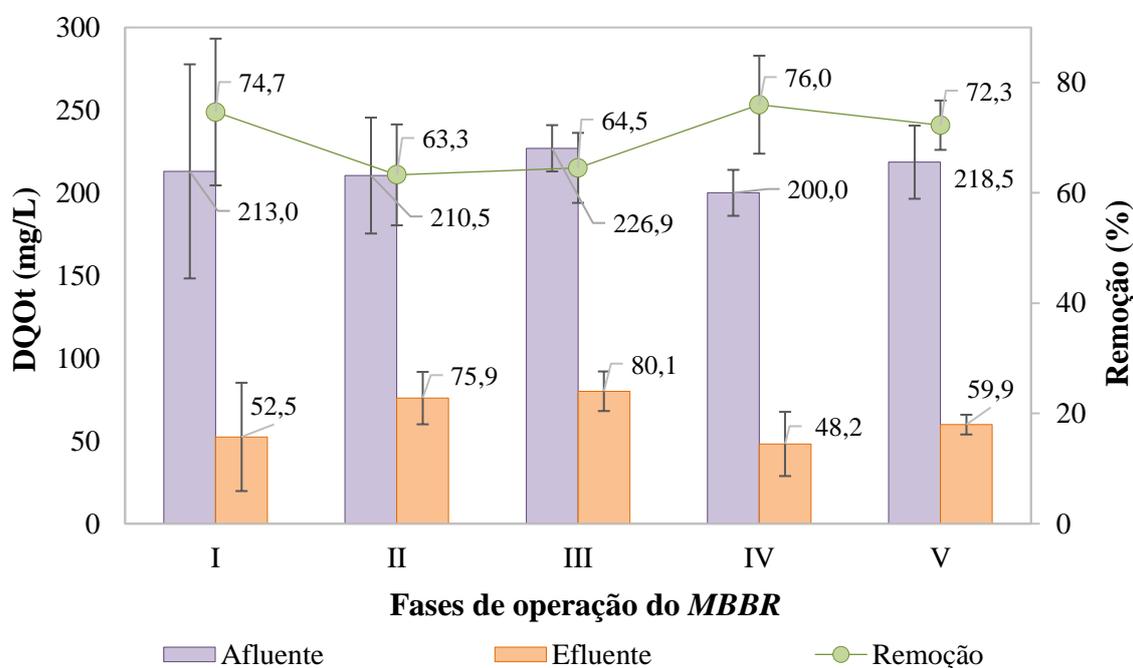


Figura 32 – Resumo dos valores médios de DQO total no afluente, efluente e a correspondente eficiência de remoção ao longo das fases de operação do reator.

Ao longo da operação do *MBBR* na fase I, a remoção média de DQO_t foi de $74,7 \pm 13,3\%$ ($n = 13$), com DQO_t no efluente apresentando o valor médio de $52,5 \pm 32,7$ mg/L. Na fase II, a remoção média diminuiu para $63,3 \pm 9,1\%$ ($n = 46$), com valor médio de DQO_t no efluente de $75,9 \pm 15,8$ mg/L. Esses resultados indicam que a introdução do IMI ao afluente resultou em um decréscimo da eficiência de remoção de DQO_t pelo *MBBR*. Na fase III, em que houve uma redução significativa da concentração da fonte de nitrogênio amoniacal (cloreto de amônio), a remoção média foi similar à observada na fase II, atingindo $64,5 \pm 6,3\%$ ($n = 3$), com uma DQO_t média no efluente de $80,1 \pm 12,0$ mg/L.

Entretanto, nas fases IV e V, registrou-se uma remoção média de DQO_t semelhante à observada na fase I, com valores de $76,0 \pm 8,9\%$ ($n = 6$) e $72,3 \pm 4,5\%$ ($n = 7$), e valores médios de DQO_t no efluente de $48,2 \pm 19,4$ mg/L e $59,9 \pm 6,0$ mg/L, respectivamente. Este resultado contrasta com o observado para DQO solúvel. Tal fenômeno pode ser atribuído à redução na concentração de sólidos suspensos e à

diminuição da taxa de desprendimento de biofilme, como será abordado com maior detalhamento na seção 5.7 deste trabalho.

Os resultados obtidos nesse estudo sobre remoção de DQO_t são consistentes com estudos anteriores na literatura. Por exemplo, CHEN *et al.*, (2007), ao investigar o tratamento de águas residuárias com agrotóxicos provenientes de uma fábrica que produz diversos tipos de organofosforados, em um *MBBR*, pós-processo de foto-Fenton, obtiveram eficiências de remoção de DQO superior a 85% com uma carga orgânica de 7,5 g $DQO/(m^2.d)$ e razão de enchimento de 50%. Além disso, PINTO *et al.* (2018) e GAIOTO (2019) reportaram eficiências de remoção de DQO_t na faixa de 64 a 89% (média 77%) e 72 a 92% (média 86%), respectivamente, ao tratarem águas residuárias de uma indústria de formulação de agrotóxicos em *MBBR*, com um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 6 h e razão de enchimento de 50%. Similarmente, CAO *et al.* (2016) e MATHEUS (2020) relataram remoções de DQO_t variando de 82 a 91% e 42 a 98% (média 83,5%), respectivamente, em estudos avaliando o tratamento águas residuárias contendo agrotóxicos em sistemas *MBBR*.

É de grande relevância analisar as frações solúvel e particulada da DQO, a fim de compreender os fenômenos que possam influenciar as variações observadas na DQO_t . A análise de DQO solúvel é particularmente significativa, uma vez que permite a separação dos componentes sólidos e líquidos, proporcionando uma representação mais precisa da carga orgânica presente e do desempenho do tratamento biológico tendo em vista a produção de sólidos e o desprendimento do biofilme no *MBBR* que contabilizam na DQO_t (MATHEUS, 2020). As séries temporais de DQO solúvel no afluente e efluente corroboram com essa perspectiva. Conforme demonstrado na Figura 33, é evidente que a limitação de nitrogênio afetou o desempenho do reator em termos de remoção de matéria orgânica, um aspecto que não foi perceptível ao analisar apenas a DQO total. Além disso, a análise de DQO solúvel é adequada para os objetivos deste estudo; no entanto, para atender a legislação vigente, deve-se considerar a DQO total.

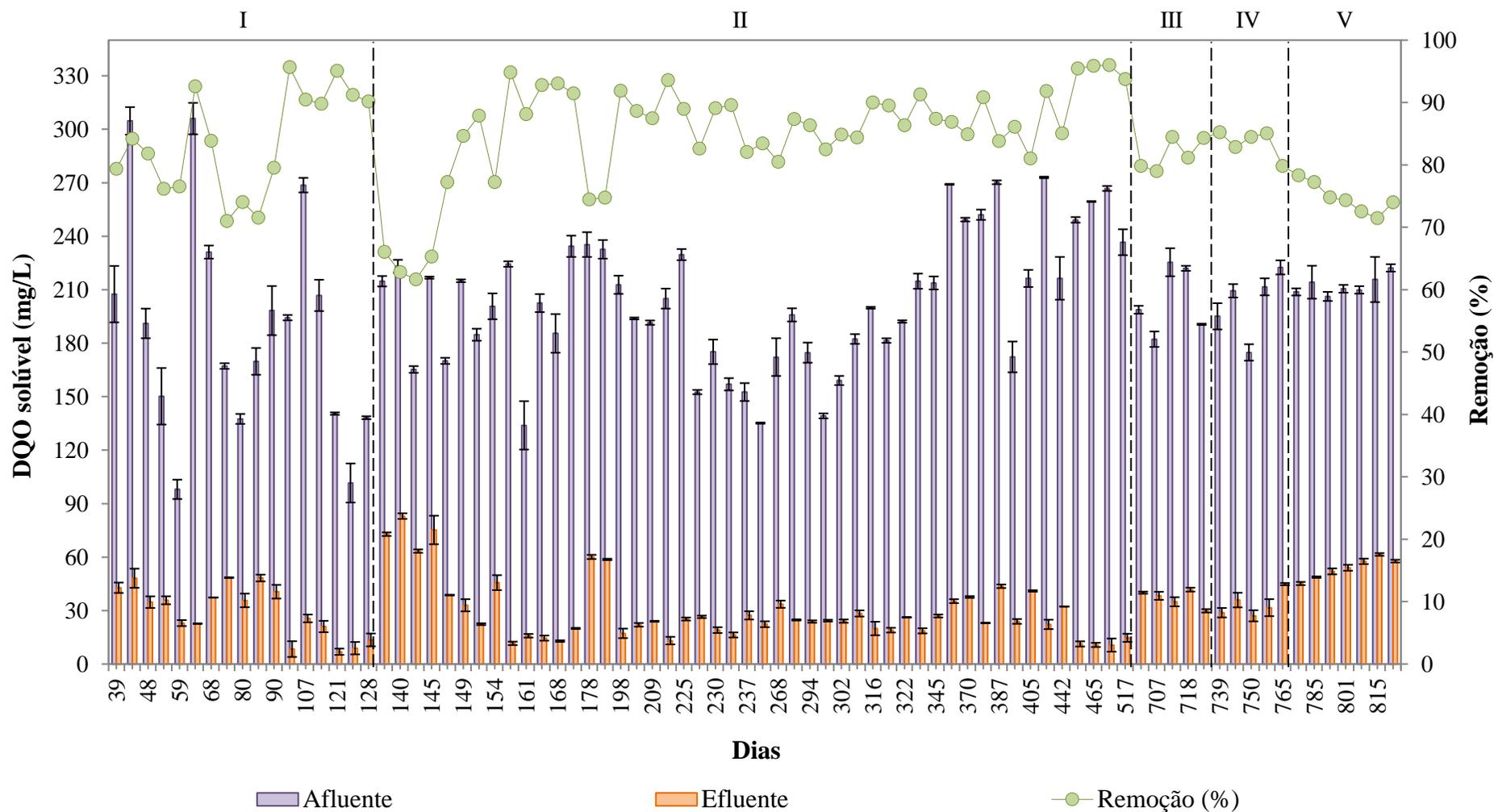


Figura 33 - DQO solúvel no afluente e efluente do *MBBR* durante as fases de operação do reator. A transição das fases está representada pela linha vertical tracejada.

O *MBBR* demonstrou eficácia na remoção de DQO solúvel (DQO_s) ao longo das fases I e II de operação do reator. Contudo, a eficiência de remoção média de DQO_s apresentou uma queda notável de $83,7 \pm 8,2\%$ ($n = 17$) para $66,6 \pm 6,2\%$ ($n = 5$) durante os 10 primeiros dias de alimentação com efluente sintético contendo imidacloprido, representando uma diferença estaticamente significativa (ANOVA p-valor = 0,00037, $F = 0,9996$). Uma possível justificativa está na distribuição diferencial dos microrganismos no biofilme, onde os autotróficos nitrificantes, predominantemente localizados internamente, estão mais protegidos contra a exposição ao imidacloprido, em contraste as bactérias heterotróficas situadas na superfície externa estão mais expostas ao impacto do IMI, fato que pode ter afetado o desempenho dessas bactérias. KOCAMAN *et al.*, (2022) ao tratarem águas residuárias sintéticas contendo imidacloprido isolado em um sistema de lodo ativado observaram uma clara tendência de redução na eficiência de remoção de DQO à medida que a concentração do PA aumentava. Essa redução foi observada em todos os tempos de retenção de sólidos (TRS) testados (3, 8, 10, 20 e 30 d), sugerindo que o IMI exerce um efeito inibitório sobre a atividade microbiana responsável pela degradação da matéria orgânica, impactando a remoção de DQO. Para a concentração de IMI de 400 $\mu\text{g/L}$, a mais alta testada no estudo, foram observadas remoções de DQO de 41% e 34% para TRS de 3 e 8 d, respectivamente. Além disso, essas remoções foram significativamente inferiores às obtidas em concentrações menores de IMI, indicando que o efeito inibitório se intensifica com o aumento da concentração.

É notório que, após o período de aclimação ao imidacloprido, o desempenho do reator se estabilizou, mantendo-se similar ao valor médio (ANOVA p-valor = 0,0228, $F = 0,9772$) de remoção de matéria orgânica ($87,4 \pm 5,3\%$, $n = 43$) quando comparado com a operação na fase I. Os respectivos valores médios de DQO_s no efluente foram de $29,5 \pm 14,4$ mg/L na fase I e de $25,2 \pm 11,5$ mg/L na fase II após a aclimação. Esse resultado está de acordo com grande parte de estudos semelhantes da literatura. Por exemplo, no estudo de GAIOTO (2019), ao tratar uma mistura de águas residuárias de uma indústria de formulação de agrotóxicos em *MBBR* (TRH: 6 h; razão de enchimento: 50%), composta por 4% de efluente industrial pré-tratado em carvão ativado e 96% de efluente sanitário, obtiveram 81% de eficiência de remoção de DQO_s . Nesse estudo, a DQO_s o efluente tratado manteve-se abaixo de 35 mg/L, com média de 17 mg/L. Resultado semelhante foi relato por MATHEUS (2020), ao tratar águas residuárias de uma indústria

de formulação de agrotóxicos na mesma proporção (4:96), em que a eficiência de remoção média de DQO_s foi de 80%, em TRH de 3,3 h e razão de enchimento de 50%.

No estudo realizado por DARGAHI *et al.* (2021), no tratamento em *MBBR* de águas residuárias sintéticas contendo o herbicida 2,4-D, a eficiência de remoção de DQO foi de 88,95% em TRH de 24 h e fração de enchimento de 70%. Além disso, os autores notaram que, com o aumento da porcentagem de volume de efluente contendo o herbicida no sistema contínuo, as eficiências de remoção de 2,4-D e de DQO diminuíram. De forma semelhante, AMIRI *et al.* (2022) observaram que houve um decréscimo na eficiência de remoção de DQO durante a etapa de adaptação do *MBBR* ao agrotóxico Diazinon. Os autores relataram remoção de 80% quando o reator era alimentado com 176 mg/L de Diazinon (30% da DQO correspondia ao Diazinon) e de 30% quando o outro reator continha 381 mg/L (65% da DQO era referente ao Diazinon). Diferentemente desses estudos, BOUTEH *et al.* (2021), ao adicionarem os agrotóxicos Clorpirifós e o Malation à alimentação sintética de um *MBBR*, não notaram nenhum efeito negativo na remoção de DQO e o sistema mostrou excelente desempenho de remoção de DQO, de aproximadamente 90%, mesmo no TRH mais baixo e carga orgânica mais alta.

A Figura 34 apresenta os valores médios de DQO_s no afluente e efluente do *MBBR*, bem como a eficiência de remoção durante as fases de operação do reator.

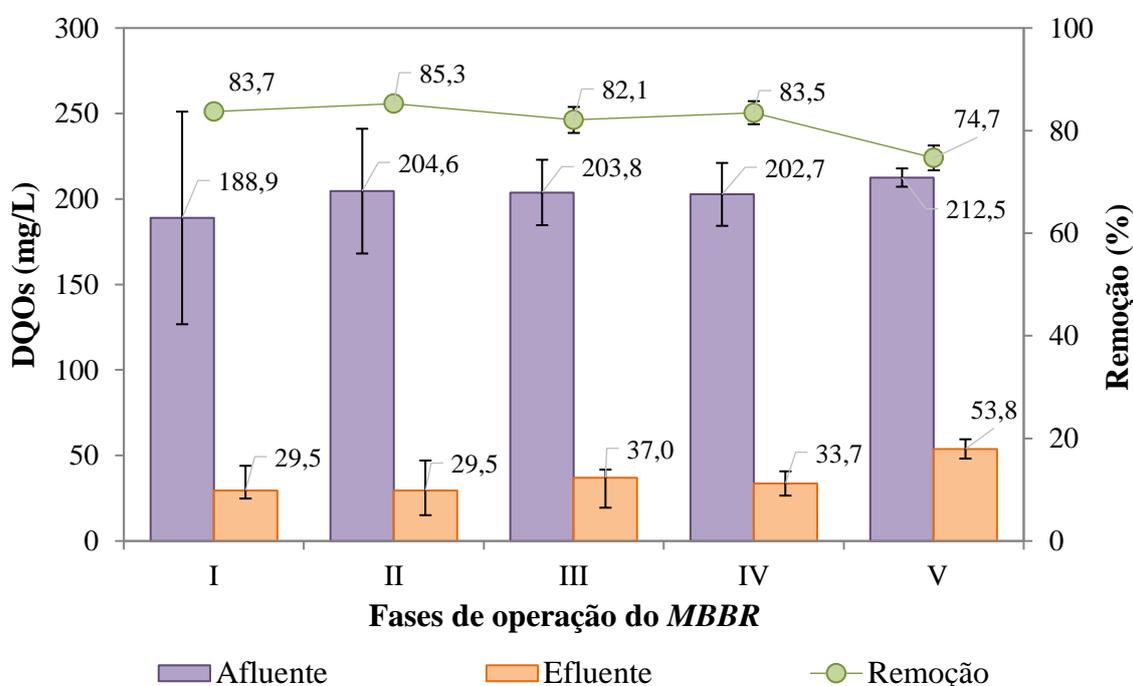


Figura 34 – Resumo da remoção de DQO solúvel e seus valores médios no afluente e efluente do reator *MBBR* ao longo das fases de operação. O valor médio da fase II considerou os 10 dias iniciais da introdução do IMI.

A análise dos dados apresentados na Figura 34 revela as variações no valor médio de DQO_s ao longo das diferentes fases da pesquisa. Ao longo das fases, a DQO_s manteve-se em torno de 200 mg/L, com um valor médio no afluente de $188,9 \pm 62,2$ mg/L na fase I, $204,6 \pm 36,5$ mg/L na fase II, $203,8 \pm 19,1$ mg/L na fase III, $202,7 \pm 18,4$ mg/L na fase IV e $212,5 \pm 5,4$ mg/L na fase V. Em contraste, os valores médios de DQO_s no efluente foram de $29,5 \pm 14,4$ mg/L na fase I, $29,5 \pm 17,5$ mg/L na fase II, $37,0 \pm 4,7$ mg/L na fase III, $33,7 \pm 7,1$ mg/L na fase IV e $53,8 \pm 5,7$ mg/L na fase V. Destaca-se um decréscimo na eficiência de remoção do reator durante a fase V, provavelmente atribuída à limitação de nitrogênio nessa etapa, na qual o IMI foi a única fonte de nitrogênio disponível, resultando na escassez desse nutriente para o anabolismo dos organismos heterotróficos, conforme explicado na seção 3.10.1. Esse resultado é consistente com a análise posterior, apresentada na seção 5.5, que revela a biodegradação incompleta do IMI e uma consequente queda na eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal já na fase IV. Além disso, durante as fases IV e V, não foi detectado nitrito e nitrato no efluente, indicando que o nitrogênio pode ter sido utilizado principalmente para o crescimento microbiano, em vez de estar disponível para as bactérias nitrificantes.

É importante considerar que as bactérias heterotróficas frequentemente exibem uma vantagem competitiva sobre as bactérias nitrificantes. Esta superioridade pode ser atribuída à maior abundância e à taxa de crescimento mais acelerada das bactérias heterotróficas. Nesse sentido, é plausível que essas bactérias superem as nitrificantes na competição pelo amônio disponível em ambientes com limitação de nitrogênio. Essa superioridade competitiva das bactérias heterotróficas pode resultar na redução das taxas de nitrificação nesses ambientes (STRAUSS e LAMBERTI, 2000).

5.3 Remoção de Nitrogênio Amoniacal

Ao longo das fases I, II e III de operação do reator, um teor significativo de nitrogênio amoniacal foi fornecido. Isso permitiu monitorar o mecanismo de remoção desse substrato nitrogenado mediante o processo de nitrificação, bem como a avaliação do desempenho do *MBBR*. Os resultados obtidos serão detalhadamente apresentados e discutidos a seguir.

5.3.1 Desempenho do Processo de Nitrificação

As séries temporais de concentração de nitrogênio amoniacal no afluente e efluente do reator durante as fases de operação do reator, acompanhados pelas suas respectivas eficiências de remoção percentual, estão apresentadas na Figura 35. As linhas verticais tracejadas representam as transições entre as fases do reator.

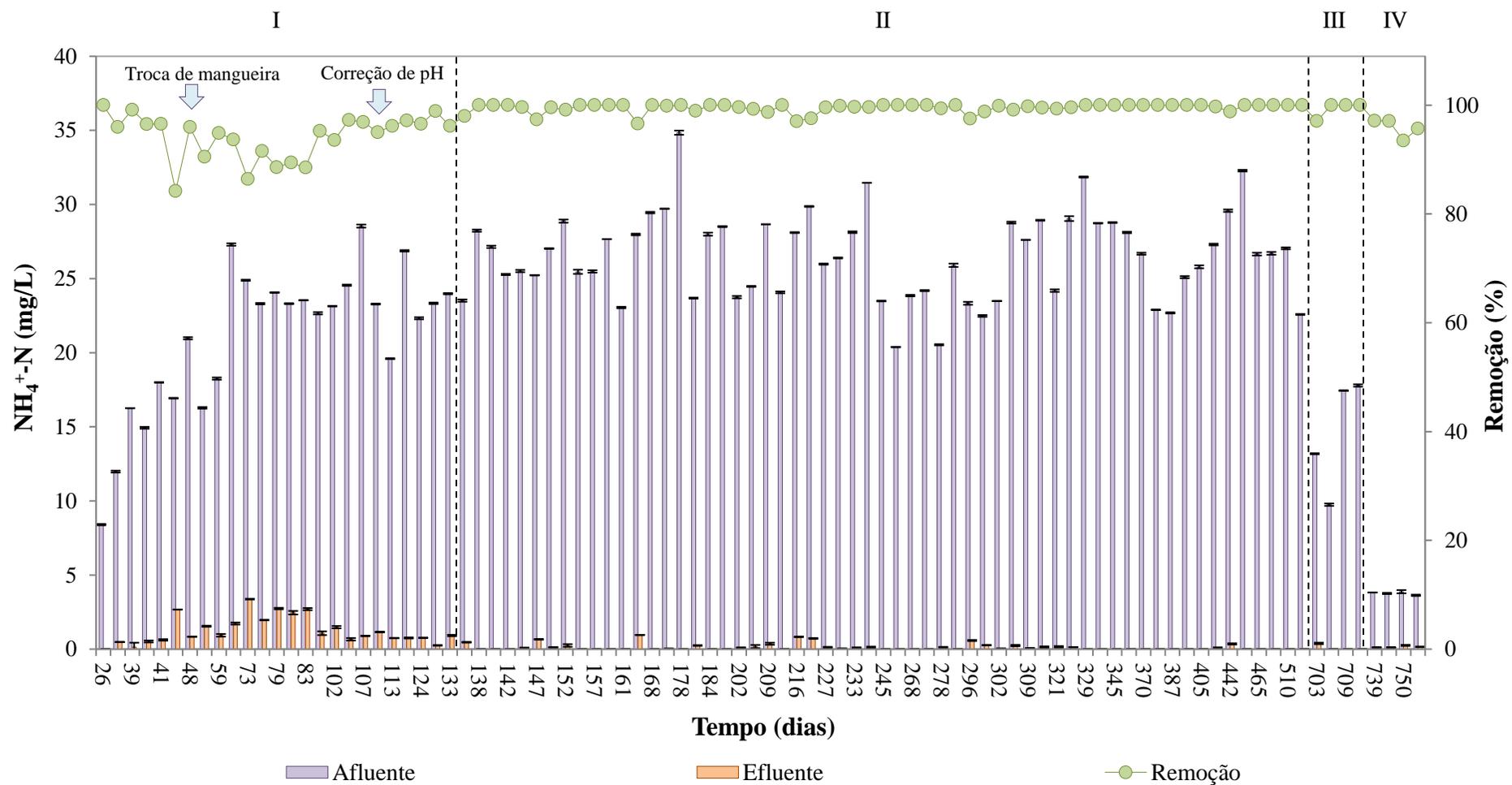


Figura 35 - Concentração de nitrogênio amoniacal no afluente e efluente do *MBBR* ao longo das fases I a IV⁹.

⁹ Na fase V, a análise de teor de nitrogênio amoniacal não foi conduzida devido a desafios técnicos que impediram a obtenção de medidas precisas.

Inicialmente, a alimentação do reator foi realizada exclusivamente com o auxílio de mangueiras de silicone, porém foi observada a ocorrência de biodegradação do nitrogênio amoniacal e DQO presente no afluente durante o percurso. Assim, as mangueiras de silicone foram substituídas por outras de PVC e somente a de silicone que fica no cabeçote da bomba foi mantida para evitar a degradação desses compostos antes de adentrar o *MBBR*. Dessa forma, os nove primeiros pontos foram desconsiderados no cálculo das médias para a fase I. Ademais, conforme explicado no item 5.1, o ajuste da alcalinidade foi realizado a fim de melhorar o desempenho das bactérias nitrificantes e heterotróficas. Esta ação é respaldada pela observação da melhora significativa do desempenho do reator durante a fase I (Figura 35), após a correção do pH.

A introdução do imidacloprido na alimentação do reator não comprometeu a eficiência do *MBBR* em termos de remoção de nitrogênio amoniacal. Durante as fases I (sem IMI) e II (com IMI), a eficiência de remoção de $NH_4^+ - N$ aumentou substancialmente de $93,8 \pm 3,8\%$ ($n = 16$, 63 dias) para $99,5 \pm 0,8\%$ ($n = 59$, 383 dias), respectivamente. Este incremento pode ser atribuído, provavelmente, ao maior período de adaptação dos microrganismos nitrificantes ao PA. As concentrações médias de nitrogênio amoniacal no efluente foram de $1,48 \pm 0,92 \text{ mg } NH_4^+ - N/L$ na fase I e $0,13 \pm 0,22 \text{ mg } NH_4^+ - N/L$ na fase II. Nas fases III e IV, a remoção média foi de $99,3 \pm 1,47\%$ e $95,3 \pm 1,72\%$, com valores médios de nitrogênio amoniacal no efluente de $0,10 \pm 0,19 \text{ mg } NH_4^+ - N/L$ e $0,16 \pm 0,07 \text{ mg } NH_4^+ - N/L$, respectivamente.

MATHEUS *et al.* (2020) obtiveram remoção média de nitrogênio amoniacal de 95% quando avaliaram o tratamento de efluente industrial contendo agrotóxicos e efluente sanitário na proporção de 8% do primeiro e 92% do segundo, em *MBBR* com TRH 6 h e razão de enchimento de 50%. Esse resultado foi semelhante ao observado por PINTO *et al.* (2019), que relataram remoção média de nitrogênio amoniacal de 95%, com concentrações de 0,7 a 3,1 $\text{mg } NH_4^+ - N/L$ no efluente.

A Figura 36 sumariza as concentrações médias de nitrogênio amoniacal no afluente e efluente durante as diferentes fases de operação do *MBBR*, juntamente com as eficiências de remoção correspondentes. Nota-se que, embora tenha ocorrido uma diminuição na concentração de nitrogênio amoniacal na fase III, os valores médios de remoção e concentração de $NH_4^+ - N$ no efluente não foram afetados. No entanto, na fase IV, é notável uma leve redução desses valores, atribuível à menor concentração de $NH_4^+ - N$ no afluente.

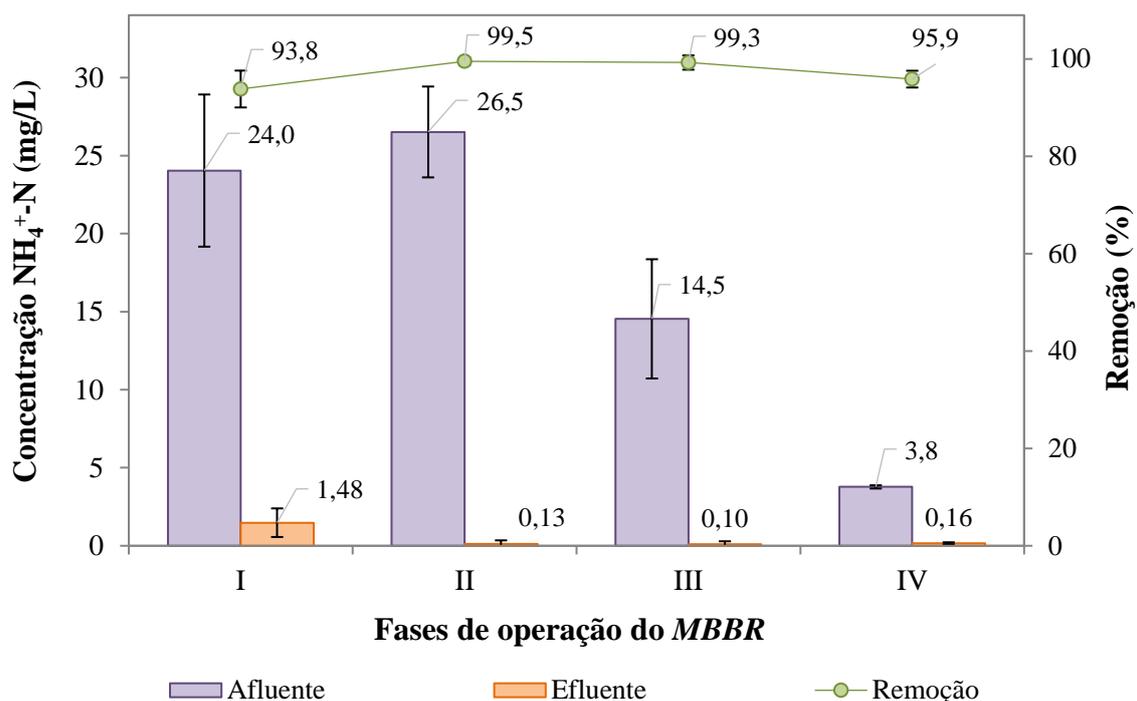


Figura 36 - Resumo da remoção e concentração média da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente e efluente do *MBBR* ao longo das fases I a IV.

5.4 Mecanismo de Remoção de Nitrogênio Amoniacal e Distribuição das Espécies Nitrogenadas

A distribuição das espécies nitrogenadas no afluente e efluente do reator, bem como a relação entre a concentração de nitrato e a soma das concentrações de nitrito e nitrato ($\text{NO}_x\text{-N}$) durante as fases I, II e III, estão apresentadas na Figura 37. É importante destacar que esses parâmetros não foram monitorados nas fases IV e V, uma vez que, a partir da fase IV, tais compostos não foram detectados, tendo em vista a baixa concentração de nitrogênio amoniacal afluente, e a pouca ou inexistente oxidação desse substrato a nitrito e nitrato pela nitrificação.

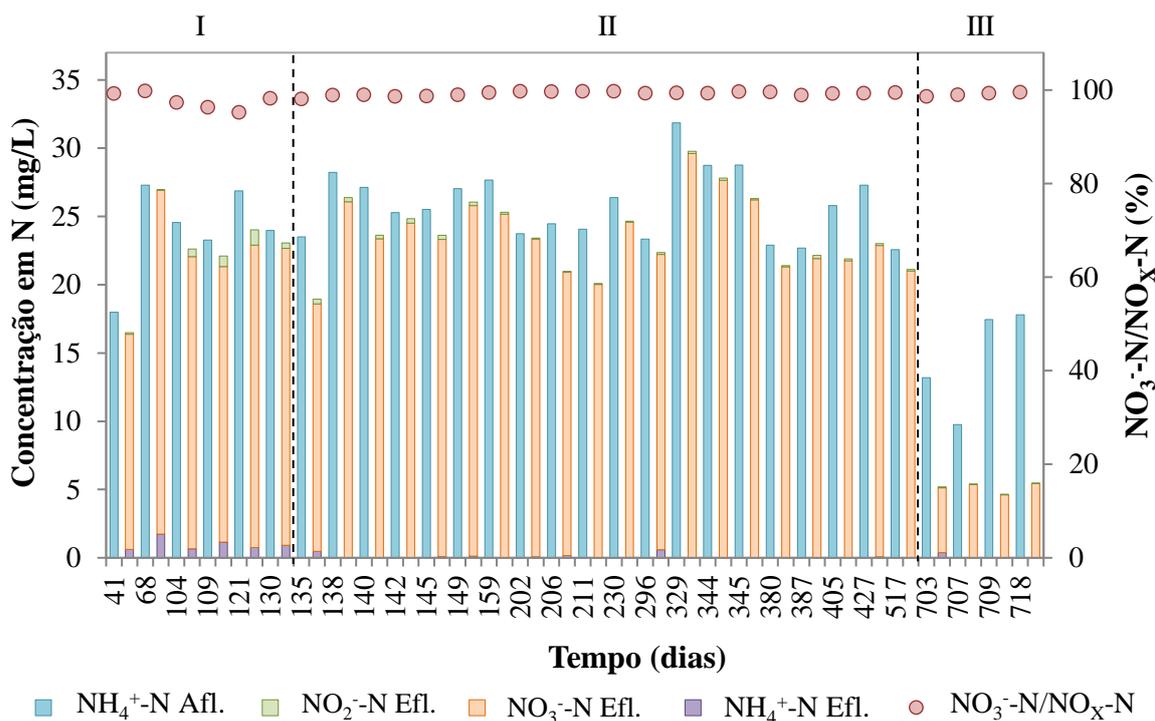


Figura 37 – Distribuição relativa de espécies nitrogenadas presentes no afluente (Afl.) e efluente (Efl.) do *MBBR*. As linhas tracejadas verticais representam as transições das fases.

Na alimentação do *MBBR*, o nitrogênio presente era predominantemente na forma de nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_4^+ \text{-N}$). Após o tratamento, verificou-se a presença de nitrito no efluente, em concentrações inferiores ou iguais a 1,1 mg $\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{L}$ na fase I, a 0,35 mg $\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{L}$ na fase II e 0,07 mg $\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{L}$ na fase III. Resultados semelhantes foram reportados por MATHEUS *et al.* (2020), em que o nitrito foi detectado no efluente em concentrações inferiores a 1 mg/L, enquanto o nitrato foi quantificado em concentrações que indicam que a nitrificação foi o principal mecanismo de remoção de nitrogênio amoniacal.

Os níveis de nitrato indicaram a ocorrência do processo de nitrificação completa, com médias de $21,07 \pm 3,09$ mg $\text{NO}_3^- \text{-N} / \text{L}$ na fase I, $23,43 \pm 2,78$ mg $\text{NO}_3^- \text{-N} / \text{L}$ na fase II e $5,04 \pm 0,42$ mg $\text{NO}_3^- \text{-N} / \text{L}$ na fase III, conforme apresentado na Figura 38. Ademais, o nitrato correspondeu em média a $97,7 \pm 1,8\%$ na fase I, $99,3 \pm 0,4\%$ na fase II e $99,1 \pm 0,4\%$ na fase III do total de nitrogênio oxidado ($\text{NO}_x \text{-N}$). A conversão do nitrogênio amoniacal em espécies nitrogenadas $\text{NO}_x \text{-N}$ correspondeu em média a $89,8 \pm 2,3\%$ na fase I, $91,3 \pm 5,6\%$ na fase II e de $37,3 \pm 12,8\%$ na fase III.

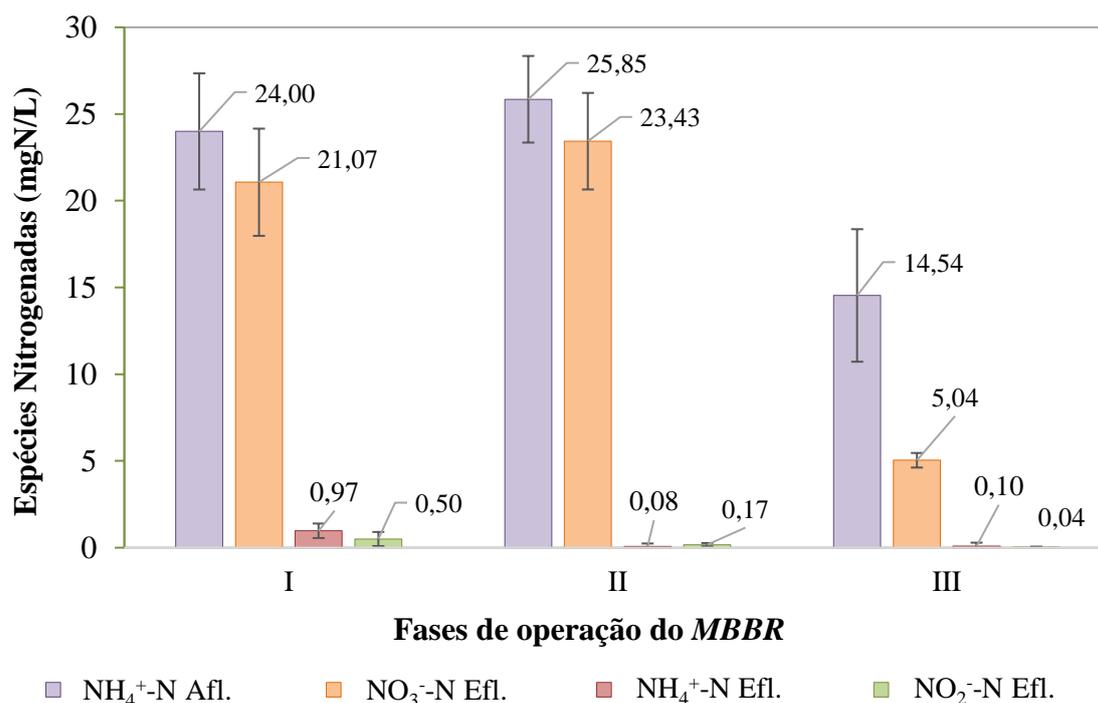


Figura 38 – Concentrações médias de espécies nitrogenadas presentes no afluente (Afl.) e efluente (Efl.) do *MBBR* durante as fases I, II e III.

Ao longo das fases I e II de operação do reator, os valores de conversão variaram de 78,6 a 98,3%, sendo que o nitrato correspondeu em média a 98,9% da soma das formas de nitrogênio oxidado (NO_x-N). Dessa forma, é qualitativamente seguro afirmar que nessas fases o principal mecanismo de remoção de nitrogênio amoniacal foi a nitrificação. A conversão do nitrogênio amoniacal nas formas NO_x-N em processos de tratamento biológico com *MBBR* aeróbio de efluentes contendo agrotóxicos também foi relatado por PINTO *et al.* (2018), GAIOTO *et al.* (2023), CAO *et al.* (2016) e BOUTEH *et al.* (2021).

A Figura 38 mostra que, nas fases I e II, a quantidade de nitrogênio total solúvel no afluente é superior à do efluente. Essa diferença é provavelmente decorrente da assimilação de nitrogênio pelos microrganismos, enquanto o nitrogênio remanescente é oxidado a NO_x-N. Na fase III, observa-se uma redução na conversão de amônio a nitrato, provavelmente devido ao maior consumo de nitrogênio pelos microrganismos heterotróficos para a produção de *EPS*. A síntese de *EPS* demanda nitrogênio, intensificando a competição por esse nutriente. Em ambientes ricos em carbono, a produção de *EPS* pelas heterotróficas é favorecida, o que aumenta sua demanda por nitrogênio e, conseqüentemente, limita a disponibilidade para as bactérias nitrificantes. Essa limitação reduz a taxa de nitrificação, resultando em uma menor produção de nitrato (LASPIDOU e RITTMANN, 2002).

5.5 Remoção do Imidacloprido

5.5.1 Adsorção no Biofilme

No contexto do tratamento biológico de águas residuárias, a diminuição dos poluentes na fase líquida se dá mediante dois mecanismos distintos: a degradação das substâncias por ação bacteriana e a remoção por adsorção na biomassa presente no sistema (SPÄTH *et al.*, 1998). Os biofilmes têm a capacidade de reter água, solutos, partículas orgânicas e inorgânicas. Os potenciais sítios de sorção incluem a matriz polimérica extracelular, células microbianas, parede celular, membrana citoplasmática ou o citoplasma (FLEMMING, 1995, ZHANG *et al.*, 2018). Cada um desses locais apresenta preferências distintas, capacidades variadas e propriedades específicas de sorção, o que influencia o processo de remoção de contaminantes (FLEMMING, 1995).

No que tange à análise da adsorção do herbicida imidacloprido no biofilme aderido aos suportes, realizada ao término da fase V, caracterizada pela maior concentração de sólidos aderidos totais, o valor médio registrado foi de $0,065 \pm 0,014$ $\mu\text{g}/\text{suporte}$, conforme Tabela B.3, compreendendo duplicata de 22 suportes. Isto indica que, em média, $9,85 \pm 2,20$ μg de IMI foram adsorvidos nos suportes presentes no reator. Em contraste, BERTRANS-TUBAU *et al.* (2023), ao investigarem a dissipação de vários pesticidas, incluindo o IMI, em biofilme, não detectaram a presença do IMI no mesmo.

A adsorção é um processo que ocorre devido a mecanismos de neutralização eletrostática e hidrofobicidade (adsorção de EPS) (XIE *et al.*, 2020). Portanto, a biossorção do IMI foi consideravelmente inferior à biodegradação, visto sua alta hidrofobicidade ($\log K_{ow} = 0,57$) e resistência à adsorção (CHENG *et al.*, 2022, BERTRANS-TUBAU *et al.*, 2023). Além disso, os valores do pH mantidos entre 7,0 e 9,0 durante as fases II, III, IV e V de operação do reator indicam que o IMI provavelmente estava na forma zwitteriônica, dada sua constante de dissociação ($pK_{a1} = 1,53$ e $pK_{a2} = 11,12$), reduzindo a relevância da neutralização hidrostática nessas condições. Devido à constante de Henry do IMI ($1,7 \cdot 10^{-10}$ $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$) ser inferior a 10^{-5} , evidencia-se que o IMI é um composto altamente não volátil a partir da água, tornando a volatilização uma via pouco significativa para sua remoção da fase líquida (CHENG *et al.*, 2022). No estudo conduzido por CHENG *et al.* (2022), foi demonstrado que a adsorção e volatilização desempenham um papel limitado na remoção efetiva do IMI.

5.5.2 Biodegradação

As amostras de efluente do reator foram submetidas à análise utilizando as mesmas condições experimentais previamente estabelecidas, conforme descrito na Figura B.2 e Figura B.3. O método de análise considerou a soma das intensidades dos íons $[M+H]^+$, $[M+Na]^+$ e seus respectivos dímeros, conforme detalhado na Tabela B.2 e Tabela B.3. Utilizou-se a equação da curva de calibração para a determinação das concentrações do IMI, expressas em mg/L. Na Figura 39, são apresentados os perfis de concentração do imidacloprido durante as fases de operação II, III, IV e V, correspondentes aos períodos no quais o PA foi alimentado no reator biológico.

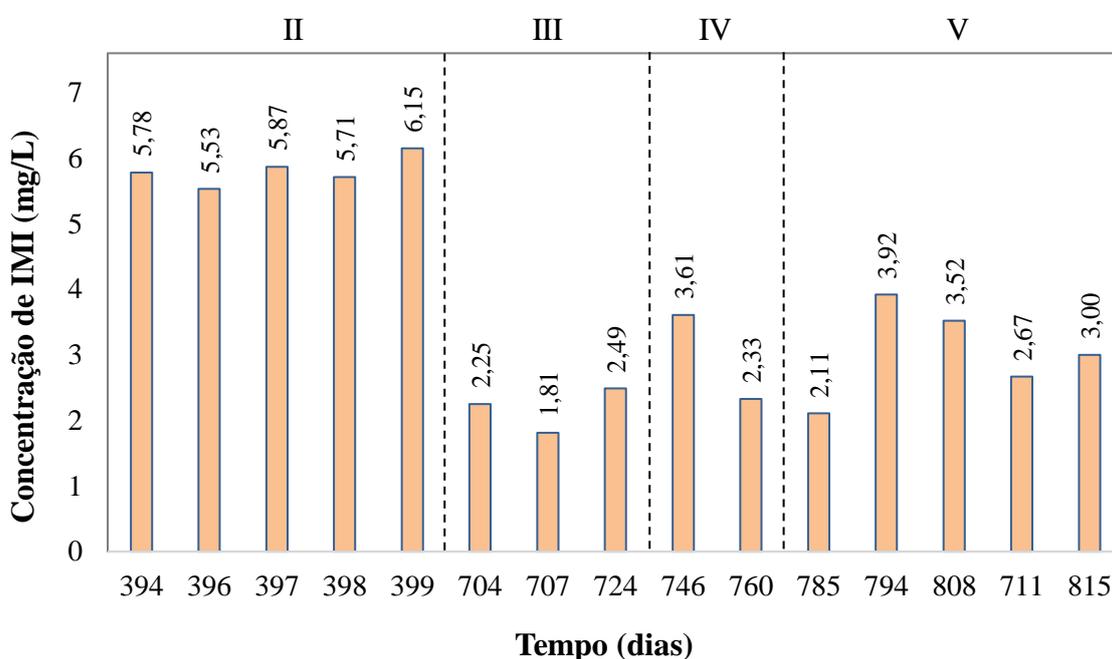


Figura 39 – Perfil de concentração do PA imidacloprido no efluente ao longo das fases III, IV e V de operação do reator.

Os resultados obtidos indicam que o imidacloprido não sofreu biodegradação durante a fase I de operação do reator, conforme evidenciado pela concentração média de $5,81 \pm 0,23$ mg/L ($n = 5$, 399 dias) no efluente, o que se equipara à concentração nominal da solução de alimentação (5 mg IMI/L). Entretanto, com a introdução da limitação de nitrogênio (fases III, IV e V), observou-se uma redução parcial na concentração de imidacloprido no efluente, indicando uma possível atividade de remoção por parte dos microrganismos presentes no biofilme. Assim sendo, a principal via de remoção do

imidacloprido no *MBBR* foi a biodegradação, visto que a adsorção e a volatilização são vias poucos significativas, como descrito no item 5.5.1.

É essencial ressaltar que o processo de biodegradação não implica necessariamente na mineralização completa desses compostos, mas sim na sua decomposição por microrganismos. Ademais, é importante destacar que a identificação e quantificação das vias de biodegradação e dos subprodutos formados não foram abordadas no âmbito desse estudo. É válido salientar que a análise detalhada desses aspectos pode apresentar desafios significativos, dada a complexidade dos processos de biodegradação e a diversidade de produtos formados durante essas reações. A compreensão completa das rotas metabólicas envolvidas demandaria estudos específicos, possivelmente utilizando técnicas analíticas avançadas e experimentos complementares para elucidar de forma precisa os intermediários e produtos finais gerados ao longo do processo de degradação microbiológica.

Ademais, observa-se que, durante a fase III, os microrganismos presentes no reator demonstraram capacidade de degradar parcialmente o imidacloprido, resultando em uma concentração média inferior deste composto ($2,18 \pm 0,34$ mg IMI/L) em relação às fases IV ($2,97 \pm 0,91$ mg IMI/L) e V ($3,04 \pm 0,71$ mg IMI/L). Estas fases foram caracterizadas pela limitação de nitrogênio, chegando ao ponto em que o imidacloprido tornou-se a única fonte de nitrogênio disponível (fase V), sugerindo uma possível relação entre a disponibilidade de nitrogênio e a capacidade dos microrganismos em degradar o IMI. No entanto, não foi observado um aumento dessa capacidade quando uma limitação mais severa foi imposta. Além disso, a restrição de N pode ter provocado um estresse mais significativo nos microrganismos, possivelmente comprometendo suas funções metabólicas e enzimáticas.

Os resultados obtidos são promissores, uma vez que altas eficiências de remoção de IMI foram alcançadas em tratamentos biológicos em condições de longos tempos de retenção hidráulica e/ou baixas concentrações do composto. No estudo conduzido por KOCAMAN *et al.*, (2022), investigou-se a remoção de agrotóxicos utilizando reatores de lodo ativado com alimentação instantânea, avaliando diferentes tempos de TRS. Os resultados mostraram que, com a introdução de $10 \mu\text{g/L}$ de IMI, todos os reatores alcançaram uma remoção quase total, independente do TRS. Contudo, com o aumento da concentração de entrada, o desempenho de remoção diminuiu significativamente. Quando a concentração foi elevada para $400 \mu\text{g/L}$, a eficiência de remoção variou entre 6% e 38%, dependendo do TRS. Observou-se que os TRSs de 8 e 10 dias apresentaram as menores

eficiências de remoção, enquanto os TRSs de 3, 20 e 30 dias obtiveram as maiores eficiências.

O estudo de KANDIL *et al.* (2015), demonstrou que a bactéria *Mycobacterium* spp. cepa MK6 foi capaz de degradar mais de 99% do IMI (150 µg/mL) em um período de 2 semanas, utilizando o composto como fonte de nitrogênio e convertendo-o em ácido 6-cloronicotínico. No entanto, essa cepa não foi capaz de mineralizar o IMI em dióxido de carbono. Observaram que a adição de glicose acelerou a degradação do IMI, reduzindo o seu tempo de meia-vida para 1,6 dias, em comparação com 41 dias com IMI sozinho.

No estudo de MONSALVO *et al.* (2014), foi investigado o tratamento de longo prazo de três agrotóxicos comerciais, incluindo o IMI a uma concentração de 20 mg/L, utilizando um reator anaeróbico de leito de lodo granular expandido (EGSB). Os resultados revelaram que o IMI permaneceu praticamente inalterado em testes individuais. No entanto, em um reator ESGB operado por um período de 90 d, o IMI foi completamente removido após um período de adaptação de 50 d. O TRH do reator EGSB utilizado no estudo foi de 1 d.

5.6 Ensaios Cinéticos

Durante as fases de operação I, II e III do reator, os ensaios cinéticos realizados evidenciaram a ocorrência do processo de nitrificação, conforme ilustrado na Figura 40. Sistemas com biofilme aeróbios têm sido empregados com sucesso na remoção de nitrogênio amoniacal em virtude do prolongado tempo de retenção da biomassa, o qual propicia condições ideais para a ocorrência do processo de nitrificação (SATOHI *et al.*, 2000). Entretanto, nas fases IV e V, não foi possível confirmar a continuidade desse processo devido à inviabilidade de coletar o volume de amostra necessário para a quantificação do nitrito e nitrato durante os ensaios. Contudo, durante a operação contínua do reator nessas duas fases, não foram detectados nitrito e nitrato nas amostras coletadas. Adicionalmente, devido à baixa concentração inicial de nitrogênio amoniacal, é plausível que as bactérias heterotróficas tenham utilizado esse composto para sua manutenção e crescimento.

Conforme ilustrado na Figura 40, observa-se que ocorreu a produção simultânea de nitrato concomitantemente à diminuição constante da concentração de amônio. Ademais, nos ensaios da fase I e II.a, nota-se a conversão do amônio para formas mais oxidadas de nitrogênio inorgânico, o nitrito e, posteriormente, para nitrato, enquanto nas

fases posteriores essa conversão ocorreu de forma mais rápida, tanto que o nitrito não apresentou picos tão expressivos.

Na fase III, foi constatada uma rápida redução do nitrogênio amoniacal nos primeiros minutos do ensaio cinético, contudo não houve produção simultânea de nitrito ou nitrato, indicando um atraso na produção desse último. Esse resultado assemelha-se ao obtido por ABBASZADEH *et al.* (2022), os quais, ao investigarem os efeitos da privação da amônia a curto prazo na absorção e transformação do nitrogênio, assim como o desempenho de culturas nitrificantes enriquecidas mantidas em inanição sob diferentes condições de concentração iniciais de substrato e valores de pH, identificaram um atraso na produção de nitrato em um período de privação contínuo. Isso que resultou em uma recuperação mais lenta e uma taxa de nitrificação inferior em comparação com as células não submetidas à inanição.

Além disso, durante as fases I, II.a e II.b do experimento, observa-se que o nitrito atingiu sua concentração máxima conforme a concentração de amônio se aproximou de zero. Resultado consistente com os resultados reportados por LE *et al.* (2019), que investigaram o efeito do pH no processo de nitrificação na água do rio Tay Ninh. Ao manipular diferentes valores de pH, mantendo o OD acima de 3 mg/L e a temperatura ótima (30 a 32°C), os autores observaram a mesma tendência nos pHs de 6,5 a 8,5.

Os resultados dos ensaios referentes às fases I e II.a (Figura 40) demonstram uma produção de nitrato que se equipara equitativamente à quantidade de amônio oxidado. Esse fenômeno está em consonância com o esperado em tratamentos aeróbios devido à ocorrência do processo de nitrificação. Nesse estudo, a desnitrificação pode ser descartada como um mecanismo relevante, uma vez que a concentração de OD foi mantida acima de 6 mg/L. Ressalta-se que a desnitrificação é um processo que ocorre em condições anóxicas, e que é adversamente afetado em concentrações de oxigênio superiores a 0,2 mg/L (SEBILO *et al.*, 2006). Além disso, esses resultados podem ser atribuídos, em parte, ao fato de que, durante os ensaios, o biofilme aderido não apresentava espessura significativa (Figura 49), sugerindo que a difusão de oxigênio ao longo do biofilme não deve ter sido significativamente afetada e a manutenção de condições anóxicas em seu interior foi dificultada.

Por outro lado, nos ensaios das fases II.b, II.c e III, observa-se que a quantidade amônio oxidado é superior à de nitrato produzido o que sugere uma provável assimilação de nitrogênio para o crescimento celular. Além disso, conforme discutido na seção 5.4 essa redução na conversão de amônio a nitrato, pode ser atribuída ao aumento do consumo

de nitrogênio pelos microrganismos heterotróficos para a síntese de *EPS*. A diferença entre a concentração inicial de amônio e a concentração final de nitrato foi de 9,8 mgN/L na fase II.b, de 6,7 mgN/L na fase II.c e de 9,4 mgN/L na fase III. É notável que, mesmo com a diminuição na concentração de nitrogênio amoniacal, essa diferença manteve-se aproximadamente constante, tanto na fase II.b quanto na fase III.

Observa-se que na fase II.b, II.c e III, não ocorreu um acúmulo de nitrito, ao contrário das fases I e II.a. Nas fases I (sem IMI) e II (com IMI), a taxa de oxidação da amônia foi superior à do nitrito, resultando no acúmulo desse intermediário ao longo dos ensaios. Com o progresso do experimento, a taxa de oxidação do nitrito aumentou, praticamente igualando-se à da amônia nas fases II.b, II.c e III. Nesses ensaios, nitrito foi formado a partir da oxidação do nitrogênio amoniacal, porém esse foi rapidamente oxidado a nitrato, não havendo acúmulo. Esses resultados sugerem que a presença do IMI teve um impacto positivo na nitratação, acelerando a oxidação do nitrito, processo que geralmente é sensível a compostos tóxicos e, por isso, tende a resultar no acúmulo de nitrito em condições adversas (PENG e ZHU, 2007).

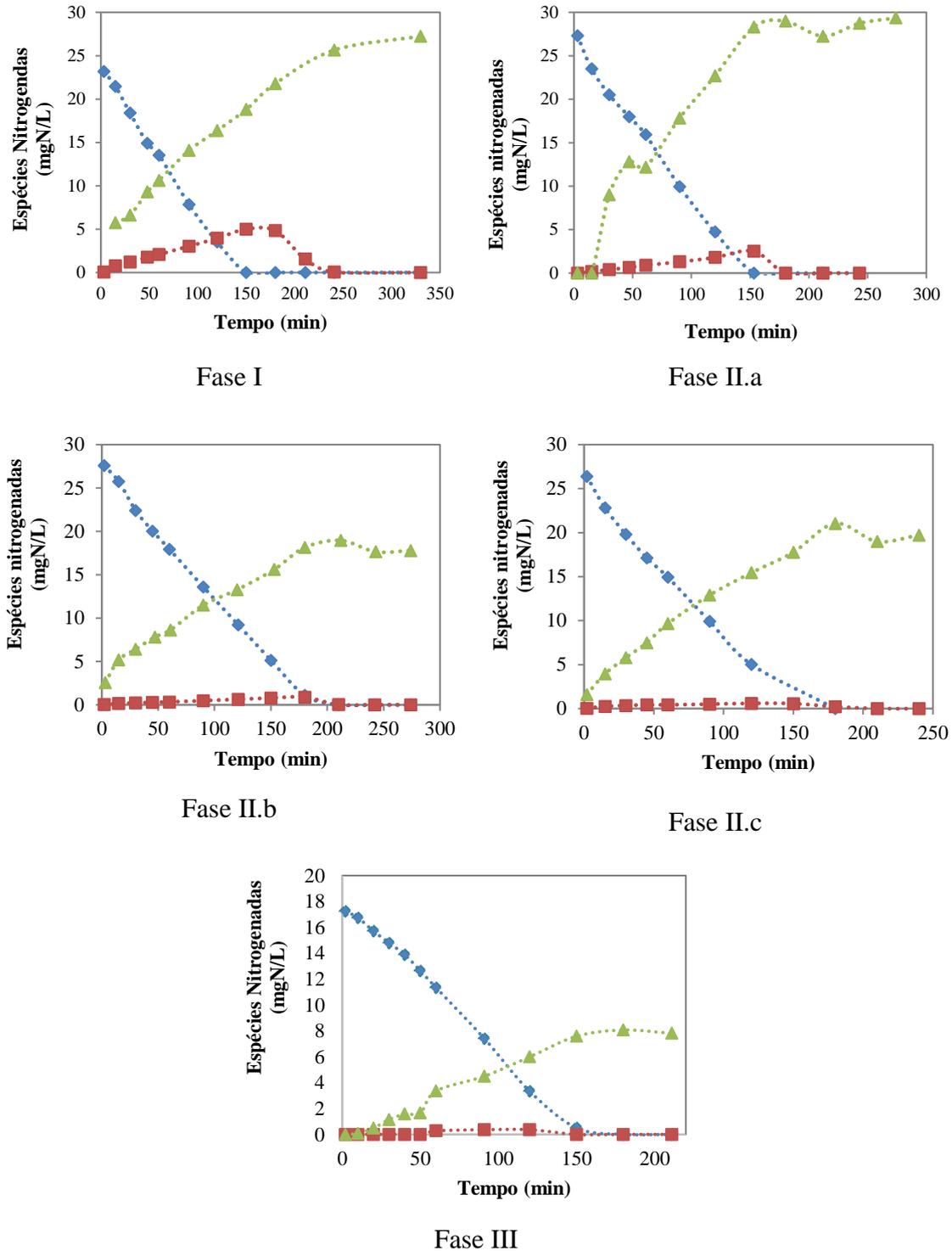


Figura 40 – Espécies nitrogenadas presentes no MBBR durante os ensaios cinéticos referentes as fases I, II e III. II.a - dia subsequente à introdução do IMI no afluente; II.b - 184º dia de operação; II.c - 361º dia de operação. \blacklozenge $\text{NH}_4^+\text{-N}$, \blacksquare $\text{NO}_2^-\text{-N}$ e \blacktriangle $\text{NO}_3^-\text{-N}$.

A Figura 41 apresenta as concentrações de nitrogênio amoniacal e de DQO solúvel ao longo dos ensaios cinéticos realizados durante as fases de operação do reator.

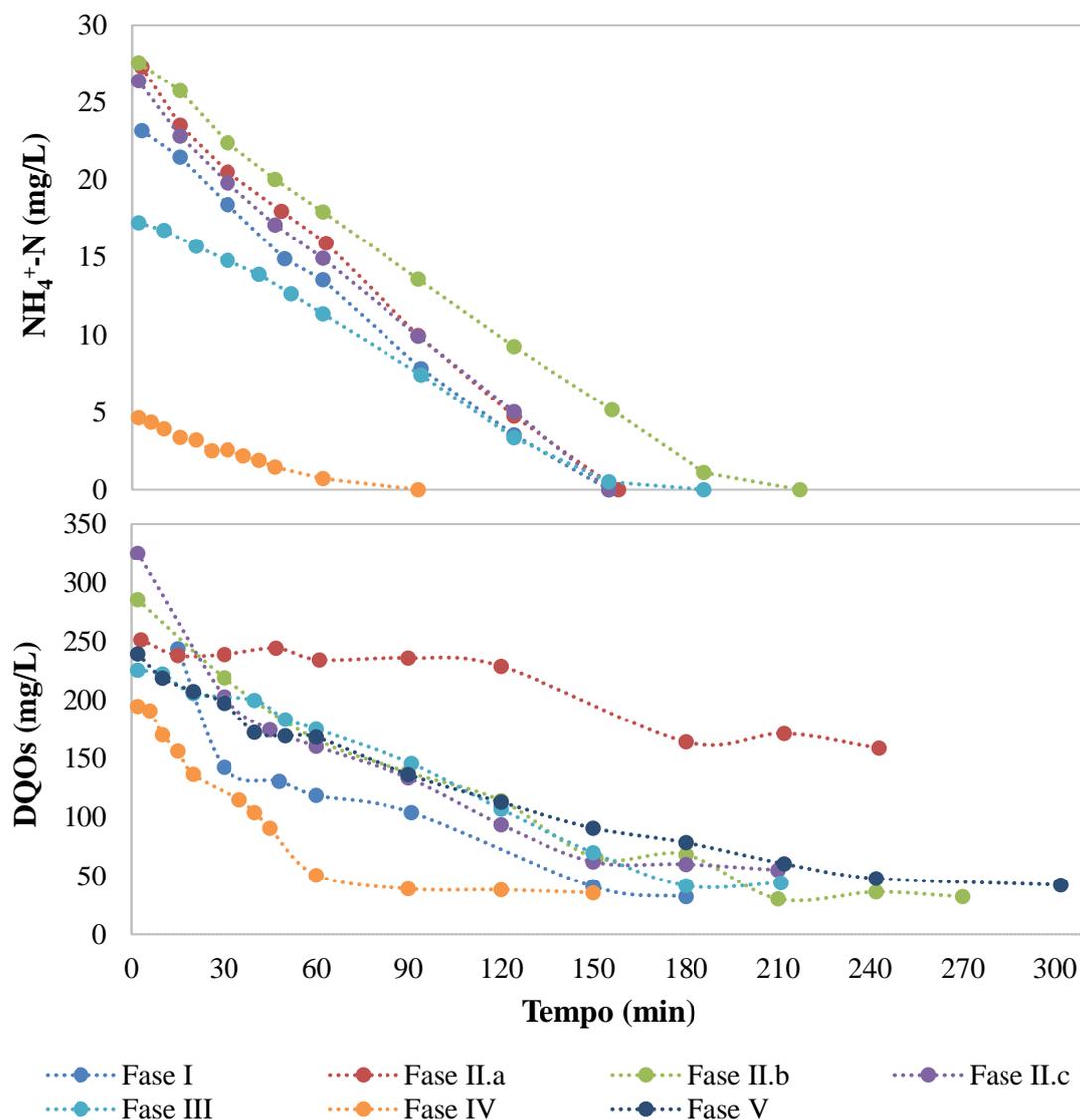


Figura 41 – Ensaio cinéticos realizados no *MBBR* ao longo das fases de operação do reator. Fase II.a – 1 dia após a introdução do IMI na alimentação do reator; Fase II.b – 184° dia de operação do reator; Fase II.c – 361° dia de operação do reator.

Para todas as fases de operação do reator, observa-se que a remoção máxima de DQO_5 foi alcançada antes de atingir o TRH do reator, que culmina em uma estabilização da DQO_5 em um nível próximo ao efluente durante a operação contínua. Os valores finais de DQO_5 nos ensaios cinéticos ficaram em torno de 36 ± 6 mg/L (fase I – 150 a 180 min), 165 ± 6 mg/L (fase II.a – 180 a 243 min), 33 ± 3 mg/L (fase II.b – 210 a 270 min), 55 ± 0 mg/L (fase II.c – 210 min), 43 ± 2 mg/L (fase III – 180 a 211 min), 37 ± 2 mg/L (fase IV – 90 a 150 min), e 42 ± 2 mg/L (fase V – 300 min), sendo os valores durante a operação contínua, anterior ao ensaio, 27 ± 16 mg/L (fase I; $n = 11$), 35 ± 21 mg/L (fase II.b; $n = 13$), 25 ± 4 mg/L (fase II.c; $n = 11$), 37 ± 5 (fase III; $n = 5$), 34 ± 7 (fase IV; $n = 5$), e 54

± 6 (fase V; $n = 7$). Os valores de DQO_s obtidos durante os ensaios cinéticos foram, em geral, comparáveis com os valores médios de DQO_s do efluente durante a operação contínua. A principal discrepância foi observada na fase II.c, em que os valores apresentam uma diferença significativa. Essa divergência pode ser atribuída à duração do ensaio cinético e a possíveis erros na análise de DQO .

Na fase I, caracterizada pela alimentação exclusiva com efluente sanitário sintético desprovido de IMI, a remoção máxima ocorreu entre 150 e 200 min. Já na fase II, os intervalos de remoção se situaram entre 180 e 243 min (II.a), 210 e 242 min (II.b), e entre 180 e 212 min (II.c). Na fase III, esse intervalo foi de 180 e 211 min, enquanto na fase IV e na V, os intervalos foram de 90 e 120 min e de 250 e 300 min, respectivamente.

A introdução do IMI ao meio sintético de alimentação influenciou no tempo de remoção máxima de DQO_s , resultando inicialmente em um acréscimo desse tempo, que após um período de adaptação dos microrganismos, atingiu intervalo similar ao da fase I. Na fase III, o intervalo foi praticamente o mesmo da fase II.c, ao passo que na fase IV, foi notável uma redução de aproximadamente 50% nesse intervalo. No entanto, na fase V, em que o IMI era a única fonte de nitrogênio disponível, observou-se um aumento considerável no tempo necessário para a remoção máxima de DQO_s . Além disso, as altas taxas de remoção de DQO_s deve-se ao fato de grande parte da matéria orgânica, glicose, ser de fácil biodegradação.

Em relação à remoção máxima de nitrogênio amoniacal, essa foi atingida nas fases I, II.a, e II.c e III em cerca de 150 min, na fase II.b entre 180 e 200 min e na fase IV em torno de 67 min. Nota-se que a adição do IMI na alimentação do *MBBR* não afetou o tempo em que houve a máxima remoção de NH_4^+-N , nem mesmo quando a concentração de nitrogênio proveniente do cloreto de amônio foi reduzida à metade (fase III: $NH_4Cl - 15 \text{ mg } NH_4^+-N/L$). No entanto, foi necessário um tempo menor quando essa fonte foi reduzida para $2,5 \text{ mg } NH_4^+-N/L$.

Além disso, observa-se que a máxima remoção de NH_4^+-N ocorreu em tempos significativamente menores do que o TRH aplicado, o que também foi observado para a DQO_s . Isso sugere que aumentar o TRH não necessariamente melhora a eficiência de remoção desses parâmetros. A Figura 42 evidencia uma correlação significativa entre a estabilização da concentração de NH_4^+-N em zero e a subsequente estabilidade da DQO_s . Essa dinâmica reflete a interação entre os substratos disponíveis e a atividade microbiana, indicando que, na ausência de N, a capacidade anabólica dos microrganismos é limitada. Portanto, é possível reduzir o TRH sem comprometer os desempenhos de remoção.

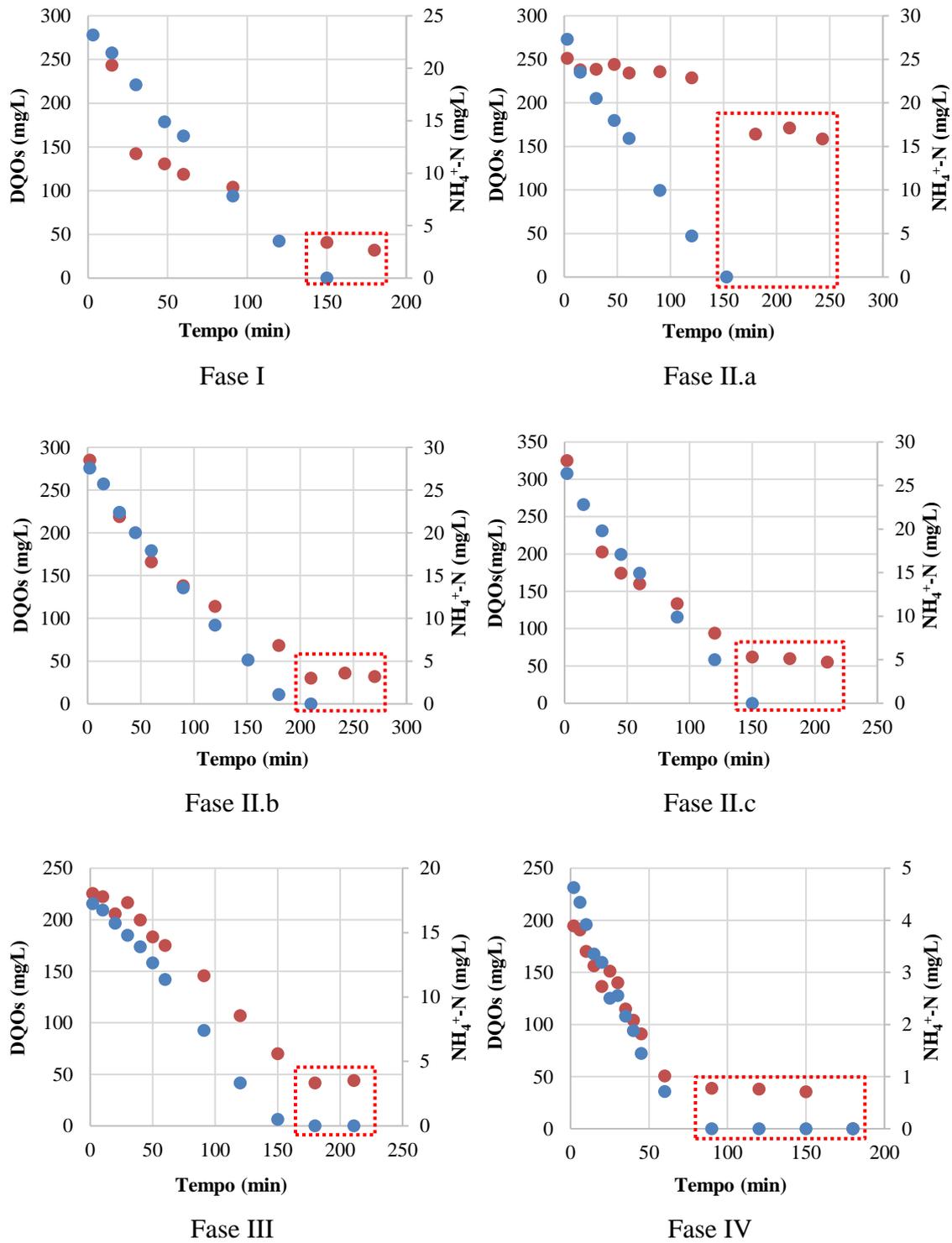


Figura 42 –DQO_s e NH₄⁺-N durante os ensaios cinéticos no *MBBR* referentes às fases I, II e III. II.a - dia subsequente à introdução do IMI no afluente; II.b - 184º dia de operação; II.c - 361º dia de operação. ● DQO_s e ● NH₄⁺-N.

A fim de avaliar o efeito da adição do IMI e a limitação de nitrogênio amoniacal no *MBBR*, foram comparadas as taxas de remoção volumétrica e específica máxima de DQO_s e NH₄⁺-N ao longo das fases de operação do reator. A taxa de remoção volumétrica

máxima corresponde à máxima remoção de DQO_s por unidade de volume reacional, enquanto a taxa de remoção específica máxima corresponde à máxima remoção de DQO_s pela quantidade de biomassa aderida.

A Figura 43 apresenta as regressões lineares das taxas máximas de remoção volumétrica de NH₄⁺-N e DQO_s obtidas nos ensaios cinéticos ao longo das fases de operação do reator. Essas regressões lineares confirmam a cinética de ordem zero em relação à DQO_s e NH₄⁺-N, com um coeficiente de correlação (R²) superior a 0,99. A Tabela 29 sintetiza esses valores e suas respectivas taxas médias aparentes.

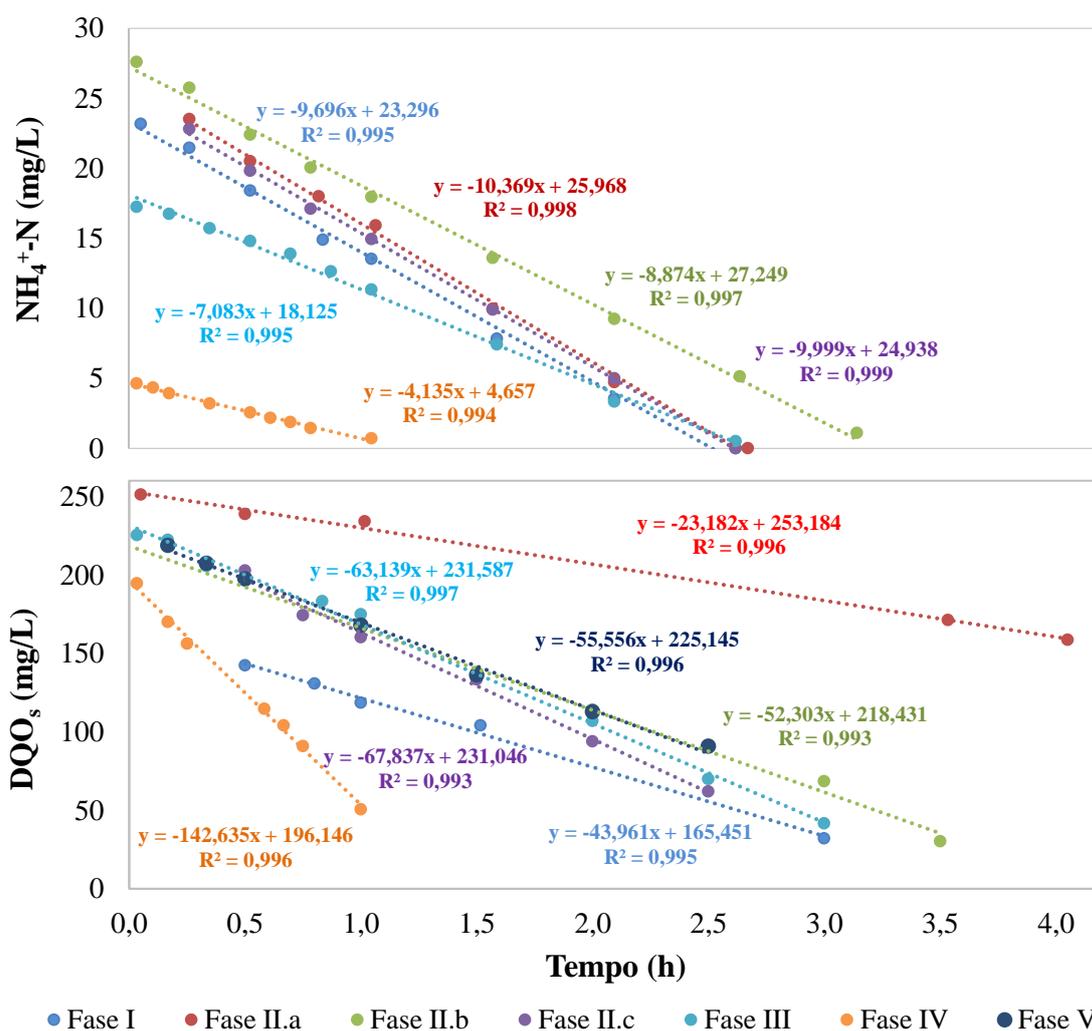


Figura 43 – Regressão linear das taxas máximas de remoção volumétrica de NH₄⁺-N e DQO_s ao longo das fases de operação do reator. Fase II.a – 1 dia após a introdução do IMI; Fase II.b – 184º dia; Fase II.c – 361º dia. As linhas pontilhadas representam o ajuste linear de cada fase.

Tabela 29 – Taxas de remoção volumétrica máxima e aparente de DQO_s e NH₄⁺-N.

Fase	Taxa volumétrica			
	(mg DQO _s /(L.h))		(mg NH ₄ ⁺ -N/(L.h))	
	Máxima	Aparente	Máxima	Aparente
I	44,0	26,6	9,7	3,3
II.a	23,2	21,9*	10,4	4,3
II.b	52,3	27,5	8,9	4,4
II.c	67,8	32,3	10,0	4,4
III	63,1	27,8	7,1	2,4
IV	142,6 ¹	28,2	4,1 ¹	0,6
V	55,6 ¹	26,4	-	-

II.a - dia subsequente à introdução do IMI no afluente; II.b - 184º dia de operação; II.c - 361º dia de operação. * média dos 10 primeiros dias após a inserção do IMI no efluente sintético, que foi o período no qual a remoção de DQO_s sofreu decréscimo. A taxa de remoção aparente foi calculada pela diferença entre a DQO_s/NH₄⁺-N na entrada e na saída, dividida pelo TRH aplicado. ¹ – Essas taxas possivelmente já foram calculadas sob limitação de substrato visto a baixa concentração de amônio (Tabela 24) utilizada nesses ensaios.

Inicialmente, procedeu-se à avaliação do impacto da introdução do imidacloprido sobre a atividade microbiana no *MBBR*. A análise da Tabela 29 revela uma redução significativa de 47,3% na taxa de remoção volumétrica máxima de DQO_s, observada no dia subsequente à adição do IMI, diminuindo de 44,0 para 23,2 mg DQO_s/(L.h). Esse decréscimo provavelmente é atribuído à exposição direta dos organismos heterotróficos, responsáveis pela degradação da matéria orgânica, aos efeitos inibitórios do IMI, uma vez que esses organismos estão localizados na camada superficial do biofilme, onde estão mais suscetíveis à ação do IMI. No entanto, após um período de aclimação dos microrganismos, foi observado o aumento dessa taxa, para 52,3 mg DQO_s/(L.h) na fase II.b e 67,8 mg DQO_s/(L.h) na fase II.c. Assim, após a aclimação, as taxas de remoção superaram os valores observados na ausência de IMI (44,0 mg DQO_s/(L.h)).

Em relação às taxas de remoção volumétricas de nitrogênio amoniacal, obtidas por meio dos ensaios em batelada, constatou-se que a exposição ao IMI não diminuiu a eficiência de remoção de NH₄⁺-N, pelo contrário, houve um aumento de 6,9% em relação à fase anterior (fase I). Este aumento, provavelmente, é atribuído ao posicionamento dos organismos autotróficos na região mais interna do biofilme, o que os torna menos suscetíveis aos efeitos do IMI. Ademais, o impacto negativo sobre a comunidade heterotrófica pode ter favorecido os organismos nitrificantes, concedendo-lhes vantagem na competição por espaço e componentes comuns (OD e nitrogênio amoniacal) com os heterotróficos. Esta suposição é corroborada pela constatação de que, após o reestabelecimento da atividade heterotrófica (fase II.b e II.c) a níveis compatíveis aos da

fase I, a taxa de remoção de nitrogênio amoniacal também diminuiu, aproximando-se do valor registrado na fase I.

Nas fases III, IV e V, as taxas máximas de remoção volumétrica de DQO_s permaneceram elevadas, com aumento notável na fase IV em comparação com as fases anteriores. Em contrapartida, as taxas máximas de remoção volumétrica de NH_4^+-N nas fases III e IV apresentaram um decréscimo, sugerindo a ocorrência de competição entre as bactérias heterotróficas e autotróficas no sistema, possivelmente devido ao uso preferencial do nitrogênio para processos anabólicos, em vez da nitrificação, que aparentemente não ocorreu nas fases IV e V. A alta relação de DQO/N provavelmente favoreceu o crescimento de bactérias heterotróficas, promovendo a utilização do nitrogênio para a síntese de biomassa. Esse ambiente competitivo pode ter restringido o desenvolvimento de bactérias nitrificantes devido à limitada disponibilidade de N para processos autotróficos. Normalmente, o aumento da relação DQO/N tende a reduzir a eficiência do processo de nitrificação (CARRERA *et al.*, 2004).

A Figura 44 apresenta as regressões lineares das taxas máximas de remoção específica de NH_4^+-N e DQO_s obtidas nos ensaios cinéticos ao longo das fases de operação do reator. A Tabela 30 resume esses valores e suas respectivas taxas médias aparentes. A taxa média aparente da fase I foi determinada mediante a média dos dias que precederam o ensaio, enquanto na fase II.a foram considerados os 10 primeiros dias de alimentação do reator com IMI. Nas fases II.b, III, IV e V, foram consideradas as médias dos dias que antecederam os ensaios cinéticos. Os sólidos aderidos totais (SAT) foram expressos tanto em g/L quanto em g/m^2 . Ressalta-se que as concentrações de SSV não foram consideradas nesses cálculos devido à baixa concentração de presente no reator (aparente) e ao fato de que o reator foi esvaziado, enxaguado com o afluente e preenchido com o afluente para a realização dos ensaios, retirando a fração suspensa dos sólidos do sistema.

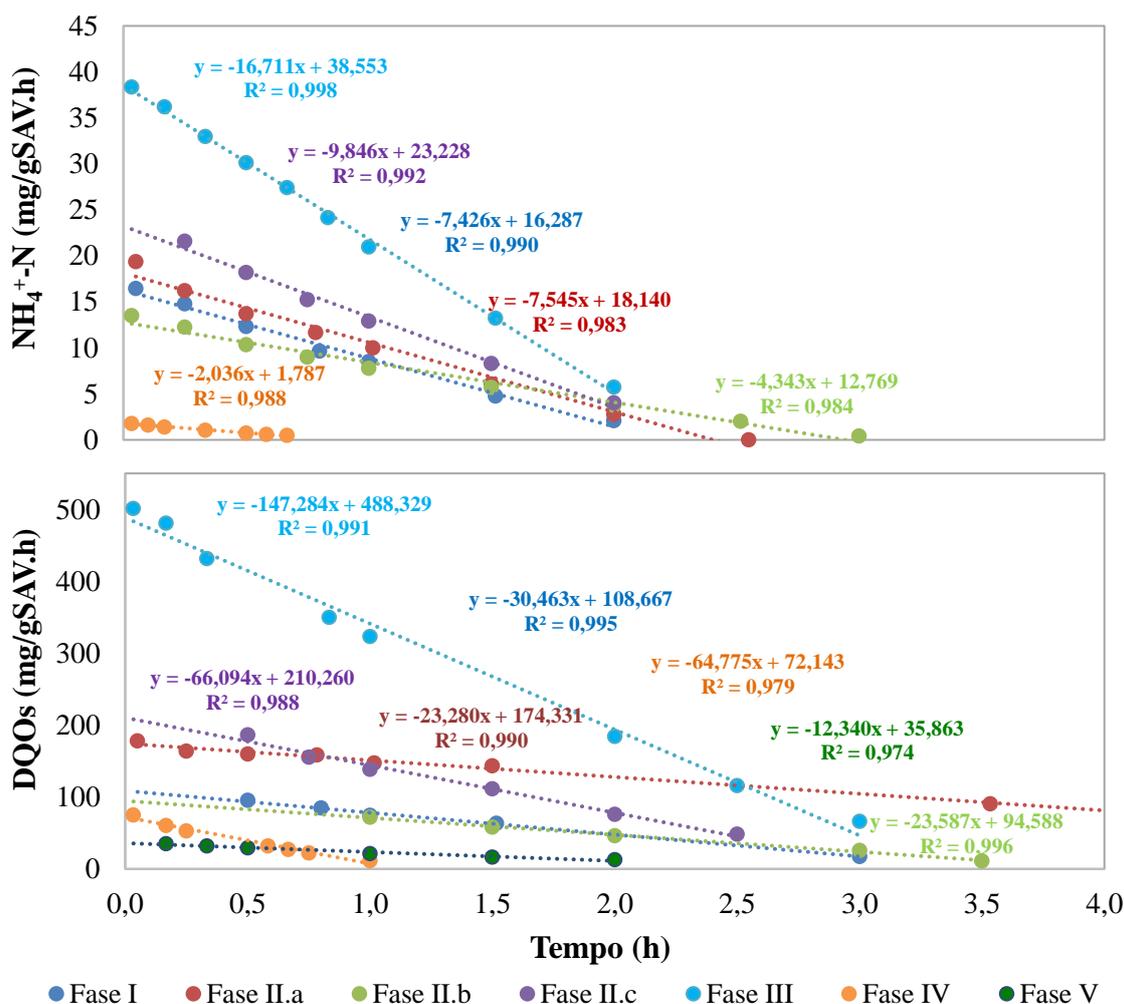


Figura 44 – Regressão linear das taxas máximas de remoção específica de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e DQO_5 ao longo das fases de operação do reator. Fase II.a – 1 dia após a introdução do IMI; Fase II.b – 184° dia; Fase II.c – 361° dia. As linhas pontilhadas representam o ajuste linear de cada fase.

Tabela 30 – Taxas específicas máxima e aparente de remoção de DQO_5 e $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Fase	SAT (g/L)	SAT (g/m ²)	Taxa específica			
			(mg DQO_5 / (gSAV.h))		(mg $\text{NH}_4^+\text{-N}$ / (gSAV.h))	
			Máxima	Aparente	Máxima	Aparente
I	1,4	5,4	30,5	11,1	7,4	1,5
II.a	1,4	5,4	23,3	12,5*	7,5	2,5
II.b	2,0	8,0	23,6	14,7	4,3	2,4
II.c	0,9	3,6	66,1	27,9	9,8	3,7
III	1,7	6,6	147,3	61,9	16,7	5,4
IV	2,5	10,0	64,8 ¹	10,9	2,0 ¹	0,2
V	6,4	25,8	12,3 ¹	4,5	-	-

II.a - dia subsequente à introdução do IMI no afluente; II.b - 184° dia de operação; II.c - 361° dia de operação; * média dos 10 primeiros dias após a inserção do IMI no efluente sintético, que foi o período no qual a remoção de DQO_5 sofreu decréscimo. A taxa de remoção aparente foi calculada pelo produto da diferença entre a $\text{DQO}_5/\text{NH}_4^+\text{-N}$ na entrada e na saída e o volume de líquido contido

no interior do reator (248 mL), dividido pelo produto do TRH aplicado e a concentração de sólidos aderidos voláteis.¹ – Essas taxas possivelmente já foram calculadas sob limitação de substrato visto a baixa concentração de amônio (Tabela 24) utilizada nesses ensaios.

Observa-se que a capacidade nitrificante nas fases I e II.a manteve-se praticamente constante, com um leve aumento na fase II.a, enquanto a capacidade de remoção de matéria orgânica apresentou um decaimento, pelos motivos citados anteriormente. Na fase II.b, houve um leve decaimento da capacidade nitrificante com acréscimo na fase II.c, atingindo valores superiores tanto na taxa específica máxima de remoção de DQO_s quanto na de NH₄⁺-N devido à menor concentração de SAT presentes nessa fase.

Apesar do decréscimo na concentração de NH₄⁺-N, a menor retenção celular e, conseqüentemente, o menor teor de sólidos (SAV) e espessura reduzida do biofilme na fase III resultaram em uma taxa específica máxima de remoção de DQO_s e NH₄⁺-N significativamente superior às das fases anteriores, contrastando com a tendência observada na taxa de remoção volumétrica. O aumento mais expressivo foi observado na DQO_s, com um incremento de 122,8% e uma diferença de 81,2 mg DQO_s/(gSAV.h) em relação a fase II.c, enquanto o aumento em relação ao NH₄⁺-N foi de 70,4%, com uma diferença de 6,9 mg NH₄⁺-N/(gSAV.h). Esse fato que sugere uma menor influência dos efeitos difusivos na taxa de conversão de nitrogênio amoniacal e sugere que o biofilme estava possivelmente mais enriquecido em bactérias nitrificantes.

Na fase IV, foi observada uma drástica redução do potencial nitrificante, que caiu para 2,0 mg/(gSAV.h) devido à diminuição da concentração de NH₄⁺-N e o aumento da concentração de SAV. Embora não tenham sido realizadas análises da comunidade microbiana, é provável que a população de bactérias nitrificantes tenha diminuído durante esse período devido à menor disponibilidade de nitrogênio amoniacal. A taxa específica máxima de remoção de DQO_s foi similar à observada na fase II.c, sugerindo que as bactérias heterotróficas foram favorecidas pela limitação de nitrogênio e dominaram o biofilme. Na fase V, em que o IMI foi a única fonte de nitrogênio, houve um expressivo decréscimo de 81,0% na taxa específica máxima de remoção de DQO_s, com uma diferença de 52,5 mg DQO_s/(gSAV.h), indicando que a limitação severa de N levou à uma redução na capacidade das bactérias heterotróficas.

A discrepância entre as taxas máximas e aparentes observadas nas fases IV e V indica uma influência pronunciada do efeito difusivo. Essa influência é atribuída à maior espessura do biofilme e à elevada concentração de SAT, especialmente sob condições de

limitação de nitrogênio e OD. A maior espessura do biofilme limita a difusão de nutrientes e OD, resultando em uma menor eficiência de remoção de DQO.

Nos sistemas com biofilme aeróbios, as bactérias nitrificantes e heterotróficas competem pelo OD. Na presença de substratos orgânicos, as bactérias heterotróficas tendem a superar as nitrificantes nessa competição pelo oxigênio, o que pode resultar na inibição ou eliminação das bactérias nitrificantes, podendo diminuir a eficiência da nitrificação ou até mesmo causar a falha do processo (SATOH *et al.*, 2000).

SATOH *et al.* (2000), ao investigarem o efeito da relação C/N do substrato na distribuição espacial de bactérias oxidadoras de amônia e na sua atividade, mediante a avaliação da competição entre as bactérias nitrificantes e heterotróficas por oxigênio, utilizaram um biofilme nitrificante autotrófico, cultivado com a relação C/N = 0, como modelo. Com o aumento da relação C/N do substrato, as taxas específicas de oxidação de NH_4^+ diminuíram na parte externa do biofilme devido à competição entre as espécies, enquanto permaneceram inalteradas na parte interna. O aumento dessa relação induziu a competição imediata por oxigênio entre as nitrificantes e heterotróficas na parte externa do biofilme. Como resultado, a oxidação do amônio foi restrita, resultando em uma diminuição da população de nitrificantes.

Conforme mencionado anteriormente, o reator operou abaixo de sua capacidade, uma vez que as taxas de remoção aparente de DQO_s e $\text{NH}_4^+\text{-N}$ foram inferiores às taxas de remoção máxima. Esse desempenho pode ser atribuído ao TRH superestimado aplicado. Portanto, a carga aplicada poderia ser aumentada e o TRH reduzido sem comprometer o desempenho do *MBBR*.

5.7 Avaliação da Concentração de Sólidos Suspensos e da Taxa de Desprendimento de Biofilme (k_d)

A Figura 45 apresenta as tendências de concentração de sólidos suspensos fixos e voláteis no afluente e efluente, bem como a razão entre os sólidos suspensos voláteis e totais ao longo das fases de operação do reator.

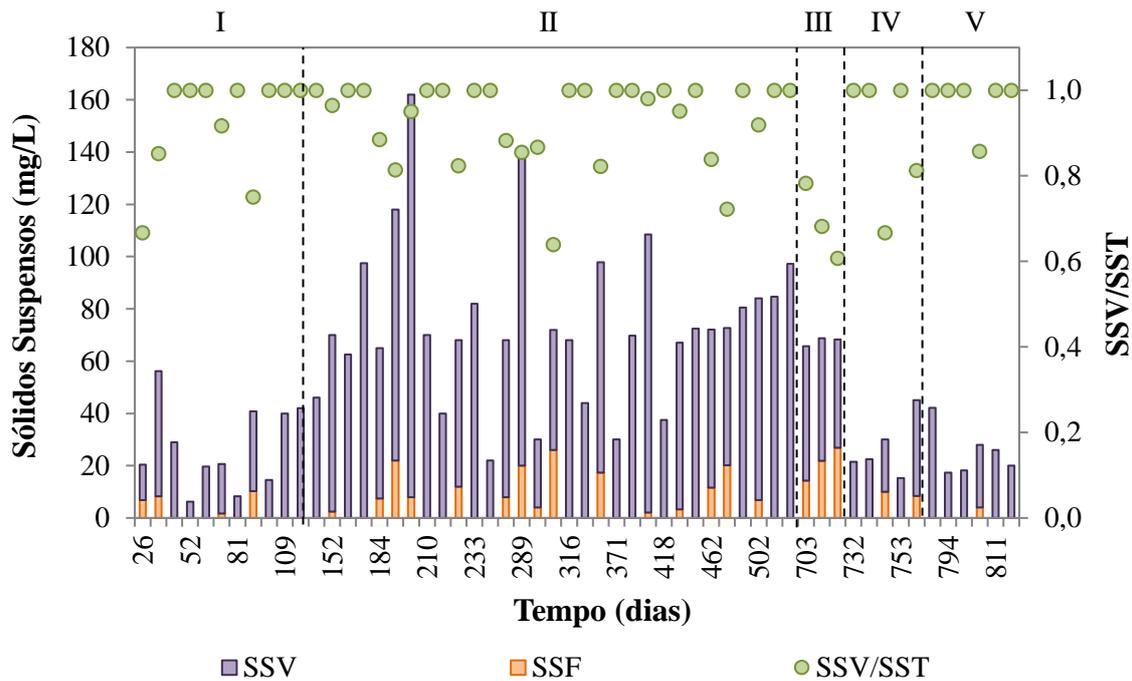


Figura 45 – Sólidos suspensos fixos e voláteis, e relação SSV/SST no efluente do *MBBR*, em que $SST = SSV + SSF$.

A análise da relação entre os sólidos suspensos voláteis (SSV) e os sólidos suspensos totais (SST), expressa pela razão SSV/SST, é um parâmetro fundamental, pois proporciona informações sobre a composição orgânica do material sólido em análise. Os sólidos voláteis englobam não apenas os microrganismos, mas também a massa inerte, os exopolímeros e a matéria orgânica adsorvida no biofilme. Geralmente, representam a fração do material particulado de origem orgânica, enquanto os sólidos fixos estão associados ao material particulado inorgânico (ARNAIZ *et al.*, 2006, SANT'ANNA JR., 2013). Foi observado que, ao longo da operação do *MBBR*, prevaleceu no efluente os sólidos suspensos voláteis, com relação média SSV/SST de $0,93 \pm 0,12$ (fase I), $0,93 \pm 0,10$ (fase II), $0,69 \pm 0,09$ (fase III), $0,90 \pm 0,15$ (fase IV) e $0,98 \pm 0,06$ (fase V), indicando que grande parte dos sólidos é de natureza orgânica, e que a parcela suspensa apresenta maior quantidade de biomassa, possivelmente ativa e capaz de produzir substâncias poliméricas extracelulares (*EPS*). Além disso, observa-se que, ao longo da operação do reator, e notavelmente nas fases IV e V, ocorreu uma diminuição na concentração de SSV, provavelmente ocasionada pela respiração endógena ou decaimento endógeno (Equação (3), associados à morte celular e à lise celular, que libera materiais celulares no líquido, os quais podem ser utilizados por outras bactérias presentes no meio voláteis (METCALF

& EDDY, 2004). Dessa forma, esse processo leva ao decaimento da biomassa microbiana e, conseqüentemente, à redução dos sólidos voláteis.

Além disso, em escassez de substrato, a massa celular pode diminuir e sua atividade celular pode se aproximar do repouso. A morte ou lise celular pode ser desencadeada por uma variedade de fatores, como vírus, estresses ambientais, ou por mecanismos intrínsecos de morte celular programada, relacionada à idade celular. Como resultado da lise celular, há liberação de substratos celulares, principalmente proteínas e polissacarídeos biodegradáveis (METCALF & EDDY, 2004).

Outro aspecto que pode ter contribuído para a redução da concentração de SSV é a mineralização do biofilme. Esse processo refere-se à conversão gradual de compostos orgânicos presentes no biofilme em substâncias inorgânicas como dióxido de carbono, água, amônia, nitratos e fosfatos. Dessa forma, em biofilmes cuja idade do lodo é mais avançada, pode ocorrer um maior acúmulo de matéria orgânica, resultando em taxas mais elevadas de mineralização do que em biofilmes mais jovens. INNOCENTI *et al.* (2002) observaram a mineralização progressiva do lodo, evidenciada pela diminuição da fração de sólidos suspensos voláteis no licor misto, quando operando com tempo de retenção de sólidos muito elevado, resultando em um lodo estabilizado.

Conforme ilustrado na Figura 46, a introdução do imidacloprido na alimentação do reator durante a fase II resultou em um aumento na concentração de SST no efluente, contrastando com a fase I. Os dados revelaram flutuações na concentração SST no efluente, variando de 6,3 a 56,2 mg/L, com média de $28,7 \pm 16,1$ mg/L na fase I; de 22,0 a 162 mg/L, apresentando média de $75,0 \pm 30,7$ mg/L na fase II; de 65,7 a 68,8 mg/L, com média de $67,6 \pm 1,6$ mg/L na fase III; de 15,2 a 45,1 mg/L com média de $26,9 \pm 11,5$ mg/L na fase IV; e de 17,4 a 42,1 mg/L, com média de $25,3 \pm 9,3$ mg/L na fase V.

Os valores obtidos para concentração de SST foram baixos, o que era esperado devido às baixas cargas superficiais médias de matéria orgânica ($3,2 \text{ g DQO}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) e nitrogênio ($0,4 \text{ g NH}_4^+\text{-N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) aplicadas, sendo esta última posteriormente reduzida. Mesmo na ausência de um separador de sólido-líquido, o efluente gerado pelo tratamento em *MBBR* apresenta baixo teor de sólidos suspensos (ØDEGAARD, 2006), um resultado condizente com os achados desse estudo. Além disso, foi observado que, em resposta à diminuição da carga de nitrogênio amoniacal, houve a redução subsequente da concentração média de SST.

A Figura 46 apresenta as taxas específicas de desprendimento do biofilme (k_d) em cada fase de operacional do reator, proporcionando uma visualização das flutuações

dessas taxas ao longo do tempo. O desprendimento é um processo natural e importante para manter biofilmes com espessuras adequadas, assegurando que a transferência de oxigênio e nutrientes não seja comprometida.

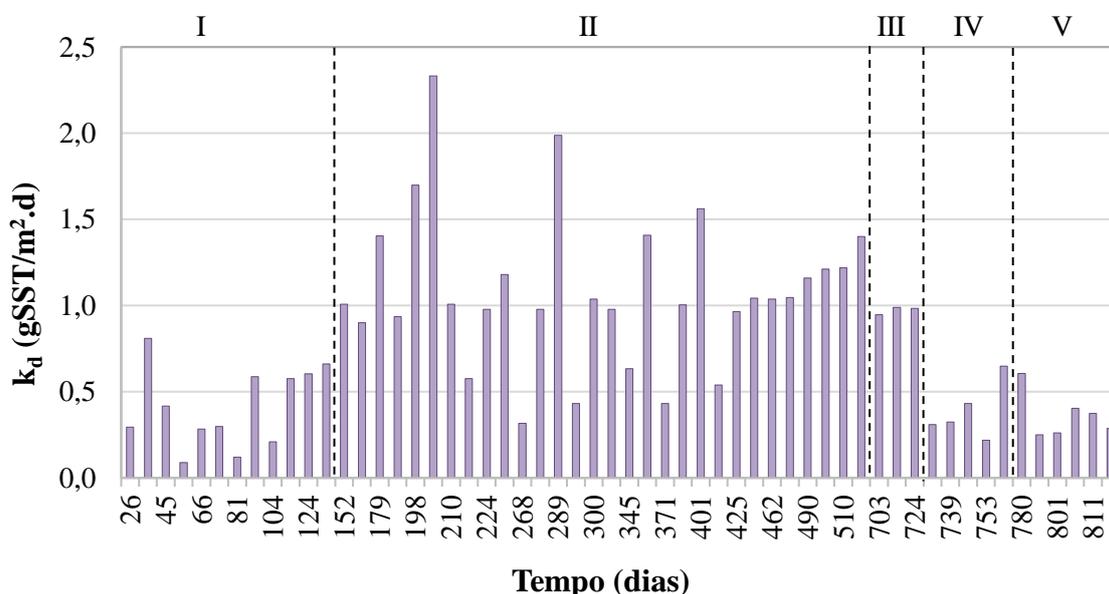


Figura 46 – Taxa de desprendimento do biofilme ao longo da operação do reator.

Na fase I, a taxa de desprendimento de sólidos foi em média de $0,41 \pm 0,23$ g SST/(m².d). Com a introdução do IMI no afluente na fase II, houve um aumento notável da taxa para uma média de $1,08 \pm 0,44$ g SST/(m².d). As variações observadas ao longo da fase podem ser devido à necessidade de maior tempo de adaptação por parte de organismos. Essa tendência pode ser atribuída ao decaimento celular de organismos mais sensíveis frente à presença do IMI.

Após a redução da concentração de nitrogênio amoniacal na fase III, o decréscimo da taxa de desprendimento foi menos acentuada, registrando uma média de $0,97 \pm 0,02$ g SST/(m².d). Posteriormente, nas fases IV e V, com a redução na concentração de nitrogênio amoniacal, as taxas de desprendimento diminuíram significativamente, para valores médios de $0,30 \pm 0,16$ g SST/(m².d) e $0,36 \pm 0,13$ g SST/(m².d), respectivamente. Durante esse período, entre as fases IV e V, as taxas não apresentaram grandes variações, sugerindo uma estabilização.

Portanto, a restrição de nitrogênio na alimentação do reator contendo IMI resultou em uma diminuição da taxa de desprendimento de sólidos do biofilme, possivelmente atribuída ao acréscimo na concentração de polissacarídeos (PS) presentes no mesmo, conforme será apresentado na seção 5.10. O PS tem papel fundamental na coesão do

biofilme, reduzindo, assim, sua propensão ao desprendimento induzido por forças de cisalhamento (AHIMOU *et al.*, 2007, YOUNG *et al.*, 2016).

5.8 Avaliação de Sólidos Aderidos

Além da biomassa suspensa, foi determinado o teor de biomassa aderida aos suportes presentes no *MBBR*. A Figura 47 apresenta o perfil de sólidos aderidos voláteis (SAV) e fixos (SAF), acompanhados pela relação SAV/SAT e SAT/(SAT+SST) frente às mudanças na alimentação do reator (fase I a V).

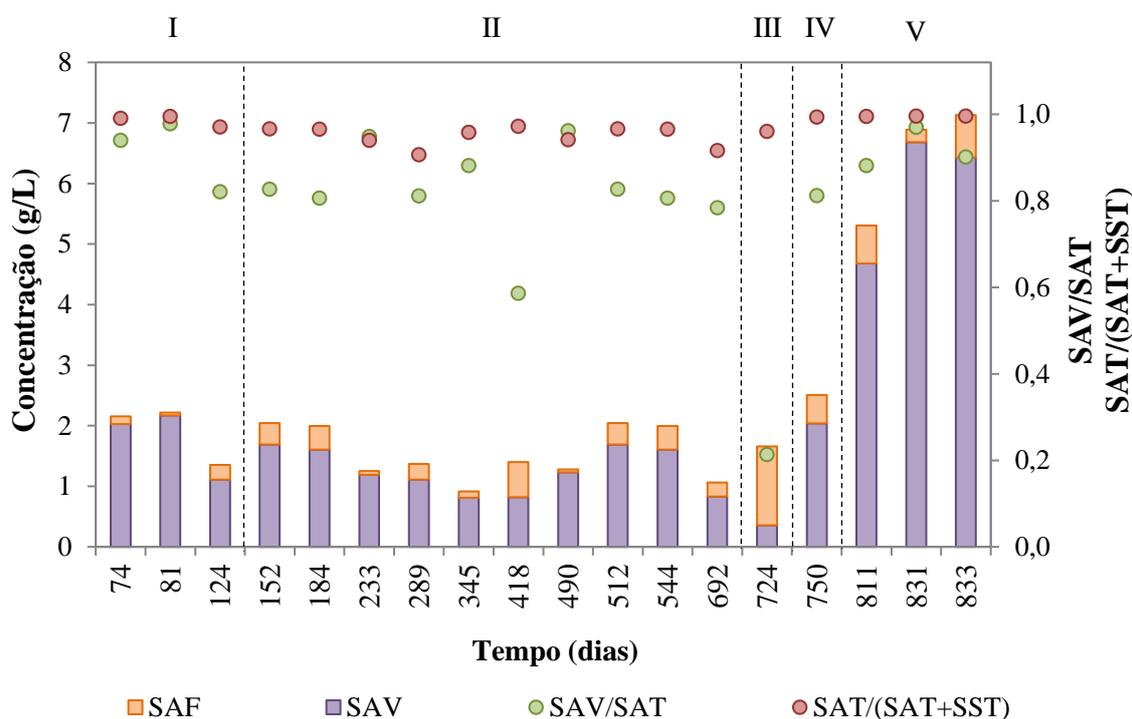


Figura 47 – Concentração de sólidos aderidos voláteis, fixos e totais (SSV+SSF), razão SAV/SAT e SAT/ (SAT+SST) durante as fases de operação do *MBBR*.

Inicialmente, o reator foi alimentado com DQO de 300 mg/L, estratégia adotada para promover a formação do biofilme. Sob essa condição, o biofilme apresentou uma concentração média de biomassa de $2,19 \pm 0,05$ g SAT/L. Posteriormente, a DQO foi reduzida para 200 mg/L, valor aproximado ao efluente sanitário previamente empregado em um estudo realizado com uma indústria de formulação de agrotóxicos. Após essa modificação, a concentração de sólidos aderidos foi de 1,35 g SAT/L (fase I).

A análise das concentrações de sólidos aderidos revelou que, após a introdução do IMI na alimentação do *MBBR* na fase II, houve um aumento na concentração de sólidos

aderidos totais nos suportes, variando entre 0,92 e 2,04 g SAT/L, com média de $1,54 \pm 0,44$ g SAT/L. Nas fases subsequentes, as concentrações registradas foram de 1,66 g SAT/L (fase III) e 2,51 g SAT/L (fase IV). É relevante destacar que, quando o IMI foi utilizado como a única fonte de nitrogênio, observou-se um aumento significativo na concentração de sólidos aderidos totais, variando de 5,31 a 7,13 g SAT/L, com média de $6,44 \pm 0,99$ g SAT/L. Este resultado sugere uma possível intensificação na produção de substâncias poliméricas extracelulares (*EPS*), indicando que uma grande parte da matéria orgânica afluente foi convertida em *EPS*. Esta questão será explorada mais detalhadamente na seção 5.10. Ademais, a concentração de SAV nas fases IV e V apresentou um acréscimo em comparação com as fases anteriores, corroborando a ideia de que exopolímeros contribuíram para os sólidos voláteis presentes no biofilme.

A relação SAV/SAT, assim como na análise de sólidos suspensos, demonstrou que uma parcela significativa do biofilme era predominantemente composta por matéria orgânica. Os valores registrados foram de $0,91 \pm 0,08$ na fase I, $0,83 \pm 0,11$ na fase II, 0,81 na fase IV e $0,92 \pm 0,05$ na fase V. Entretanto, na fase III, observou-se uma redução notável para 0,21, indicando uma alteração marcante nas características do biofilme, com uma elevada quantidade de células em decaimento (inativas) e a ocorrência de mineralização do biofilme. Nesse contexto, verifica-se que tanto a mineralização do biofilme quanto o decaimento celular podem resultar em uma diminuição na proporção de sólidos aderidos voláteis, refletindo em uma redução da relação SAV/SAT. Além disso, como uma parcela significativa da biomassa em suspensão provém do desprendimento do biofilme, as características da fração suspensa (SSV/SST) e aderida (SAV/SAT) da biomassa apresentam semelhanças.

Os sólidos aderidos corresponderam em média a $98,59 \pm 1,29\%$ (fase I), $95,01 \pm 2,31\%$ (fase II), 96,04% (fase III), 99,40% (fase IV) e $99,59 \pm 0,07\%$ (fase V) dos sólidos presentes no reator. Portanto, a biomassa total consistiu principalmente de biofilme aderido aos suportes, característica comum em sistemas *MBBR* puro, desprovidos de reciclo de lodo (BASSIN e DEZOTTI, 2018).

Os dados referentes às concentrações médias de sólidos aderidos totais ao longo de todas as fases de operação do reator estão apresentados na Figura 48. As concentrações de sólidos aderidos, expressas em termos de sólidos suspensos totais equivalentes aos sólidos aderidos, demonstram coerência com a faixa de valores relatada para *MBBRs*, isto é, de 1 a 8 g SST/L (ØDEGAARD, 2006, VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2012 apud RUSTEN *et al.*, 1995a e 1998).

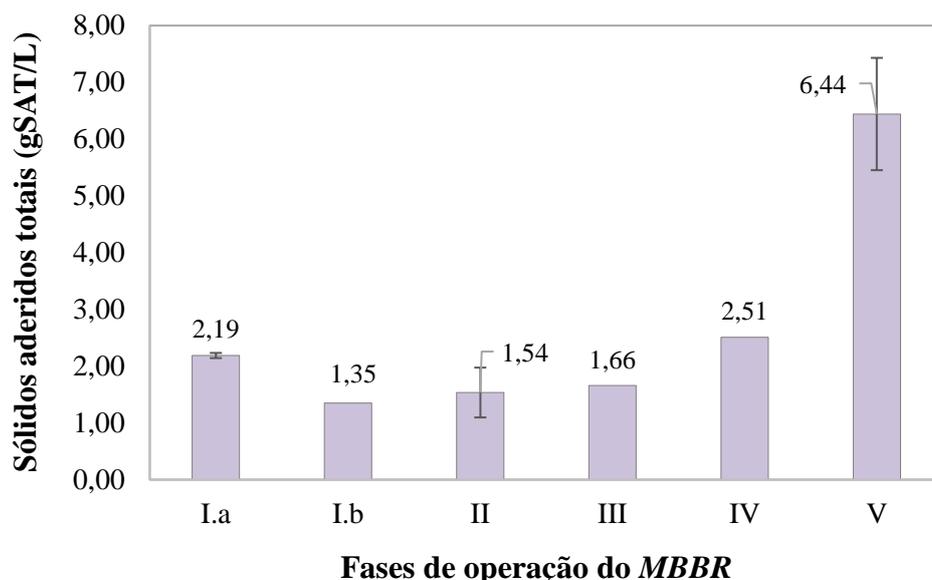


Figura 48 - Concentração de sólidos aderidos totais durante as diferentes fases operacionais do reator. I.a – corresponde à condição em que DQO teórica no afluente era de 300 mg/L e I.b – refere-se à condição de 200 mg DQO/L no afluente.

Adicionalmente, na Tabela 31, são apresentadas concentrações de sólidos aderidos em sistemas *MBBR* operados tanto com matrizes sintéticas, quanto com a presença de agrotóxicos. Os resultados obtidos durante as fases I a V indicam que os valores de sólidos aderidos situam-se dentro da amplitude previamente documentada na literatura.

Tabela 31 – Concentração de sólidos aderidos aos suportes no tratamento de matrizes contendo agrotóxicos.

Fonte	Matriz	Concentração de sólidos aderidos
FONSECA (2016)	Efluente sintético (DQO = 400 mg/L)	1,0 a 2,6 g SAT/L
CHEN (2007)	Efluente real contendo agrotóxico (DQO _t = 3000 mg/L)	6,9 – 7,2 g SAV/L (r _e = 20 – 50%) 4,8 g SAV/L (r _e = 10%)
CAO <i>et al.</i> (2016)	Efluente real contendo agrotóxico (DQO _t = 240 – 728 mg/L)	8,4 g SAV/L e 9,7 g SAV/L
PINTO <i>et al.</i> (2019)	Efluente real contendo agrotóxico (DQO _t = 396 ± 136 mg/L)	3,2 g SAT/L

Fonte	Matriz	Concentração de sólidos aderidos
GAIOTO (2019)	Efluente real contendo agrotóxico (DQO _t 72 – 557 mg/L)	1,6 – 2,7 g SAT/L
MATHEUS <i>et al.</i> (2020)	Efluente real contendo agrotóxico (DQO _t 348 – 838 mg/L)	1,4 – 6,9 g SAT/L

r_e – Fração de enchimento; DQO – Demanda química de oxigênio.

5.9 Observações Visuais

As imagens obtidas dos suportes K1 (Figura 49) durante as distintas fases operacionais I, II, III, IV e V evidenciam uma notória espessura crescente do biofilme, preenchendo integralmente o espaço interno dos suportes após a introdução do PA na alimentação do reator. Essas variações na espessura do biofilme não foram atribuídas a alterações na hidrodinâmica do sistema, uma vez que a vazão de ar comprimido e por conseguinte a intensidade de aeração foram mantidas constantes, o que impediu variações na tensão de cisalhamento à que o biofilme ficou exposto. Durante a fase III, observou-se a diminuição da espessura do biofilme, resultante de seu desprendimento. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que uma parte significativa dos sólidos aderidos e suspensos era fixa, sugerindo a maturidade do biofilme e a presença de biomassa inativa. Nas fases subsequentes, IV e V, o biofilme tornou-se mais espesso, corroborado pelo substancial aumento na concentração de sólidos aderidos totais.

A formação do biofilme surge como uma estratégia adotada pelas células dentro do mesmo, conferindo-lhes menor suscetibilidade a variações externas. Esta estratégia visa aumentar a tolerância a poluentes tóxicos, sendo o desempenho de degradação proporcional ao tempo de aclimação (MAHTO *et al.*, 2022). Vale ressaltar que o crescimento do biofilme na parte externa dos suportes foi significativamente limitado, possivelmente devido às colisões entre os suportes plásticos provocando intensas forças de cisalhamento, as quais restringem o desenvolvimento do biofilme (ØDEGAARD, 2006).

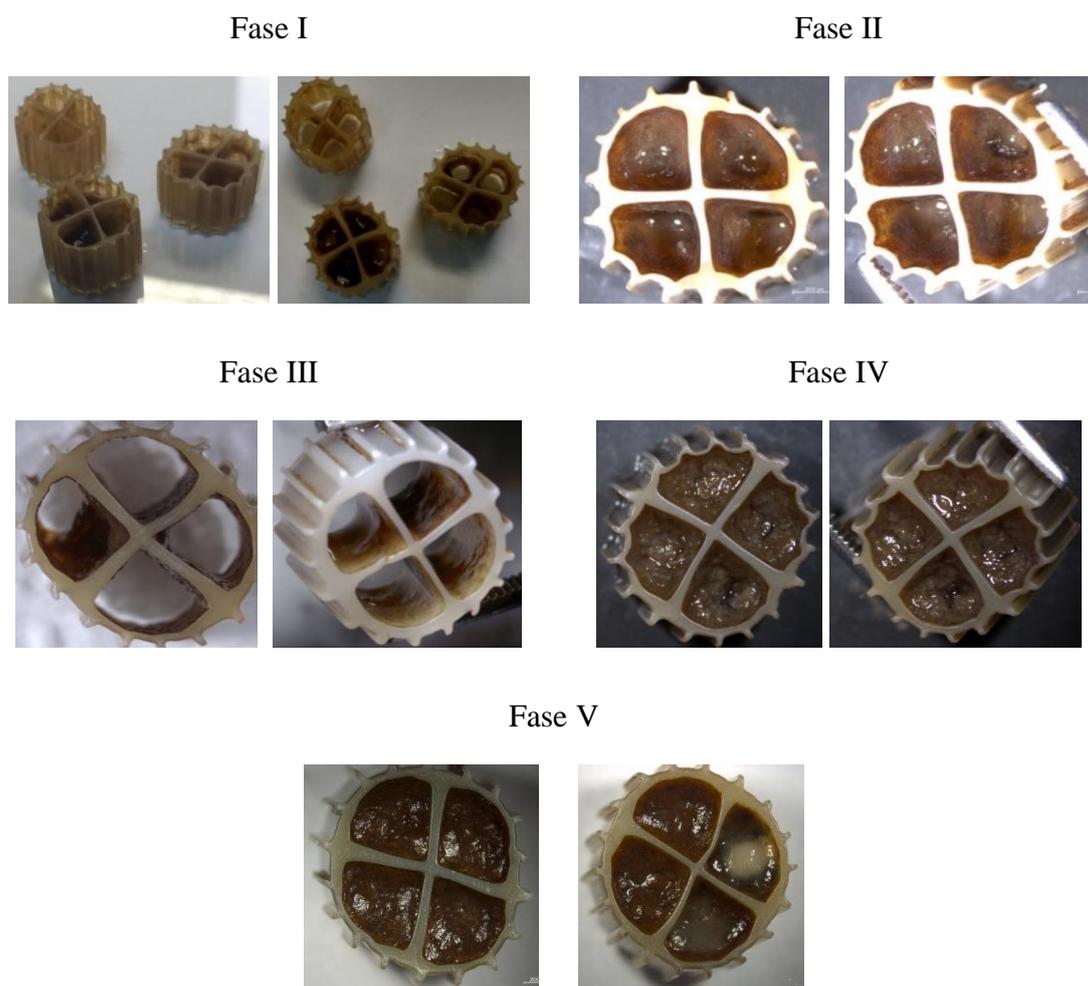


Figura 49 - Imagens dos suportes K1 com biofilme aderido, capturadas mediante estereomicroscópio, durante as diferentes fases de operação do *MBBR*.

Além disso, após a transição da fase I para a II, observações visuais, conforme apresentado na Figura 50, indicaram a formação de aglomerados no interior do reator, com uma porção desses aderindo à superfície inferior da pedra porosa. No entanto, após o período de aclimação dos microrganismos ao IMI, a formação desses aglomerados cessou. Tal observação sugere uma resposta adaptativa dos microrganismos às mudanças ambientais induzidas pela introdução do IMI, resultando na estabilização do sistema.

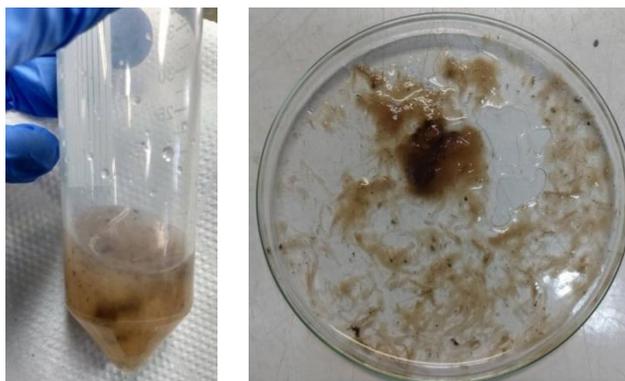


Figura 50 – Sólidos que estavam aderidos à pedra porosa, localizada no fundo do reator, durante a fase II.

5.10 Avaliação da Concentração de Polissacarídeos (PS) e Proteínas (PT)

A composição da matriz polimérica extracelular (*EPS*) parece ser dinâmica, sendo influenciada pelas condições de crescimento e estresse ambiental (SCHMITT *et al.*, 1995). Isso sugere que a natureza e as propriedades das *EPS* podem variar em resposta a diferentes fatores ambientais, como nutrientes disponíveis e presença de contaminantes.

Estudos analíticos, focados na quantificação da biomassa por meio da análise de polissacarídeos e proteínas totais, revelaram um aumento significativo na concentração desses componentes após a introdução do imidacloprido no afluente. Tal fenômeno denota um aumento da concentração celular, indicando uma resposta adaptativa dos microrganismos às condições ambientais alteradas. Este aumento na produção de substâncias poliméricas extracelulares (PS e PT) emerge como um indicador sensível da resposta dos microrganismos a variações no ambiente circundante. Em circunstâncias desfavoráveis, observa-se uma intensificação na produção dessas substâncias, cuja a função primordial consiste em atrasar ou evitar o contato de compostos tóxicos com a comunidade microbiana, mediante mecanismos de limitação difusional e/ou ação de enzimas (AVELLA *et al.*, 2010, FLEMMING e WINGENDER, 2010). Este comportamento assemelha-se ao observado por SCHNEIDER (2015) no estudo da remoção de desreguladores endócrinos em *MBBR*.

A Figura 51 apresenta o perfil de concentração de PT e PS ao longo das fases de operacionais do reator. Notavelmente, nas fases I e II, a concentração de PT foi superior à de PS. De acordo com SHENG *et al.* (2010), a produção aumentada de polissacarídeos é evidenciada em contextos de estresse. Adicionalmente, sob tais condições, os microrganismos demonstram uma prevalência na produção de PT em relação a PS.

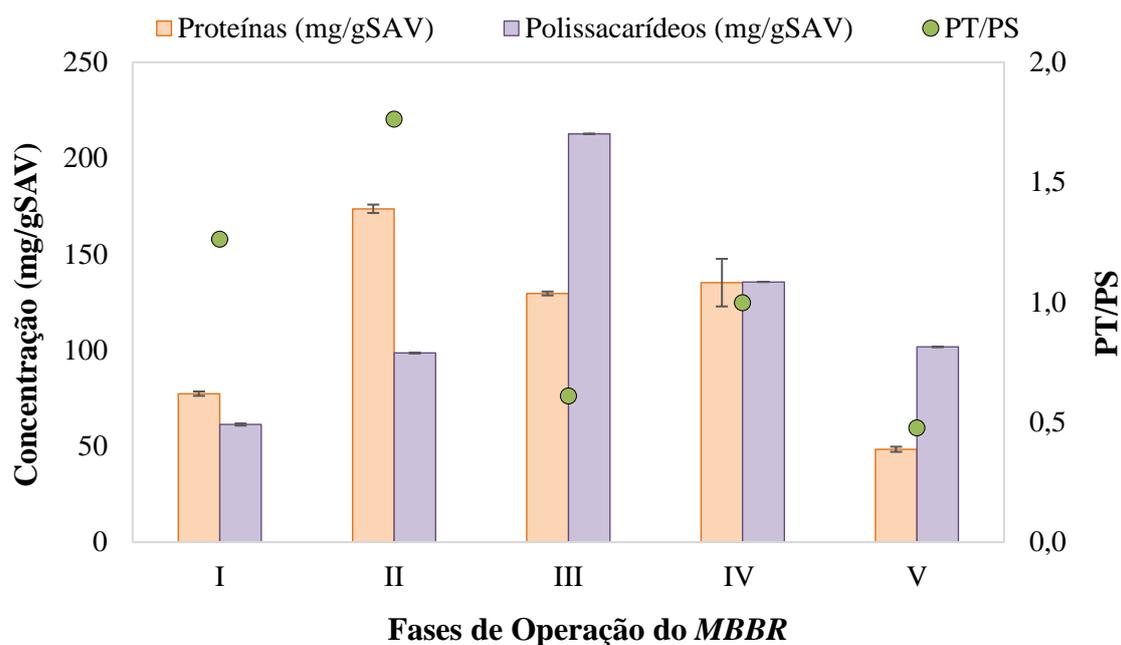


Figura 51 – Representação da concentração total de proteínas e polissacarídeos, juntamente com a relação PT/PS no biofilme.

No entanto, na fase IV, a concentração de polissacarídeos presentes no biofilme foi semelhante à concentração de proteínas, enquanto que nas fases III e V, essa concentração foi superior, ou seja, nessas fases foi observado um decréscimo na proporção PT/PS ocasionado pela limitação de nitrogênio. Estudos anteriores indicaram que uma elevada relação DQO/N poderia resultar em uma diminuição da proporção PT/PS devido a mudanças nas preferências metabólicas da comunidade microbiana (WANG *et al.*, 2021). Conforme relatado por DURMAZ e SANIN (2001), a relação C/N desempenha um papel significativo na distribuição relativa de carboidratos e proteínas. Em condições de baixa relação C/N (5), os extratos poliméricos apresentaram alto teor de proteínas e baixo teor de carboidratos. À medida que essa relação aumentou de 17,5 para 40, a concentração de carboidratos aumentou acentuadamente e a de proteínas diminuiu.

Em decorrência de uma elevada relação DQO/N, os organismos heterotróficos têm uma propensão em secretar predominantemente polissacarídeos em detrimento de proteínas extracelulares, culminando em uma redução na razão PT/PS (WANG *et al.*, 2021). Assim, a imposição de uma forte restrição de nitrogênio induz o aumento na relação PS/PT (PECHAUD *et al.*, 2024, DURMAZ e SANIN, 2001).

A presença do carbono é essencial para o processo de crescimento e obtenção de energia, sendo correlacionado tanto aos constituintes celulares quanto à síntese intracelular e extracelular de polissacarídeos. Por outro lado, o nitrogênio desempenha

um papel crucial nas células, associando-se principalmente à composição de proteínas e ácidos nucléicos (DURMAZ e SANIN, 2001, NORLAND *et al.*, 1995). Dessa forma, maiores rendimentos de exopolissacarídeos são obtidos quando há um excesso de carboidratos, ao passo que o crescimento é limitado pela fonte disponível de nitrogênio, fósforo ou enxofre (DURMAZ e SANIN, 2001, BENGTSSON, 1991).

Ademais, as bactérias nitrificantes autotróficas tendem a apresentar taxas de formação de biofilme mais reduzidas em comparação com as bactérias heterotróficas devido à sua menor taxa de crescimento e à menor produção de *EPS* (TSUNEDA *et al.*, 2001). Conforme discutido na seção 5.2, as bactérias heterotróficas foram favorecidas na competição pelo nitrogênio em relação as nitrificantes, um fator que pode ter contribuído para o aumento na produção de *EPS* e, conseqüentemente, para o aumento na concentração de sólidos aderidos, conforme detalhado na seção 5.8.

5.11 Análises Microscópicas do Biofilme

Observações microscópicas do biofilme removido do suporte, utilizando as lentes objetivas, de 10x, 20x, 40x e 100x (resultando em aumentos de 100x, 200x, 400x e 1000x quando combinado com a ocular de 10x), revelaram a presença de aglomerados densos e uma microfauna diversificada, composta por bactérias, protozoários, metazoários e fungos. Foram identificados organismos nematoides, rotíferos do gênero *Philodina roseolla*, ciliados fixos semelhante a *Epistylis sp.*, protozoários pedunculados *Vorticella sp.*, protozoários ciliados (*Paramecium sp.*), amebas, bactérias e hifas de fungo.

Conforme mostrado nas fotomicrografias, os rotíferos estavam presentes em alta densidade. Esses metazoários de crescimento lento são responsáveis pela purificação do efluente devido ao consumo de partículas de matéria orgânica e bactérias dispersas (METCALF & EDDY, 1991). A presença de rotíferos está associada a baixa carga aplicada e alta idade do lodo (MATHEUS, 2020). Segundo ØDEGAARD (2006), baixas cargas (< 5 g DQO/m²·d) promovem a formação de um biofilme muito “disperso”, geralmente dominado por ciliados pedunculados crescimento. A Figura 52, Figura 53, Figura 54 e Figura 55 apresentam as observações microscópicas realizadas durante as fases operacionais do reator.

Observou-se que a introdução do imidacloprido e a limitação de nitrogênio no afluente aparentemente não afetaram a microfauna. No entanto, nas fases IV e V, observou-se um aumento significativo na quantidade de microrganismos filamentosos no sistema. Em sistemas de lodo ativado, o aumento da presença de organismos filamentosos é frequentemente associado a uma alta relação C:N no afluente. Quando essa relação ultrapassa a relação mínima necessária para o crescimento e metabolismo celular da biomassa, ocorre uma limitação de nitrogênio que inibe a síntese de proteína microbiana (WEN *et al.*, 2010).

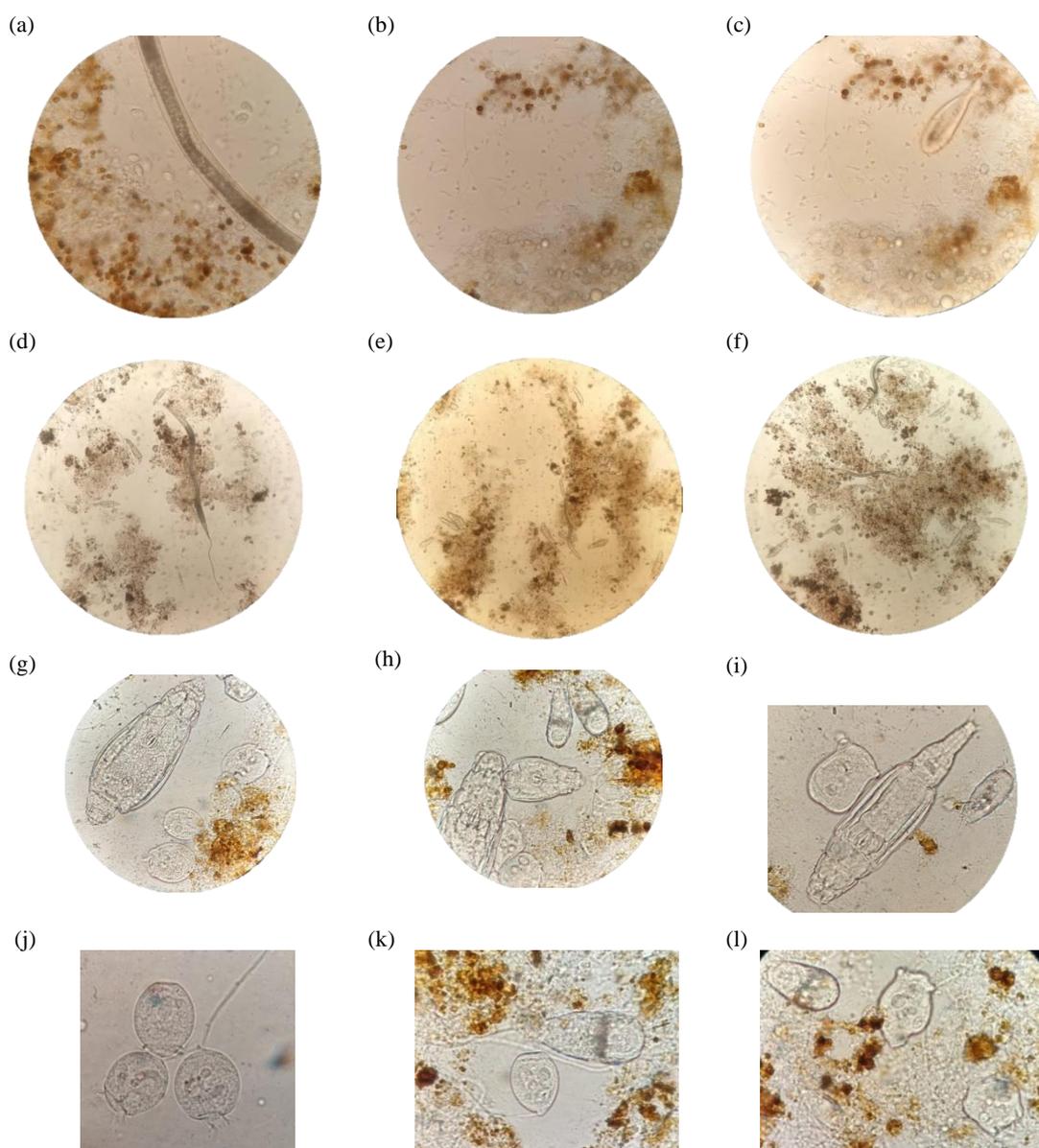


Figura 52 – Microscopia do biofilme aderido ao suporte durante a fase I, com ampliação de 400x nas imagens (a), (b) e (c), e durante a fase II com ampliação de 100x nas imagens (d), (e) e (f), e de 1000x nas imagens (g), (h), (i), (j), (k) e (l).

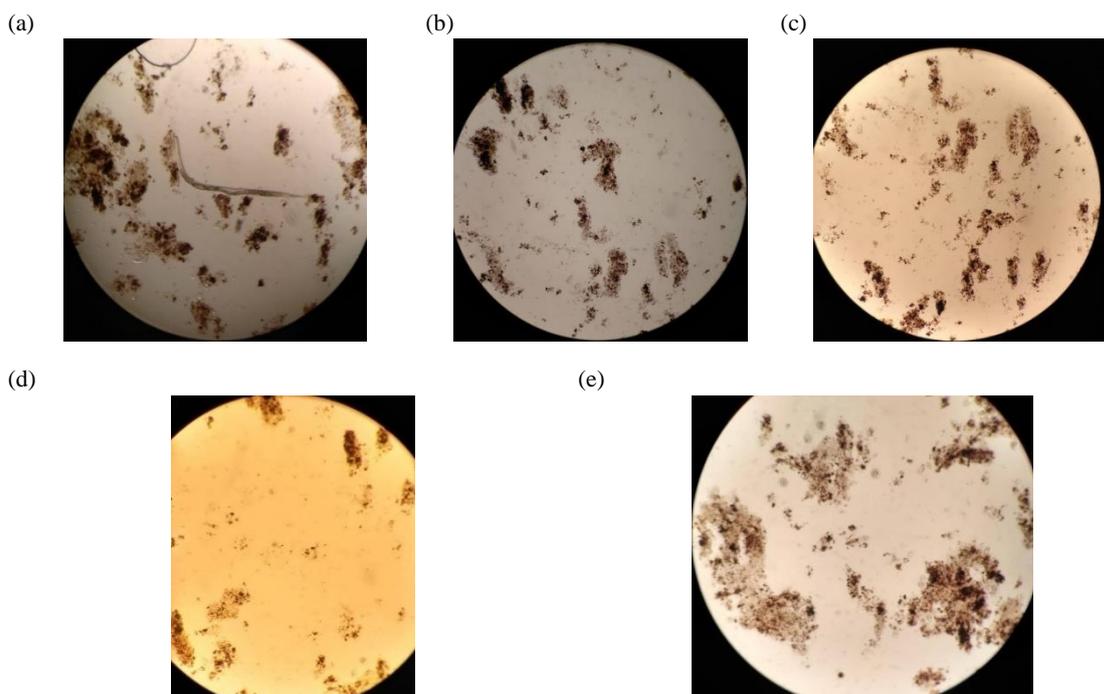


Figura 53 - Microscopia do biofilme aderido ao suporte durante a fase III de operação do reator, com ampliação de 100x nas imagens de (a) a (e).

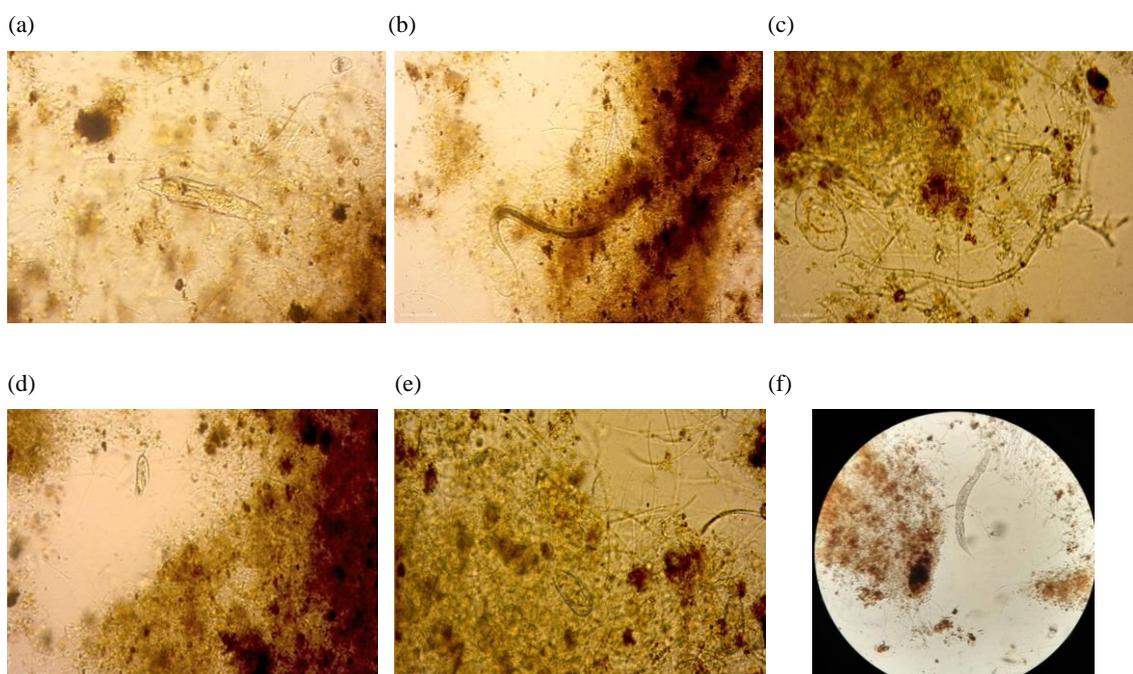


Figura 54 - Microscopia do biofilme aderido ao suporte durante a fase IV de operação do reator, com ampliações de 1000x nas imagens (a) a (e) e de 100x na imagem (f).

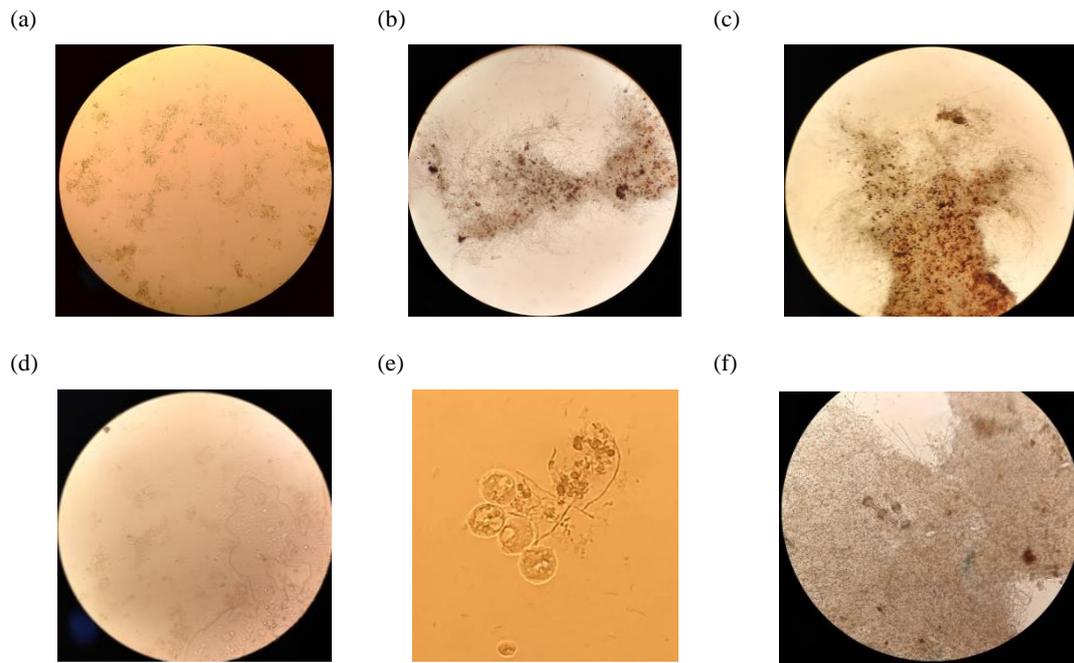


Figura 55 – Microscopia do biofilme aderido ao suporte, durante a fase a V de operação do reator, com ampliações de 100x nas imagens (a) a (e) e de 200x na imagem (f).

6 Conclusões

O presente estudo avaliou a degradação biológica do imidacloprido (IMI), um dos principais ingredientes ativos de agrotóxicos utilizados mundialmente, e os efeitos de sua presença, bem como da limitação de nitrogênio, no desempenho de um reator *MBBR* operado em cinco fases distintas. Durante a fase I, o afluente consistiu em efluente sanitário sintético. A partir da fase II, foi adicionado 5 mg IMI/L, enquanto as fases III e IV focaram na redução progressiva da concentração de nitrogênio amoniacal. Na fase V, o IMI tornou-se a única fonte de nitrogênio disponível. Foram observadas importantes variações na remoção de matéria orgânica e nitrogenada, assim como na adaptação microbiana ao longo das fases de operação.

O reator demonstrou desempenho satisfatório na remoção de DQO e nitrogênio amoniacal, apesar de uma redução inicial na remoção média de DQO_s, de aproximadamente 84% (fase I) para 67% (fase II, 10 primeiros dias), observada após a adição do IMI. Esse declínio foi atribuído aos efeitos inibitórios do composto sobre as bactérias heterotróficas. As taxas máximas de remoção de NH₄⁺-N sugerem que a nitrificação não foi impactada negativamente, provavelmente em virtude da proteção conferida aos organismos autotróficos pela estrutura do biofilme. No entanto, após a aclimatação microbiana, a eficiência de remoção de DQO_s do reator foi restaurada (87%), destacando sua resiliência. Nas fases III e IV, a remoção média de DQO_s manteve-se estável, atingindo em torno de 82 e 84%, respectivamente, com uma queda para 75% na fase V, possivelmente devido à escassez de nitrogênio para o anabolismo heterotrófico.

Nas fases IV e V, foi notada uma redução na concentração de SST, resultado da menor taxa de desprendimento de biofilme, possivelmente devido ao aumento da produção de polissacarídeos (PS), essenciais para a coesão do biofilme. A concentração de sólidos aderidos totais (SAT) aumentaram progressivamente, de 1,35 na fase I para 6,44 g SAT/L na fase V. A produção de substâncias poliméricas extracelulares (*EPS*) também aumentou após a introdução do IMI, com uma redução na proporção PT/PS nas fases III, IV e V, indicando uma tendência dos organismos heterotróficos em secretar mais PS.

A nitrificação foi o principal mecanismo de remoção de nitrogênio amoniacal, com a conversão de amônio a nitrato evidenciada, especialmente nas fases I e II, nas quais observou-se remoções superiores a 90%. A alta relação DQO/N favoreceu o crescimento

de bactérias heterotróficas, promovendo a utilização do nitrogênio para a síntese de biomassa, o que pode ter limitado o desenvolvimento de bactérias nitrificantes devido à competição por recursos.

Na fase II, os microrganismos não foram capazes de metabolizar o IMI. Porém, nas fases subsequentes (III, IV e V), observou-se sua biodegradação parcial. Nas fases IV ($2,97 \pm 0,91$ mg IMI/L) e V ($3,04 \pm 0,71$ mg IMI/L), caracterizadas por uma restrição mais severa de nitrogênio, a remoção do IMI não foi favorecida, resultando em concentrações de IMI no efluente superiores à da fase III ($2,18 \pm 0,34$ mg IMI/L), indicando que a restrição de nitrogênio pode ter ocasionado estresse adicional aos microrganismos, comprometendo sua capacidade metabólica.

Os resultados obtidos nesta tese evidenciam que, embora o *MBBR* desenvolvido demonstrou potencial para o tratamento de águas residuárias contendo IMI, esse não é suficiente para a remoção completa do composto. Considerando que a concentração de IMI no efluente, ao longo do período de operação do reator, não atendeu aos limites estabelecidos pela legislação internacional (Tabela 15) recomenda-se a implementação de tratamentos complementares, capazes de garantir a remoção completa do IMI, prevenindo riscos ambientais e assegurando que os efluentes tratados atendam os padrões de qualidade exigidos. Este estudo reforça a importância de uma abordagem integrada, combinando processos biológicos com outras técnicas avançadas de tratamento, para superar os desafios associados à presença de contaminantes emergentes, tais como agrotóxicos, em águas residuárias.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

Considerando que o princípio ativo de inseticida imidacloprido não foi completamente removido mediante tratamento biológico em *MBBR*, para a continuidade desta linha de pesquisa, sugere-se a exploração de outras estratégias de tratamento em combinação com o *MBBR*, seja precedendo ou sucedendo o seu tratamento. Uma abordagem potencial envolve a combinação do *MBBR* com o processo oxidativo de ozonização. Essa abordagem permitirá uma análise mais aprofundada do impacto desse pré-tratamento, dos subprodutos, no reator biológico e a eficiência global na degradação do composto.

Ademais, propõe-se a caracterização dos subprodutos gerados durante a biodegradação do IMI, investigando sua possível rota de metabolização. A análise da comunidade microbiana presente no biofilme ao longo das diferentes condições operacionais também se mostra relevante para compreender as adaptações microbianas diante das variações introduzidas.

Outra vertente de análise seria a avaliação da remoção do IMI com concentrações mais baixas no afluente, considerando a possível influência dessa variação nas condições de exposição. Outra abordagem interessante seria empregar diferentes organismos-teste para expandir a compreensão dos efeitos do IMI e investigando sua possível remoção por meio desses organismos.

Por fim, como o presente estudo não abordou interações sinérgicas entre diferentes compostos, futuros trabalhos poderiam inserir outros princípios ativos no sistema. Essa abordagem permitiria investigar as interações entre os compostos e sua influência no tratamento, contribuindo para uma compreensão mais abrangente dos mecanismos envolvidos e no desenvolvimento de estratégias otimizadas que considerem condições reais de águas residuárias, nas quais múltiplos contaminantes geralmente estão presentes.

8 Referências

- ABBASZADEH, L., KOUTRA, E., TSIGKOU, K., *et al.* “Nitrification upon nitrogen starvation and recovery: Effect of stress period, substrate concentration and pH on ammonia oxidizers’ performance”, **Fermentation**, v. 8, n. 8, pp. 387, 2022.
- AENDA (Associação Nacional das Empresas de Produtos Fitossanitários), 2021. Disponível em: http://www.aenda.org.br/wp-content/uploads/2021/02/cir0149-Anexo-MERCADO-AGROTÓXICOS-BRASIL_Vis%C3%A3o-sumaria-2020.pdf. Acesso em: 25/01/2023.
- AGARWAL, R., SRINIVAS, R. “Severe neuropsychiatric manifestations and rhabdomyolysis in a patient with imidacloprid poisoning”, **The American journal of emergency medicine**, v. 25, n. 7, pp. 844-845, 2007.
- AGBIOINVESTOR. **Time and Cost of New Agrochemical Product Discovery, Development and Registration - A Study on Behalf of Crop Life International - RESULTS FEBRUARY 2024**. Disponível em: <https://croplife.org/wp-content/uploads/2024/02/Time-and-Cost-To-Market-CP-2024.pdf>. Acesso em: março de 2024.
- AHIMOU, F., SEMMENS, M. J., HAUGSTAD, G., *et al.* “Effect of protein, polysaccharide, and oxygen concentration profiles on biofilm cohesiveness”, **Applied and environmental microbiology**, v. 73, n. 9, pp. 2905-2910, 2007.
- AKASHE, M.M., PAWADE, U.V., NIKAM, A.V. “Classification of pesticides: a review”, **International Journal of Research in Ayurveda and Pharmacy**, v. 9, n. 4, pp. 144-150, 2018.
- ALENGBAWY, A., ABDELKHALEK, S. T., QURESHI, S. R., *et al.* “Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: Ecological risks and human health implications”, **Toxics**, v. 9, n. 3, pp. 42, 2021.
- AMIRI, N. A., AMIRI, F. A., FARAVARDEH, L., *et al.* “Enhancement of MBBR reactor efficiency using effective microorganism for treatment of wastewater containing diazinon by engineered *Pseudomonas putida* KT2440 with manganese peroxidase 2 gene”, **Journal of Environmental Management**, v. 316, pp. 115293, 2022.

- ANDERSON, J. C., DUBETZ, C., PALACE, V. P. “Neonicotinoids in the Canadian aquatic environment: a literature review on current use products with a focus on fate, exposure, and biological effects”, **Science of the Total Environment**, v. 505, pp. 409-422, 2015.
- ANJOS, C.S., LIMA, R.N., PORTO, A.L.M. “An overview of neonicotinoids: biotransformation and biodegradation by microbiological processes”, **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, pp. 37082-37109, 2021.
- ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). **Anvisa aprova novo marco regulatório para agrotóxicos**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/anvisa-aprova-novo-marco-regulatorio-para-agrotoxicos>. Acesso em: dezembro de 2023.
- APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION), **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 14^a ed., American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C., 1976.
- APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION), **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 18^a ed., American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C., 1992.
- APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21^a ed., American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C., 2005.
- APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (23rd edition)**. 23rd. ed. USA, American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 2017.
- ARNAIZ, C., GUTIERREZ, J. C., LEBRATO, J. “Biomass stabilization in the anaerobic digestion of wastewater sludges”, **Bioresource technology**, v. 97, n. 10, pp. 1179-1184, 2006.
- AVELLA, A. C., ESSENDUBI, M., LOUVET, J. N., *et al.* “Activated sludge behaviour in a batch reactor in the presence of antibiotics: study of extracellular polymeric substances”, **Water Science and Technology**, v. 61, pp. 3147 – 3155, 2010.

- AYDINALP, C., PORCA, M. M. “The effects of pesticides in water resources”, **Journal of Central European Agriculture**, v. 5, n. 1, pp. 5-12, 2004.
- AZIZI, A., DARGAHI, A., ALMASI, A. “Biological removal of diazinon in a moving bed biofilm reactor—process optimization with central composite design”, **Toxin Reviews**, v. 40, n. 4, pp. 1242-1252, 2021.
- BACEY, J. **Environmental Fate of Imidacloprid**. Disponível em: <http://cues.cfans.umn.edu/old/pollinators/pdf-pesticides/BaceyEnvironmentalFate.pdf>. Acesso: janeiro de 2023.
- BAGHIRZADE, B. S., YETIS, U., DILEK, F. B. “Imidacloprid elimination by O₃ and O₃/UV: Kinetics study, matrix effect, and mechanism insight”, **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, pp. 24535-24551, 2021.
- BASS, C., DENHOLM, I., WILLIAMSON, M. S., *et al.* “The global status of insect resistance to neonicotinoid insecticides”, **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 121, pp. 78-87, 2015.
- BASSIN, J. P., DEZOTTI, M., SANT’ANNA JR, G. L. “Nitrification of industrial and domestic saline wastewaters in moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor”, **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 1, pp. 242-248, 2011.
- 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, J.P., DEZOTTI, M. “Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes”. In: Dezotti, M. (coordenação), Bassin, J.P., Bila, D.M., *et al.*, **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**, capítulo 3, Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2008.
- BENGTSSON, G. “Bacterial exopolymer and PHB production in fluctuating ground-water habitats”, **FEMS Microbiology Letters**, v. 86, n. 1, pp. 15-24, 1991.

- BERTRANS-TUBAU, L., MENARD, Y., BATISSON, I., CREUSOT, N., *et al.* “Dissipation of pesticides by stream biofilms is influenced by hydrological histories”, **FEMS Microbiology Ecology**, v. 99, n. 9, pp. fiad083, 2023.
- BOMBARDI, L. **Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia**. São Paulo, 2017.
- BORSUAH, J. F., MESSER, T. L., SNOW, D. D., *et al.* “Literature review: Global neonicotinoid insecticide occurrence in aquatic environments”, **Water**, v. 12, n. 12, pp. 3388, 2020.
- BOTT, T.R. “Aspects of Biofilm Formation and Destruction”. **Corrosion Reviews**, v. 11, n. 1-2. 1993.
- BOURGIN, M., VIOLLEAU, F., DEBRAUWER, L., *et al.* “Ozonation of imidacloprid in aqueous solutions: Reaction monitoring and identification of degradation products”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, no 1–3, pp. 60–68, 2011.
- BOUTEH, E., AHMADI, N., ABBASI, M., *et al.* “Biodegradation of organophosphorus pesticides in moving bed biofilm reactors: Analysis of microbial community and biodegradation pathways”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 408, pp. 124950, 2021.
- BRASIL. **Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002**. 2002. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm. Acesso em: setembro de 2022.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do Ministério da Saúde de 03 de Outubro de 2017**.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº396, de 3 de abril de 2008**. Disponível em: <http://portalpnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLU%C3%87%C3%83O%20CONAMA%20n%C2%BA%20396.pdf>. Acesso em: novembro de 2022.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005**. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcdaltrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em: outubro de 2022.

- CÁCERES, R., MALÍNSKA, K., MARFÀ, O. “Nitrification within composting: A review”, **Waste Management**, v. 72, pp. 119-137, 2018.
- 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.
- CAO, S. D. S., FONTOURA, G. A. T., DEZOTTI, M., *et al.* “Combined organic matter and nitrogen removal from a chemical industry wastewater in a two-stage *MBBR* system”, **Environmental technology**, v. 37, n. 1, pp. 96-107, 2016.
- CARNEIRO, F. F. *et al.* **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. EPSJV/Expressão Popular, 2015.
- CARRERA, J., VICENT, T., LAFUENTE, J. “Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater”, **Process Biochemistry**, v.39, pp. 2035–2041, 2004.
- CCME, **Canadian Water Quality Guidelines: Imidacloprid**. Scientific Supporting Document. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, 2007.
- CEPA (California EPA), **Imidacloprid: Risk Characterization Document - Dietary and Drinking Water Exposure**, 2006. Disponível em: <https://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/imidacloprid.pdf>. Acesso em: janeiro de 2023.
- CERVANTES-CARRILLO, F., PÉREZ, J., GÓMEZ, J. “Avances en la Eliminación Biológica del Nitrógeno de las Aguas Residuales”, **Revista Latinoamericana de Microbiología**, v.42, pp. 73-82, 2000.
- CHANDRAN, N. N., FOJTOVA, D., BLAHOVA, L., *et al.* “Acute and (sub) chronic toxicity of the neonicotinoid imidacloprid on *Chironomus riparius*”, **Chemosphere**, v. 209, pp. 568-577, 2018.
- CHEN, S., LING, J., BLANCHETON, J. “Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors”, **Aquacultural engineering**, v. 34, n. 3, pp. 179-197, 2006.

- CHEN, S., SUN, D., CHUNG, J. S., “Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, no 1–2, pp. 577–584, 2007.
- CHENG, Y., WANG, H., DENG, Z., *et al.* “Efficient removal of Imidacloprid and nutrients by algae-bacteria biofilm reactor (ABBR) in municipal wastewater: Performance, mechanisms and the importance of illumination”, **Chemosphere**, v. 305, pp. 135418, 2022.
- COMFORT, S. D., SHEA, P. J., ROETH, F. W. “Understanding pesticides and water quality in Nebraska”, **EC (Nebraska Cooperative Extension Service), USA**, 1994.
- COSTERTON, J. W. “Introduction to biofilm”, **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 11, n. 3-4, pp. 217–221, 1999.
- DANESHVAR, N., ABER, S., KHANI, A., *et al.* “Study of Imidacloprid removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system”, **Journal of hazardous materials**, v. 144, n. 1-2, pp. 47-51, 2007.
- DARGAHI, A., SHOKOOHI, R., ASGARI, G., *et al.* “Moving-bed biofilm reactor combined with three-dimensional electrochemical pretreatment (MBBR–3DE) for 2, 4-D herbicide treatment: application for real wastewater, improvement of biodegradability”, **RSC advances**, v. 11, n. 16, pp. 9608-9620, 2021.
- DIBIASE, A., KOWALSKI, M. S., DEVLIN, T. R., *et al.* “Moving bed biofilm reactor technology in municipal wastewater treatment: a review”, **Journal of environmental management**, v. 247, pp. 849-866, 2019.
- DUBOIS, M., GILLES, K. A., HAMILTON, J. K., *et al.* “Colorimetric method for determination of sugars and related substances”, **Analytical chemistry**, v. 28, n. 3, pp. 350-356, 1956.
- DURMAZ, B., SANIN, F. D. “Effect of carbon to nitrogen ratio on the composition of microbial extracellular polymers in activated sludge”, **Water Science and Technology**, v. 44, n. 10, pp. 221-229, 2001.
- FLEMMING, H. C., WINGENDER, J. “The biofilm matrix”, **Nature Reviews Microbiology**, v. 8, n. 9, pp. 623–633, 2010.

- FLEMMING, H. C., WINGENDER, J., SZEWZYK, U., *et al.* “Biofilms: an emergent form of bacterial life”, **Nature Reviews Microbiology**, v.14, n. 9, pp. 563-575, 2016.
- FLEMMING, H.-C, “Sorption sites in biofilms”, **Water Science and Technology**, v. 32, n. 8, p. 27-33, 1995.
- FONSECA, D. L. **Desempenho de sistemas MBBR em diferentes condições de recheio e vazão: estudo em escala piloto e laboratorial**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2016.
- FOSSEN M. **Environmental fate of imidacloprid**. In: Environmental Monitoring, Department of Pesticide Regulation, California, pp 1–16, 2006.
- FURUMAI, H., RITTMAN, B.E. “Evaluation of multiple-species biofilm and floc processes using a simplified aggregate model”, **Water Science and Technology**, v.29, pp. 439-446, 1994.
- GAIOTO, F. C. **Tratamento de Efluentes da Indústria Química pela Combinação de Processos Biológicos e Físico-Químicos visando ao Reúso**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2019.
- GAIOTO, F. C., MATHEUS, M. C., DE SOUZA-CHAVES, B. M., *et al.* “Treatment of a pesticide-containing wastewater by biological and physicochemical processes: seeking the best conditions towards reuse”, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, pp. 1-17, 2023.
- GENÇ, N., DOĞAN, E. C., NARCI, A. O., *et al.* “Multi-Response Optimization of Process Parameters for Imidacloprid Removal by Reverse Osmosis Using Taguchi Design”, **Water environment research**, v. 89, n. 5, pp. 440-450, 2017.
- GILLIOM, R. J., BARBASH, J. E., CRAWFORD, C. G., *et al.* **Pesticides in the nation's streams and ground water, 1992–2001: U.S. Geological Survey Circular 1291, The Quality of Our Nation's Waters**, 2006. Disponível em: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/cir1291>. Acesso em: junho de 2022.

- GOH, P. S., AHMAD, N. A., WONG, T. W., *et al.* “Membrane technology for pesticide removal from aquatic environment: Status quo and way forward”, **Chemosphere**, v. 307, pp. 136018, 2022.
- GOODWIN, L., CARRA, I., CAMPO, P., *et al.* “Treatment options for reclaiming wastewater produced by the pesticide industry”, **Int J Water Wastewater Treat**, v. 4, n. 1, 2017.
- GRADY JR, C. P. L., DAIGGER, G. D., LIM, H.C. **BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT**. 2 ed., Marcel Dekker Incorporated, New York, 1999. GRADY, C. P. L. *et al.* **Biological wastewater treatment**. 3 ed. [S.l.], CRC Press, 2011.
- GRAY, N. F. **Biology of Wastewater Treatment**. 2^a. ed. [S.l.], Imperial College Press, 2004.
- GRIFFERO, L., ALCANTARA-DURAN, J., ALONSO, C., *et al.* “Basin-scale monitoring and risk assessment of emerging contaminants in South American Atlantic coastal lagoons”, **Science of the Total Environment**, v. 697, pp. 134058, 2019.
- GURGE A. DO M., *et al.* **DOSSIÊ CIENTÍFICO E TÉCNICO contra o Projeto de Lei do Veneno (PL 6.229/2002) e a favor do Projeto de Lei que institui a Política Nacional de Redução de Agrotóxicos-PNARA PARTE 2**, Associação Brasileira de Saúde Coletiva-ABRASCO, Associação Brasileira de Agr., Rio de Janeiro, 2018.
- HÄNEL, K. **Ellis Horwood series in water and wastewater technology biological treatment of sewage by the activated sludge process**. New York, Ellis Horwood Limited, 1988.
- HENZE, M., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., EKAMA, G. A., *et al.* **Biological Wastewater Treatment - Principles, Modelling and Design**. 1st. ed. London, UK, IWA Publishing, 2008.
- HUANG, N. C., LIN, S. L., CHOU, C. H., *et al.* “Fatal ventricular fibrillation in a patient with acute imidacloprid poisoning”, **American Journal of Emergency Medicine**, v. 7, n. 24, p. 883-885, 2006.
- HUSSAIN, S., HARTLEY, C. J., SHETTIGAR, M., *et al.* “Bacterial biodegradation of neonicotinoid pesticides in soil and water systems”, **FEMS Microbiology Letters**, v. 363, n. 23, 2016.
- IBAMA (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS), **Relatórios de comercialização de agrotóxicos (2009 – 2021)**, 2022.

- Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: julho de 2022.
- IBAMA (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS), **Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) de Agrotóxicos e Afins**, 2017. Disponível em: <http://ibama.gov.br/avaliacao-e-destinacao/quimicos-e-biologicos/registro-especial-temporario-de-agrotoxicos-e-afins-ret/182-quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/1156-ppa#requisitoecompentencia>. Acesso em: junho de 2022.
- IBAMA (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS), **Portaria Normativa nº84, de 15 de outubro de 1996**. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=99498>. Acesso em: dezembro de 2023.
- IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis Produtos), **Agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma a bordagem ambiental**. REBELO, R.F., VASCONCELOS, R.A., BUYS, B.D.M.C., REZENDE, J.A., MORAES, K. O.C., OLIVEIRA, R.P. Brasília, 2010.
- INDYK, H. E., WOOLLARD, D. C. **Nitrates and nitrites as contaminants**. In: Encyclopedia of Dairy Sciences, 2 ed. Fonterra Cooperative Group Ltd., Waitoa, New Zealand, pp. 906–911, 2011.
- INNOCENTI, L., BOLZONELLA, D., PAVAN, P., *et al.* “Effect of sludge age on the performance of a membrane bioreactor: influence on nutrient and metals removal”, **Desalination**, v. 146, n. 1-3, pp. 467-474, 2002.
- JAMES, S. N., VIJAYANANDAN, A. “Recent advances in simultaneous nitrification and denitrification for nitrogen and micropollutant removal: a review”, **Biodegradation**, v. 34, n. 2, pp. 103-123, 2023.
- JATOI, A. S., HASHMI, Z., ADRIYANI, R., *et al.* “Recent trends and future challenges of pesticide removal techniques—A comprehensive review”, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, pp. 105571, 2021.

- JESCHKE, P., NAUEN, R. “Neonicotinoids—from zero to hero in insecticide chemistry”, **Pest Management Science: formerly Pesticide Science**, v. 64, n. 11, pp. 1084-1098, 2008.
- JESCHKE, P., NAUEN, R., SCHINDLER, M., *et al.* “Overview of the status and global strategy for neonicotinoids”, **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 7, pp. 2897-2908, 2011.
- KANDIL, M. M., TRIGO, C., KOSKINEN, W. C., *et al.* “Isolation and characterization of a novel imidacloprid-degrading Mycobacterium sp. strain MK6 from an Egyptian soil”, **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 63, n. 19, pp. 4721-4727, 2015.
- KHAIRKAR, S. R., PANSARE, A. V., SHEDGE, A. A., *et al.* “Hydrophobic interpenetrating polyamide-PDMS membranes for desalination, pesticides removal and enhanced chlorine tolerance”, **Chemosphere**, v. 258, pp. 127179, 2020.
- KITSIOU, V., FILIPPIDIS, N., MANTZAVINOS, D., *et al.* “Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, n. 1–2, pp. 27–35, 2009.
- KLARICH, K. L., PFLUG, N. C., DEWALD, E. M., *et al.* “Occurrence of neonicotinoid insecticides in finished drinking water and fate during drinking water treatment”, **Environmental Science & Technology Letters**, v. 4, n. 5, pp. 168-173, 2017.
- KOCAMAN, K., YETIS, U., DILEK, F. B. “Investigating the effect of solids retention time on pesticides removal in an activated sludge process”, **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 29, pp. 100784, 2022.
- KOLTER, R., GREENBERG, E.P. “NEWS & VIEWS FEATURE The superficial life of microbes”, **Nature**, v. 441, n. May, pp. 300–302, 2006.
- KÖRNER, S., DAS, S. K., VEENSTRA, S., *et al.* “The effect of pH variation at the ammonium/ammonia equilibrium in wastewater and its toxicity to *Lemna gibba*”, **Aquatic botany**, v. 71, n. 1, pp. 71-78, 2001.
- KUMAR, A., VERMA, A., KUMAR, A. “Accidental human poisoning with a neonicotinoid insecticide, imidacloprid: A rare case report from rural India with a brief review of literature”, **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 3, n. 4, pp. 123-126, 2013.

- KUMAR, V., SHAHI, S. K., SINGH, S. “Bioremediation: an eco-sustainable approach for restoration of contaminated sites”, **Microbial bioprospecting for sustainable development**, 115-136, 2018.
- KUNZ, A., MUKHTAR, S. “Hydrophobic membrane technology for ammonia extraction from wastewaters”, **Engenharia Agrícola**, v. 36, pp. 377-386, 2016.
- LÄMSÄ, J., KUUSELA, E., TUOMI, J., *et al.* “Low dose of neonicotinoid insecticide reduces foraging motivation of bumblebees”, **Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 285, n. 1883, pp. 20180506, 2018.
- LASPIDOU, C. S.; RITTMANN, B. E. “A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass”, **Water research**, v. 36, n. 11, pp. 2711-2720, 2002.
- LE, T. T. H., FETTIG, J., MEON, G. “Kinetics and simulation of nitrification at various pH values of a polluted river in the tropics”, **Ecohydrology & Hydrobiology**, v. 19, n. 1, pp. 54-65, 2019.
- LIMA, P. S. **Avaliação do efeito da carga orgânica na operação de um sistema MBBR de dois estágios visando a remoção de matéria orgânica e nitrogênio**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2015.
- LIU, W., ZHENG, W. E. I., MA, Y. U. N., *et al.* “Sorption and degradation of imidacloprid in soil and water”, **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 41, n. 5, pp. 623-634, 2006.
- LUO, Y., GUO, W., NGO, H. H., *et al.* “A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment”, **Science of the total environment**, v. 473, pp. 619-641, 2014.
- MAHTO, K. U., DAS, S. “Bacterial biofilm and extracellular polymeric substances in the moving bed biofilm reactor for wastewater treatment: A review”, **Bioresour Technol**, v. 345, pp. 126476, 2022.

- MAHTO, K. U., PRIYADARSHANEE, M., SAMANTARAY, D. P., *et al.* “Bacterial biofilm and extracellular polymeric substances in the treatment of environmental pollutants: beyond the protective role in survivability”, **Journal of Cleaner Production**, v. 379, pp. 134759, 2022.
- MAJUMDAR, D. “The blue baby syndrome: nitrate poisoning in humans”, **Resonance**, v. 8, n. 10, pp. 20-30, 2003.
- MANDAL, A., SINGH, N. “Optimization of atrazine and imidacloprid removal from water using biochars: Designing single or multi-staged batch adsorption systems”, **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 220, n. 3, pp. 637-645, 2017.
- MANGWANI, N., KUMARI, S., DAS, S. “Bacterial biofilms and quorum sensing: fidelity in bioremediation technology”, **Biotechnology and Genetic Engineering Reviews**, v. 32, n. 1-2, pp. 43-73, 2016.
- MATHEUS, M. C. **Assessing the Performance, Biosolids Dynamics and Microbial Profiles of Moving Bed Biofilm Reactors Treating Wastewaters from Pesticide and Pulp & Paper Industries**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2020.
- MATHEUS, M. C., LOURENÇO, G. R., SOLANO, B. A., *et al.* “Assessing the impact of hydraulic conditions and absence of pretreatment on the treatability of pesticide formulation plant wastewater in a moving bed biofilm reactor”, **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, pp. 101243, 2020.
- MATSUDA, K., BUCKINGHAM, S. D., KLEIER, D., *et al.* “Neonicotinoids: insecticides acting on insect nicotinic acetylcholine receptors”, **Trends in pharmacological sciences**, v. 22, n. 11, pp. 573-580, 2001.
- MAURYA, A., RAJ, A. "Recent advances in the application of biofilm in bioremediation of industrial wastewater and organic pollutants", **Microorganisms for sustainable environment and health**, pp. 81-118, 2020.
- MCDOUGALL, P. **The cost of new agrochemical product discovery, development and registration in 1995, 2000, 2005-8 and 2010-2014: R&D expenditure in 2014 and expectations for 2019**. Midlothian, UK: Croplife, 2016. Disponível em:

- <https://croplife.org/wp-content/uploads/2016/04/Cost-of-CP-reportFINAL.pdf>. Acesso em: 14 março de 2024.
- MCQUARRIE, J. P., BOLTZ, J. P. “Moving Bed Biofilm Reactor Technology: Process Applications, Design, and Performance”, **Water Environment Research**, v. 83, n. 6, pp. 560–575, 2011.
- METCALF & EDDY, TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F. L., *et al.* **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4 ed., McGraw-Hill, 2003.
- METCALF & EDDY, TCHOBANOGLOUS, G., STENSEL, H. D., *et al.* **Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery**. 5 ed. USA, McGraw-Hill, 2014.
- METCALF & EDDY, **Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse**. 3 ed. McGraw-Hill, USA, 1991.
- MITCHELL, E. A., MULHAUSER, B., MULOT, M., *et al.* “A worldwide survey of neonicotinoids in honey”, **Science**, v. 358, n. 6359, pp. 109-111, 2017.
- MONSALVO, V. M., GARCIA-MANCHA, N., PUYOL, D., *et al.* “Anaerobic biodegradability of mixtures of pesticides in an expanded granular sludge bed reactor”, **Water science and technology**, v. 69, n. 3, pp. 532-538, 2014.
- MORRISSEY, C. A., MINEAU, P., DEVRIES, J. H., *et al.* “Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: a review”, **Environment international**, v. 74, pp. 291-303, 2015.
- MORTON, P. A., FENNELL, C., CASSIDY, R., *et al.* “A review of the pesticide MCPA in the land-water environment and emerging research needs”, **Wiley Interdisciplinary Reviews: Water**, v. 7, n. 1, pp. e1402, 2020.
- National Center for Biotechnology Information. **PubChem Compound Summary for CID 86287518, Imidacloprid. 2021.** Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Imidacloprid>. Acesso em: abril de 2021.
- NORLAND, S., FAGERBAKKE, K. M., HELDAL, M. “Light element analysis of individual bacteria by X-ray microanalysis”, **Applied and Environmental Microbiology**, v. 61, n. 4, pp. 1357-1362, 1995.

- ØDEGAARD, H., “Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process”, **Water science and technology**, v. 53, n. 9, pp. 17-33, 2006.
- OLIVEIRA, R., MELO, L., OLIVEIRA, A. *et al.* “Polysaccharide Production and Biofilm Formation by *Pseudomonas-Fluorescens* - Effects of Ph and Surface Material”, **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 2, n. 1–3, pp. 41–46, 1994.
- ONDER ERGUVEN, G., DEMIRCI, U. “Statistical evaluation of the bioremediation performance of *Ochrobactrum thiophenivorans* and *Sphingomonas melonis* bacteria on Imidacloprid insecticide in artificial agricultural field”, **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 18, no 2, pp. 395–402, 2020.
- PANG, S., LIN, Z., ZHANG, Y., *et al.* “Insights into the toxicity and degradation mechanisms of imidacloprid via physicochemical and microbial approaches”, **Toxics**, v. 8, n. 3, pp. 65, 2020.
- PANIS, C., KAWASSAKI, A. C. B., CRESTANI, A. P. J., *et al.* “Evidence on human exposure to pesticides and the occurrence of health hazards in the Brazilian population: a systematic review”, **Frontiers in public health**, v. 9, pp. 2210, 2022.
- PATIL, A. L., PATIL, P. N., GOGATE, P. R. “Degradation of imidacloprid containing wastewaters using ultrasound based treatment strategies”, **Ultrasonics sonochemistry**, v. 21, n. 5, pp. 1778-1786, 2014.
- PECHAUD, Y., DERLON, N., QUEINNEC, I., *et al.* “Modelling biofilm development: The importance of considering the link between EPS distribution, detachment mechanisms and physical properties”, **Water Research**, v. 250, pp. 120985, 2024.
- PENG, Y., ZHU, G. “Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway”, **Applied microbiology and biotechnology**, v. 73, n. 1, pp. 15-26, 2006.
- PERES, F., MOREIRA, J. C., **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**, Rio de Janeiro, Editora Fiocruz, 2003.
- PESTICIDE ATLAS 2022. Heinrich-Böll-Stiftung, Berlin, Germany, 1st edition, 2022. Disponível em: <https://www.pan-europe.info/EU-Pesticide-Atlas-2022>. Acesso em: novembro de 2022.

- PINTO, H.B., SOUZA, B.M.de, DEZOTTI, M. "Treatment of a pesticide industry wastewater mixture in a moving bed biofilm reactor followed by conventional and membrane processes for water reuse", **Journal of Cleaner Production**, v. 201, pp. 1061–1070, nov. 2018.
- POLLAK, P. **Fine Chemicals: The Industry and the Business**. John Wiley & Sons; 2011.
- POUCET, T. **The energy cost of primary metabolism and vacuole expansion: Central to shape tomato leaf development under ammonium nutrition**. Tese de Doutorado. Université de Bordeaux; Universidad del País Vasco. Facultad de ciências, 2020.
- PRIMEL, E. G., CALDAS, S. S., MARUBE, L. C., *et al.* "An overview of advances in dispersive liquid–liquid microextraction for the extraction of pesticides and emerging contaminants from environmental samples", **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 14, pp. 1-18, 2017.
- PURWONO, A.R., HIBBAAN, M., BUDIHardjo, M.A. "Ammonia-nitrogen (NH₃-N) and ammonium-nitrogen (NH₄⁺-N) equilibrium on the process of removing nitrogen by using tubular plastic media", **J. Mater. Environ. Sci**, v. 8, pp. 4915-4922, 2017.
- RABY, M., ZHAO, X., HAO, C., *et al.* "Relative chronic sensitivity of neonicotinoid insecticides to *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia magna*", **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 163, no March, pp. 238–244, 2018.
- RANI, L., THAPA, K., KANOJIA, N., *et al.* "An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment", **Journal of Cleaner Production**, v. 283, pp. 124657, 2021.
- RIVM, **Water Quality Standards for Imidacloprid: Proposal for an Update According to the Water Framework Directive**. In: Smit, C.E. (Ed.), National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, Netherlands, 2014.
- ROBERTSON, G. P., VITOUSEK, P. M. "Nitrogen in agriculture: balancing the cost of an essential resource", **Annual review of environment and resources**, v. 34, pp. 97-125, 2009.
- RUSTEN, B., EIKEBROKK B., ULGENES Y., *et al.* "Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors", **Aquacultural Engineering**, v. 34, n. 3, pp. 322–331, 2006.

- RUSTEN, B., MCCOY, M., PROCTOR, R., *et al.* "The innovative moving bed biofilm reactor/solids contact reaeration process for secondary treatment of municipal wastewater", **Water Environment Research**, v.70, 1998.
- SAINI, S., TEWARI, S., DWIVEDI, J., *et al.* "Biofilm-mediated wastewater treatment: a comprehensive review", **Materials Advances**, v.4, pp. 1415-1443, 2023.
- SALAMA, Y., CHENNAOUI, M., MOUNTADAR, M., *et al.* "The physicochemical and bacteriological quality and environmental risks of raw sewage rejected in the coast of the city of El Jadida (Morocco)", **Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences**, v. 8, n. 2, pp. 39-48, 2013.
- SALVETTI, R., AZZELLINO, A., CANZIANI, R. *et al.* "Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors", **Water Research**, v. 40, n. 15, pp. 2981–2993, 2006.
- SANT'ANNA JR, G. L., **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. 2 ed., Rio de Janeiro, Interciência, 2013.
- SARPA, M., FRIEDRICH, K. "Exposição a agrotóxicos e desenvolvimento de câncer no contexto da saúde coletiva: o papel da agroecologia como suporte às políticas públicas de prevenção do câncer." **Saúde em debate**, v. 46, pp. 407-425, 2022.
- SATOH, H., OKABE, S., NORIMATSU, N., *et al.* "Significance of substrate C/N ratio on structure and activity of nitrifying biofilms determined by in situ hybridization and the use of microelectrodes", **Water Science and Technology**, v. 41, n. 4 – 5, pp. 317-321, 2000.
- SCHMIDELL, W. *et al.* **Tratamento biológico de águas residuárias**, 2007.
- SCHNEIDER, E. E. **Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente da indústria do petróleo, com posterior ozonização acoplada a carvão ativado granular com biofilme**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
- SCHNEIDER, E. E. **Remoção de estrogênios em reator de leito móvel com biofilme (MBBR) com distintas comunidades microbianas**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

- SEBILO, M., BILLEN, G., MAYER, B., *et al.* “Assessing nitrification and denitrification in the Seine River and estuary using chemical and isotopic techniques”, **Ecosystems**, v. 9, pp. 564-577, 2006.
- SEGURA, C., ZAROR, C., MANSILLA, H. D., *et al.* Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 3, pp. 679-686, 2008.
- SHARMA, A., SHUKLA, A., ATTRI, K., *et al.* “Global trends in pesticides: A looming threat and viable alternatives”, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 201, pp. 110812, 2020.
- SHARMA, T., KAUR, M., SOBTI, A., *et al.* “Sequential microbial-photocatalytic degradation of imidacloprid”, **Environmental Engineering Research**, v. 25, n. 4, pp. 597-604, 2020.
- SHENG, G.-P., YU, H.-Q., LI, X.-Y. “Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review”, **Biotechnology Advances**, v. 28, pp. 882 – 894, 2010.
- SIGNOR, D., CERRI, C. E. P. “Nitrous oxide emissions in agricultural soils: a review”, **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 43, pp. 322-338, 2013.
- SILVA, M. F. de O., COSTA, L. M. da. "A indústria de defensivos agrícolas", **BNDES Setorial**, v. 35, pp. 233–276, 2012.
- SOLTANI-NEZHAD, F., SALJOOQI, A., SHAMSPUR, T., *et al.* “Photocatalytic degradation of imidacloprid using GO/Fe₃O₄/TiO₂-NiO under visible radiation: Optimization by response level method”, **Polyhedron**, v. 165, pp. 188-196, 2019.
- SOUSA, J.Y., FORESTI, E. “Gestão e controle ambiental. Utilização de lodo anaeróbio como fonte externa de carbono no processo de desnitrificação de águas residuárias”, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.3, pp. 60-73, Campina Grande / Paraíba: DEAg / UFPB, 1999.
- SPADOTTO, C. A., GOMES, M. A. F., LUCHINI, L. C., *et al.* **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações**, Jaguariúna, Embrapa Meio Ambiente, 2004.
- SPÄTH, R., FLEMMING, H.-C., WUERTZ, S. “Sorption properties of biofilms”, **Water Science and Technology**, v. 37, n. 4-5, pp. 207-210, 1998.

- STATISTA RESEARCH DEPARTMENT, 2023. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1263069/global-pesticide-use-by-country/>. Acesso em: dezembro de 2023.
- STEHLE, S., SCHULZ, R. “Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale”, **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 18, pp. 5750-5755, 2015.
- STEIN, L.Y., KLOTZ, M.G. The nitrogen cycle. **Current Biology**, v. 26, n. 3, pp. R94-R98, 2016.
- STOODLEY, P., SAUER, K., DAVIES, D.G., *et al.* “Biofilms as Complex Differentiated Communities”, **Annual Review of Microbiology**, v. 56, n. 1, pp. 187–209, 2002.
- STRAUSS, E.A., LAMBERTI, G.A. “Regulation of nitrification in aquatic sediments by organic carbon”, **Limnology and oceanography**, v. 45, n. 8, pp. 1854-1859, 2000.
- SYAFRUDIN, M., KRISTANTI, R. A., YUNIARTO, A., *et al.* “Pesticides in drinking water—a review”, **International journal of environmental research and public health**, v. 18, n. 2, pp. 468, 2021.
- TAO, Y., DONG, F., XU, J., *et al.* “Characteristics of neonicotinoid imidacloprid in urine following exposure of humans to orchards in China”, **Environment international**, v. 132, pp. 105079, 2019b.
- TAO, Y., PHUNG, D., DONG, F., *et al.* “Urinary monitoring of neonicotinoid imidacloprid exposure to pesticide applicators”, **Science of the Total Environment**, v. 669, pp. 721-728, 2019a.
- TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L., STENSEL, H. D., 2003. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4 ed, McGraw Hill.
- TENG, J., WU, M., CHEN, J., *et al.* “Different fouling propensities of loosely and tightly bound extracellular polymeric substances (EPSs) and the related fouling mechanisms in a membrane bioreactor”, **Chemosphere**, v. 255, pp. 126953, 2020.
- THOMSON, A. J., GIANNOPOULOS, G., PRETTY, J., *et al.* “Biological sources and sinks of nitrous oxide and strategies to mitigate emissions”, **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 367, n. 1593, pp. 1157-1168, 2012.

- TIŠLER, T., JEMEC, A., MOZETIČ, B., *et al.* “Hazard identification of imidacloprid to aquatic environment”, **Chemosphere**, v. 76, n. 7, pp. 907-914, 2009.
- TOMIZAWA, M., CASIDA, J. E. “Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of selective action”, **Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.**, v. 45, pp. 247-268, 2005.
- TOMIZAWA, M., CASIDA, J.E. “Desnitro-imidacloprid activates the extracellular signal-regulated kinase cascade via the nicotinic receptor and intracellular calcium mobilization in N1E-115 cells”, **Toxicology and applied pharmacology**, v. 184, n. 3, pp. 180-186, 2002.
- TSUNEDA, S., PARK, S., HAYASHI, H., *et al.* “Enhancement of nitrifying biofilm formation using selected EPS produced by heterotrophic bacteria”, **Water Science and Technology**, v. 43, n. 6, pp. 197-204, 2001.
- TURABIK, M., OTURAN, N., GÖZMEN, B., *et al.* “Efficient removal of insecticide “imidacloprid” from water by electrochemical advanced oxidation processes”, **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, pp. 8387-8397, 2014.
- USEPA, 2017. Disponível em: <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/aquatic-life-benchmarks-and-ecological-risk#relationship>. Acesso em: novembro de 2022.
- VAN DE MEENT, D., HOLLANDER, A., PEIJNENBURG, W., *et al.* Fate and transport of contaminants. **Ecological impacts of toxic chemicals**, pp. 13-42, 2011.
- VAN DER SLUIJS, J. P., SIMON-DELISO, N., GOULSON, D., *et al.* “Neonicotinoids, bee disorders and the sustainability of pollinator services”, **Current opinion in environmental sustainability**, v. 5, n. 3-4, pp. 293-305, 2013.
- VAN HAANDEL, A. C., VAN DER LUBBE, J. G. M. **Handbook of Biological Wastewater Treatment: Design and Optimisation of Activated Sludge Systems**. 2nd ed. London, IWA Publishing, 2012.
- VAN LOOSDRECHT, M. C. M., EIKELBOOM, D., GJALTEMA, A., *et al.* “Biofilm structures”, **Water Science and Technology**, v. 32, n. 8, pp. 35–43, 1995.

- VASCONCELOS, E. C. G., SILVA, V. L., DO NASCIMENTO BENDINI, J., *et al.* “Interações ecológicas na atividade de forrageamento de abelhas *Apis mellifera* L. em área de ecótono no município de Cocal-PI”, **Research, Society and Development**, v. 10, n. 16, pp. 1-9, 2021.
- VENDRAMEL, S. M. R. **Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo em Reator Aeróbio de Leito Fixo Submerso**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2004.
- VEOLIA. **2007 Reference Document, 2008**. Disponível em: VEOLIA. 2007 reference document, 2008. Acesso em: janeiro de 2023.
- VISHNIAC, W., SANTER, M. “The Thiobacilli”, **Bacteriological Reviews**, v. 21, n. 3, pp. 195-213, 1957.
- VON SPERLING, M., **Biological Wastewater Treatment Series: Basic Principles of Wastewater Treatment**. 1 ed., Londres, IWA Publishing, 2007.
- VON SPERLING, M., **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4 ed., Belo Horizonte, Editora UFMG, 2014.
- WANDA, E. M., NYONI, H., MAMBA, B. B., *et al.* “Occurrence of emerging micropollutants in water systems in Gauteng, Mpumalanga, and North West Provinces, South Africa”, **International journal of environmental research and public health**, v. 14, n. 1, pp. 79, 2017.
- WANG, L., LIU, T., LIU, F., *et al.* “Occurrence and profile characteristics of the pesticide imidacloprid, preservative parabens, and their metabolites in human urine from rural and urban China”, **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 24, pp. 14633-14640, 2015.
- WANG, Y., XU, P., CHANG, J., *et al.* “Unraveling the toxic effects of neonicotinoid insecticides on the thyroid endocrine system of lizards”, **Environmental Pollution**, v. 258, pp. 113731, 2020.
- WANG, YUNG-TSE, H., HOWARD, H. Lo, *et al.* **Waste Treatment in the Process Industries**. 1st. ed. USA, CRC Press, 2006.

- WEN, Q., CHEN, Z., TIAN, T., *et al.* “Effects of phosphorus and nitrogen limitation on PHA production in activated sludge”, **Journal of environmental sciences**, v. 22, n. 10, pp. 1602-1607, 2010.
- WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). "The WHO Recommended Classification of Pesticides By Hazard and Guidelines To Classification 2009", **World Health Organization**, pp. 1–60, 2010.
- WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). “The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2019”, **World Health Organization**, 2020.
- XAVIER, J.B., PICIOREANU, C., ALMEIDA, J.S., *et al.* “Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes, Biomatemática – Modelação da estrutura de Biofilmes”, **Boletim de Biotecnologia**, n.76, pp. 2-13, 2003.
- XIE, P., CHEN, C., ZHANG, C., *et al.* “Revealing the role of adsorption in ciprofloxacin and sulfadiazine elimination routes in microalgae”, **Water research**, v.172, pp.115475, 2020.
- XIONG, Z., CHENG, X., SUN, D. “Pretreatment of heterocyclic pesticide wastewater using ultrasonic/ozone combined process”, **Journal of environmental sciences**, v. 23, n. 5, pp. 725-730, 2011.
- YE, R. W., THOMAS, S. M. “Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and applications”, **Current Opinion in Microbiology**, v. 4, n. 3, pp. 307-312, 2001.
- YOUNG, B., DELATOLLA, R., REN, B., *et al.* “Pilot-scale tertiary MBBR nitrification at 1 C: characterization of ammonia removal rate, solids settleability and biofilm characteristics”, **Environmental Technology**, v. 37, n. 16, pp. 2124-2132, 2016.
- ŽABAR, R., KOMEL, T., FABJAN, J., *et al.* “Photocatalytic degradation with immobilised TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin”, **Chemosphere**, v. 89, n. 3, pp. 293-301, 2012.
- ZHANG, L., DONG, D., HUA, X., *et al.* “Inhibitory effects of extracellular polymeric substances on ofloxacin sorption by natural biofilms”, **Science of the total environment**, v. 625, pp. 178-184, 2018.

- ZHANG, T.C., BISHOP, P.L. “Evaluation of substrate and pH effects in a nitrifying biofilm”, **Water environment research**, v. 68, n. 7, pp. 1107-1115, 1996.
- ZHAO, R., MA, X., XU, J., *et al.* “Removal of the pesticide imidacloprid from aqueous solution by biochar derived from peanut shell”, **BioResources**, v. 13, n. 3, pp. 5656-5669, 2018.
- ZHENG, W., LIU, W. “Kinetics and mechanism of the hydrolysis of imidacloprid”, **Pesticide science**, v. 55, n. 4, pp. 482-485, 1999.
- ZHOU, Y., LU, X., YU, B., *et al.* “Comparison of neonicotinoid residues in soils of different land use types”, **Science of the Total Environment**, v. 782, pp. 146803, 2021.
- ZHOU, Y., MENG, J., ZHANG, M., *et al.* “Which type of pollutants need to be controlled with priority in wastewater treatment plants: traditional or emerging pollutants?”, **Environment international**, v. 131, pp. 104982, 2019.

9 Apêndice A – Limites de Agrotóxicos em Águas pela Legislação Brasileira

Tabela A.1 - Agrotóxicos com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas e seus respectivos valores máximos permitidos para cada uso aplicável. Fonte: Resolução CONAMA n°396/2008 (BRASIL, 2008).

Agrotóxico	N°CAS	Consumo Humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação
			VMP (µg/L)		
Alacloro	15972-60-8	20			3
Aldicarb + ald. Sulfona + ald. sulfóxido	Aldicarb (116-06-3), ald. Sulfona (1646-88-4) e ald. Sulfóxido (1646-87-3)	10	11	54,9	
Aldrin + Dieldrin	Aldrin (309-00-2) Dieldrin (60-57-1)	0,03			1
Atrazina	1912-24-9	2	5	10	
Bentazona	25057-89-0	300			400
Carbofuran	1563-66-2	7	45		30
Clordano (cis + trans)	cis (5103-71-9) e trans (5103-74-2)	0,2			6
Clorotalonil	1897-45-6	30	170	5,8	
Clorpirifós	2921-88-2	30	24		2
2,4-D	94-75-7	30			100
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	P,p'-DDT(50-29-3) p,p'-DDE (72-55-9) p,p'-DDD (72-54-8)	2			3
Endossulfan (I+II + sulfato)	I (959-98-8)				
II (33213-65-9) Sulfato (1031-07-8)	20			40	0,02
Endrin	72-20-8	0,6			1

APÊNDICE A

Agrotóxico	Nº CAS	Consumo Humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação
			VMP (µg/L)		
Glifosato + Ampa	1071-83-6	500	280	0,13 (6) 0,06 (7) 0,04 (8)	200
Heptacloro epóxido + Heptacloro	Heptacloro (76-44-8)				
Heptacloro epóxido (1024573)	0,03			3	0,01
Hexaclorobenzeno	118-74-1	1	0,52		
Lindano (gama-BHC)	58-89-9	2	4		10
Malation	121-75-5	190			
Metolacloro	51218-45-2	10	50	28	800
Metoxicloro	72-43-5	20			
Molinato	2212-67-1	6			1
Pendimetalina	40487-42-1	20			600
Pentaclorodenol	87-86-5	9			10
Permetrina	52645-53-1	20			300
Propanil	709-98-8	20			1000
Simazina	122-34-9	2	10	0,5	
Trifuralina	1582-09-8	20	45		500

VMP – Valor Máximo Permitido;

APÊNDICE A

Tabela A.2 - Padrão de qualidade da água em termos de Agrotóxicos. Adaptado de Resolução nº357, de 17 de março de 2005.

Agrotóxico	Águas Doces	Águas Doces	Águas Salinas	Águas Salinas	Águas Salobras	Águas Salobras
	Classe I/II	Classe III	Classe I	Classe II	Classe I	Classe II
VMP (µg/L)						
Alacloro	20					
Aldrin + Dieldrin	0,005	0,03	0,0019	0,03	0,0019	0,03
Atrazina	2	2				
Carbaril	0,02	70	0,32		0,32	
Clordano (cis + trans)	0,04	0,3	0,004	0,09	0,004	0,09
2,4-D	4	30	30		10	
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1	14	0,1		0,1	
2,4-Diclorofenol	0,3		290 ¹		290 ¹	
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	0,002	1	0,001	0,13	0,001	0,13
Dodecacloro pentaciclododecano	0,001	0,001	0,001			
Endossulfan (α + β + sulfato)	0,056	0,22			0,01	
Endrin	0,004	0,2	0,004	0,037	0,004	0,037
Glifosato	65	280				
Gution	0,005	0,005	0,01		0,01	
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,01 0,000039 ¹	0,03	0,001 0,000039 ¹	0,053	0,001 0,000039 ¹	0,053
Hexaclorobenzeno	0,0065 0,00029 ¹		0,00029 ¹		0,00029 ¹	
Lindano (α- HCH)	0,02	2	0,004	0,16	0,004	0,160
Malation	0,1	100	0,1		0,1	
Metolacloro	10					

APÊNDICE A

Agrotóxico	Águas Doces	Águas Doces	Águas Salinas	Águas Salinas	Águas Salobras	Águas Salobras
	Classe I/II	Classe III	Classe I	Classe II	Classe I	Classe II
VMP (µg/L)						
Metoxicloro	0,03	20	0,03		0,03	
Paration	0,04	35			0,04	
PCBs - Bifenilas Policloradas	0,001 0,000064 ¹	0,001	0,03 0,000064 ¹		0,03 0,000064 ¹	
Pentaclorofenol	0,009* 3 ¹	0,009*	7,9 3 ¹	13	7,9 3 ¹	13
Simazina	2					
2,4,5-T	2	2	10		10	
Toxafeno	0,01 0,00028 ¹	0,21	0,0002	0,210	0,0002	0210
2,4,5-TP	10	10	10		10	
2,4,6-Triclorofenol	0,01* 2,4 ¹	0,01*	2,4 ¹		2,4 ¹	
Trifluralina	0,2					

VPM – Valor Máximo Permitido; ¹ Padrões para corpos d'água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo; *Unidade: mg/L.

APÊNDICE A

Tabela A.3 – Padrão de potabilidade para agrotóxicos. Fonte: Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017).

Agrotóxico	Nº CAS	VMP (µg/L)
2,4-D + 2,4,5-T	94-75-7 (2,4 D) 93-76-5 (2,4,5 T)	30
Alaclor	15972-60-8	20
Aldicarbe + Aldicarbesulfona + Aldicarbesulfóxido	116-06-3 (aldicarbe) 1646-88-4 (aldicarbesulfona) 1646-87-3 (aldicarbe sulfóxido)	10
Aldrin + Dieldrin	309-00-2 (aldrin) 60-57-1 (dieldrin)	0,03
Atrazina	1912-24-9	2
Carbendazim + benomil	10605-21-7 (carbendazim) 17804-35-2 (benomil)	120
Carbofurano	1563-66-2	7
Clordano	5103-74-2	0,2
Clorpirifós + dorpififós-oxon	2921-88-2 (clorpirifós); 5598-15-2 (clorpirifós-oxon)	30
DDT + DDD + DDE	p,p'-DDT (50-29-3) p,p'-DDD (72-54-8) p,p'-DDE (72-55-9)	1
Diuron	330-54-1	90
Endossulfan (a, b e sais)*	115-29-7; I (959-98-8); II (33213-65-9); sulfato (1031-07-8)	20
Endrin	72-20-8	0,6
Glifosato + AMPA	1071-83-6 (glifosato) 1066-51-9 (AMPA)	500
Lindano (gama HCH)	58-89-9	2
Mancozebe	8018-01-7	180
Metamidofós	10265-92-6	12
Metolacoloro	51218-45-2	10
Molinato	2212-67-1	6
Parationa Metílica	298-00-0	9
Pendimentalina	40487-42-1	20
Permetrina	52645-53-1	20
Profenofós	41198-08-7	60
Simazina	122-34-9	2
Tebuconazol	107534-96-3	180
Terbufós	13071-79-9	1,2
Trifluralina	1582-09-8	20

CAS - número de referência de compostos e substâncias químico adotado pelo Chemical Abstract Service; VMP – Valor Máximo Permitido; *Somatório dos isômeros alfa, beta e os sais de Endossulfan;

10 Apêndice B

2320_Imidacloprid_pos_10uLmin #1-100 RT: 0.01-0.87 AV: 100 NL: 1.34E9
 T: FTMS + p ESI Full ms [50.0000-750.0000]

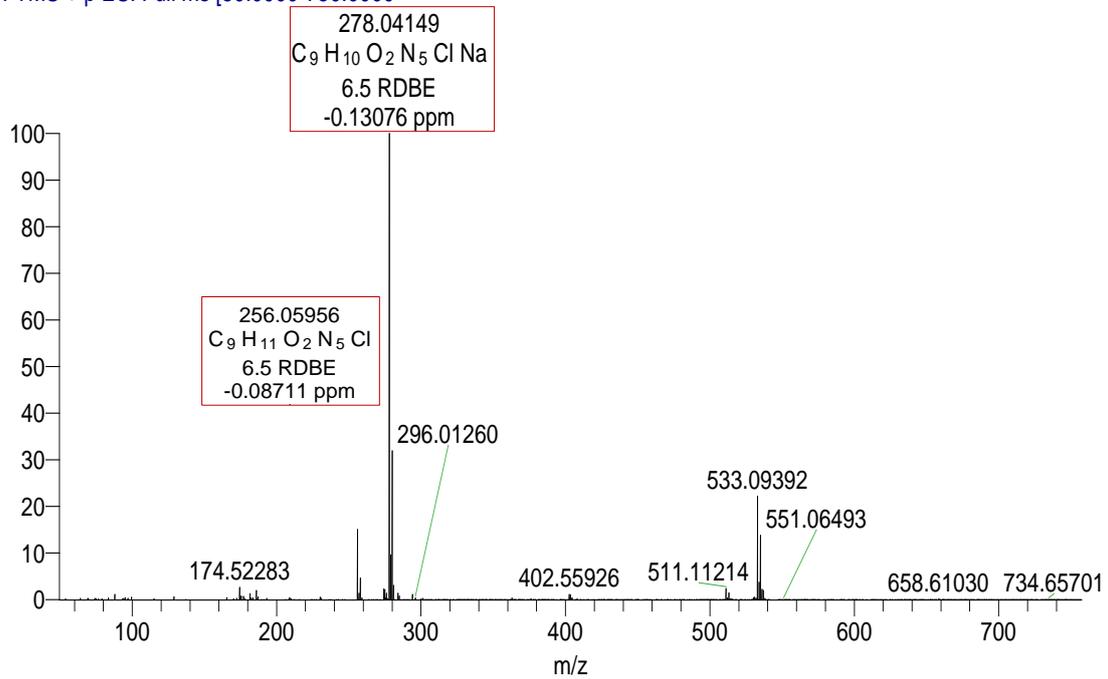


Figura B.1 – Espectro de massas do imidacloprido (C₉H₁₀ClN₅O₂) solubilizado em modo positivo ESI (+)-Orbitrap-HRMS; 3,24 µg/mL; Massa molecular = 255,66 g/mol; DBE = 7; Encontrado em maior intensidade como aduto de sódio (intensidade de 10⁹).

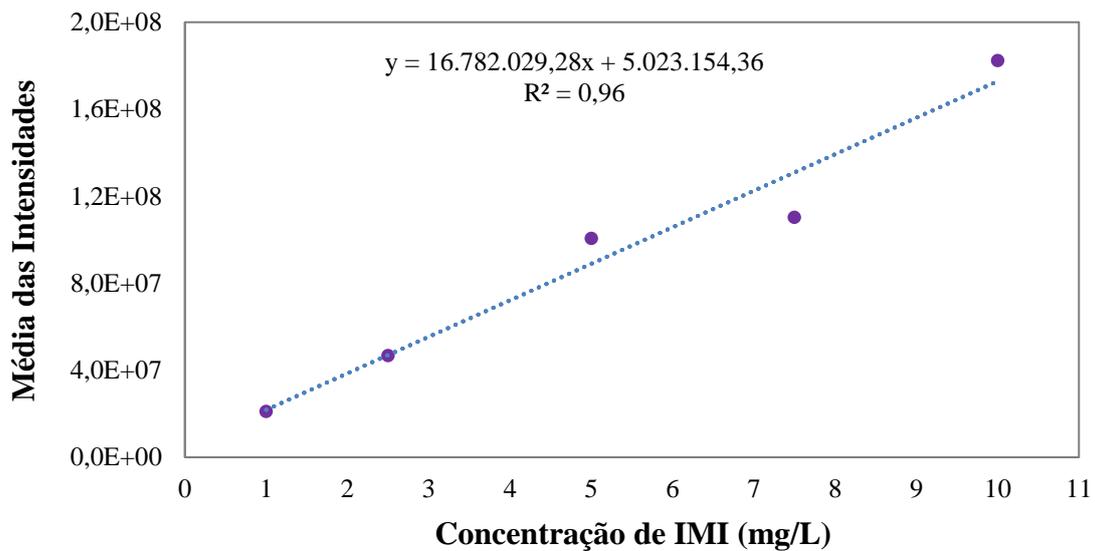


Figura B.2 – Curva de calibração ESI (+) – Orbitrap para efluente sintético tratado em *MBBR* contendo imidacloprido. Análise das amostras de efluente referente a fase II.

APÊNDICE B

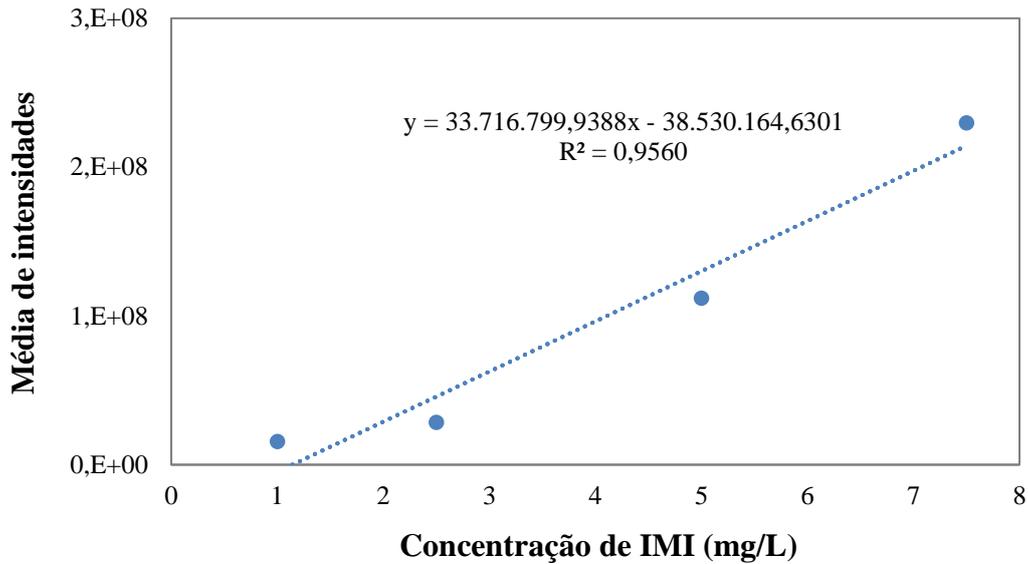


Figura B.3 - Curva de calibração ESI (+) – Orbitrap para efluente sintético tratado em MBBR contendo imidacloprido. Análise das amostras de efluente referentes as fases III, IV e V.

Tabela B.1 - Valores mensurados para amostras de efluente tratado durante a operação do reator na fase II.

Dias de operação do MBBR	m/z teórica				Soma das intensidades dos ions	Média das intensidades das triplicatas	Concentração mensurada (mg/L)
	256,05958	278,04152	511,11188	533,09383			
	1890050,0	100935896,0	0,0	2059418,8	104885364,8		
394	1618711,0	94440632,0	733,3	2103413,0	98163489,3	101972998,7	5,78
	1957475,0	98449752,0	1208,1	2461706,8	102870141,9		
	639317,4	98808624,0	581,2	1745616,6	101194139,2		
396	1041372,2	93510952,0	1131,7	1573858,0	96127313,9	97815630,33	5,53
	1912465,9	92111448,0	0,0	2101524,0	96125437,9		
	907997,6	94199800,0	0,0	1546665,0	96654462,6		
397	1012390,6	102177768,0	0,0	1644228,5	104834387,1	103499419,9	5,87
	1208056,5	106085672,0	0,0	1715681,5	109009410,0		
	783586,1	95643320,0	0,0	1645414,8	98072320,9		
398	950659,1	100379248,0	614,7	1713066,8	103043588,6	100891383,3	5,71
	1615053,9	98285072,0	0,0	1658114,5	101558240,4		
	625445,8	106573504,0	0,0	1818598,0	109017547,8		
399	826239,9	106070376,0	795,5	1698354,5	108595765,9	108277495,6	6,15
	1359897,0	104197904,0	0,0	1661372,0	107219173,0		

APÊNDICE B

Tabela B.2 - Valores mensurados para amostras de efluente tratado durante as fases III, IV e V da operação do reator.

Fase de operação	Dias de operação do MBBR	<i>m/z</i> teórica				Soma das intensidades dos íons	Concentração mensurada (mg/L)
		256,0596	278,04152	511,1119	533,09383		
Fase III	704	802174,1	35861604,0	4123,3	706605,5	37374506,9	2,25
	707	584238,1	21585834,0	753,3	301845,3	22472670,7	1,81
	724	912398,4	42935648,0	912398,4	690569,9	45451014,7	2,49
Fase IV	746	849172,7	80754192,0	0,0	1670108,8	83273473,5	3,61
	760	1006960,1	38509468,0	0,0	485430,7	40001858,8	2,33
Fase V	785	1102621,9	30896644,0	2745,9	496556,3	32498568,1	2,11
	794	5397204,5	84885312,0	18651,0	3410655,3	93711822,8	3,92
	808	2230874,8	76324048,0	14937,6	1695890,1	80265750,5	3,52
	811	804454,8	49776592,0	1283,6	837233,0	51419563,4	2,67
	815	118692,1	60660928,0	0,0	1782893,1	62562513,2	3,00

Tabela B.3 – Concentrações de imidacloprido adsorvido no biofilme, correspondentes à Fase V.

Amostras da saída do reator	<i>m/z</i> teórica				Soma das intensidades dos íons	Média das intensidades das triplicatas	Concentração mensurada (µg/mL)
	256,05958	278,04152	511,11188	533,09383			
1	474088,0	15462056,0	0,0	0,0	15936144,0	14718780,37	0,08
	343913,9	13511040,0	0,0	0,0	13854953,9		
	328361,3	14032317,0	0,0	4564,9	14365243,2		
2	254781,3	13381650,0	0,0	0,0	13636431,3	13801029,2	0,11
	269937,0	13851092,0	0,0	0,0	14121029,0		
	291118,3	13354509,0	0,0	0,0	13645627,3		