

II-175 - AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE E AÇÃO DE EFEITOS INIBITÓRIOS ASSOCIADOS À DIGESTÃO ANAERÓBIA DE FÁRMACOS

Míriam Cristina Santos Amaral ⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (UFMG). Professora adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (UFMG).

Bárbara Caroline Ricci Nunes

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (UFMG). Doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente (UFMG). Professora assistente do Departamento de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-MG).

Aline Amaral Madeira

Técnica em Química Industrial pelo Centro Tecnológico da Fundação de Ensino de Contagem. Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Brenda Melina Antunes Marinho

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Ayanne Marcelly Jardim Figueiró

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Endereço⁽¹⁾: Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901 - Brasil – Tel: (31) 3409-5000 - email: miriam@desa.ufmg.br

RESUMO

A escassez de recursos hídricos, somada à contaminação de ambientes aquáticos por micropoluentes emergentes, decorrente do lançamento de águas residuárias, fomentam a abordagem da temática de reúso potável em diversas linhas de pesquisas da comunidade científica. Dentre as inovações, que visam à remoção dos micropoluentes emergentes com o foco em reúso, destacam-se os biorreatores com membranas osmóticas (BRMOs). Entretanto, apesar desses demonstrarem excelente desempenho na remoção de contaminantes, estudos recentes reportam que o acúmulo de salinidade nesses sistemas constitui em um dos maiores desafios, que podem impactar na operação em longo prazo. Nesse sentido, o presente estudo avaliou a biodegradabilidade e ação de efeitos inibitórios associados à digestão anaeróbia dos fármacos betametasona, cetoprofeno, α -etinilestradiol, fenofibrato, fluconazol, loratadina e prednisona na presença e na ausência de salinidade. Para tanto, adaptou-se a metodologia recomendada pela *Organization for Economic Cooperation and Development* em seu protocolo OECD 311. Os resultados obtidos para um tempo de incubação de cinquenta e seis dias consecutivos de monitoramento mostraram que todas as condições avaliadas apresentaram digestão anaeróbia caracterizada por uma produção crescente de biogás e de metano. As amostras em presença de salinidade apresentaram um período de latência para a produção de biogás e as amostras que continham fármacos apresentaram a maior produção de biogás. Para o fármaco betametasona, a biodegradação anaeróbia correspondeu ao mecanismo predominante de remoção. Os fármacos α -etinilestradiol, fenofibrato, loratadina e prednisona foram preminentemente removidos via mecanismos abióticos. Cetoprofeno e fluconazol mostraram-se resistentes à remoção. No que tange aos efeitos inibitórios decorrentes da presença de sal, pôde-se observar uma redução média de aproximadamente 17%, 15% e 10% do potencial de biodegradabilidade anaeróbia, para os dias 7, 28 e 56 respectivamente. Ademais, verificou-se que os efeitos provocados pela salinidade na produção de biogás e na remoção da maioria dos fármacos decresceram ao longo do tempo, indicando possível aclimação da biomassa às condições salinas.

PALAVRAS-CHAVE: Biodegradabilidade, Micropoluentes, Salinidade.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso que, além de assegurar a manutenção da vida, é essencial à execução da maioria dos processos industriais. A água doce representa 2,5% do total de água disponível no planeta e, desse percentual, somente 0,3% está disponível na superfície. O problema de escassez de água vem se intensificando devido ao aumento e à intensidade de ações nocivas no meio ambiente, em particular as de origem antrópica. Estas, por sua vez, comprometem a qualidade e a disponibilidade dos recursos hídricos acessíveis para consumo (MARINOSKI; GHISI, 2018).

O estudo e desenvolvimento das técnicas de tratamento de efluentes tem atraído o interesse da comunidade científica, sobretudo no que diz respeito à eficiência de remoção de contaminantes no meio ambiente. Neste âmbito, estão os micropoluentes, encontrados em concentrações na ordem de ng/L a µg/L. Essa classe de contaminantes pode causar diversos impactos ao meio ambiente, tais como toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina em animais, seleção de bactérias patogênicas resistentes, entre outros (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Ben *et al.* (2018) retratam a relevância do tratamento de água para viabilizar a máxima remoção de poluentes. Contudo, a maioria dos processos empregados nas estações de tratamento de águas convencionais (ETA) e estações de tratamento de esgoto (ETE) não contemplam a remoção integral de micropoluentes orgânicos como, por exemplo, produtos de origem farmacêutica e disruptores endócrinos, cuja presença tem sido detectada em diversas matrizes ambientais.

A análise da biodegradabilidade de um dado composto é de suma importância para o estudo da remoção de poluentes em sistemas de tratamento de efluentes. No processo de digestão anaeróbia, a matéria orgânica é degradada gerando produtos mais simples. Esses últimos representam a fração da matéria orgânica que não foi passível de mineralização por mecanismos bióticos, mas apenas de fragmentação, podendo apresentar maior ou menor toxicidade quando comparados ao substrato original (SILVA *et al.*, 2016; CÁRDENAS-CLEVES *et al.*, 2016).

Dentre as inovações que visam à remoção dos micropoluentes emergentes destacam-se os biorreatores com membranas osmóticas (BRMOs). Apesar dos BRMOs demonstrarem alto desempenho na remoção de contaminantes, estudos recentes reportam que a modificação da característica da biomassa é um dos efeitos correlacionados ao comprometimento da biodegradabilidade. Um acúmulo de salinidade promove a atenuação da concentração de biomassa e da taxa de absorção de oxigênio do lodo. Por conseguinte, os efeitos inibitórios na atividade e crescimento microbianos, decorrentes da presença dos sais, são agravados (SONG *et al.*, 2018).

Nesse contexto, o presente trabalho ambicionou promover um estudo da biodegradabilidade e da ação de efeitos inibitórios associados à digestão anaeróbia dos fármacos betametasona, cetoprofeno, α -etinilestradiol, fenofibrato, fluconazol, loratadina e prednisona, na presença e ausência de salinidade, visando fomentar a compreensão das particularidades da sua degradação. Espera-se que a abordagem do mesmo possa subsidiar projeções para a operação de BRMOs, que se encontram como uma das principais técnicas direcionadas à remoção desses micropoluentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos métodos experimentais, adaptou-se a metodologia prevista pela *Organization for Economic Cooperation and Development* em seu protocolo OCDE 311: Biodegradabilidade anaeróbia de compostos orgânicos em lodo digerido: por medição da produção de gás (OCDE, 2006). Para tanto, foram preparadas soluções-estoque contendo todos os fármacos (*mix*) na concentração de 10 mg/L, utilizando metanol como solvente. O *mix* foi transferido para os frascos e, após completa evaporação do solvente, foram adicionados o inóculo e as demais soluções. A concentração final de cada um dos fármacos nos ensaios foi de 20 µg/L.

O lodo biológico utilizado foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto do Ribeirão do Onça (ETE-Onça), oriundo de um digestor anaeróbio do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). Com o intuito de reduzir a produção de metano e dióxido de carbono de origem endógena, o lodo biológico foi incubado na

ausência do substrato e à temperatura ambiente por 3 semanas. A quantidade de lodo disposta nos frascos foi tal que a concentração de sólidos totais correspondesse a 2 g/L, a qual se encontra na faixa de 1 a 3 g/L, conforme recomendado pela OECD (2006).

A salinidade utilizada nos ensaios foi determinada por meio de simulação, de acordo com a abordagem de Xiao et al. (2011). Nessa é considerada a operação de um BRMO com membrana de osmose direta em modo submerso, operando em regime permanente. Adicionalmente, a camada seletiva da membrana encontra-se voltada para alimentação. As condições de operação utilizadas na modelagem foram: tempo de detenção hidráulica de 8 horas; idade de lodo de 20 dias; e solução osmótica de 1 mol L⁻¹ de cloreto de sódio. Para essas condições, a salinidade esperada e, portanto, utilizada nos ensaios, foi de 20,7 g L⁻¹.

Para os ensaios na ausência e na presença de salinidade, foram preparadas soluções aquosas de macro e micronutrientes, conforme recomendações do protocolo 311 da OECD. Além disso, com o intuito de garantir a disponibilidade de carbono (componente limitante) no processo de degradação dos fármacos a serem avaliados, utilizou-se Polietileno Glicol 400 como substrato de fácil digestão, garantindo a concentração de carbono orgânico total equivalente a 50 mg/L em cada um dos frascos.

Para avaliação da biodegradabilidade anaeróbia dos fármacos, bem como dos mecanismos abióticos de degradação, foram utilizados frascos do tipo âmbar de 500 mL e reservado um *headspace* correspondente a 20% do volume total. Cada um dos ensaios foi realizado por 56 dias. O monitoramento da concentração dos fármacos ao longo de cada um dos ensaios foi efetuado nos dias 7, 28 e 56. Para esses tempos, foram montadas triplicatas dos frascos nas condições descritas na tabela 1.

Tabela 1: Condições avaliadas em cada um dos ensaios de biodegradabilidade e remoção de fármacos por mecanismos abióticos.

Condição	Descrição
1	Inóculo (controle)
2	Inóculo e substrato de fácil digestão
3	Inóculo, substrato de fácil digestão e sal
4	Inóculo, substrato de fácil digestão e <i>mix</i> de fármacos
5	Inóculo, substrato de fácil digestão, <i>mix</i> de fármacos e sal
6	Inóculo após processo de autoclavagem (controle)
7	Inóculo após processo de autoclavagem e substrato de fácil digestão
8	Inóculo após processo de autoclavagem, substrato de fácil digestão e sal
9	Inóculo após processo de autoclavagem, substrato de fácil digestão e <i>mix</i> de fármacos
10	Inóculo após processo de autoclavagem, substrato de fácil digestão, <i>mix</i> de fármacos e sal

Cada frasco foi vedado com septo de borracha e lacre de alumínio. Após esse processo, efetuou-se a imposição de ambiente anaeróbio via lavagem da atmosfera com gás inerte (N₂), durante 20 minutos, por meio da abertura da aba do lacre de metal e introdução de uma agulha de entrada de gás e outra de saída na tampa de borracha. Em seguida, o furo na tampa foi vedado com silicone e os frascos incubados a 35°C.

O procedimento de medição do volume do biogás produzido foi realizado com seringas esmerilhadas (seringas intercambiáveis de 20 mL), acopladas à válvula de três vias. As amostras de biogás coletadas dos frascos em análise foram armazenadas em seringas de 20 mL e encaminhadas para análise em cromatografia a gás com detecção de massas. Utilizou-se um cromatógrafo gasoso (CG *Shimadzu*, modelo 2010-Plus), acoplado ao espectrômetro de massas (MS *Shimadzu*, modelo QP2010 SE) com coluna analítica (*Shimadzu*, modelo SH-Rtx-5MS).

No que tange à quantificação dos fármacos, foram realizados os processos de filtração e extração das amostras presentes nos frascos e, em seguida, eluição e análise no cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC *Shimadzu* modelo *Prominence* DGU/20A3), acoplado ao espectrômetro de massas micrOTOF-QII (*Bruker*).

Com o intuito de validar os dados coletados nas análises, foi utilizado o Teste *Q-dixon*, para exclusão de *outliers*. Este tratamento estatístico foi aplicado nos dados obtidos para a quantificação de metano e fármacos.

Ademais, o modelo de Gompertz foi ajustado aos dados de produção de metano e biogás, com o objetivo de avaliar o desempenho do processo anaeróbio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS E METANO

O biogás gerado pelo processo de decomposição anaeróbio avaliado e seus principais gases (metano e dióxido de carbono) foram atribuídos à degradação dos compostos farmacêuticos e de PEG 400. O Polietileno Glicol, usado como substrato de fácil digestão, mostrou-se satisfatório nos testes de biodegradabilidade anaeróbia, uma vez que as amostras que continham PEG 400 apresentaram maior produção de biogás em relação à sua referência sem substrato.

Os resultados obtidos, tratados pelo modelo de Gompertz, para os 56 dias consecutivos de monitoramento dos testes realizados, foram evidenciados pelas produções acumuladas de biogás e metano (mLN) versus tempo de incubação (dias) (figuras 1 e 2). O volume produzido foi corrigido para a condição experimental normal de temperatura e pressão (CNTP) de 273,15 K e 1 atm. Diferentemente das condições do inóculo ativo, as produções de biogás e metano foram significativamente menores nas condições de inóculo autoclavado (6 a 10), o que comprovou a eficiência do processo de autoclavagem realizado.

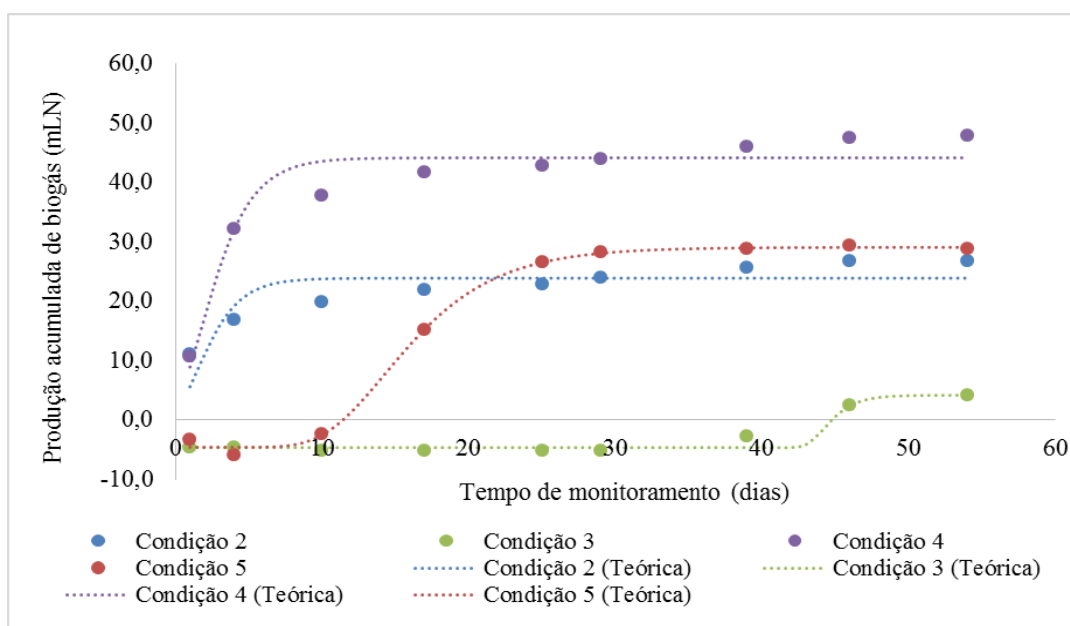


Figura 1: Modelo de Gompertz ajustado à produção acumulada de biogás.

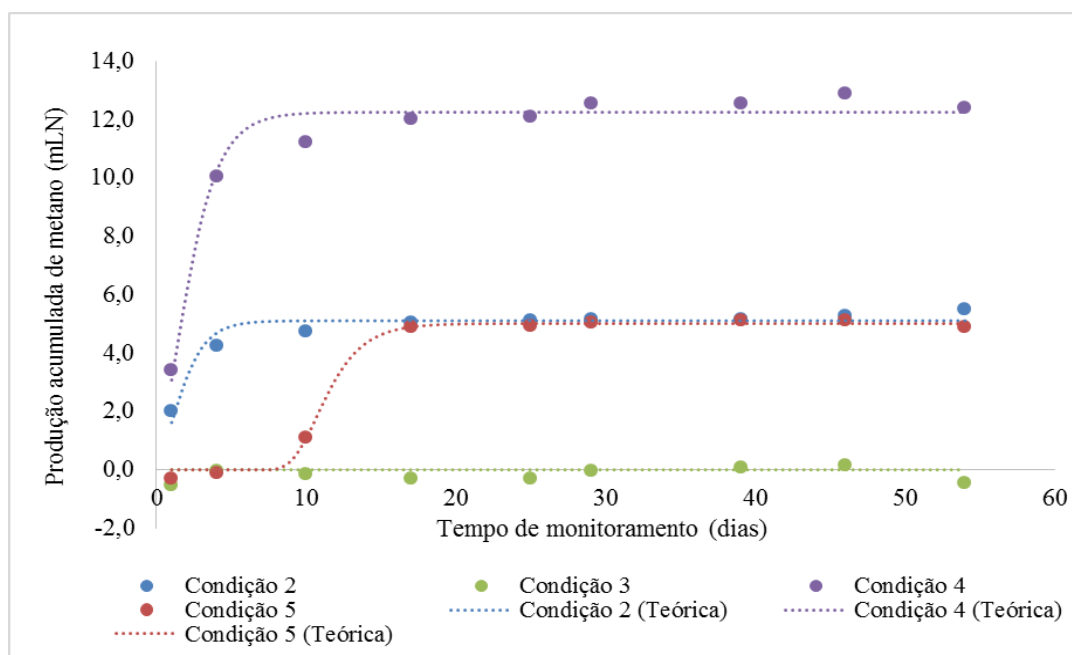


Figura 2: Modelo de Gompertz ajustado à produção acumulada de metano.

Um período de latência para a produção de biogás foi apresentado pelas amostras com presença de salinidade (condições 3 e 5) e as amostras que continham compostos farmacêuticos (condições 4 e 5) apresentaram a maior produção de biogás em comparação às demais condições. A produção de biogás induzida pelos fármacos pode estar associada à lise celular de parte das células microbianas ao serem expostas aos micropoluentes. Essa lise promoveu a liberação de material celular no meio, o qual foi degradado anaerobicamente, aumentando a produção de metano, quando comparado à condição de referência (inóculo + PEG 400).

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DOS FÁRMACOS VIA MECANISMOS BIÓTICOS E ABIÓTICOS

As concentrações obtidas para cada fármaco avaliado em função dos dias de monitoramento encontram-se evidenciadas nas figuras 3, 4, 5 e 6.

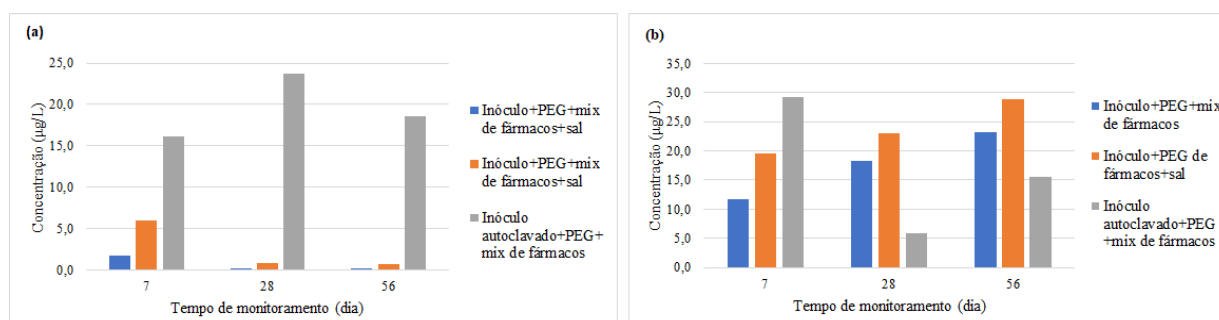


Figura 3: Remoção via mecanismos bióticos e abióticos de (a) betametasona e (b) cetoprofeno.

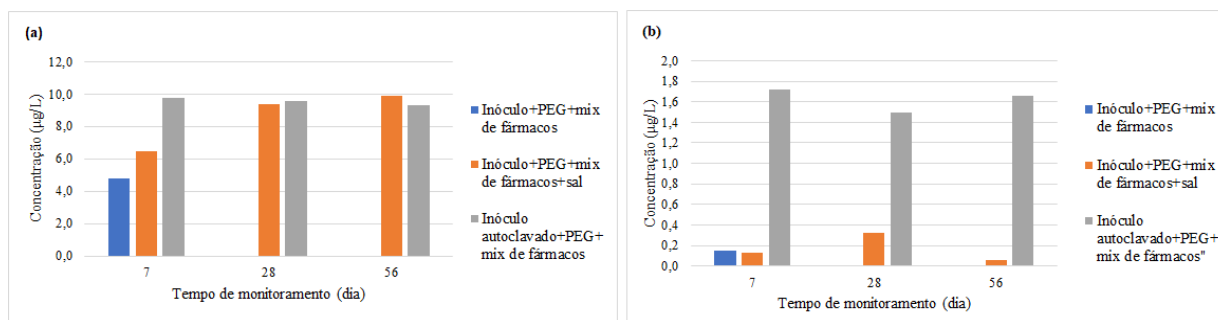


Figura 4: Remoção via mecanismos bióticos e abióticos de (a) α-etinilestradiol e (b) fenofibrato.

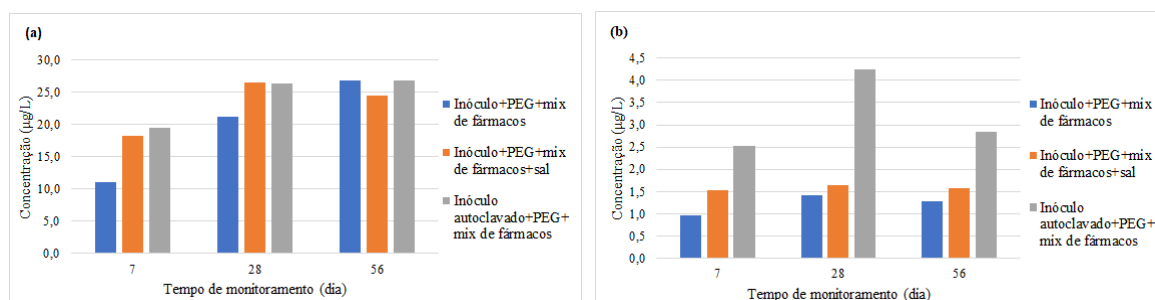


Figura 5: Remoção via mecanismos bióticos e abióticos de (a) fluconazol e (b) loratadina.

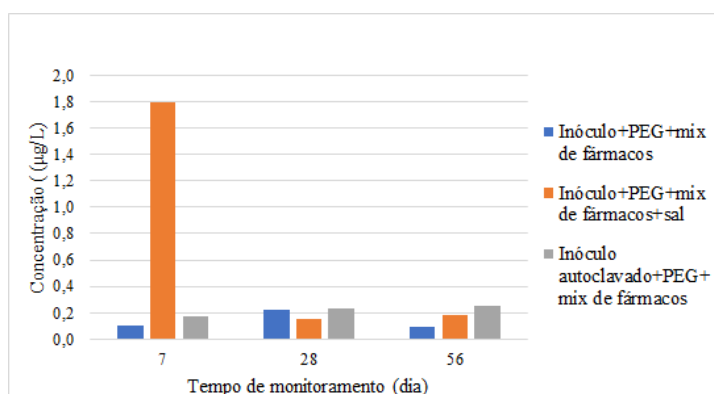


Figura 6: Remoção via mecanismos bióticos e abióticos de prednisona.

Contrapondo os resultados obtidos para o monitoramento consoante às condições 3, 4 e 8, pôde-se notar a influência dos mecanismos bióticos e abióticos na degradação dos fármacos, bem como os efeitos relativos à presença de sal. No que tange aos mecanismos de remoção das condições supracitadas, é válido ressaltar que para as condições 4 e 5, compostas por inóculo ativo, os mecanismos bióticos e abióticos foram responsáveis pela remoção dos fármacos. Para a condição 9, devido ao processo de autoclavagem, os mecanismos abióticos foram os responsáveis pela remoção.

Para o fármaco betametasona, a biodegradação anaeróbia correspondeu ao mecanismo predominante de remoção. Os fármacos α-etinilestradiol, fenofibrato, loratadina e prednisona foram preeminentemente removidos via mecanismos abióticos. Todavia, cetoprofeno e fluconazol não apresentaram remoção significativa em nenhum dos mecanismos supracitados. Segundo o estudo de Ma *et al.* (2018), as disparidades relativas à remoção dos fármacos são conexas à hidrofobicidade e a capacidade de ionização dos micropoluentes. Contudo, os fármacos inoculados não se apresentam na forma ionizada, visto que o pH do meio encontra-se na faixa de neutralidade. Nestas circunstâncias, a correlação entre as propriedades pode ser expressa pelo coeficiente de partição octanol-água (Log Kow), gerado no software EPI SuiteTM e reportado para cada fármaco avaliado na tabela 2.

Tabela 2: Fármacos e Log Kow.

Fármaco	Log Kow
Betametasona	1,68
Cetoprofeno	0,39
α -Etinilestradiol	3,90
Fenofibrato	5,28
Fluconazol	0,56
Loratadina	4,55
Prednisona	1,66

Fonte: US EPA (2012).

Os fármacos α -etinilestradiol, fenofibrato e loratadina apresentam altos valores para o Log Kow, o que demonstra a tendência de serem incorporados à fração de lodo. Betametasona, cetoprofeno, fluconazol e prednisona, em contrapartida, possuem valores baixos de Log Kow e, por esta razão, são propensos à solubilização em água. Conquanto, os resultados obtidos no decorrer do monitoramento divergem do prognóstico teórico para os fármacos cetoprofeno, fluconazol e prednisona.

Mediante o monitoramento realizado neste estudo, a detecção de cetoprofeno apresentou oscilações temporais, conforme elucidado na Figura 4 (b). Martínez-Alcalá, Guillén-Navarro e Fernández-López (2017) realizaram a quantificação de fármacos na fase aquosa e no lodo de uma estação de tratamento de águas residuárias localizada em Múrcia na Espanha. A quantificação dos fármacos também foi efetuada nas partes anóxica, anaeróbia e aeróbia que, respectivamente, compõe o tratamento biológico da referida estação. Segundo os autores, o cetoprofeno foi significativamente removido, sobretudo, na primeira fase do tratamento biológico (anóxica). Contudo, observou-se um tênue aumento na concentração de cetoprofeno na fase aquosa entre os processos anóxico e anaeróbio. Em relação às amostras de lodo, o fármaco foi detectado somente nas fases aeróbia e no lodo seco referente ao efluente.

Al-Rifai, Khabbaz e Schäfer (2011) obtiveram entre 83-93% de remoção de cetoprofeno em uma estação de tratamento de lodos ativados com ar difuso, configurada nas seguintes zonas: anaeróbia, anóxica primária, aeróbia e anóxica secundária; o tempo de retenção de sólidos no processo foi de aproximadamente 13 dias e o tempo de retenção hidráulica de 24 horas. Os pesquisadores compararam os resultados encontrados com o estudo de Santos, Aparicio e Alonso (2007), em que foi obtido entre 40-65% de remoção para o cetoprofeno. Segundo Al-Rifai, Khabbaz e Schäfer (2011), as disparidades observadas estão atreladas aos diferentes tempos de retenção hidráulica de cada estação e podem ser parcialmente justificadas pela baixa biodegradabilidade do fármaco.

Conforme evidenciado na Figura 5 (a), a remoção de fluconazol não foi factível através dos mecanismos de sorção e biodegradação. Lindberg, Fick e Tysklind (2010) reportaram impasse na remoção do fluconazol nas 5 estações de tratamento de águas residuárias avaliadas, das quais 4 apresentavam lodo digerido anaerobiamente como produto sólido final. Neste estudo, verificou-se que as concentrações de fluconazol no efluente foram similares às encontradas no afluente. Aliado a isto, não foi detectado a presença de fluconazol em nenhuma das amostras de lodo. Consoante ao óbice observado nos estudos supracitados, Rühmland *et al.* (2015) verificaram eficiências de remoção do fluconazol inferiores a 25% para lagoas e *wetlands* construídos. Tais resultados atestam que a remoção de fluconazol configura um desafio para diversos modelos de tratamento de efluentes.

Em relação ao fármaco prednisona, constatou-se aproximadamente 95% de eficiência de remoção (Figura 6). Analogamente, Chang, Hu e Shao (2007) verificaram 94% de remoção da prednisona em um processo anaeróbio. Apesar do valor do Log Kow da prednisona (1,66) ser característico de um composto hidrofílico, no presente estudo, observou-se que os fenômenos de sorção são responsáveis por sua remoção majoritária. Comportamento similar foi observado por Liu *et al.* (2012) para a prednisolona, metabólito ativo da prednisona. Os autores averiguaram a presença de fármacos em amostras de afluente, efluente e lodo seco em duas plantas de tratamento de águas residuárias - planta A composta por tanques anóxico, anaeróbio e aeróbio seguido de clarificação, e planta B integrada por vala de oxidação e clarificação. Entre os resultados obtidos ressalta-se a detecção de prednisolona somente na fração de lodo, em ambas as plantas analisadas. Chang, Hu e Shao (2007) obtiveram 72% de remoção da prednisolona em processo anaeróbio, índice inferior aos demais glicocorticoides avaliados. Segundo os pesquisadores, estima-se que a presença de prednisolona em todos os

efluentes avaliados, decorrente da baixa eficiência da biodegradação, caracterize a dominação da mesma sobre os demais fármacos analisados.

No que tange aos efeitos inibitórios decorrentes da presença de sal, pôde-se observar, por meio do monitoramento dos dias 7, 28 e 56, uma redução média de aproximadamente 17%, 15% e 10% do potencial de biodegradabilidade anaeróbica, respectivamente. Comparando as condições 4 e 5 de monitoramento, notou-se o impacto provocado na biodegradação de cada fármaco devido à presença de salinidade, conforme demonstrado na tabela 3.

Tabela 3: Comprometimento da remoção dos fármacos causado por salinidade ao longo do tempo

Fármaco	Dia 7 (%)	Dia 28 (%)	Dia 56 (%)
Betametasona	21,3	3,0	2,8
Cetoprofeno	38,9	24,3	27,8
α -etinilestradiol	8,2	47,0	49,4
Fluconazol	36,2	26,1	-11,3
Loratadina	2,9	1,1	1,4
Fenofibrato	-0,1	1,6	0,3
Prednisona	8,5	-0,4	0,4

Aferiu-se que a interferência na biodegradação de cada fármaco, em decorrência da presença de salinidade foi, em geral, acentuada nos primeiros dias de incubação. Este comportamento deve-se à maior variação na concentração dos fármacos, verificada nos primeiros dias de monitoramento. Von Sperling (1996) relaciona a oscilação temporal na biodegradação com a disponibilidade de substrato que, por sua vez, influencia a ação bacteriana. Dessa forma, o decorrer dos dias e a quantidade limitada de substrato conduzem ao declínio do crescimento bacteriano e, conseqüentemente, à redução das taxas de biodegradação.

Associado a isto, Song *et al.* (2018) verificaram que o aumento de salinidade em BRMO promove a descaracterização na biomassa, em decorrência do aumento da quebra celular, secreção da matéria orgânica celular e acúmulo de produtos intermediários e/ou não metabolizados devido a degradação incompleta. Deste modo, observa-se o aumento da concentração de produtos microbianos solúveis (SMP) e de substâncias poliméricas extracelulares (EPS).

Consoante ao observado na tabela 3, Qiu e Ting (2013) verificaram a redução de aproximadamente 25% na eficiência de remoção de micropoluentes quando a condutividade do líquido reacional aumentou de 2 para 13,6 mS/cm durante a operação de um BRMO. Song *et al.* (2018) reportaram que a presença de sais afeta a diversidade da comunidade bacteriana, devido a redução do número de bactérias sensíveis ao sal e/ou halofóbicas. Contudo, o mesmo estudo alega que tal redução propende à estabilização, em função da adaptação da comunidade bacteriana ao meio, bem como à reprodução das bactérias halofílicas. Isto posto, conjectura-se que a redução das oscilações entre a biodegradação dos fármacos, na ausência e presença de salinidade, no período entre o 28º e 56º dia de monitoramento, concerne à aclimação da biomassa ao meio reacional.

Em contraste à influência da salinidade na remoção da maioria dos fármacos avaliados, constatou-se redução significativa entre a biodegradação do α -etinilestradiol, na ausência e presença de salinidade, para os dias 28 (47%) e 56 (49,4%) de monitoramento. Consoante ao estudo de Luo *et. al* (2015), o antagonismo observado vinculou-se ao impacto da salinidade nos microrganismos que atuam especificamente na biodegradação do α -etinilestradiol. Segundo os autores, a salinidade também é um fator que compromete a remoção do cetoprofeno, o que está em concordância ao verificado no presente estudo entre os dias 28 (24,3%) e 56 (27,8%) de monitoramento (vide tabela 3).

Cabe ressaltar que os percentuais negativos para os fármacos fluconazol e prednisona, evidenciados na tabela 3, devem-se ao fato da remoção de fármacos na presença de salinidade ser superior ao observado na ausência da mesma. Devido à particularidade de tais ocorrências, conjectura-se que a justificativa para as tais esteja relacionada a erros sistemáticos.

CONCLUSÕES

No presente trabalho realizou-se a avaliação da produção de biogás e remoção dos fármacos betametasona, cetoprofeno, α -etinilestradiol, fenofibrato, fluconazol, loratadina e prednisona via mecanismos bióticos e abióticos, mediante o monitoramento de dez condições ambientais.

O emprego de PEG 400 mostrou-se satisfatório nos testes de biodegradabilidade anaeróbia. As amostras em presença de salinidade apresentaram um período de latência para a produção de biogás e as amostras que continham fármacos apresentaram a maior produção de biogás.

No tocante à remoção dos fármacos, verificou-se que a biodegradação anaeróbia foi predominantemente evidenciada na remoção da betametasona, sendo, α -etinilestradiol, fenofibrato, loratadina e prednisona, removidos principalmente por mecanismos abióticos. Os fármacos cetoprofeno e fluconazol foram resistentes à remoção, em consonância a demais estudos desenvolvidos pela comunidade científica. As principais causas das discrepâncias de remoção estão relacionadas à hidrofobicidade dos micropoluentes, descrita pelo coeficiente de partição octanol-água (Log Kow), salvo para os fármacos cetoprofeno, fluconazol e prednisona.

Em relação aos efeitos provocados pela presença de salinidade, observou-se uma redução média dos índices de biodegradabilidade de aproximadamente 17%, 15% e 10% nos dias 7, 28 e 56 de monitoramento, respectivamente. Verificou-se uma redução na disparidade entre a biodegradação dos fármacos na ausência e presença de salinidade a partir do 28º dia de monitoramento.

Cabe ressaltar o comportamento antagônico verificado para a biodegradação do fármaco α -etinilestradiol na presença de salinidade, haja vista que o comprometimento da remoção aumentou em aproximadamente 47% a partir do 28º dia. Este comportamento indica que a atividade dos microorganismos responsáveis pela degradação do α -etinilestradiol sofrem impacto superior aos demais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-RIFAI, J.H., KHABBAZ, H., SCHÄFER, A.I. *Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. Separation and Purification Technology*, v.77, n.1, p.60-67, fev. 2011.
2. AQUINO, S.F., BRANDT, E.M.F., CHERNICHARO, C.A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.18, n.3, p.187-204, jun. 2013.
3. BEN, W., ZHU, B., YUAN, X., ZHANG, Y., YANG, M., QIANG, Z. *Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes. Water Research*, v.130, p.38-46, mar. 2018.
4. CÁRDENAS-CLEVES, L.M., PARRA-OROBIO, B.A., TORRES-LOZADA, P., VÁSQUEZ-FRANCO, C. H. *Perspectivas del ensayo de Potencial Bioquímico de Metano - PBM para el control del proceso de digestión anaerobia de residuos. Revista ION Investigación, optimización, y Nuevos procesos en Ingeniería*, v.29, n.1, p.95-108, 2016.
5. CHANG, H., HU, J., SHAO, B. *Occurrence of natural and synthetic glucocorticoids in sewage treatment plants and receiving river waters. Environmental Science & Technology*, v.41, n.10, p.3462-3468, maio 2007.
6. LINDBERG, R. H., FICK, J., TYSKLIND, M. *Screening of antimycotics in Swedish sewage treatment plants - waters and sludge. Water Research*, v.44, n.2, p.649-657, jan. 2010.
7. LIU, S., YING, G-G., ZHAO, J-L., ZHOU, L-J., YANG, B., CHEN, Z-F., LAI, H-J. *Occurrence and fate of androgens, estrogens, glucocorticoids and progestagens in two different types of municipal wastewater treatment plants. Journal of Environmental Monitoring*, v.14, n.2, p.482-491, 2012.
8. LUO, W., HAI, F.I., KANG, J., PRICE, W.E., GUO, W., NGO, H.H., YAMAMOTO, K., NGHIEM, L.D. *Effects of salinity build-up on biomass characteristics and trace organic chemical removal: implications on the development of high retention membrane bioreactors. Bioresource Technology*, v.177, p.274-281, fev. 2015.

9. MA, J., DAI, R., CHEN, M., KHAN, S.J., WANG, Z. *Applications of membrane bioreactors for water reclamation: micropollutant removal, mechanisms and perspectives. Bioresource Technology*, v.269, p.532-543, dez. 2018.
10. MARINOSKI, A.K., GHISI, E. Avaliação de viabilidade ambiental e econômica de sistemas de aproveitamento de água pluvial em habitação de baixo padrão: estudo de caso em Florianópolis, SC. *Ambiente Construído*, v.18, n.1, p.423-443, mar. 2018.
11. MARTÍNEZ-ALCALÁ, I., GUILLÉN-NAVARRO, J.M., FERNÁNDEZ-LÓPEZ, C. *Pharmaceutical biological degradation, sorption and mass balance determination in a conventional activated-sludge wastewater treatment plant from Murcia, Spain. Chemical Engineering Journal*, v.316, p.332-340, maio 2017.
12. OECD. Test No. 311: *Anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge: by measurement of gas production. OECD guidelines for the testing of chemicals 311*, p. 1-20, 2006.
13. QIU, G., TING, Y-P. *Osmotic membrane bioreactor for wastewater treatment and the effect of salt accumulation on system performance and microbial community dynamics. Bioresource Technology*, v.150, p.287-297, dez. 2013.
14. RÜHMLAND, S., WICK, A., TERNES, T.A., BARJENBRUCH, M. *Fate of pharmaceuticals in a subsurface flow constructed wetland and two ponds. Ecological Engineering*, v.80, p.125-139, jul. 2015.
15. SANTOS, J.L., APARICIO, I., ALONSO, E. *Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). Environment International*, v.33, n.4, p.596-601, maio 2007.
16. SILVA, J.P., PERONDI, D., RESTELATTO, D., GODINHO, M., DETTMER, A. Comparação da produção de biogás a partir da digestão anaeróbia de diferentes tipos de lodo. *Scientia cum Industria*, v.4, n.2, p.69-73, 2016.
17. SONG, X., XIE, M., LI, Y., LI, G., LUO, W. *Salinity build-up in osmotic membrane bioreactors: causes, impacts, and potential cures. Bioresource Technology*, v.257, p.301-310, jun. 2018.
18. US EPA: *Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows. Version 4.11*. Washington: United States Environmental Protection Agency, 2012.
19. VON SPERLING, M. Princípios da remoção da matéria orgânica. In: VON SPERLING, Marcos. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte: UFMG, 1996. Cap. 3. p. 91-109.
20. XIAO, D. et al. Modeling salt accumulation in osmotic membrane bioreactors: implications for FO membrane selection and system operation. *Journal of Membrane Science*, v. 366, n. 1, p. 314–324, 2011.