



ESTABILIDADE E DESEMPENHO DE LODO GRANULAR AERÓBIO NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES COMPLEXOS

Kalina Lígia de Souza Duarte

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientadores: Claudio Fernando Mahler  
João Paulo Bassin

Rio de Janeiro  
Outubro de 2019

ESTABILIDADE E DESEMPENHO DE LODO GRANULAR AERÓBIO NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES COMPLEXOS

Kalina Lígia de Souza Duarte

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

---

Prof. Claudio Fernando Mahler, D.Sc.

---

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

---

Prof. Francisco José Casanova de Oliveira e Castro, D.Sc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Isabelli Dias Bassin, D.Sc.

---

Prof. Roque Passos Piveli, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2019

Duarte, Kalina Lígia de Souza

Estabilidade e desempenho de lodo granular aer3bio no tratamento de efluentes complexos/ Kalina Lígia de Souza Duarte. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XXIII, 223 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Claudio Fernando Mahler

Jo3o Paulo Bassin

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2019.

Refer4ncias Bibliogr3ficas: p. 54-70; 117-124; 172-178 e 214-219.

1. Lodo granular aer3bio. 2. Co-tratamento de lixiviado e efluente dom3stico. 3. Degrada3o de corantes azo. I. Mahler, Claudio Fernando *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Ttulo.

*A shadow from before*

*“Standing on the ocean shore  
Waves rushing through my toes  
Images run across my mind  
From the days of long ago*

*A time when ships were massive  
Cutting paths from port to port  
Meeting people of different origins  
Happy tidings to report*

*Yet in each and every country  
And unbeknownst to them  
A plague would soon pay visit  
For lack of sanitation*

*Garbage soon drew rodents  
With fleas that carried disease  
Thousands started dying  
Black Death had breached the seas*

*Fear then consumed me  
In my environment did I see  
A replay conjured from the past  
A beach of scattered debris*

*Haven't we learned our lesson  
And with this I must implore  
Please open up your eyes and see  
It's a shadow from before”*

*Sylvia Stultz*

*Dedico este trabalho à minha mãe Arlete, que partiu deste plano logo após a defesa do meu doutorado. Você agora é meu anjo protetor e uma nova estrela que ilumina o céu. Te amarei para sempre, mamãe!*

## Agradecimentos

Os problemas e os desafios são inevitáveis, eles são formas naturais na vida, às vezes nos deparamos com situações que nos afligem, nos fazem sentir medo e até mesmo chorar, mas é importante que nunca percamos a fé em Deus e a coragem para os enfrentá-los de maneira sábia. Até chegar aqui, enfrentei alguns desafios e por muitas vezes tive vontade de “jogar tudo para o alto” e desistir, mas com muita determinação os enfrentei e consegui superá-los. Não foi fácil, no entanto, desde criança aprendi a lutar, pois vi nos meus pais a batalha que foi para criar e educar vários filhos em meio as dificuldades. Nossa vida é como uma montanha russa, cheia de altos e baixos, então, cabe a nós, respirarmos fundo e encontrarmos a melhor forma de enfrentar e sair dos problemas, lembrando sempre que eles virão novamente. Mas para isso, você tem que saber que não está só, você precisa da ajuda de pessoas próximas, familiares e amigos. Eles são essenciais quando precisamos de apoio e compreensão. Assim, deixo registrado os meus mais profundos e verdadeiros agradecimentos àqueles que me acompanharam e me ajudaram no desenvolvimento dessa pesquisa, de um jeito ou de outro:

Agradeço aos meus pais, Arlete e Geraldo. Obrigada pelo carinho que vocês sempre tiveram por mim, pelo respeito, apoio e compreensão. Agradeço a todos meus irmãos (muitos, rs...), Gilson, Alexsandra, Alexandre, Célio, Edson, Izabel e Venesiano. E aos meus queridos sobrinhos, que são meus amores, meus xodozinhos e minha felicidade: Samuel, Ângelo, Eduarda, Camily, Natan, Vinícius, Venesiano Filho (in memorian), Manuela, Emily, João Gabriel e Lara. Agradeço também as minhas cunhadas, Jaqueline, Maria do Socorro, Nídia e Rejane e ao meu cunhado Paulo, adoro todos vocês. Um agradecimento especial a minha irmã Alexsandra, que sempre me ajudou em todos os momentos que precisei. Obrigada por ser uma irmã extraordinária, juntamente com Izabel. Amo muito vocês!

Agradeço a Simone Beletato, pelo companheirismo e ajuda em vários momentos da vida e parte da trajetória acadêmica.

Ao meu orientador João Paulo Bassin, por quem tenho profunda admiração. Muito obrigada por ter aceitado o convite de se tornar meu orientador e, por ter aberto as portas do Laboratório de Controle de Poluição das Águas (LabPol) da COPPE/UFRJ para que eu realizasse meu experimento. Obrigada pela sua compreensão, ajuda durante o

desenvolvimento da pesquisa, pelas as palavras sempre cheias de sabedoria e “cobranças”, prezando sempre para que desenvolvêssemos um trabalho de boa qualidade.

Agradeço, ao meu orientador, Claudio Fernando Mahler. Obrigada pelo apoio e compreensão em muitos momentos ao longo do doutorado.

Agradeço também a professora Márcia Dezotti que, como chefe do laboratório, permitiu que eu desenvolvesse a pesquisa no LabPol.

Agradeço aos meus colegas do LabPol por todos os momentos de descontração e pela convivência harmoniosa. Agradeço a Fernanda, que apesar de ser um pouquinho impaciente, sua presença no laboratório deixava o ambiente mais alegre e bonito (uma amigona); a Cyntia, que com seu jeitinho nada delicado (brincadeira, ela é uma fofa), sempre foi muito solícita, me ajudando em diversos momentos; ao Rafael, pelas as conversas e por todos os cafés que tomamos juntos; ao Reynel, pela companhia durante a realização das análises até altas horas e pelos momentos de descontração; ao Robson, pelo companheirismo, momentos de descontração, e por todas as provas de resistência que enfrentamos juntos no laboratório; a Haline, pelas dicas assim que cheguei ao laboratório, me ajudando com algumas análises; ao Edgar, pela ajuda prestada no término do doutorado; a Mary, pelas boas energias que emanava; as meninas de iniciação científica, Maria e Ana; ao Mauricio Matheus, pelas conversas e pelas dicas (sempre muito sábio) e aos meninos, João e Maurício pelas conversas e pelas cervejas que tomamos juntos. Agradeço a todos do LabPol: Mariana (uma pessoa maravilhosa), Nicolý, Renato (um fofo), Ricardo, Luiza, Paula e Ana Paula. Terei sempre boas lembranças de cada um vocês.

Agradeço aos professores, Francisco Casanova, Isabelli Dias e ao Roque Passos, pela disponibilidade e contribuições para o aprimoramento da tese.

Agradeço ao Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA) da UFRJ, em especial a técnica Cristina, que realizou as análises de DBO.

A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e à Universidade Federal do Rio de Janeiro pela oportunidade de estudar nessa grande instituição.

Agradeço ao Laboratório de Desenvolvimento Analítico (LaDA) da UFRJ, em especial ao aluno de doutorado Bernardo e ao Cassiano, que realizaram as análises de metais.

Agradeço ao Laboratório de Corrosão (LabCorr) da UFRJ pela liberação do microscópio estereoscópio. Um agradecimento especial a Laíse, que ajudou e orientou no manuseio do equipamento.

Agradeço aos funcionários da secretaria do PEC, Marcia, Marcília e ao ex-funcionário Jairo.

Agradeço a minha querida amiga, Iradelma, que foi extremamente importante na reta final do doutorado, por todas as palavras de apoio. Obrigada!

Agradeço a todos aqueles que não foram citados neste espaço, e que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Acredito em Deus, acredito em sua proteção e amor. Agradeço a esse Ser superior, por ter me dado conforto, proteção e força em vários momentos em que pensei em desistir!

*“O comportamento ético do homem deveria ser baseado em simpatia, educação, laços e necessidades sociais, nenhuma base religiosa é necessária. O homem, de fato, estaria em um caminho tenebroso se tiver que ser restringido por medo de punição ou esperança de uma recompensa após a morte.”*

**Albert Einstein**

***Obrigada a todos!***



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

## ESTABILIDADE E DESEMPENHO DE LODO GRANULAR AERÓBIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES COMPLEXOS

Kalina Lígia de Souza Duarte

Outubro/2019

Orientadores: Claudio Fernando Mahler

João Paulo Bassin

Programa: Engenharia Civil

Nesse trabalho, investigou-se a influência de determinadas condições operacionais em reatores em batelada sequencial (RBS) de lodo granular aeróbio (LGA), na estabilidade da biomassa granular, e na sua eficiência no tratamento de efluentes complexos. Em um primeiro estudo, observou-se que o tempo de armazenamento dos grânulos influencia diretamente no seu período de recuperação quando retornado às condições operacionais anteriores à estocagem. Em uma segunda etapa da pesquisa, avaliou-se a eficiência de um reator de LGA no co-tratamento de lixiviado com esgoto sintético em proporções gradualmente crescentes do primeiro (1 a 10% volume/volume). Observou-se que as propriedades do lodo, em termos de sedimentabilidade, melhoraram com o incremento do lixiviado. A remoção de amônio foi em torno de 100% para as proporções de 1, 2 e 5% de lixiviado. A adição de 1 e 2% de lixiviado propiciou alta liberação e absorção de fosfato, contudo, com 5 e 10%, a atividade de biodesfosfatação foi drasticamente afetada. Em uma terceira etapa da tese, avaliou-se a remoção de corante azo Reactive Red 239 (RR239) por meio de LGA. Os resultados mostraram que a presença do corante azo não afetou estrutura e a estabilidade dos grânulos e o reator foi eficiente na remoção de matéria orgânica, amônio e fósforo, no entanto, a degradação do corante foi muito baixa. Uma etapa de pós-tratamento empregando enzima peroxidase de nabo (*Brassica rapa*) permitiu atingir remoção de 70% do corante azo.

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

STABILITY AND PERFORMANCE OF AEROBIC GRANULAR SLUDGE IN THE  
TREATMENT OF COMPLEX EFFLUENT

Kalina Lígia de Souza Duarte

October/2019

Advisors: Claudio Fernando Mahler

João Paulo Bassin

Department: Civil Engineering

In this study, the influence of certain operating conditions on aerobic granular sludge (AGS) sequencing batch reactors (SBR), the stability of granular biomass, and its efficiency in the treatment of complex wastewaters, was investigated. In a first study, it was observed that the storage time of granules directly influences their recovery period when returned to operating conditions prior to storage. In a second stage of the research, the efficiency of an AGS reactor in the co-treatment of synthetic wastewater and leachate in gradually increasing proportions of the first (1 to 10% volume/volume) was evaluated. It was observed that the sludge properties, in terms of settleability, improved with the leachate increment. Ammonium removal was around 100% for the leachate proportions 1, 2 and 5%. The addition of 1 and 2% of leachate provided high phosphate release and absorption, however, with 5 and 10%, the biodephosphatation activity was drastically affected. In a third stage of the thesis, the removal of Reactive azo dye 239 (RR239) by AGS was addressed. The results showed that the presence of azo dye did not affect granule structure and stability and the reactor was efficient to remove organic matter, ammonium and phosphorus, however, the degradation of the dye was very low. A post-treatment step using turnip peroxidase enzyme (*Brassica rapa*) allowed to achieve 70% removal of azo dye.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1. Objetivos.....	6
1.1.2. Objetivo geral .....	6
1.1.3. Objetivos específicos .....	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	9
2.1. Efluentes domésticos e industriais.....	9
2.2. Tecnologias de tratamento de efluentes.....	11
2.2.1. Tratamento convencional .....	11
2.2.2. Reatores em bateladas sequenciais .....	13
2.2.3. Lodo granular aeróbio (LGA).....	17
2.2.3.1. Introdução e Contextualização .....	17
2.2.3.2. Formação do lodo granular aeróbio.....	19
2.2.3.3. Fatores que afetam a formação e a estabilidade dos grânulos .....	21
2.2.3.3.1. Crescimento de filamentos .....	22
2.2.3.3.2. Relação alimento/microrganismos (A/M) .....	23
2.2.3.3.3. Tamanho dos grânulos.....	24
2.2.3.3.4. Tempo de sedimentação .....	25
2.2.3.3.5. Carga orgânica volumétrica.....	26
2.2.3.3.6. Composição do substrato e condições de alimentação .....	27
2.2.3.3.7. Força de cisalhamento hidrodinâmico e tempo de retenção de sólidos.....	29
2.3. Remoção biológica de nutrientes de águas residuárias .....	31
2.3.1. Processos de remoção de nitrogênio.....	31
2.3.1.1. Nitrificação .....	32
2.3.1.2. Desnitrificação.....	33
2.3.1.3. Nitrificação e desnitrificação simultânea .....	35
2.3.2. Remoção biológica de fósforo.....	36
2.4. Remoção de carbono, nitrogênio e fósforo em sistemas de lodo granular aeróbio (LGA).....	39
2.5. Lixiviado de aterro sanitário: caracterização e tratamento.....	40
2.5.1. Co-tratamento de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico.....	46
2.6. Geração e composição dos efluentes da indústria têxtil .....	47
2.6.1. Classificação dos corantes .....	49

2.6.2. Degradação de corantes em efluentes da indústria têxtil.....	51
REFERÊNCIAS .....	54

3. START-UP DE UM SISTEMA DE LODO GRANULAR AERÓBIO A PARTIR DE GRÂNULOS ARMAZENADOS E O IMPACTO DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DE NITRIFICAÇÃO E REMOÇÃO DE FÓSFORO.....	72
3.1. Introdução.....	72
3.2. Materiais e Métodos .....	75
3.2.1. Armazenamento e reativação de grânulos aeróbios .....	75
3.2.2. Aparato experimental .....	76
3.2.3. Ciclos de operação.....	77
3.2.4. Composição do substrato e cargas aplicadas.....	79
3.2.5. Monitoramento do reator .....	80
3.2.6. Testes cinéticos adicionais.....	80
3.2.7. Métodos analíticas e procedimentos de cálculo .....	81
3.2.7.1. Proteínas e polissacarídeos .....	82
3.2.7.2. Índice Volumétrico de Lodo (IVL) .....	82
3.2.7.3. Diâmetro, esfericidade e fator de forma .....	84
3.2.7.4. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos voláteis (SSV).....	85
3.2.7.5. Densidade da biomassa.....	86
3.2.7.6. Resistência dos grânulos.....	87
3.2.7.7. Velocidade de sedimentação .....	88
3.2.7.8. Vazão diária de efluente tratado (Qd).....	90
3.2.7.9. Carga volumétrica (CV) .....	90
3.2.7.10. Relação Alimento/Microrganismo (A/M) .....	90
3.2.7.11. Tempo de retenção do lodo (TRS) .....	91
3.2.7.12. Balanço de nitrogênio .....	91
3.3. Resultados e discussão.....	92
3.3.1. Propriedades físicas dos grânulos aeróbios .....	92
3.3.2. Caracterização de proteínas (PN) e polissacarídeos (PS).....	102
3.3.3. Avaliação do desempenho do LGA na remoção de matéria orgânica e nutrientes .....	104
3.3.3.1. Remoção de DQO.....	105
3.3.3.2. Remoção de amônio .....	108

3.3.3.3. Remoção de fosfato .....	109
3.3.3.4. Testes de ciclo para obtenção dos perfis cinéticos .....	111
3.4. Influência da temperatura na nitrificação e remoção de fosfato no reator de LGA.....	113
3.5. Conclusões.....	116
Referências .....	117
4. CO-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO E ESGOTO SINTÉTICO EM REATOR DE LODO GRANULAR AERÓBIO: AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E NUTRIENTES E DO IMPACTO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA BIOMASSA .....	126
4.1. Introdução.....	126
4.2. Materiais e Métodos .....	130
4.2.1. Lixiviado de aterro sanitário e esgoto sintético .....	130
4.2.2. Reator em batelada sequencial: condições de alimentação e operação .....	131
4.2.3. Testes complementares à operação contínua do sistema RBS .....	133
4.2.4. Teste de biodegradabilidade .....	133
4.2.5. Métodos analíticos .....	136
4.2.5.1. Determinação de metais pesados em amostras de lixiviado.....	136
4.2.5.2. Determinação de metais pesados em amostras de lodo.....	137
4.2.5.3. Preparação de amostras e análise microscópica dos grânulos.....	137
4.3. Resultados.....	138
4.3.1. Características do lixiviado .....	138
4.3.2. Características da biomassa granular.....	141
4.3.2.1. Morfologia dos grânulos e distribuição do tamanho das partículas .....	141
4.3.2.2. Densidade, velocidade de sedimentação e IVL.....	146
4.3.2.3. Concentração de biomassa no reator .....	148
4.3.3. Desempenho do reator na remoção de matéria orgânica e nutrientes .....	150
4.3.3.1. Remoção de DQO.....	150
4.3.3.2. Remoção de nitrogênio .....	154
4.3.3.3. Remoção de fósforo.....	159
4.3.3.4. Teste de ciclo .....	161
4.4. Discussão.....	165
4.4.1. Impacto da adição de lixiviado na estabilidade do lodo granular aeróbio.....	165

4.4.2. Influência das condições operacionais no desempenho de remoção de carbono, nitrogênio e fósforo .....	169
4.5. Conclusões.....	172
Referências .....	172
5. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM REATOR EM BATELADA SEQUENCIAL COM LODO GRANULAR AERÓBIO NA REMOÇÃO DO CORANTE AZO REACTIVE RED 239 .....	180
5.1. Introdução.....	180
5.2. Materiais e métodos.....	183
5.2.1. Reator biológico e condições de operação .....	183
5.2.2. Testes adicionais de degradação anaeróbia de corante em batelada .....	185
5.2.3. Métodos analíticos .....	188
5.3. Resultados e discussão.....	188
5.3.1. Características da biomassa granular: distribuição do tamanho de partícula, IVL, velocidade de sedimentação, proteínas e polissacarídeos e concentração de sólidos suspensos .....	188
5.3.2. Desempenho do reator em relação à remoção de matéria orgânica e nutrientes	198
5.3.3. Degradação do corante Reactive Red 239 .....	206
5.4. Conclusões.....	213
Referências .....	214
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	221
6.1. Estabilidade do lodo granular aeróbio .....	221
6.2. Remoção de matéria orgânica e nutrientes .....	222
6.3. Recomendações .....	223

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema simplificado de um sistema de tratamento de efluentes por lodo ativado convencional. ....	12
Figura 2: Etapas de operação do reator em batelada sequencial (RBS). ....	14
Figura 3: Processo de formação de grânulos aeróbios. ....	21
Figura 4: Mecanismo de granulação proposto de grânulos fúngicos filamentosos. ....	23
Figura 5: Representação do modelo conceitual para formação e quebra/atrito de grânulos. ....	25
Figura 6: Efeito de diferentes fontes de carbono e regimes de alimentação em RBS nas características do lodo granular aeróbio. ....	28
Figura 7: Representação das camadas do LGA (a) e da distribuição segregada de microrganismos no grânulo aeróbio (b). ....	39
Figura 8: Esquema geral do processo de remoção de DQO (a) nitrificação/desnitrificação e absorção de fosfato (b) ao longo da estrutura granular. ....	40
Figura 9: Esquema característico de um aterro sanitário. ....	42
Figura 10: O componente dos principais poluentes envolvidos em vários estágios de uma indústria têxtil. ....	49
Figura 11: Métodos de tratamento para a remoção de corantes do efluente de águas residuárias. ....	51
Figura 12: Grânulos armazenados em água da torneira por 40 (A e B) e 180 dias (C e D). ....	76
Figura 13: Fotografia (a) e representação esquemática do RBS (b). 1 – reator; 2 – computador (sistema de controle); 3 – bomba de alimentação (meio A); 4 – bomba de alimentação (meio B); 5 - bomba de alimentação (água de abastecimento); 6 – bomba (ácido); 7 – bomba (base); 8 – recipiente com água de abastecimento; 9 – recipiente com o meio A; 10 – recipiente com o meio B; 11 – solução de ácido (HCl – 1M); 12 – solução base (NaOH – 1M); 13 – controlador de temperatura; 14 – entrada de água na camisa do reator para o controle de temperatura; 15 – saída de água na camisa do reator para o controle de temperatura; 16 – ar comprimido; 17 – rotâmetro; 18 – entrada do afluente; 19 – bomba de descarte; 20 - descarte do efluente tratado. ....	77
Figura 14: Distribuição dos ciclos de operação do reator RBS. ....	78
Figura 15: Teste empregado para determinação do índice volumétrico de lodo (ILV). ....	83

Figura 16: Placa de Petri mostrando uma imagem dos grânulos coletados durante a fase de aeração do RBS (a) e contorno dos grânulos para determinação do diâmetro, esfericidade e fator de forma (b).....	84
Figura 17: Segmentos mais compridos e mais curtos em um grânulo. ....	84
Figura 18: Imagem microscópica de grânulos extraídos do reator durante a fase de aeração, ao longo do Experimento 1 (A e B) e Experimento 2 (C e D). A: Início do experimento; B: Após 60 dias; C: Início do experimento; D: Após 60 dias. ....	93
Figura 19: Distribuição de diâmetro (em percentual) e diâmetro médio (em mm) dos grânulos ao longo do Experimento 1 (com grânulos armazenados por 40 dias) (A) e Experimento 2 (com grânulos armazenados por 180 dias) (B). O tempo 0 corresponde ao período imediatamente após o armazenamento.....	95
Figura 20: Densidade e índice volumétrico de lodo (IVL) dos grânulos ao longo dos Experimentos 1 (A) e 2 (B). O tempo 0 corresponde ao período imediatamente após o período de estocagem sob refrigeração. ....	98
Figura 21: Velocidade de sedimentação dos grânulos ao longo dos Experimentos 1 (A) e 2 (B).....	98
Figura 22: Concentração de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) no reator e volume de grânulos ao longo do Experimento 1 (A) e Experimento 2 (B). SST, SSV e relação SSV/SST no efluente tratado no Experimento 1 (C) e Experimento 2 (D).....	101
Figura 23: Relação alimento/microrganismo (A/M) e o tempo de retenção de sólidos (TRS) no Experimento 1 (A) e Experimento 2 (B). ....	102
Figura 24: Perfil de PN e PS e relação PN/PS ao longo do Experimento 1 (A) e Experimento 2 (B). ....	104
Figura 25:Concentrações de matéria orgânica (DQO) (a), amônio (b) e fósforo (c) no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (*). ....	105
Figura 26: Grânulos no interior do reator durante os primeiros 15 dias de operação do Experimento 1 e 2, com destaque para a biomassa localizada no topo do leito de lodo sedimentado em cada condição. A: Experimento 1 (armazenamento por 40 dias); B: Experimento 2 (armazenamento por 180 dias).....	108
Figura 27: Liberação específica de fosfato por grama de SSV ao longo do Experimento 1 (A) e Experimento 2 (B). ....	111



Figura 28: Testes de ciclo referentes à operação do reator com grânulos do Experimento 1 (A) e 2 (B). DQO (●), amônio (◆), fosfato (▲), nitrito (x) e nitrato (□).....	113
Figura 29: Perfis de concentração de amônio (A) e fosfato (B) obtidos nos testes de ciclo em diferentes temperaturas realizados com a biomassa granular no final do Experimento 1. ....	114
Figura 30: Misturas de Lixiviado e ES em diferentes proporções do primeiro (0%, 1%, 2%, 5% e 10%). ....	131
Figura 31: Grânulos aderidos à parede do reator devido à formação de espuma durante o período de aeração com a adição de 5% de lixiviado no afluente. ....	133
Figura 32: Teste de biodegradabilidade de Zahn-Wellens das amostras de lixiviados A, B e C.....	136
Figura 33: Biodegradabilidade dos lixiviados obtida através do método Zahn Wellens. ....	139
Figura 34: Imagens do microscópio estereoscópico dos grânulos usados nos testes experimentais: (A, B e C) 0% de lixiviado; (D, E e F) 1% de lixiviado; (G, H e I) 2% de lixiviado; (J, L e M) 5% de lixiviado, e (N, O e P) 10% de lixiviado. As barras de escala nas imagens A, B, C, M, N e P indicam 1000 µm; D e L indicam 500 µm e nas imagens J e O as barras de escalas são de 2000 mm. ....	142
Figura 35: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da biomassa granular no final das diferentes fases: (A, B e C) Fase I, 0% de lixiviado; (D, E e F); Fase II, 1% de lixiviado; (G, H e I) Fase III, 2% de lixiviado; (J, L e M), Fase IV, 5% de lixiviado, e (N, O e P), Fase V, 10% de lixiviado. ....	144
Figura 36: Distribuição do tamanho e média do diâmetro dos grânulos nas diferentes fases do experimento. ....	146
Figura 37: Densidade dos grânulos nas diferentes fases do experimento. ....	147
Figura 38: Velocidade de sedimentação das partículas durante as diferentes fases experimentais: método da proveta (experimental) (◇) e método teórico pela Lei de Stokes (▲).....	148
Figura 39: Índice volumétrico de lodo nas diferentes fases do experimento, IVL <sub>5</sub> (▲) e IVL <sub>30</sub> (○).....	148
Figura 40: Sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) e Tempo de retenção de sólidos durante as diferentes fases experimentais. ....	149
Figura 41: Perfil de EPS e PN/PS durante as diferentes fases experimentais. ....	150

Figura 42: Concentrações de matéria orgânica (DQO) no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (*). .....	152
Figura 43: Diagrama de caixas para DQO no afluente (A); final da alimentação (F.A.) e efluente (E) ao longo das fases de operação.....	152
Figura 44: Relação alimento/microrganismo (A/M) e produção de lodo no reator ( $Y_{obs}$ ). .....	153
Figura 45: DQO do esgoto sintético e dos lixiviados e eficiência de remoção da DQO de cada um deles no RBS com lodo granular.....	154
Figura 46: Concentrações de amônio no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (*). .....	156
Figura 47: Diagrama de caixas para as concentrações de amônio no afluente (A); final da alimentação (F.A.) e efluente (E) ao longo das fases de operação.....	156
Figura 48: Amônio no Afluente (▲); Amônio no Efluente (◆); Nitrito (●) e remoção de nitrogênio total (*). .....	157
Figura 49: Nitrificação e remoção de nitrogênio por assimilação e desnitrificação durante as diferentes fases experimentais.....	158
Figura 50: Concentrações de fósforo no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (*). .....	161
Figura 51: Diagrama de caixas para as concentrações de fosfato presentes no afluente (A); final da alimentação (F.A.) e efluente (E) ao longo das fases de operação.....	161
Figura 52: Testes de ciclo realizados no final da Fase I (A), Fase II (B), Fase III (C), Fase IV (D) e Fase V (E). DQO (●), amônio (■), fosfato (▲), nitrito (◆) e nitrito (x).....	164
Figura 53: Fotos ilustrativas do sistema experimental referente à Fase III, com concentração de corante de $20 \text{ mg.L}^{-1}$ no afluente. A: Sistema operacional completo; B: Reator mostrando o lodo granular aeróbio durante fase de sedimentação; C: Recipientes de armazenamento dos meios de alimentação (A e B) e água da torneira contendo o corante dissolvido. ....	184
Figura 54: Representação esquemática do experimento para avaliação da capacidade de degradação anaeróbia do corante pelos grânulos, mantidos sob diferentes concentrações de matéria orgânica (DQO). (1) – nitrogênio gasoso; (2) – registro regulador; (3) – linha de distribuição do gás; (4) – suporte com garra; (5) – frasco SCHOTT; (6) – pedra porosa; (7) – seringa. ....	186
Figura 55: Imagens obtidas em microscópio estereoscópico dos grânulos presentes no RBS: (A e B) 0% de corante; (C e D) $10 \text{ mgL}^{-1}$ de RR 239; (E e F) $20 \text{ mgL}^{-1}$ de RR 239;	

(G e H) 30 mgL <sup>-1</sup> de RR 239. As barras de escala nas imagens B, D e F indicam 1000 μm e nas imagens A, C, E, G e H indicam 2000 mm. ....	191
Figura 56: Distribuição do tamanho dos grânulos e seu diâmetro médio ao longo do experimento. ....	192
Figura 57: Densidade dos grânulos nas diferentes fases do experimento. ....	193
Figura 58: Índice volumétrico de lodo nas diferentes fases do experimento, IVL <sub>5</sub> (▲) e IVL <sub>30</sub> (○). ....	194
Figura 59: Velocidade de sedimentação das partículas durante as diferentes fases experimentais: método da proveta (◇) e Lei de Stokes (▲). ....	194
Figura 60: Perfil de PN e PS no LGA e a relação entre esses dois parâmetros durante as diferentes fases experimentais. ....	195
Figura 61: Concentração de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) no reator, tempo de retenção de sólidos e relação SSV/SST. ....	197
Figura 62: Relação alimento/microrganismo (A/M) e produção de lodo no reator (Y <sub>obs</sub> ) ao longo das fases I, II, III e IV. ....	197
Figura 63: Concentrações de matéria orgânica (DQO) no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (*). ....	199
Figura 64: Concentrações de amônio no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (*). ....	200
Figura 65: Concentrações de fósforo no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (*). ....	201
Figura 66: Liberação específica de fosfato por grama de SSV ao longo das fases I-IV. ....	202
Figura 67: Amônio no Afluente (▲); Amônio no Efluente (◆); Nitrato (●); Nitrito (■) e remoção de nitrogênio total (✕). ....	203
Figura 68: Testes de ciclo realizados no final da Fase I (A), Fase II (B) e Fase III (C). DQO (●), amônio (■), fosfato (▲), nitrito (○) e nitrato (✕). ....	206
Figura 69: Concentrações de RR 239: Afluente (▲); ao final da alimentação anaeróbia (●) e no efluente (■). ....	208
Figura 70: Perfis de concentrações de cor (▲) e DQO (●) durante ciclos de 20 h operados em fases anaeróbia. Concentrações de DQO (a) 200 mgL <sup>-1</sup> , (b) 357 mgL <sup>-1</sup> e (c) 655 mgL <sup>-1</sup> . ....	211
Figura 71: Remoção do azo RR239 ao longo do tempo do tratamento enzimático para a concentrações de 10 mgL <sup>-1</sup> de corante: 0,3 μ molL <sup>-1</sup> (▲) e 0,6 μ molL <sup>-1</sup> (●). (A) amostra	

pós-tratamento no RBS com LGA, (B) amostra pós-tratamento enzimático com concentração  $0,3 \mu\text{molL}^{-1}$  peroxidase de Brassica (C), amostra pós-tratamento enzimático com concentração  $0,6 \mu\text{molL}^{-1}$  peroxidase de Brassica (D)..... 212

Figura 72: Remoção do azo RR239 ao longo do tempo do tratamento enzimático para a concentrações de  $20 \text{mgL}^{-1}$  de corante:  $0,3 \mu\text{molL}^{-1}$  ( $\blacktriangle$ ) e  $0,6 \mu\text{molL}^{-1}$  ( $\bullet$ ). (A) amostra pós-tratamento no RBS com LGA, (B) amostra pós-tratamento enzimático com concentração  $0,3 \mu\text{molL}^{-1}$  peroxidase de Brassica (C), amostra pós-tratamento enzimático com concentração  $0,6 \mu\text{molL}^{-1}$  peroxidase de Brassica (D)..... 213

Figura 73: Remoção do azo RR239 ao longo do tempo do tratamento enzimático para a concentrações de  $30 \text{mgL}^{-1}$  de corante:  $0,3 \mu\text{molL}^{-1}$  ( $\blacktriangle$ ) e  $0,6 \mu\text{molL}^{-1}$  ( $\bullet$ ). (A) amostra pós-tratamento no RBS com LGA, (B) amostra pós-tratamento enzimático com concentração  $0,3 \mu\text{molL}^{-1}$  peroxidase de Brassica (C), amostra pós-tratamento enzimático com concentração  $0,6 \mu\text{molL}^{-1}$  peroxidase de Brassica (D)..... 213

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características de efluentes domésticos e industriais. ....	10
Tabela 2: Desempenho de alguns reatores de LGA. ....	27
Tabela 3: Características de lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos (RSU)..	44
Tabela 4: Características do Reactive Red 239 (RR239). ....	50
Tabela 5: Composição da água residuária preparada em laboratório e utilizada neste estudo.....	79
Tabela 6: Composição da solução de micronutrientes no esgoto sintético. ....	79
Tabela 7: Parâmetros avaliados no reator.....	80
Tabela 8: Guia para avaliar a resistência dos grânulos aeróbios. ....	88
Tabela 9: Resultados obtidos nos testes de ciclo conduzidos em diferentes temperaturas no RBS com lodo granular aeróbio. ....	115
Tabela 10: Composição físico-química do lixiviado do aterro sanitário e esgoto sintético. ....	130
Tabela 11: Soluções estoque para o meio mineral. ....	134
Tabela 12: Concentrações de metais no efluente final para cada percentual de lixiviado na mistura Lixiviado/ES. ....	139
Tabela 13: Concentrações de metais pesados nas amostras de lodo em cada fase do experimento. ....	140
Tabela 14: Parâmetros da mistura lixiviado/esgoto sintético nas fases experimentais: carga orgânica volumétrica, relação A/M e produção de lodo no reator.....	152
Tabela 15: Carga nitrogenada aplicada e removida em cada fase operacional. ....	157
Tabela 16: Resultados obtidos nos testes de ciclo ao longo do experimento. ....	164
Tabela 17: Resumo das condições de operação do RBS. ....	184
Tabela 18: Reagentes e concentrações utilizadas nos ensaios de descoloração. ....	186
Tabela 19: Características do mediador de elétrons HOBT .....	188
Tabela 20: Resultados obtidos nos testes de ciclo ao longo do experimento (fases I, II e III). ....	206

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- A/M** - Alimento/Microrganismo
- ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AGVs** - Ácidos graxos voláteis
- ANAMMOX** - *Anaerobic Ammonia Oxidation*
- AOA** - Arqueas oxidadoras de amônio
- BCP** - Bifenilos policlorados
- BOA** - Bactérias oxidadoras de amônio
- BON** - Bactérias oxidadoras de nitrito
- CaCl<sub>2</sub>** - Cloreto de cálcio
- CaCO<sub>3</sub>** - Carbonato de cálcio
- COMAMMOX** - *COMplete AMMonia OXidiser*
- CNV** - Carga Nitrogenada Volumétrica
- CONAMA** - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COT** - Carbono Orgânico Total
- COV** - Carga Orgânica Volumétrica
- CuSO<sub>4</sub>** - Sulfato de cobre
- DBO** - Demanda Bioquímica de Oxigênio
- OAGD** - Organismos acumuladores de glicogênio desnitrificantes
- DQO** – Demanda Química de Oxigênio
- EBPR** - *Enhanced biological phosphorus removal*
- EDTA** - Ácido etilenodiamino tetra-acético
- FeSO<sub>4</sub>** - Sulfato ferroso
- GEE** - Gases de efeito estufa
- HOBT** - Hidroxibenzotriazol hidrato
- HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>** - Bicarbonato
- HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>** - Hidrogenofostato
- IVL** - Índice volumétrico de lodo
- IPCC** – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
- K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>** - Fosfato de potássio dibásico
- KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>** - Fosfato de potássio monobásico
- LGA** – Lodo granular aeróbio
- MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O** - Sulfato de magnésio heptahidratado

**MnCl<sub>2</sub>** - Cloreto de Manganês  
**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N** - Nitrogênio amoniacal  
**(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>MO<sub>7</sub>O<sub>24</sub>** - Molibdato de amônio tetrahidradado  
**NO<sub>2</sub><sup>-</sup>** - Nitrito  
**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** - Nitrato  
**OAP** - Organismos acumuladores de polifosfato  
**OAG** - Organismos acumuladores de glicogênio  
**PBS**- Tampão fosfato-salino  
**PHA** - Polihidroxialcanoatos  
**PHB** - Polihidroxibutirato  
**PS** - Polissacarídeos  
**PN** - Proteína  
**PN/PS** - Razão proteína/ polissacarídeos  
**QS** - Quorum sensing  
**OD** - Oxigênio Dissolvido  
**PNUMA** - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente  
**POA** - Processos Oxidativos Avançados  
**RBS** - Reator em bateladas sequenciais  
**RR239** - Vermelho 239  
**RSU** – resíduo sólido urbano  
**SLA** – Sistema de Lodo Ativado  
**SST** - Sólidos Suspensos Totais  
**SSV** - Sólidos Suspensos Voláteis  
**TRS** - Tempo de retenção de sólidos  
**UASB** - Reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo  
**ZnSO<sub>4</sub>**- Sulfato de zinco

## **Introdução e objetivo**



## **1. Introdução**

Durante muitos anos, a população humana cresceu lentamente, controlada por doenças e outros fatores. No entanto, o desenvolvimento tecnológico, as melhorias contínuas no saneamento e as descobertas de novos medicamentos, fizeram com que a população aumentasse rapidamente. De acordo com os dados do Fundo de População das Nações Unidas (UNFPA), em 2019, a população mundial alcançou níveis de 7,6 bilhões de pessoas. Assim, são mais de sete bilhões de pessoas consumindo produtos e gerando grandes quantidades de resíduos e efluentes nas mais diversas atividades.

As melhorias na sociedade ocasionadas pelas tecnologias foram favoráveis ao aumento da expectativa de vida da população, no entanto, ela também é responsável pelo aumento da demanda por bens de consumo e, conseqüentemente exploração de recursos e geração de resíduos sólidos e líquidos. O gerenciamento de resíduos sólidos representa um problema difícil e complexo para a sociedade e para o poder público, principalmente nos países em desenvolvimento e nos mais pobres. O manejo inadequado destes resíduos afeta gravemente a saúde pública e ao meio ambiente, e quando dispostos em aterro sanitário, levam à geração de lixiviado, líquido de cor escura popularmente conhecido como chorume, proveniente da degradação da matéria orgânica e que é de difícil tratabilidade. Os efluentes, provenientes das mais diversas atividades industriais e domésticas, também são responsáveis por causar desequilíbrios ao meio ambiente e à saúde de várias espécies.

Os efluentes lançados sem tratamento diretamente no solo e nos corpos de água ou tratados inadequadamente representam grandes riscos aos ecossistemas aquáticos e aos solos, uma vez que contêm altas concentrações de poluentes. Os esgotos domésticos apresentam uma composição rica em matéria orgânica e nutrientes. Porém, nos dias atuais, estes efluentes vêm apresentando características diferentes daquelas de alguns anos atrás, apresentando uma composição bastante variada incluindo alguns poluentes emergentes, o que pode dificultar seu tratamento e ainda causar sérios problemas aos corpos hídricos. Já os efluentes industriais são complexos e são constituídos por grandes quantidades de compostos potencialmente inibidores ou tóxicos (por exemplo, compostos aromáticos, fenóis, compostos clorados ou fluorados, compostos orgânicos voláteis (COV), metais pesados, surfactantes, biocidas (SIPMA *et al.*, 2010), o que pode acarretar sérios problemas a curto e longo prazo, pois os contaminantes químicos tóxicos na água se acumulam ao longo do tempo nos seres vivos que os consomem.

Outro efluente com um grande potencial poluidor e de difícil tratabilidade é o lixiviado dos aterros sanitários. Este efluente é bastante complexo, podendo apresentar níveis elevados de metais pesados e de vários outros contaminantes. AL-WABEL *et al.* (2011), constataram que os lixiviados do aterro continham altas concentrações de Cd, Hg, Ni, Mn, Cu e Pb, sendo que a toxicidade desses líquidos depende da concentração dos metais (principalmente Cd) associados à matéria orgânica. Os lixiviados podem ser classificados como jovens ou antigos de acordo com o estágio de decomposição dos resíduos depositados nos aterros. Lixiviados novos apresentam elevada quantidade de ácidos graxos voláteis (AGV), enquanto os antigos são constituídos principalmente por matéria orgânica refratária (como substâncias húmicas) e altas concentrações de nitrogênio amoniacal (RENOU *et al.*, 2008; REN *et al.*, 2017).

Muitas estratégias podem ser utilizadas para o tratamento de lixiviados, incluindo o tratamento no próprio aterro sanitário, através da recirculação para a célula do aterro, transporte para estação de tratamento de águas residuárias e co-tratamento com efluentes domésticos. O tratamento do lixiviado geralmente é realizado por meio de vários processos físico-químicos e biológicos (aeróbios e anaeróbios). Os primeiros apresentam elevado custo, relacionado ao consumo de energia e de produtos químicos (RENOU *et al.*, 2008), fazendo com que os processos biológicos sejam mais utilizados. No entanto, muitas vezes estes não são eficientes no tratamento de lixiviados, principalmente quando os mesmos são oriundos de aterros velhos, nos quais a quantidade de matéria orgânica refratária é substancial (DI IACONI *et al.*, 2006).

As indústrias são grandes fontes de poluição ambiental. Com base no tipo de indústria, vários níveis de poluentes podem ser lançados no meio ambiente direta ou indiretamente através das redes de esgotamento público. As características das águas residuárias industriais geralmente podem ser representadas por determinados parâmetros globais, tal como demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), como também por outros parâmetros como sólidos suspensos (SS), nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ), metais pesados, pH, cor, turbidez e parâmetro ecotoxicológicos (LIN *et al.*, 2012).

Entre os ramos de atividades industriais consideradas poluidoras, está a indústria têxtil. Esse tipo de atividade produz grandes quantidades de efluentes, geralmente fortemente coloridos, devido principalmente aos ineficientes processos de tingimento (MEZOHEGYI *et al.*, 2008). A água residuária da indústria têxtil varia amplamente em termos de composição devido à impureza natural das fibras e às substâncias químicas

usadas em diferentes processos desse setor industrial. No entanto, os efluentes têxteis apresentam duas importantes características: a alta carga orgânica e a cor intensa derivada dos corantes utilizados no processo (KHANDEGAR e SAROHA, 2013). Os corantes são recalcitrantes e não são facilmente degradados por métodos convencionais de tratamento (FARABEGOLI *et al.*, 2010).

A remoção de corantes das águas residuárias têxteis é uma preocupação ambiental importante, uma vez que pode levar à contaminação dos corpos aquáticos, limitando o uso das águas para vários fins e ainda provocar danos severos a todo ecossistema presente no corpo receptor. Além dos corantes, esses efluentes são ricos em produtos químicos, alguns dos quais são não biodegradáveis e carcinogênicos, representando uma grande ameaça à saúde e ao meio ambiente se não forem tratados adequadamente (GHALY *et al.*, 2014). Adicionalmente, a presença de cor nas águas residuárias têxteis prejudica a penetração da luz, comprometendo os ecossistemas nos corpos d'água receptores (FRANCA *et al.*, 2015).

O tratamento de efluentes da indústria têxtil é feito principalmente por métodos físicos e químicos, porém, atualmente os sistemas biológicos estão se tornando mais atraentes devido aos menores custos envolvidos. Entre as alternativas de processos biológicos, os sistemas aeróbios estão sendo usados para o tratamento de águas residuárias têxteis, mas geralmente o tratamento não é adequado. Ao contrário, os sistemas anaeróbios são capazes de lidar com altas cargas orgânicas, e muitos corantes são suscetíveis à transformação reductiva sob condições anaeróbias. Particularmente no caso de corantes azo reativos, uma combinação de etapas biológicas anaeróbias e aeróbias é adequada para obter tanto a remoção da cor quanto a mineralização da molécula de corante (PANDEY *et al.*, 2007; FARABEGOLI *et al.*, 2010).

O tratamento de efluentes industriais é um grande desafio devido aos grandes volumes envolvidos e à diversidade de poluentes contidos nessas matrizes, e deve ser economicamente viável e sustentável. No entanto, estes efluentes têm geralmente uma elevada resistência à biodegradação e natureza físico-química extrema (por exemplo, pH, temperatura, salinidade) e contêm substâncias sintéticas e naturais que podem ser tóxicas ou inibir processos de tratamento biológico (LIN *et al.*, 2012).

Alguns efluentes industriais e os lixiviados de aterros sanitários apresentam elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, fator que dificulta seu tratamento e acarreta impactos negativos aos corpos hídricos. Apesar do nitrogênio ser um elemento essencial para a existência de vida na Terra, assim como para manutenção das espécies

aquáticas, esse nutriente, juntamente com o fósforo, quando descarregados em altas concentrações em águas superficiais, provocam o enriquecimento do meio em substrato para o crescimento de espécies aquáticas, ocasionando o fenômeno da eutrofização. A eutrofização dos corpos d'água é um dos problemas ambientais mais difundidos no mundo devido às várias consequências e as dificuldades em reverter o processo, com elevados custos no tratamento de águas eutrofizadas. Uma importante consequência do enriquecimento das águas em nutrientes é o aumento do crescimento de algas e a formação de densa forragem de grandes plantas aquáticas flutuantes, juntamente com a mortandade de várias espécies aquáticas devido à depleção do oxigênio presente nos corpos hídricos, decorrente da degradação da matéria orgânica por organismos heterotróficos.

Altas concentrações de nitrogênio na água sob a forma de nitrato e nitrito também ocasionam problemas ambientais e de saúde pública. O nitrato em si não é tóxico para os seres humanos. O nitrato se torna um problema somente quando é convertido em nitrito, resultando em metemoglobinemia, também conhecida como síndrome do bebê azul (MAJUMDAR, 2003), uma condição que ocorre quando o nitrito oxida o ferro no sangue e limita o transporte de oxigênio ao redor do corpo e faz com que as veias e a pele apareçam em azul (MURPHY *et al.*, 2010). O nitrato é convertido em nitrito pelas bactérias intestinais, atuando como agente oxidante para formar metemoglobina nos glóbulos vermelhos (MAJUMDAR, 2003). O nitrito produzido a partir do nitrato ou ingerido diretamente através do consumo de água contaminada entra na corrente sanguínea principalmente através do trato gastrointestinal superior.

Os compostos de nitrogênio podem ainda ocasionar a proliferação de cianobactérias tóxicas, pois a eutrofização favorece a multiplicação e a dominância de cianobactérias prejudiciais (CyanoHABs), tanto as comunidades planctônicas como bentônicas (PAERL e PAUL, 2011). As cianobactérias podem ser perigosas para humanos e outros animais, e também para organismos aquáticos, uma vez que algumas espécies produzem metabólitos secundários altamente tóxicos, como cianotoxinas. As toxinas conhecidas como microcistinas, nodularinas e cilindrospermopsina podem causar danos ao fígado e aos rins, citotoxicidade, neurotoxicidade, toxicidade da pele, distúrbios gastrointestinais e outros problemas (ZANCHETT, 2013).

Considerando a complexidade de alguns efluentes e as dificuldades enfrentadas nos processos de tratamento convencionais, a tecnologia de lodo granular aeróbio (LGA) surge como alternativa para realizar o tratamento biológico dessas matrizes de forma

sustentável e eficiente. Essa tecnologia apresenta inúmeras vantagens. Os reatores com LGA são compactos, eficientes e econômicos, e promovem a remoção conjunta dos nutrientes e matéria orgânica em um único tanque reacional, não necessitando de vários reatores como ocorre no processo de lodo ativado convencional e em outros sistemas de tratamento com remoção biológica de nutrientes, no qual inúmeros tanques anaeróbio, anóxicos e aeróbios são dispostos em sequência. Os processos que requerem diferentes condições redox não ocorrem em diferentes compartimentos, mas dentro do próprio grânulo, em função das zonas aeróbias, anóxicas e anaeróbias que são formadas nesse microambiente (GAO *et al.*, 2011). Os grânulos aeróbios possuem a capacidade de suportar cargas de choque e tóxicas (BEUN *et al.*, 1999; FIGUEROA *et al.*, 2008). Muitas pesquisas foram realizadas com o LGA no tratamento de efluentes de difícil tratabilidade com processos biológicos (SCHWARZENBECK *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2011; CALUWÉ *et al.*, 2017; CALUWÉ *et al.*, 2017b).

A maioria das pesquisas com LGA no tratamento de efluentes complexos, utilizaram ciclos de longa duração, fator que aumenta os custos operacionais das ETEs. Além disso, grande parte desses estudos não avalia o impacto dos compostos presentes nos diversos efluentes na estrutura física dos grânulos. Dessa forma, a presente pesquisa buscou compreender a relação entre as propriedades físicas do LGA e seus aspectos fundamentais para manutenção de uma biomassa estável durante o tratamento de efluentes.

### ***1.1.Objetivos***

#### ***1.1.2. Objetivo geral***

Esse trabalho tem como objetivo investigar a aplicação da tecnologia de lodo granular aeróbio (LGA) para o tratamento de efluentes complexos e de difícil tratabilidade, tais como lixiviado de aterro sanitário combinado à esgoto sintético, e efluente têxtil simulado. Em uma primeira abordagem, o estudo focará na reativação de biomassa granular pré-formada e estocada por diferentes períodos, investigando o efeito do tempo de armazenamento na atividade biológica. Em seguida, serão avaliados os efeitos da adição de lixiviado ao tratamento de esgoto sintético e dos componentes presentes no efluente têxtil simulado estudado na atividade e propriedades físicas da biomassa granular.

### ***1.1.3. Objetivos específicos***

- Investigar o efeito do armazenamento do LGA nas suas propriedades físicas e atividade biológica;
- Avaliar a remoção de matéria orgânica e nutrientes no co-tratamento de esgoto sintético e lixiviado de aterro sanitário em diversas proporções volume/volume (v/v) de cada um por meio do processo de LGA;
- Investigar o efeito do lixiviado nas propriedades físicas do LGA;
- Avaliar o uso de LGA no tratamento de efluente têxtil simulado, com foco na remoção de corante azo;
- Avaliar o efeito do corante azo na estabilidade, propriedades físicas e bioatividade dos grânulos;
- Avaliar um processo alternativo e complementar ao LGA, verificando sua eficácia para a remoção do corante;

Todos os estudos específicos mencionados acima estão descritos em capítulos individuais, cada qual contendo uma breve contextualização ao assunto, materiais e métodos utilizados, resultados, discussão e conclusões.

Antes da descrição de cada estudo, será apresentada uma revisão bibliográfica no intuito de fornecer a fundamentação teórica necessária para o entendimento e desenvolvimento desse trabalho de pesquisa.

**Revisão Bibliográfica**

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Efluentes domésticos e industriais

Um dos principais problemas ambientais é a contaminação ininterrupta resultante das atividades relacionadas aos processos industriais e aos produtos e subprodutos gerados nessas atividades. O crescimento populacional associado à industrialização resultou na degradação de vários ecossistemas naturais. No caso dos ambientes aquáticos, a degradação é causada principalmente pela descarga de efluentes industriais e municipais não tratados ou tratados de forma inadequada (CHAN *et al.*, 2009). Os potenciais efeitos deletérios dos poluentes presentes nos efluentes sobre a qualidade dos corpos d'água receptores são múltiplos e dependem do volume de descarga e da concentração/composição química e microbiológica desses efluentes (AKPOR e MUCHIE, 2011).

Os esgotos domésticos apresentam uma composição homogênea, relativamente constante, apesar da ocorrência de variações ao longo do dia ou sazonais. No geral, esses efluentes são caracterizados por possuírem baixa concentração de matéria orgânica em comparação com alguns efluentes oriundos de indústrias. Os efluentes industriais frequentemente apresentam composição bastante variável, e normalmente contêm elevada quantidade de material orgânico ( $DQO > 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ), às vezes de difícil tratamento. As dificuldades enfrentadas no tratamento desses tipos de efluentes estão principalmente relacionadas à alta resistência à biodegradação, à carga de compostos tóxicos ou às suas características extremas, tais como pH, temperatura e salinidade (SIPMA *et al.*, 2010; LIN *et al.*, 2012). Alguns compostos tóxicos presentes matrizes industriais podem ser biodegradáveis (por exemplo, fenóis, clorofenóis, aromáticos) ou ainda inertes à biodegradação, tais como metais pesados (SIPMA *et al.*, 2010). Alguns efluentes industriais, tais como os gerados pela indústria têxtil, são muitas vezes carregados de corantes, os quais também são difíceis de serem removidos por processos de natureza biológica. A Tabela 1, mostra as características dos esgotos domésticos brasileiros e de alguns efluentes industriais.



Tabela 1: Características de efluentes domésticos e industriais.

Parâmetros	Unidade	Esgoto doméstico (JORDÃO e PESSOA)	Efluente de abatedouro avícola	Efluente de indústrias de laticínios (MACHADO, et al., 2002)	Efluente têxtil (FREITAS, 2002)
Sólidos Totais	mg.L <sup>-1</sup>	370 - 1160	1.500,0*	100 - 2000	---
DQO	mg.L <sup>-1</sup>	200 - 800	1.400 e 11.118**	6000	1000
DBO <sub>5</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	100 - 400	710 e 4.633**	4000	300
Nitrogênio Total	mgN.L <sup>-1</sup>	20 - 85	110 a 700	116	30 - 40
Nitrogênio Orgânico	mgN.L <sup>-1</sup>	10 - 35	---	---	---
Nitrogênio Amoniacal	mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N.L <sup>-1</sup>	10 - 50	3 -300**	---	20 - 30
Fósforo Total	mgP.L <sup>-1</sup>	5 - 20	13 - 120**	1 - 46	5 - 10
pH	---	6,7 - 8,0	6,5*	1 - 12	7 - 10

\*OLIVEIRA *et al.* (2012); \*\* JOHNS (1995)

Tratar os efluentes é uma necessidade e obrigatoriedade, para adequação às normas e à legislação, com compromisso ambiental de preservar os ecossistemas aquáticos e terrestres, e a saúde pública. Com a legislação ambiental e os padrões de qualidade de saúde cada vez mais restritivos, surgem demandas para criação de estratégias para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis, melhoria dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais fechados de purificação e reciclagem de água (MARQUES e RANGEL, 2008). Muitos trabalhos vêm sendo realizados buscando o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes e o aprimoramento de técnicas já existentes, para serem aplicados individualmente ou em combinação com outros, de modo a exercer um papel suplementar aos métodos biológicos e químicos convencionais (CHAKINALA *et al.*, 2009). Apesar dessa inovação no setor do saneamento, a maioria dos efluentes, tanto os de origem doméstica como industrial, são atualmente tratados por meio de processos biológicos, que permitem o tratamento de grandes volumes de efluentes com custos relativamente baixos, transformando compostos tóxicos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (sob condições aeróbias) ou em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (sob condições anaeróbias). A principal aplicação deste tipo de processo está voltada à remoção da matéria orgânica presente nas águas residuárias, embora nos últimos anos outras classes de poluentes, como nutrientes e micropoluentes, estão sendo alvos da depuração biológica (CORDI *et al.*, 2008; BASSIN *et al.*, 2012a; MARGOT *et al.*, 2016).

## 2.2. Tecnologias de tratamento de efluentes

### 2.2.1. Tratamento convencional

No tratamento de águas residuárias, o sistema biológico é uma opção promissora. Em comparação com outros métodos, possui como vantagem o baixo custo e não acarretam poluição secundária. Com análise apropriada e controle ambiental, quase todas as águas residuárias contendo constituintes biodegradáveis e com relação DBO/DQO preferencialmente igual ou acima de 0,5 podem ser tratadas facilmente por meios biológicos (METCALF e EDDY, 2013). O tratamento biológico pode ser realizado em ambiente aeróbio, e anaeróbio; o primeiro envolve o uso de oxigênio livre ou dissolvido por microrganismos (aeróbios) na conversão de resíduos orgânicos em biomassa e CO<sub>2</sub>, enquanto no segundo, na ausência de oxigênio, os resíduos orgânicos são degradados em CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O através das etapas básicas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (CHAN *et al.*, 2009). Há ainda uma terceira condição na qual oxigênio não está presente, mas há outros aceptores de elétrons, tais como nitrito e nitrato, condição essa designada como anóxica.

Em geral, os sistemas aeróbios são adequados para o tratamento de águas residuárias de baixa carga orgânica (DQO biodegradável inferior a 1000mg.L<sup>-1</sup>), enquanto que sistemas anaeróbios são adequados para o tratamento de águas residuárias de alta carga orgânica (DQO biodegradável acima de 4000 mg.L<sup>-1</sup>). No entanto, em comparação com sistemas anaeróbios, os sistemas aeróbios conseguem uma eficiência de remoção de matéria orgânica solúvel biodegradável mais elevada e a biomassa produzida é geralmente bem floculada, resultando em menor concentração de sólidos suspensos no efluente tratado. Como resultado, a qualidade do efluente final de um sistema aeróbio é geralmente melhor do que um sistema anaeróbio (CHAN *et al.*, 2009).

Dos processos de tratamento biológico convencionais, o sistema de lodos ativados (SLA) é o mais difundido e estudado. Desde que o SLA foi apresentado, há mais de 100 anos, esta tecnologia apresenta papel crucial nos atuais sistemas de tratamento de esgoto. O lodo ativado é uma mistura de sólidos inertes de esgoto combinado com uma população microbiana, principalmente de bactérias, que cresce nos substratos biodegradáveis presentes nessa matriz aquosa, se reproduzindo e gerando um lodo que precisa de destinação adequada (BASSIN, 2012). A operação de sedimentação e retorno de lodo

como parte do funcionamento das plantas de tratamento foi uma invenção de Arden e Lockett nos anos de 1914 (VAN LOOSDRECHT e BRDJANOVIC, 2014).

Os projetos mais comuns de lodos ativados usam reatores convencionais, aeração por passos e são de fluxo contínuo. Um SLA convencional contempla etapas de tratamento preliminar, tratamento primário (decantador primário), um tanque de aeração e um decantador (clarificador) secundário. O tanque de aeração, que recebe o afluente oriundo do decantador primário (na configuração convencional), pode ser aerado por meio de aeradores de subsuperfície ou superfície projetados para fornecer quantidade adequada de oxigênio dissolvido à água para o desenvolvimento de microrganismos aeróbios. O efluente do tanque de aeração flui para o decantador secundário onde ocorre a separação entre o lodo sedimentado e o líquido clarificado (efluente tratado). O sobrenadante do clarificador pode então ser descarregado para os corpos receptores ou ser submetido à unidade de desinfecção ou pós-tratamento, dependendo do uso do efluente tratado. Parte dos sólidos do sedimentador é enviada de volta ao tanque de aeração por meio do reciclo do lodo e outra parte (lodo em excesso) é enviada para digestores ou diretamente para secagem/desidratação visando a sua destinação final (SHAIKH *et al.*, 2013). A Figura 1 mostra um esquema simplificado de um SLA, que não ilustra a etapa de tratamento primário (decantador primário). Há ainda a variante conhecida como aeração prolongada, na qual não há decantação primária e todos os sólidos oriundos do tratamento preliminar são alimentados ao tanque de aeração, submetido a elevadas idades do lodo para permitir a estabilização dos sólidos dentro do próprio reator. Nesse caso, não há necessidade de digestão do lodo em excesso, e o mesmo pode ser levado para desaguamento e descarte (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

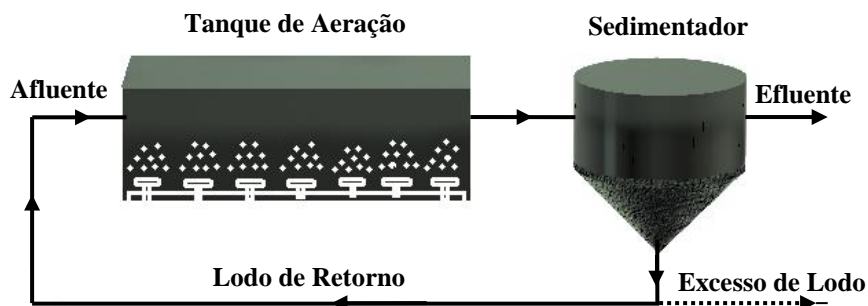


Figura 1: Esquema simplificado de um sistema de tratamento de efluentes por lodo ativado convencional.

Fonte: Elaboração própria

Algumas modificações do processo de lodos ativados foram desenvolvidas, com o objetivo de possibilitar a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Processos como o UCT (*University of Cape Town*) e Bardenpho (com dois, três ou quatro estágios) são alguns dos sistemas aplicados para a remoção de nutrientes de águas residuárias. Basicamente, as principais diferenças entre essas configurações se referem à disposição das diferentes zonas (anaeróbia/anóxica/aeróbia) e das correntes de reciclo. Por meio da incorporação de zonas anaeróbias, anóxicas e aeróbias (processos de tratamento multi-estágio), não somente matéria orgânica e nitrificação, mas também remoção completa de nitrogênio e fósforo tornou-se possível de ser obtida (BASSIN, 2012).

### *2.2.2. Reatores em bateladas sequenciais*

O reator em batelada sequencial (RBS) é uma modificação do processo de lodos ativados que opera em regime intermitente. O interesse por essa tecnologia, na sua forma atual, ocorreu durante o final dos anos 50 e início dos anos 60, devido a melhorias relacionadas à aeração e controle de processo. Em seus anos iniciais, o RBS foi usado principalmente para o tratamento de esgoto de pequenas comunidades e de efluentes industriais de baixa biodegradabilidade. Devido à flexibilidade do projeto e ao melhor controle do processo alcançados em decorrência dos avanços tecnológicos, o uso de sistemas em bateladas sequenciais não se limitou apenas ao campo do tratamento de esgoto doméstico, mas também encontrou ampla aceitação no tratamento biológico de efluentes industriais contendo produtos químicos de difícil tratamento (DUTTA e SARKAR, 2015).

Em um tanque único, os processos e operações associados ao tratamento de águas residuárias são sequências no tempo, conforme a Figura 2, não necessitando de unidades separadas, como ocorre nos processos de lodos ativados de fluxo contínuo. Assim, todas as etapas do tratamento (enchimento, aeração, sedimentação e descarte do efluente final), descritas em maiores detalhes a seguir, ocorrem em um único tanque, através do estabelecimento de ciclos de operação que apresentam duração definida para cada etapa, de modo que a duração total do ciclo pode ser controlada de acordo com os objetivos desejados (VON SPERLING, 2002). Reatores em paralelo podem ser empregados para permitir alimentação contínua do efluente a ser tratado, de modo que cada um esteja submetido a determinação fase do ciclo operacional. Uma fase de ajuste ou repouso pode

ser incluído no sentido de ajustar o ciclo operacional e permitir que sempre haja um reator recebendo o fluxo afluente.

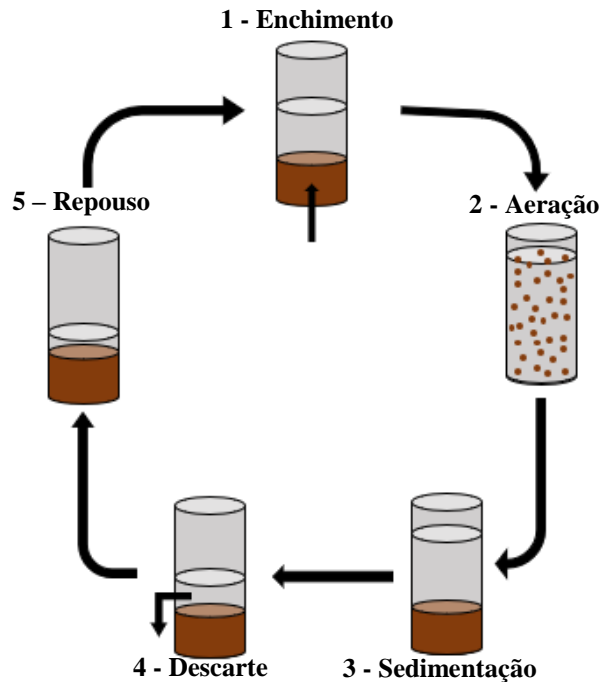


Figura 2: Etapas de operação do reator em batelada sequencial (RBS).  
Fonte: Elaboração própria.

As cinco fases distintas de operação de um RBS típico são descritas a seguir:

- **Enchimento:** Durante a fase de enchimento, o tanque recebe a água residuária bruta que entra em contato com a biomassa ativa deixada no seu interior no final do ciclo anterior (DUTTA e SARKAR, 2015). Em geral, o RBS funciona como um processo de lodos ativados de aeração prolongada, de modo que não há decantação primária para separação dos sólidos orgânicos oriundos do tratamento preliminar (SARAYU e SANDHYA, 2012). O enchimento pode ser do tipo aerado, estático ou com mistura, dependendo das características das águas residuárias e do modo de operação (SARAYU e SANDHYA, 2012). O enchimento estático resulta em economia de energia, já que não envolve a entrada de ar ou agitadores. O enchimento com mistura pode promover a desnitrificação, caso haja, dentro do reator, espécies oxidadas de nitrogênio (notadamente nitrito e nitrato) remanescentes do ciclo operacional anterior. Já em condições estritamente anaeróbias, durante o enchimento estático, pode haver a liberação de ortofosfatos e consequente formação de polihidroxialcanoatos (PHA) pelos

organismos acumuladores de polifosfato (OAP), principais responsáveis pela remoção biológica de fósforo de águas residuárias (processo detalhado na seção 2.3.2). Enchimento com aeração resulta no início imediato dos processos de degradação aeróbia dos substratos e consequente redução da duração do período subsequente de aeração. O sistema também pode alternar entre o enchimento estático, enchimento com mistura e enchimento com aeração, ao longo do ciclo operacional. Como será abordado em maiores detalhes na seção 2.2.3, em RBS com lodo granular aeróbio, é preferível que o enchimento ocorra de forma estática, promovendo a remoção de matéria orgânica, liberação de fosfato e melhoria da estabilidade da biomassa (PICKBRENNER, 2002).

- **Aeração:** Esta fase é frequentemente projetada para permitir uma elevada eficiência de remoção de matéria orgânica e nutrientes. O tratamento é controlado pelo acionamento da aeração, que fica ligada ou desligada para produzir condições aeróbias, anaeróbias ou anóxicas. Variações como de reação mista e de reação aerada podem ser adotados. Durante a fase de aeração, as reações aeróbias inicializadas na etapa de enchimento aerado são completadas. Os projetos frequentemente incluem a conversão de nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato por meio do processo de nitrificação, abordado na seção 2.3.4. No modo de reação mista, além das condições aeróbias, pode haver combinações de condições anóxicas e anaeróbias estabelecidas dentro do reator (DUTTA e SARKAR, 2015), favorecendo assim a formação de PHA e liberação de ortofosfatos para o meio, e posterior absorção de ortofosfatos pelos OAPs durante a fase de aeração (DUTTA e SARKAR, 2015).
  
- **Sedimentação:** após o período de reação (anaeróbia, anóxica ou aeróbia), a mistura e/ou aeração são desligadas, permitindo a sedimentação da biomassa. Esta fase permite a separação entre o lodo e o efluente tratado no RBS, que pode ter volume maior do que um clarificador secundário usado em um SLA convencional. Como toda a biomassa permanece no tanque até que alguma fração seja retirada, não há necessidade de dispor de uma corrente de reciclo de lodo a partir do fundo dos clarificadores convencionais (VIGNESWARAN *et al.*, 2007). Em contraste, em sistemas de lodo ativado convencionais, operados de modo contínuo, o licor misto sai com o efluente do tanque de aeração e passa através do clarificador e

grande parte do lodo adensado é retornado ao tanque de aeração (VIGNESWARAN *et al.*, 2007), como já descrito na seção 2.2. Reatores contendo biomassa imobilizada na forma de biofilmes ou grânulos apresentam tempo de sedimentação reduzido, pois, ou o lodo está aderido a um suporte inerte (sistemas com biofilme) ou está aglomerado na forma de estruturas granulares de rápida sedimentação (caso do lodo granular aeróbio).

- **Descarte:** Esta é a fase onde o efluente tratado é descartado. Existem vários mecanismos de retirada de efluente disponíveis. Em qualquer caso, devem ser projetados e operados de maneira a evitar que a matéria particulada flutuante seja descartada (VIGNESWARAN *et al.*, 2007).
  
- **Repouso:** corresponde a um curto tempo de descanso da biomassa, após o descarte do efluente. Pode também servir como fase de ajuste entre ciclos de operação, ou ainda para permitir ajustar a operação de reatores em paralelo.

Os RBS possuem inúmeras aplicações, principalmente em situações nas quais a área disponível para implantação da estação de tratamento de esgoto (ETE) é limitada. Adicionalmente, é possível alterar facilmente os ciclos de funcionamento dos RBS, de modo a garantir a remoção de nutrientes, caso esta venha a ser necessário. A capacidade de serem facilmente adaptados torna esses sistemas extremamente flexíveis e bastante eficazes no tratamento de efluentes, o que torna esta tecnologia bastante interessante do ponto de vista operacional e econômico (EPA, 1999). Entre as várias vantagens atribuídas aos RBS, destacam-se a facilidade de adaptação desta tecnologia às variações contínuas de concentrações de poluentes, permitindo sua utilização para o tratamento de efluentes variados, tais como os provenientes das indústrias alimentícias, petroquímica, papel e celulose, processamento de peles e esgotos domésticos. Além de sua inerente flexibilidade, esta tecnologia tem provado ser altamente eficiente na remoção de fósforo e nos processos de nitrificação/desnitrificação simultâneas (GINORIS, 2003).

### 2.2.3. Lodo granular aeróbio (LGA)

#### 2.2.3.1. Introdução e Contextualização

O LGA é uma tecnologia relativamente nova, porém, a biogranulação foi desenvolvida desde o início dos anos 80, particularmente em sistemas anaeróbios, dando origem ao lodo granular anaeróbio. Durante o período inicial, a pesquisa com granulação foi intensivamente investigada em reatores de manta de lodo de fluxo ascendente (UASB/RAFA) (BINDHU e MADHU, 2013). Em relação ao lodo granular aeróbio, seu primeiro registro apareceu na década de 1990 por meio do trabalho de Mishima e Nakamura (MISHIMA e NAKAMURA, 1991), enquanto investigavam a autoimobilização de lodo ativado em um reator UASB (WAN *et al.*, 2011).

A tecnologia do LGA foi ampliada e implementada para o tratamento de efluentes industriais e municipais sob o nome comercial Nereda® (PRONK *et al.*, 2015). Em 2005, a *International Water Association* (IWA) realizou a primeira sessão de seminários de LGA na Universidade Técnica de Munique, na Alemanha, e estabeleceu-se uma definição clara para os grânulos aeróbios, a saber: agregados de origem microbiana, que não coagulam sob reduzido cisalhamento hidrodinâmico e que sedimentam significativamente mais rápido do que os flocos de lodo ativado (GAO *et al.*, 2011).

A tecnologia do lodo granular aeróbio possui eficiência comprovada e aplicável até mesmo para as estações de tratamento de efluentes em larga escala. As ETEs com a tecnologia Nereda são utilizadas em diversos países. Existem atualmente 48 estações em operação, em construção ou em projeto, sendo 42 para tratamento de esgotos domésticos, 5 para efluentes industriais e 1 planta piloto. No Brasil, existem 8 estações, sendo a grande maioria ainda em projeto ou em fase de construção, como nas cidades de Palmas, Recife, Jaboatão dos Guararapes, São Lourenço da Mata, Jardim São Paulo, Limeira, Rio Claro, Sumaré e apenas uma se encontra em operação, a ETE Deodoro, localizada no Rio de Janeiro. As outras 34 ETEs estão na Austrália (1), França (1), Holanda (8), Irlanda (4), Polônia (1), Portugal (1), África do Sul (3), Suíça (2), Suécia (1), Reino Unido (10) e Estados Unidos (1). Das cinco plantas industriais, 4 estão no Reino Unido e 1 na Bélgica (Royal HaskoningDHV, 2018).

O grande interesse pela tecnologia é principalmente justificado pelas vantagens em relação aos outros processos de tratamento, tal como elevada eficiência de remoção



de poluentes e compacidade, além de ser um processo sustentável e economicamente viável.

O lodo granular aeróbio é normalmente formado diretamente a partir do lodo ativado. Porém, essa tecnologia supera algumas das limitações dos SLA convencionais. Enquanto a tecnologia de lodos ativados baseia-se em um processo complexo de ecologia microbiana, no qual o esgoto e os microrganismos são reciclados para diferentes tanques com diferentes condições redox para permitir as conversões biológicas desejadas, na tecnologia de lodo granular, essas conversões são integradas dentro dos grânulos. (VAN LOOSDRECHT e BRDJANOVIC, 2014). E ainda, a utilização do processo de granulação permite a retenção da biomassa desejável no reator, resultando em uma maior eficiência de degradação biológica e estabilidade do sistema de tratamento de efluentes (SHOW *et al.*, 2012).

Ainda em comparação com o lodo ativado convencional e outras tecnologias de tratamento, o lodo granular oferece várias vantagens, incluindo uma estrutura agregada microbiana mais densa e forte, excelente capacidade de sedimentação, maior concentração de biomassa e capacidade de suportar cargas de choque (SONG *et al.*, 2010), grânulos com elevado diâmetro (0,2 – 9,0 mm) e excelente capacidade de nitrificação e desnitrificação de forma simultânea (WEI *et al.*, 2012), efluente final com boa qualidade, e pequenos requisitos de espaço físico para construção das ETEs (ZHAO *et al.*, 2014a).

Enquanto que os sistemas convencionais de remoção de nutrientes envolvem a instalação de várias unidades de operações sequenciais, exigindo grandes áreas para a implantação de sistemas em escala real, a tecnologia de lodo granular possibilita obter uma remoção eficaz de nitrogênio e fósforo em um único reator. Isso é possível devido ao fato das condições necessárias para nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo estarem estabelecidas dentro dos grânulos.

A maioria dos estudos sobre granulação aeróbia foi realizada em escala laboratorial usando efluentes sintéticos. Essas matrizes normalmente contêm substrato facilmente biodegradável, como carboidratos ou ácidos graxos voláteis (AGVs) em altas concentrações, variando de algumas centenas a poucos milhares de mg em termos de DQO, permitindo dessa forma o crescimento de grânulos aeróbios em poucas semanas e maior eficiência no tratamento biológico (ZHENG *et al.*, 2006; GAO *et al.*, 2011a; DERLON *et al.*, 2016). Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas no sentido de investigar a aplicação de LGA para o tratamento dos diversos tipos de efluentes, como de

laticínios (SCHWARZENBECK *et al.*, 2005), processamento de soja (SU e YU, 2005); cervejaria (WANG *et al.*, 2007), matadouro (LIU *et al.*, 2015; PIJUAN *et al.*, 2011); pecuária (OTHMAN *et al.*, 2013); efluentes alimentares com alta carga orgânica (JANG *et al.*, 2015); lixiviado de aterro sanitário (DI BELLA e TORREGROSSA, 2014; REN *et al.*, 2017; DI BELLA e TORREGROSSA, 2014; MIECZKOWSKI *et al.*, 2016) e efluentes contendo produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (ZHAO *et al.*, 2015).

#### *2.2.3.2. Formação do lodo granular aeróbio*

Os grânulos aeróbios são biofilmes suspensos e auto-imobilizados, e os modelos que descrevem sua formação incluem processos de aderência e desprendimento, crescimento celular, produção de substâncias poliméricas extracelulares (SPE), morte celular e lise, e predação por organismos superiores. O crescimento dos grânulos pode ocorrer por crescimento de colônia única ou pela agregação de pequenas colônias menores (BARR *et al.*, 2010; VERAWATY *et al.*, 2012).

Considera-se que a biomassa floculenta de sistema de lodo ativado seja o precursor dos grânulos aeróbios (SEVIOUR *et al.*, 2012). No entanto, para estimular a granulação aeróbia, diversos parâmetros operacionais devem ser manipulados, como taxa de aeração, modo de alimentação do substrato, carga orgânica aplicada e tempo de sedimentação em RBS (VERAWATY *et al.*, 2012).

O lodo semente (lodo de inóculo), usualmente proveniente de SLA, determina a comunidade microbiana dos grânulos, afetando assim a eficiência do sistema de LGA. SONG *et al.* (2010) estudou o uso de diferentes tipos de inóculo de lodo ativado cultivados em reatores de bateladas sequenciais para investigar a influência nas propriedades físicas e químicas do lodo granular obtido. Os resultados mostraram que o lodo semente desempenhou um papel importante na formação de grânulos aeróbios e que, quanto maior a hidrofobicidade do lodo usado como inóculo, mais rápida será a granulação aeróbia e melhor será a capacidade de sedimentação da biomassa granular formada.

CHEN e LEE (2015) também examinaram o papel do lodo ativado em processos de granulação aeróbia e observaram que amostras de lodo coletadas em estações quentes são mais eficientes para o cultivo de grânulos aeróbios. Esses autores afirmaram que o produtor efetivo de SPE são organismos do gênero *Brevundimonas sp.*, que podem crescer em temperaturas próximas a 30 °C. Estes organismos estavam presentes nas

amostras de lodo coletadas em regiões de clima quente, favorecendo assim a formação dos grânulos. No entanto, quando foram usadas amostras de lodo coletadas em climas frios, não ocorreu granulação (ZHANG *et al.*, 2016).

As SPE são polímeros de macromoléculas orgânicas secretadas por microrganismos (principalmente bactérias) sob certas condições ambientais, que formam uma matriz tridimensional na qual as bactérias podem ser incorporadas. Os principais componentes das SPE são proteínas, polissacarídeos, ácidos húmicos, ácidos nucleicos, lipídios e outros materiais diversos (GAO *et al.*, 2011). As SPE têm uma influência significativa nas propriedades físico-químicas dos agregados microbianos, incluindo estrutura, carga superficial, floculação, propriedades de sedimentação, propriedades de desidratação e capacidade de adsorção (SHENG *et al.*, 2010a). As proteínas e os polissacarídeos, tidos como principais componentes das SPE, contêm grandes quantidades de grupos funcionais, como hidroxila e carboxila eletronegativa (ZHU *et al.*, 2015), que podem alterar as propriedades da superfície do lodo e as forças hidrofóbicas (LIN *et al.*, 2015). A hidrofobicidade da superfície bacteriana desempenha um papel importante na autoimobilização e fixação de células a uma superfície (ZHENG *et al.*, 2006). Assim, por meio das forças hidrofóbicas, os flocos de lodo podem se unir entre si, estabelecendo uma estrutura de rede espacial para favorecer rapidamente a formação de grânulos aeróbios (DENG *et al.*, 2016).

Além dos curtos tempos de sedimentação em RBS, as cargas orgânicas volumétricas (COVs) aplicadas e as condições de alimentação são alguns dos principais parâmetros operacionais que influenciam na formação de lodo granular. Altas COVs (2 a 20 kgDQO·m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>) são comumente aplicadas em RBS com lodo granular (SCHWARZENBECK *et al.*, 2004). No entanto, ADAV *et al.* (2010) verificaram que os grânulos apresentaram desintegração quando foram aplicadas COVs acima de 20 kg DQOm<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> devido à redução da quantidade de proteína secretada. Em contraste, TAY *et al.* (2004) relataram que foi difícil formar grânulos com uma COV menor que 2 kg DQO·m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>. O estudo mostrou que a menor COV resultou na formação mais lenta de grânulos e um maior tempo para atingir um estado estacionário foi requerido (BECH, 2011).

A formação do LGA é complexa, e muitos mecanismos de granulação, como a hipótese de auto-imobilização microbiana e a de SPE foram apresentadas nos últimos anos (LIU *et al.*, 2002). A hipótese de auto-imobilização microbiana descreve as etapas da granulação como sendo as seguintes: agitação física para iniciar o contato bactéria-

bactéria; interações físicas, químicas ou bioquímicas para manter uma interface bactéria-bactéria estável e contato multicelular; interação microbiana para induzir a maturação de microrganismos agregados; e força de cisalhamento hidrodinâmico para estabilizar a estrutura tridimensional do grânulo aeróbico (ZHU *et al.*, 2012; VERAWATY *et al.*, 2012).

*Quorum sensing* (QS) é designada como uma forma de comunicação célula-célula, dependente da densidade populacional bacteriana e regulação gênica, que tem demonstrado contribuir para a formação e maturação de biofilmes. Durante o QS, as bactérias produzem e excretam sinais que se acumulam a um nível limiar dentro de um ambiente limitado por difusão. A detecção desses sinais eventualmente leva a mudanças globais na expressão de genes bacterianos (DOBRETSOV *et al.*, 2009).

A força de cisalhamento tem sido considerada como um dos fatores mais decisivos na formação de biofilmes sob condições hidrodinâmicas. Há evidências de que uma maior força de cisalhamento resulta em um biofilme mais fino e mais denso (YU *et al.*, 2002). Uma modelo descreve os processos de granulação aeróbia ao longo de várias etapas sequenciais (Figura 3).

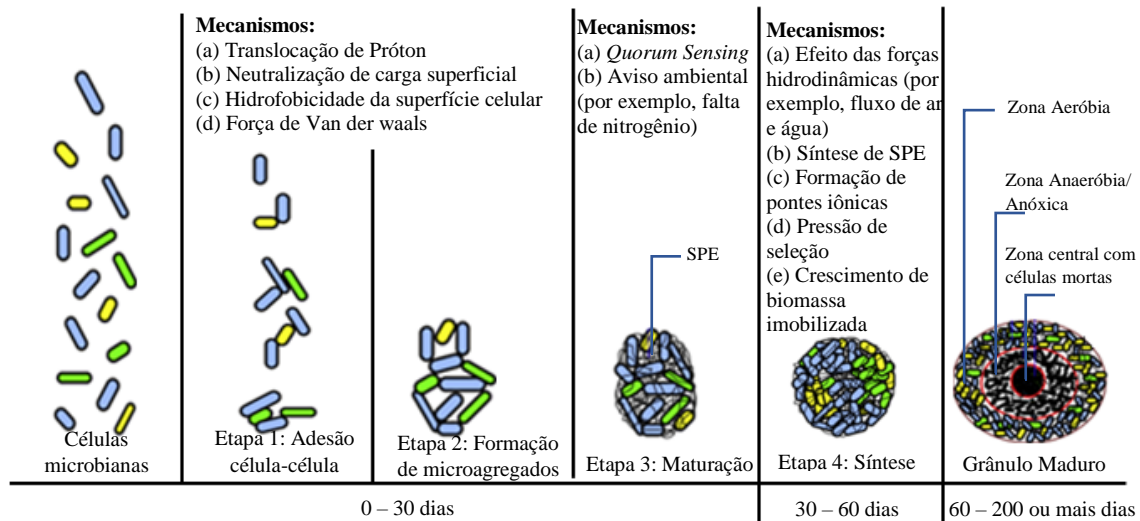


Figura 3: Processo de formação de grânulos aeróbios.

Fonte: Adaptado de SARMA *et al.*, 2016.

### 2.2.3.3. Fatores que afetam a formação e a estabilidade dos grânulos

O LGA é uma tecnologia promissora, que apresenta inúmeras vantagens, porém, conforme apontado por LEE *et al.* (2010), a operação de reatores a longo prazo com

grânulos aeróbios é um grande desafio devido à instabilidade estrutural da biomassa. Os mecanismos correspondentes à perda de estabilidade de grânulos aeróbios foram propostos da seguinte forma: crescimento de organismos filamentosos; hidrólise do núcleo anaeróbio; perda de função de estirpes funcionais; mudanças nas composições das substâncias poliméricas extracelulares (SPE) e outros mecanismos, incluindo mudanças provocadas por estresses ambientais e toxicidade de íons de metais pesados (LEE et al., 2010).

#### *2.2.3.3.1. Crescimento de filamentos*

Um dos principais problemas técnicos encontrados durante a operação de reatores com lodo granular aeróbio refere-se à instabilidade dos grânulos devido ao crescimento de organismos filamentosos, o que tem sido observado com frequência em diversos estudos (TAY et al., 2001; MCSWAIN *et al.*, 2004; SCHWARZENBECK *et al.*, 2005; YU LIU *et al.*, 2006; C. WAN *et al.*, 2014; FIGUEROA *et al.*, 2015; MOURA *et al.*, 2018).

A alta taxa de crescimento das bactérias incentiva a proliferação de microrganismos filamentosos, causando um aumento rápido do tamanho do grânulo, o qual pode vir a apresentar estrutura solta e baixa densidade. O crescimento excessivo de bactérias filamentosas pode levar a grânulos esponjosos e soltos que podem ser facilmente arrastados para fora do reator (*washout*), causando perda de biomassa e bloqueio da tubulação e, portanto, é uma das principais causas de falha do reator (LIU e LIU, 2006).

O crescimento de biomassa filamentosa em lodo granular aeróbio em RBS é um fenômeno mais complicado do que nos processos convencionais de lodo ativado. No RBS de lodo granular aeróbio, os organismos podem ser submetidos a várias condições de stress simultaneamente, e o crescimento dos filamentos pode ser consequência de um ou mais efeitos combinados. Portanto, as condições de operação dos processos biológicos influenciam diretamente na proliferação de organismos filamentosos na superfície dos grânulos (LIU e LIU, 2006). Uma das principais causas da formação de grânulos filamentosos é a aplicação de diferentes fontes de carbono (WAN *et al.*, 2014), conforme será abordado na seção 2.2.3.3.6.

WAN *et al.* (2014) propuseram o seguinte mecanismo para a formação de grânulos filamentosos de acordo com observações experimentais (Figura 4). O lodo semente continha principalmente bactérias esféricas e em forma de bastão. O pH ácido

(artificialmente ajustado ou induzido pela degradação da glicose) reduziu o conteúdo intracelular de c-di-GMP<sup>1</sup>, causando a biossíntese do flagelo lateral; em seguida, a adesão célula-célula foi regulada para o modo de motilidade, e as bactérias esféricas e em forma de bastão foram arrastadas do reator. Em um pH ácido com glicose como substrato, os microrganismos filamentosos, como *G. fragrans*, cresceram rapidamente para formar esporos. Então, após a meiose e a esporogênese, formou-se um núcleo interno de micélios e esporos de fungos anastomosados. Os micélios fúngicos se reproduziram a partir do núcleo e, em seguida, os grânulos fúngicos aeróbios foram finalmente formados esféricamente, com uma estrutura solta, pelo cisalhamento hidrodinâmico aplicado.

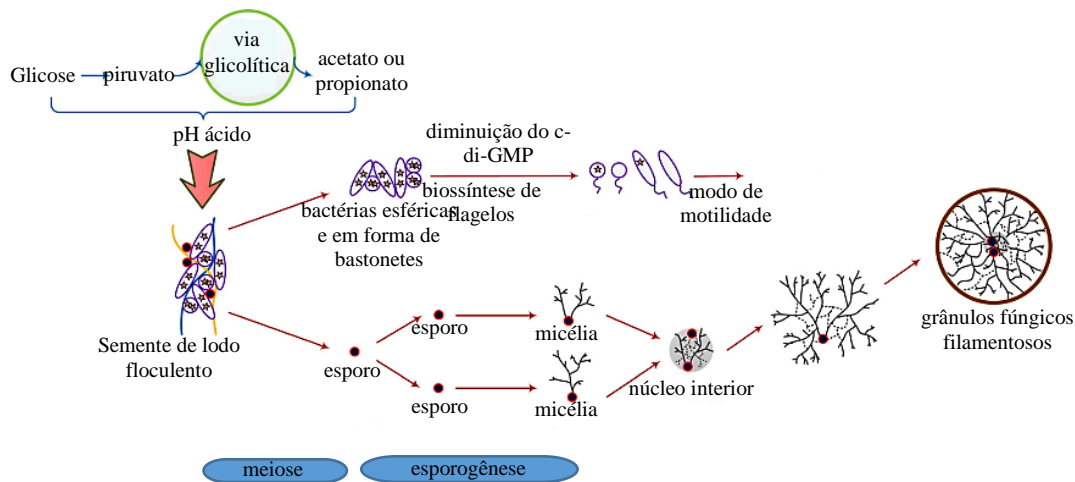


Figura 4: Mecanismo de granulação proposto de grânulos fúngicos filamentosos. Fonte: Adaptado de YANG et al. (2014).

#### 2.2.3.3.2 Relação alimento/microrganismos (A/M)

A quantidade de alimento em relação à quantidade de microrganismos, comumente referida como relação alimento/microrganismos (A/M), é um parâmetro útil que influencia na degradação biológica, e é uma variável de processo que pode ser facilmente ajustada em biorreatores. Uma relação adequada pode ser favorável tanto para o progresso da granulação quanto para o controle do tamanho dos grânulos. No estudo desenvolvido por LI *et al.* (2011), realizado em quatro reatores em bateladas sequenciais para investigar o efeito da relação A/M sobre a formação, tamanho e estabilidade dos

<sup>1</sup> O cíclico-di-GMP (c-di-GMP) é um mensageiro secundário intracelular que controla o ciclo de vida de muitas espécies bacterianas no biofilme (CHUA *et al.*, 2017).

grânulos, mostrou que a granulação de lodo aeróbio foi alcançada de forma satisfatória em todas as condições testadas. Em geral, a maior relação A/M provocou uma formação mais rápida de grânulos maiores, e a menor relação, levou à formação mais lenta de grânulos menores. No reator com uma relação A/M baixa, de 0,3 g DQOg.SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, foram observados grânulos pequenos após 25 dias, e a granulação foi totalmente alcançada após 40 dias. Porém, em reatores com relação A/M alta, em torno de 1,1 DQOg.SSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, os grânulos foram formados em apenas 7 dia, com granulação completa em cerca de 14 dias (LI *et al.*, 2011). Assim, esses autores sugerem aplicação de diferentes relações A/M, por exemplo, uma A/M mais alto no estágio inicial de formação dos grânulos e uma A/M reduzido no estágio posterior, estas estratégias de inicialização, pode facilitar a rápida formação de grânulos e sustentar grânulos pequenos e saudáveis em biorreatores.

#### 2.2.3.3.3. Tamanho dos grânulos

O tamanho dos grânulos é um fator importante que afeta o desempenho do processo e deve ser avaliado regularmente. É sabido que o aumento do tamanho dos grânulos ao longo do processo de granulação aeróbia está relacionado com as condições operacionais do RBS, como carga de substrato, oxigênio dissolvido, tempo de sedimentação e tensão de cisalhamento (DAHALAN *et al.*, 2015). Sendo assim, é necessário o controle de todos esses parâmetros para a manutenção da estabilidade da biomassa granular por longos períodos. Segundo ZHENG *et al.* (2006), a instabilidade dos grânulos aeróbios pode ser atribuída à limitação à transferência de massa ao longo do grânulo e a presença de uma espessa camada anaeróbia no LGA, fatores relacionados ao tamanho elevado do grânulo.

VERAWATY *et al.* (2013) propuseram um modelo conceitual sobre a dinâmica do tamanho dos grânulos que ocorre durante a operação de reatores com LGA (Figura 5), descrevendo como os grânulos crescem até um certo tamanho crítico, e como essas partículas tendem a quebrar/atritar após um certo tamanho, reduzindo assim sua dimensão. A consequência é uma distribuição de tamanhos de grânulos, em estado estacionário, bem abaixo do tamanho crítico, podendo ocorrer arraste da biomassa por meio de uma fase de sedimentação de curta duração.

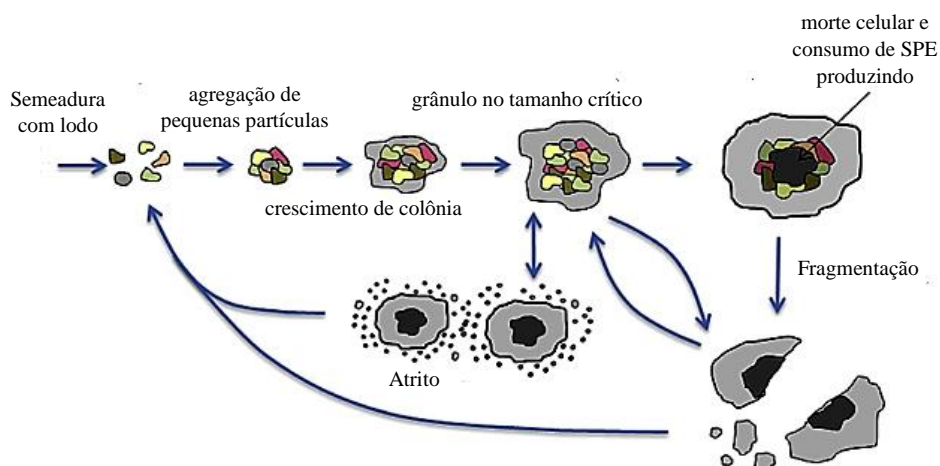


Figura 5: Representação do modelo conceitual para formação e quebra/atrito de grânulos. Fonte: Adaptado de MARIESKA *et al.* (2013).

O valor do diâmetro médio dos grânulos pode ser considerado como um fator que possui grande influência nas propriedades físicas da biomassa. Quanto maior o grânulo, maior a dificuldade dos substratos e do oxigênio dissolvido penetrar no interior do grânulo. O aumento do diâmetro dos grânulos ocorre devido ao aumento da COV aplicada até valores próximos a 2,5 a 3,0 kgDQO. $\text{m}^{-3}\text{dia}^{-1}$  (FIGUEROA *et al.*, 2015). Em trabalho realizado por ZHENG *et al.* (2006), os autores obtiveram a formação de grânulos com diâmetro elevado e superfície filamentosa quando a COV aplicada foi acima de 6 kg DQO. $(\text{m}^3\text{dia})^{-1}$ , e então, em virtude da limitação à transferência de massa, ocorreu a desintegração da biomassa granular (FIGUEROA *et al.*, 2015).

#### 2.2.3.3.4. Tempo de sedimentação

Um dos parâmetros mais importantes para selecionar o lodo granular é o tempo de sedimentação em RBS. Por meio da aplicação de curtos tempos de sedimentação, apenas agregados microbianos de rápida sedimentação são selecionados, enquanto o lodo floculento é lavado para fora junto com o efluente já tratado. QIN *et al.* (2004) relataram que os grânulos aeróbios cultivados e operados em um RBS com um tempo de sedimentação de 5 minutos, tornou-se dominante e com bons resultados. As misturas de grânulos aeróbios e lodos suspensos foram observados nos RBS funcionando com tempo de sedimentação de 20, 15, e 10 minutos. A produção de polissacarídeos extracelulares foi estimulada e a hidrofobicidade da superfície celular melhorou significativamente em curtos tempos de sedimentação (QIN *et al.*, 2004).



#### 2.2.3.3.5. Carga orgânica volumétrica

Grânulos aeróbicos formados em um reator operado a uma carga orgânica de 8 kgDQO.m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> eram instáveis e eventualmente lavados para fora do reator (TAY *et al.*, 2004a). A instabilidade dos grânulos aeróbicos pode ser atribuída ao rápido crescimento de microrganismos heterotróficos a uma alta taxa de carga orgânica. A TCO é um parâmetro crucial para um biorreator e pode influenciar significativamente a ecologia microbiana e o desempenho do processo dos sistemas de tratamento de águas residuárias. Grânulos densos e estáveis podem ser mantidos somente quando os reatores são operados dentro de uma faixa ótima de valores de taxa de carga orgânica. LI *et al.* (2008) indicaram que os grânulos aeróbicos formados sob diferentes taxas de carga orgânica possuíam diferentes morfologias, propriedades estruturais e espécies bacterianas. Uma carga orgânica mais elevada resultou na formação de grânulos maiores e com estrutura solta, em um curto período de tempo, enquanto uma taxa de carga orgânica mais baixa levou à formação de grânulos menores e mais compactos durante um período mais longo.

ZHENG *et al.* (2006) propuseram que a limitação de transferência de massa nos grânulos de maiores tamanhos, cultivados sob alta COV leva a atividade anaeróbica dentro de grânulos, ocasionando assim a desintegração dos mesmos. ADAV *et al.* (2010) demonstraram que, sob um alto COV, os microrganismos perdem sua capacidade de autoagregação devido a uma redução na quantidade de proteína secretada.

VAL DEL RÍO *et al.* (2013) apresentou um resumo com diferentes trabalhos realizados com biomassa granular aeróbia para o tratamento de efluentes industriais e sintéticos com altas cargas orgânicas (Tabela 2). Os estudos mostraram que a carga máxima aplicável em um sistema de lodo granular é limitada e depende do tipo de substrato. Na maioria dos casos, quando a capacidade máxima do sistema foi alcançada, ocorreu a instabilidade dos grânulos (VAL DEL RÍO *et al.*, 2013).

Tabela 2: Desempenho de alguns reatores de LGA.

Tipo de efluente	Granulação (dias)	COV máximo (kgDQO.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> )	TCN (kgN/m <sup>3</sup> .d)	DQO <sub>rem</sub>	N <sub>rem</sub>	IVL (mL.gSSV <sup>-1</sup> )	D <sub>feret</sub> (mm) <sup>2</sup>	Estabilidade dos grânulos	Referência
Sintético (glicose)	21 - 6	15	-	92	-	31	3,3	Não houve desintegração	Moy et al. (2002)
Sintético (acetato)	61 - 6	9	-	97	-	42	4,2	Desintegração	Moy et al. (2002)
Sintético (sacarose)	30 - 6	6	-	96	-	50	10	Desintegração	Zheng et al. (2006)
Sintético (acetato)	15 - 16,7	21,3	-	95	-	40	4	Desintegração	Adav et al. (2010)
Lactícínios	21 - 1,0 <sup>*</sup>	7	0,7	90	70	60	3,5	Não houve desintegração	Arrojo et al. (2004)
Plantas de laticínios	105 - 5,9	5,9	0,28	90	80	50	-	Crescimento de filamentos	Schwarzenbeck et al. (2005)
Processamento de soja	20 - 6	6	0,3	98,5	-	26	1,2	Não houve desintegração	Su and Yu (2005)
Indústria de vinho	40 - 2,7 <sup>*</sup>	6	0,01	95	-	-	2	Não houve desintegração	Lopez-Palau et al. (2009)
Criação de porcos	10 - 2,2	7,3	0,96	91	-	72	5,2	Crescimento de filamentos	Figuerola et al. (2011)
Eluente de óleo de palma	110 - 3	6	-	90	-	21	4	Desintegração	Gobi et al. (2011)

Fonte: Adaptado de VAL DEL RÍO *et al.* (2013).

#### 2.2.3.3.6. Composição do substrato e condições de alimentação

A fonte de carbono orgânico encontrada na composição dos substratos utilizados para o cultivo de LGA desempenha um papel importante na qualidade da biomassa, podendo influenciar as propriedades físicas dos grânulos, diversidade de espécies e consequentemente, ter implicações no crescimento de bactérias filamentosas. Vários substratos já foram utilizados para o cultivo de grânulos aeróbios, tais como glicose, acetato, etanol, fenol, e misturas de diversas fontes de carbono na forma de águas residuárias sintéticas. Em estudos prévios, observou-se que grânulos alimentados com glicose exibiram uma estrutura filamentosa, enquanto que aqueles alimentados com acetato apresentaram uma estrutura não filamentosa e bastante compacta, na qual predominou uma espécie bacteriana na forma de bastonetes (JIANG *et al.*, 2002; SCHWARZENBECK, *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2004).

As águas residuárias são, em geral, constituídas por uma mistura de substratos orgânicos e inorgânicos. Juntamente com os regimes de alimentação dos reatores de LGA, que podem variar amplamente, irão influenciar diretamente a morfologia dos grânulos aeróbios e sua estabilidade. O princípio básico para a manutenção de um sistema de LGA estável é a seleção de bactérias de crescimento lento e distribuição dos substratos em todo o grânulo. Isto irá favorecer a formação de grânulos compactos (VAN LOOSDRECHT *et al.*, 1995). Dessa forma, afim de entender a relação entre as diversas condições de alimentação e seu impacto na morfologia do lodo granular, PRONK *et al.*, (2015)

<sup>2</sup> Diâmetro de Feret: O máximo comprimento de uma partícula medida em uma direção (distância entre tangentes).

propuseram um esquema com base nos resultados de seu estudo e em outros dados reportados na literatura (Figura 6).

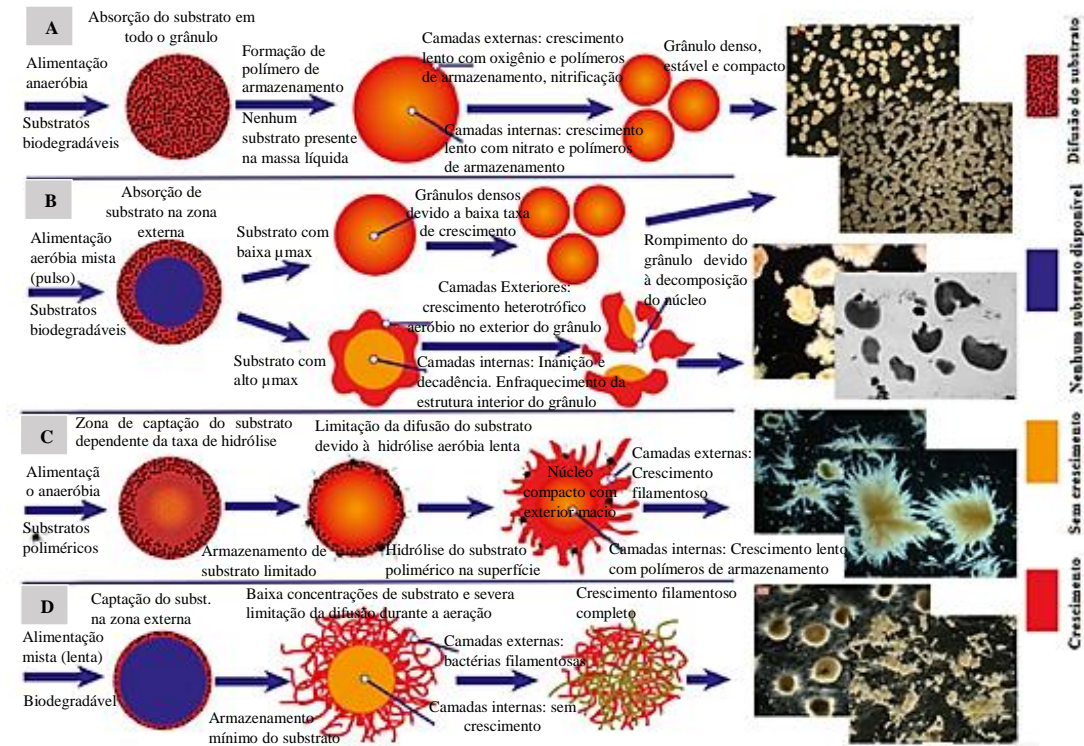


Figura 6: Efeito de diferentes fontes de carbono e regimes de alimentação em RBS nas características do lodo granular aeróbio.

Fonte: Adaptado de PRONK *et al.* (2015).

De acordo com o esquema proposto por PRONK *et al.* (2015), quando o reator é alimentado anaerobicamente com substratos facilmente biodegradáveis (tal como acetato), esses são absorvidos por bactérias, a exemplo dos OAP e organismos acumuladores de glicogênio (OAG) e convertidos em polímeros intracelulares, tais como polihidroxialcanoatos (PHA). Na fase seguinte, no período aeróbio, esses polímeros armazenados intracelularmente são usados para crescimento a uma taxa relativamente lenta (DE KREUK *et al.*, 2005a). Ao assegurar uma concentração de substrato relativamente alta durante a alimentação anaeróbia, a distribuição do substrato por todo o grânulo é assegurada. Isso leva à produção de novos microrganismos em todo o grânulo, garantindo a estabilidade dos mesmos (PRONK *et al.*, 2015). Já os substratos facilmente biodegradáveis, quando consumidos durante um período curto de alimentação aeróbia, levarão a uma limitação de substrato ou da difusão de oxigênio ao longo do grânulo. O rápido consumo de substratos na presença de oxigênio na fração externa do grânulo levará

à formação de crescimento filamentosos (MOSQUERA-CORRAL *et al.*, 2005). Os grânulos formados sob este regime são mais propensos a quebrar sob tensão de cisalhamento, uma vez que as regiões internas são inativas e irão eventualmente decair e enfraquecer. Isto resultará em granulação instável com desenvolvimento de grânulos com características de sedimentação ruins e maior concentração de sólidos suspensos no efluente ao final da decantação do ciclo do RBS (PRONK *et al.*, 2015). No entanto, a degradação de substratos como amido e proteínas é um desafio, devido à necessidade dos mesmos serem hidrolisados previamente à sua biodegradação. Esses substratos são principalmente hidrolisados na superfície dos grânulos durante o estado estacionário (DE KREUK *et al.*, 2010). Os produtos de hidrólise são depois convertidos em polímeros que são armazenados no interior das células. Sob condições anaeróbicas, serão selecionados OAP e OAG, e ocorrerá boa granulação. Em condições aeróbicas, o produto de hidrólise desses substratos será diretamente utilizado pelos organismos para o crescimento na superfície dos grânulos, levando a elevados gradientes de concentração de substrato e limitação à sua difusão de substrato. Isto irá induzir o crescimento filamentosos e formação de grânulos menos estáveis, levando à maior concentração de sólidos suspensos na fase líquida e, por conseguinte, no efluente final (PRONK *et al.*, 2015). E, finalmente, os substratos facilmente biodegradáveis, quando alimentados lentamente num ambiente aeróbio misto, conduzirão a gradientes severos de limitação à difusão do substrato. Isto proporciona condições favoráveis para a proliferação de organismos filamentosos (MARTINS *et al.*, 2011).

#### *2.2.3.3.7. Força de cisalhamento hidrodinâmico e tempo de retenção de sólidos*

Nos reatores de LGA, a força de cisalhamento é tipicamente obtida dividindo-se a taxa de aeração (expressa em  $L \cdot \text{min}^{-1}$ ) pela área da seção transversal do reator (expressa em  $\text{cm}^2$ ), sendo representada como velocidade superficial (em  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) do fluxo ascendente (BEUN *et al.*, 1999; NANCHARAI AH e REDDY, 2017). A força de cisalhamento em sistemas com biofilme é responsável por produzir uma estrutura compacta e estável dos aglomerados microbianos, ou seja, uma maior força de cisalhamento favorece a formação de grânulos lisos e densos. Já a estrutura do biofilme, associada às condições hidrodinâmicas, influenciará, por sua vez, a eficiência da difusão do substrato e a seleção de microrganismos nos biofilmes (LIU e TAY, 2002).

Estudos mostraram que velocidades superficiais do ar de  $1,2 \text{ cm.s}^{-1}$  ou superiores são essenciais para a formação de lodo granular (BEUN *et al.*, 1999; NANCHARAI AH e REDDY, 2017). TAY *et al.* (2001), operando quatro RBS em paralelo, observaram que com alta força de cisalhamento hidrodinâmico, os grânulos apresentaram formas mais arredondadas, regulares e compactas. De fato, a tensão de cisalhamento foi reconhecida como um dos fatores mais importantes que influenciam a formação de grânulos aeróbios. Maiores forças de cisalhamento em RBS resultaram em grânulos mais densos e com um menor diâmetro (DE KREUK *et al.*, 2007). Conforme reportado por TAY *et al.* (2001), a força de cisalhamento influencia a produção de polissacarídeos extracelulares, que por sua vez, influencia a estabilidade de grânulos aeróbios. Uma vez que as substâncias poliméricas extracelulares (SPE) são um dos principais componentes de flocos de lodo e biofilmes, hipoteticamente desempenham um papel dominante em todos os tipos de formações de biofilme, incluindo floculação e granulação. O aumento da produção de polissacarídeos extracelulares com cisalhamento elevado pode contribuir para a estrutura compacta e forte de grânulos aeróbios (LIU, 2005). Ainda, BEUN *et al.* (1999) propuseram que altas velocidades superficiais do ar são necessárias para reduzir o crescimento filamentoso, melhorando assim a densidade e a estabilidade do AGS (NANCHARAI AH e REDDY, 2017).

O controle do tempo de retenção de sólidos (TRS) via descarte de biomassa em excesso em reatores de tratamento biológico de efluentes tem sido discutido experimentalmente como um importante fator para manutenção da estabilidade do reator de LGA. Alguns estudos demonstram que um TRS longo conduz facilmente à deterioração do grânulo aeróbio, e um modo de retirada seletiva de biomassa do reator apropriado favorece a estabilidade do processo do LGA (ZHU *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2016 e MOURA *et al.*, 2018). O surgimento de bactérias filamentosas pode ocorrer devido ao crescimento exagerado dos grânulos, pelo envelhecimento dos mesmos, o que dificulta a penetração do OD no interior da biomassa granular. Conforme descrito por ZHOU *et al.* (2014), existe uma correlação positiva entre a concentração de OD e o aparecimento de estruturas filamentosas. Segundo os autores, baixos níveis de OD influenciam negativamente a penetração de oxigênio nos grânulos, levando ao estabelecimento de um núcleo anaeróbio. Como resultado, o tamanho dos grânulos aumenta, ocorrendo o crescimento excessivo de bactérias filamentosas (MOURA *et al.*, 2018). SHENG *et al.* (2010), usaram uma proporção fixa de descarte de biomassa, ou seja, diariamente era retirado cerca de 10% do lodo que ficava sedimentado ao final do ciclo. Por meio dessa

estratégia operacional de descarga seletiva de lodo, o crescimento e o acúmulo de um lodo mais denso no reator foram facilitados.

### **2.3. Remoção biológica de nutrientes de águas residuárias**

O nitrogênio é um elemento essencial para a existência de vida na Terra, sendo imprescindível para a construção das macromoléculas dos seres vivos. O fósforo (P) também é um dos macronutrientes fundamentais e insubstituíveis para a sustentabilidade da vida, constituindo um dos principais nutrientes necessários para a atividade agrícola. Por outro lado, águas residuárias aportando fósforo e nitrogênio podem levar a sérios problemas de eutrofização em lagoas, rios e mares, caso sejam despejadas sem o devido tratamento nesses corpos d'água receptores (ANGELA *et al.*, 2011). Além de promover o crescimento excessivo de plantas aquáticas, o nitrogênio, particularmente na forma de nitrito, é um risco para a saúde humana, especialmente como uma possível causa de *metemoglobinemia* (MetHba), mais comum em bebês (ZHU *et al.*, 2008).

#### **2.3.1. Processos de remoção de nitrogênio**

Nas águas residuárias, o nitrogênio está presente sob quatro formas principais: nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato (ZOPPAS *et al.*, 2016). Em esgotos domésticos, há a predominância de N-amoniacal (60%) e N-orgânico (40%), e nitritos e nitratos correspondem a menos de 1%. Já nas águas residuárias industriais, os compostos nitrogenados oxidados podem ser encontrados em altas concentrações (BARNES e BLISS, 1983; SEDLAK, 1991). A remoção de nitrogênio por processos biológicos acontece em condições aeróbias, que promovem a nitrificação (primeira etapa da remoção convencional de nitrogênio), seguido de condições anóxicas (ausência de oxigênio e presença de nitrito e/ou nitrato), que proporcionam a desnitrificação (segunda etapa da remoção convencional de nitrogênio).

Nos processos de tratamento biológico, aproximadamente 20% do nitrogênio afluente é assimilado e incorporado na massa do lodo, e cerca 75% é removido pelos processos de nitrificação e desnitrificação. Durante a etapa de nitrificação, o nitrogênio permanece na fase líquida, enquanto na etapa de desnitrificação, o nitrogênio é transferido do líquido para a fase gasosa e escapa para a atmosfera na forma de nitrogênio gasoso (EKAMA e WENTZEL, 2008). Porém, possíveis produtos intermediários no

metabolismo da nitrificação e desnitrificação, tais como óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), podem ser formados.

### 2.3.1.1 Nitrificação

A nitrificação é o processo em que o nitrogênio na forma de nitrogênio amoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) é oxidado em nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) e, em seguida, o nitrito é oxidado em nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) na presença de oxigênio molecular dissolvido. A nitrificação é realizada por quatro grupos diferentes de microrganismos: bactérias oxidadoras de amônio (BOA) e arqueas oxidadoras de amônio (AOA), que convertem a amônio em nitrito, bactérias oxidadoras de nitrito (BON), que convertem nitrito em nitrato, e ainda, organismos recentemente descobertos – COMAMMOX (*COMplete AMMonia OXidiser*) – capazes de promover a oxidação completa de amônio em nitrato (DAIMS *et al.*, 2015; LAWSON e LÜCKER, 2018). Essas bactérias foram identificadas em uma variedade de ecossistemas naturais de água doce e terrestres, desafiando o conhecimento anteriormente mantido sobre os principais microrganismos e vias bioquímicas que controlam a nitrificação (LAWSON e LÜCKER, 2018).

Os microrganismos mais comuns envolvidos na oxidação do amônio em sistemas de tratamento de efluentes são do gênero *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* e *Nitrospira*, pertencentes ao grupo das BOA, e as *Nitrospira*, *Nitrobacter* e *Nitrococcus*, quem fazem parte do grupo BON. Porém, os gêneros mais detectados em plantas de tratamento biológico são *Nitrosomonas*, *Nitrobacter* e *Nitrospira* (ZOPPAS *et al.*, 2016). O primeiro grupo de bactérias, isto é, as BOA, adquire uma quantidade maior de energia em comparação com o segundo grupo (BON), durante a oxidação dos seus substratos nitrogenados (amônia e nitrito, respectivamente). No entanto, são igualmente importantes para que o processo de nitrificação ocorra de forma completa (ETIENNE e YU-TUNG, 2012).

A reação da nitrificação pode ser descrita pelas Reações (2.1) e (2.2).



Assim, de forma geral, considerando as etapas anteriores, tem-se a reação (2.3).



Através da estequiometria das Reações (2.1) e (2.2), observa-se que o oxigênio necessário para oxidar completamente o amônio a nitrato é de 4,57 gO<sub>2</sub>.gN<sup>-1</sup>, com 3,43 gO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> usado para a oxidação do amônio e 1,14 gO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> usado para a oxidação de nitrito (ETIENNE e YU-TUNG, 2012).

A cinética da nitrificação pode ser influenciada por diversos fatores ambientais e operacionais do reator biológico, uma vez que as bactérias nitrificantes são bastante sensíveis. Assim, fatores como temperatura, relação carbono orgânico/nitrogênio (C/N), pH, alcalinidade e concentração de oxigênio dissolvido (OD), podem influenciar no metabolismo bacteriano de forma a intervir na taxa de crescimento das nitrificantes e, conseqüentemente na taxa de oxidação do amônio. A velocidade máxima de nitrificação ocorre para concentrações OD acima de 2 mg.L<sup>-1</sup>. Porém, se a concentração de OD for menor que 0,5 mg L<sup>-1</sup>, a velocidade de nitrificação é rapidamente reduzida e o processo poderá ser interrompido (SURAMPALLI *et al.*, 1997). Já em relação ao pH, a taxa de nitrificação decresce até 30% em valores inferiores a 6,8 se comparados com pH 7,0 (METCALF e EDDY, 2003). Em relação à temperatura, as nitrificantes são extremamente sensíveis as variações de temperaturas. Porém, essas bactérias apresentam boa capacidade de recuperação, podendo até alcançar o máximo desempenho de remoção de amônio, quando retornam as condições ótimas. A nitrificação ocorre em uma ampla faixa de temperatura entre 4 a 45°C, sendo a temperatura ótima 35°C para *Nitrosomonas* e 35 - 42°C para *Nitrobacter* (LOUZEIRO *et al.*, 2002). No que concerne à relação C/N, este é um fator de grande importância nos sistemas de nitrificação. Com o aumento da relação C/N, a taxa de nitrificação diminui proporcionalmente, uma vez que altas concentrações de matéria orgânica proporcionam condições favoráveis para o desenvolvimento de bactérias heterotróficas que competem pelo oxigênio e nutrientes ou até mesmo por espaço (em sistemas com biofilme) com as bactérias nitrificantes, que são autotróficas (BEG *et al.*, 1997).

#### 2.3.1.2. Desnitrificação

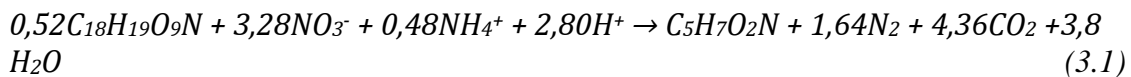
A desnitrificação se refere ao segundo estágio da remoção biológica de nitrogênio, etapa subsequente à nitrificação no processo convencional, no qual bactérias



heterotróficas anaeróbias facultativas reduzem o nitrato gerado na nitrificação a nitrogênio molecular. A reação de desnitrificação envolve a redução do nitrato ao nitrito, de nitrito a óxido nítrico, de óxido nítrico a óxido nitroso e finalmente de óxido nitroso a gás nitrogênio, conforme a Reação (3) (MADIGAN *et al.*, 1997).



A Reação (3.1) representa a reação de desnitrificação, levando-se em consideração o crescimento celular. Nesse caso, considera-se que os organismos assimilam amônia (HENZE *et al.*, 2002). Caso toda a energia seja utilizada para crescimento, o fator de rendimento de substrato em biomassa é de aproximadamente 0,40 kg biomassa/kg matéria orgânica (BASSIN, 2012).



Diversos gêneros de bactérias heterotróficas como *Pseudomonas*, *Paraccocus*, *Alcaligenes*, *Thiobacillus* e *Bacillus*, possuem a capacidade de realizar a desnitrificação em condições anóxicas (SÁNCHEZ *et al.*, 2000). Os organismos desnitrificantes são geralmente menos sensíveis a substâncias tóxicas quando comparados aos nitrificantes. Porém, alguns fatores afetam sua eficiência, tais como a concentração de nitrato, presença de matéria orgânica, pH, temperatura, alcalinidade, presença de oxigênio e os efeitos de metais (TAY *et al.*, 2004). A concentração de OD é um dos parâmetros críticos para o processo de desnitrificação, pois, de acordo com SURAMPALLI *et al.* (1997), a presença desse elemento num sistema desnitrificante inibe tanto a atividade quanto a síntese das enzimas dos microrganismos, sendo que concentrações de OD de apenas 1 mgL<sup>-1</sup> ou até menores podem interferir na atividade desnitrificante (METCALF e EDDY, 2003).

A alcalinidade que é produzida durante a conversão de nitrato a nitrogênio gasoso provoca um aumento do pH, e o controle desse parâmetro é importante para garantir a atividade nitrificante das comunidades microbianas, sendo a faixa ótima de pH entre 7 e 8. A temperatura é um fator que afeta sensivelmente o crescimento microbiano e também a velocidade de remoção do nitrato. A desnitrificação pode ocorrer em temperaturas entre 5 e 30°C, e as taxas de desnitrificação aumentam conforme a temperatura é elevada (METCALF e EDDY, 2003). Para VON SPERLING (2005), a faixa ótima de temperatura para desnitrificação é de 35 a 50°C.

Conforme mostrado na reação (2.5), observa-se que há formação do N<sub>2</sub>O como um produto intermediário do processo de desnitrificação. A quantidade de N<sub>2</sub>O emitida por sistemas de tratamento de efluentes, que até pouco tempo atrás era considerada desprezível, está cada vez mais consolidada como um fator que deve ser contabilizado em balanços de nitrogênio em processos de nitrificação/desnitrificação, visto que o óxido nitroso apresenta um elevado potencial de aquecimento global (BORTOLI *et al.*, 2012). O N<sub>2</sub>O é a terceira substância, em concentração, mais importante em relação ao processo de intensificação do efeito estufa devido às atividades humanas (IPCC, 2007). Seu potencial de aquecimento global é cerca de 300 vezes maior que do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), apesar do N<sub>2</sub>O representar apenas cerca de 0,03% do total de emissões de gases de efeito estufa (BATES *et al.*, 2008).

### *2.3.1.3. Nitrificação e desnitrificação simultânea*

A nitrificação e desnitrificação simultânea ocorre dentro do biofilme, flocos microbianos ou grânulos, quando existe uma distribuição desigual de oxigênio no interior da biomassa, o que permite a proliferação simultânea de bactérias nitrificantes e desnitrificantes, eliminando assim necessidade de dois reatores (aeróbio e anóxico) separados, simplificando desta forma o sistema de tratamento de efluentes. A concentração de oxigênio aplicada em combinação com o tamanho/espessura do biofilme/grânulo está intimamente relacionada ao tamanho da zona anóxica: quanto menor a concentração de oxigênio ou mais espesso for o biofilme, maior a zona anóxica e, portanto, maior a capacidade de remoção de nitrogênio. No entanto, vale ressaltar que o oxigênio necessário para a nitrificação limita a mínima concentração de oxigênio que pode ser aplicada para maximizar a zona anóxica do biofilme/grânulo (MOSQUERA-CORRAL *et al.*, 2005).

Em ambientes com alta concentração de OD, há predominância de bactérias nitrificantes e, em regiões com menor concentração de OD, prevalecem as bactérias desnitrificantes (CHIU *et al.*, 2007). Porém, alguns autores afirmam que existem determinadas espécies de bactérias que são capazes de promover a desnitrificação independentemente da concentração de oxigênio dissolvido no meio (GUPTA, 1997; PATUREAU *et al.*, 2000). Conforme HOLMAN e WAREHAM (2005), embora algumas das enzimas desnitrificantes sejam indubitavelmente inativadas pelo oxigênio, em outros casos, a síntese é simplesmente suprimida, e as enzimas existentes desaparecem apenas

gradualmente. Assim, é possível que alguns desnitrificantes continuem realizando a desnitrificação mesmo após um aumento na concentração de OD.

Nos últimos anos, o processo de NDS tem sido reportado em vários sistemas de tratamento de efluentes, como é o caso do RBS com lodo granular aeróbio, que será detalhado na seção 2.4. Uma outra vantagem do processo nitrificação e desnitrificação simultâneas, é a capacidade de manutenção de pH neutro no reator, sem a necessidade da adição de fonte externa de ácido/base. Isto é importante uma vez que existe uma faixa ótima de pH para as bactérias nitrificantes. Durante a nitrificação, a alcalinidade é consumida, sendo parcialmente recuperada durante a desnitrificação (YOO *et al.*, 1999).

### *2.3.2. Remoção biológica de fósforo*

O fósforo é um elemento fundamental para o desenvolvimento da vida, constituindo um dos principais nutrientes para a atividade agrícola. Tendo em vista a baixa quantidade de recursos minerais de fósforo no mundo, atualmente muitos processos vêm sendo desenvolvidos no intuito de recuperar esse nutriente a partir de águas residuárias (ANGELA *et al.*, 2011). Por outro lado, devido os riscos dos efeitos adversos causados pelo aporte de fósforo nos ecossistemas aquáticas, houve uma consciência crescente da necessidade de controlar o descarte desse nutriente, o que refletiu em regulamentações cada vez mais rigorosas, e tornou sua remoção amplamente empregada no tratamento de águas residuárias em vários países do mundo (VAN LARSDRECHT, 2005).

A remoção de fósforo das águas residuárias pode ser conseguida através de processos de natureza física, química e biológica. Os principais métodos de remoção de fósforo por processos físicos são a ultrafiltração e a osmose reversa. Estas tecnologias são eficientes, porém, são métodos de elevado custo, e, dependendo da aplicação podem vir a ser inviáveis sob o ponto de vista econômico (METCALF e EDDY, 2003). Já o princípio da remoção química consiste em transferir os ortofosfatos dissolvidos para a forma de partículas, produzindo precipitados químicos de baixa solubilidade a partir da adição de sais de ferro, alumínio ou cálcio. Os precipitados formados são comumente removidos por processos de separação física de sólidos, como sedimentação, flotação ou filtração. No entanto, o grau de remoção de fósforo pela precipitação química é afetado por muitos fatores, como pH, concentração de sólidos suspensos e compostos orgânicos dissolvidos,

tipo e dose de precipitante (MAURER e BOLLER, 1999) e alcalinidade (MOHAMMED e SHANSHOOL, 2009).

Sendo assim, devido a razões ambientais e econômicas, bem como em função de apresentar eficiência de remoção de fósforo relativamente alta (capaz de atingir concentrações de fósforo total inferiores a  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  no efluente tratado), o processo de remoção biológica de fósforo, também conhecido pela sua sigla EBPR (do inglês, *Enhanced biological phosphorus removal*), tornou-se um processo integrante do tratamento de águas residuárias amplamente aplicado quando se deseja remover fósforo. A configuração clássica de tratamento para o processo EBPR em um sistema de lodos ativados (SLA) é a introdução de uma fase anaeróbia antes da fase aeróbia (tanque de aeração) e a reciclagem do lodo através da fase aeróbia e anaeróbica de forma intermitente (ZUTHI *et al.*, 2013).

O grupo de microrganismos responsáveis pela remoção biológica de fósforo são conhecidos como organismos acumuladores de polifosfato (OAP). Estes organismos são capazes de armazenar fosfato como polifosfato intracelular, levando à remoção de fósforo da fase líquida via remoção de lodo enriquecido em OAPs. Ao contrário da maioria dos outros microrganismos, os OAPs podem absorver fontes de carbono como os ácidos graxos voláteis (AGVs) em condições anaeróbicas, sem a presença de aceptores de elétrons externos, e armazená-los intracelularmente como polímeros de carbono, ou seja, polihidroxialcanoatos (PHA) (OEHMEN *et al.*, 2007).

Os sistemas EBPR representam uma forma sustentável e bastante eficiente de remoção de fosfato de água residuárias, porém, manter a estabilidade desse processo pode ser difícil, devido à competição entre os OAPs e os organismos acumuladores de glicogênio (OAG) (BASSIN, 2012). Esses últimos são reconhecidos como os principais concorrentes dos OAP nos sistemas EBPR. Eles absorvem fontes de carbono sob condições anaeróbicas, mas não contribuem para a remoção de fósforo (WANG *et al.*, 2015). A proliferação de OAG, que competem com o PAO pelas fontes de carbono, compromete o processo de EBPR, resultando na redução da eficiência biológica de remoção de fósforo (OEHMEN *et al.*, 2010). Outros fatores podem comprometer o desempenho do EBPR, tais como a alta pluviosidade (diluindo o afluente do processo), sobrecarga de nitrato no reator anaeróbio (causando condição anóxica) ou limitação de nutrientes (OEHMEN *et al.*, 2007).

Nos processos biológicos de remoção de fósforo, determinadas condições operacionais e ambientais foram identificadas como sendo fatores-chave que influenciam

a competição entre os OAP e os OAG. Esses fatores incluem pH, temperatura, tipo de fonte de carbono presente no afluente (acetato ou propionato) (GUO *et al.*, 2018). Para GONZALEZ-GILE *et al.* (2011), valores de temperaturas e pH iguais ou inferiores a 20°C e 7,5, respectivamente, favorecem os OAP, particularmente *Candidatus Accumulibacter phosphatis*, em relação às populações de OAG (GONZALEZ-GIL e HOLLIGER, 2011). Muitos estudos descobriram que uma elevada relação DQO/P na alimentação de águas residuárias tende a favorecer o crescimento de OAG em vez de OAP. Assim, uma baixa relação DQO/P (por exemplo, 10-20 mgO<sub>2</sub>.mg.P<sup>-1</sup>) deve ser mais favorável ao crescimento de OAP. Por outro lado, uma quantidade suficiente de AGV deve ser fornecida para se obter uma boa remoção de fósforo (OEHMEN *et al.*, 2007).

Outras estratégias que podem favorecer o desenvolvimento de OAP incluem a aplicação de um regime *feast-famine* (saciedade e fome), que consiste em fornecer alimento à biomassa em condição anaeróbia e, posteriormente, privá-la de substrato orgânico durante a aeração. Porém, este procedimento favorece não apenas os OAP, mas também outras bactérias capazes de acumular polímeros intracelulares em condições anaeróbias, incluindo os OAG (HENRIET *et al.*, 2016). Como já citado anteriormente, estes microrganismos, apesar de auxiliarem na estruturação da biomassa granular, são indesejáveis em sistemas de tratamento de fósforo uma vez que competem com os OAG pela matéria orgânica afluente e não estão envolvidos na remoção biológica de fósforo.

Recentemente, descobriu-se uma nova via biológica de remoção de fósforo na qual nitrato ou nitrito são usados como aceptores de elétrons, além do oxigênio, por meio da remoção anóxica de fósforo (JIANG *et al.*, 2016). Esse processo é mediado por organismos acumuladores de polifosfato desnitrificantes (OAPD), e têm recebido muita atenção por causa de suas vantagens, incluindo o uso eficaz de substratos de carbono orgânico (mesmo carbono é usado para remoção de fósforo e nitrogênio) e baixa produção de lodo. Isso, no entanto, frequentemente leva ao acúmulo de ácidos nitrosos livres (ANL) em sistemas de remoção anóxica de fósforo, particularmente quando o processo de desnitrificação é interrompido. O nitrito e os ANL são tóxicos para uma ampla gama de microrganismos, e os OAP são sensíveis aos ANL mesmo em concentrações tão baixas quanto 0,0017 mg.NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N.L<sup>-1</sup>, as quais podem inibir o metabolismo desses organismos (WANG *et al.*, 2015).

#### 2.4. Remoção de carbono, nitrogênio e fósforo em sistemas de lodo granular aeróbio (LGA)

O LGA é caracterizado por possuir camadas aeróbia, anóxica e anaeróbia, o que facilita a coexistência de organismos nitrificantes nas camadas externas dos grânulos e organismos acumuladores de fosfato (OAP) e desnitrificantes na camada média e interna (Figura 7). Assim, devido a essa estrutura, o LGA possui a capacidade de remover simultaneamente fósforo, nitrogênio e matéria orgânica em um único reator. No entanto, para que ocorra a remoção completa e simultânea desses componentes, alguns fatores são cruciais, como o modo de operação e condições ambientais do reator.

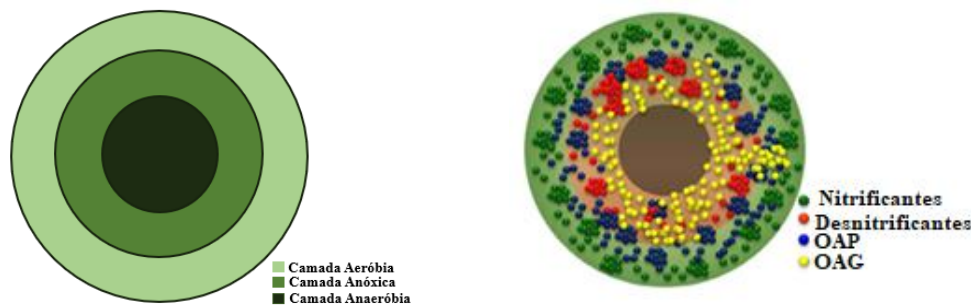


Figura 7: Representação das camadas do LGA (a) e da distribuição segregada de microrganismos no grânulo aeróbio (b).

Fonte: Adaptado de NANCHARAI AH *et al.* (2018).

A concentração de oxigênio aplicada em combinação com o tamanho do grânulo está intimamente relacionada ao tamanho da zona aeróbia ou anaeróbia/anóxica, e conseqüentemente, na capacidade de remoção de nitrogênio (MOSQUERA-CORRAL *et al.*, 2005). Os regimes de alimentação dos reatores de LGA também podem provocar impactos na remoção dos nutrientes e da matéria orgânica (PRONK *et al.*, 2015), além de influenciarem a morfologia e a estabilidade dos grânulos (já discutido na seção 2.2.3.3). No RBS com lodo granular, é importante que o enchimento ocorra pela parte inferior do reator, com a biomassa sedimentada, ou seja, em regime anaeróbio e de forma lenta, para garantir tempo de contato suficiente entre o afluente e a biomassa, e assim promover uma boa remoção da matéria orgânica (preferencialmente completa) e liberação de fosfato pelos OAP. Em um período subsequente (fase aeróbia), a nitrificação e a absorção de fósforo pelos OAP ocorrem na camada aeróbia do grânulo, enquanto a desnitrificação acoplada à remoção de fosfato com nitrito e nitrato como acceptor de elétrons ocorre na zona anóxica pelos OAPD (Figura 8) (DE KREUK *et al.*, 2005; BASSIN *et al.* 2012).

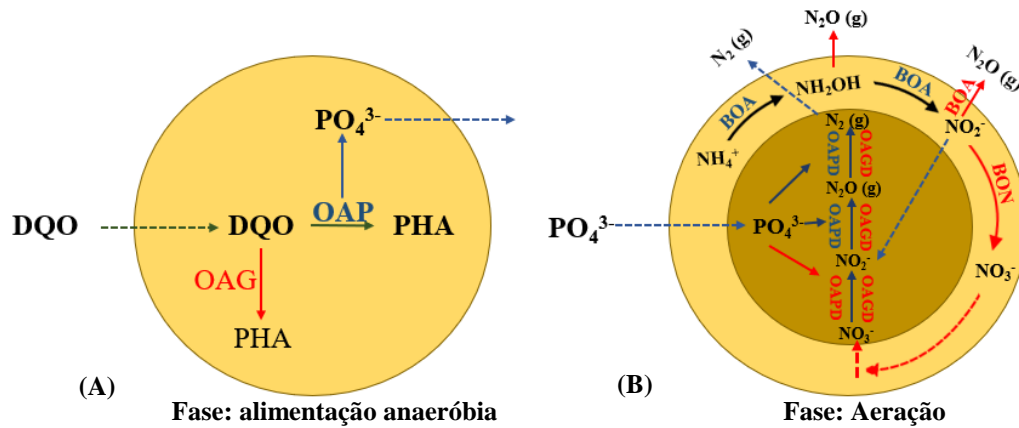


Figura 8: Esquema geral do processo de remoção de DQO (a) nitrificação/desnitrificação e absorção de fosfato (b) ao longo da estrutura granular.

Fonte: Adaptado de DOBBELEERS (2018).

Os fatores que afetam a competição entre OAP e OAG têm sido foco de muitos estudos, seja em reatores de LGA ou outros, já que a eliminação de OAG indesejados de plantas em grande escala muitas vezes pode ser uma tarefa difícil e estratégias efetivas de controle, impedindo seu crescimento, ainda não estão elucidadas. Em trabalho desenvolvido por WINKLER *et al.* (2011), os autores mostram que o método de remoção seletiva de lodo em alturas diferentes em um leito de lodo granular pode controlar a concorrência entre OAP e OAG. Os autores descreveram que, como os OAP acumulam altas quantidades de polifosfato após reações de absorção de fósforo aeróbia/anóxica, a velocidade de sedimentação para grânulos dominados por OAP é maior do que a dos grânulos dominados por OAG, logo a biomassa que fica na parte inferior do reator possui uma maior quantidade de OAP.

### 2.5. Lixiviado de aterro sanitário: caracterização e tratamento

Com o crescimento populacional e industrial, a quantidade de resíduos sólidos urbanos (RSU) tem aumentado drasticamente no mundo todo durante as últimas décadas, se mostrando como um grande problema ambiental e um desafio na promoção da gestão dos mesmos para a maioria das cidades.

A fim de promover uma gestão adequada de resíduos e amenizar e/ou solucionar os problemas ocasionados pelos RSU em todo território brasileiro, em 2 de agosto de 2010, foi aprovada a Lei nº 12.305/2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). A aprovação desta lei foi uma importante iniciativa com a incumbência de oferecer aos gestores públicos e à sociedade, instrumentos capazes de promover de

forma adequada a gestão e o gerenciamento dos RSU, os quais devem observar as possibilidades de não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2010). Sendo assim, a Lei nº 12.305/2010 determina que todos os municípios devem encerrar a disposição de RSU em lixões e aterros controlados, substituindo-os por aterros sanitários. Porém, muitos municípios brasileiros continuam dispondo seus resíduos de forma inadequada.

No Brasil, são produzidos anualmente cerca de 78,3 milhões de toneladas de RSU. Deste montante, 71,3 milhões de toneladas são coletados, atingindo um índice de cobertura de coleta de 91%. Porém, deste total, apenas 58,4% são enviados para aterros sanitários, 32,6% têm como destino os lixões ou aterros controlados e 8% são queimados, jogados em terrenos baldios, rios e outros locais desconhecidos (ABRELPE, 2016).

O aterro sanitário é o método de descarte de RSU mais comum em países em desenvolvimento, considerado como uma tecnologia econômica e ambientalmente aceitável na maioria dos países devido às vantagens como o simples procedimento de descarte, baixo custo e efeito restaurador de paisagem (AZIZ *et al.*, 2010).

Atualmente, os aterros modernos possuem instalações projetadas para eliminar ou minimizar o impacto adverso dos resíduos no meio ambiente (WISZNIOWSKI *et al.*, 2006). Para serem caracterizados como aterros sanitários, estes locais devem dispor de drenos de águas pluviais, poços de inspeção, sistemas de tratamento de lixiviado, monitoramento de aquíferos, estrutura de transbordo, mata ciliar e cobertura vegetal. Devem existir também todos os controles necessários ao seu bom funcionamento e operação. A Figura 9 mostra o esquema típico de um aterro sanitário.



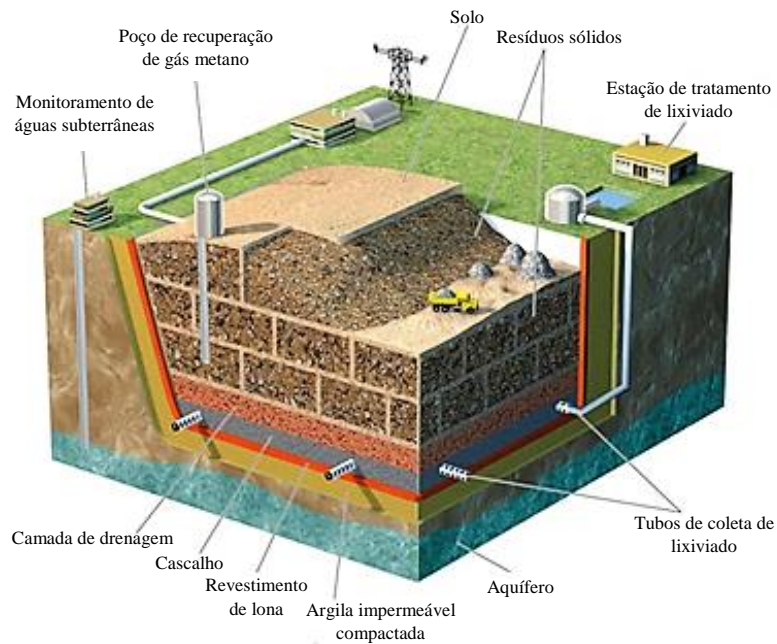


Figura 9: Esquema característico de um aterro sanitário.  
Fonte: WITHGOTT e BRENNAN (2011).

Apesar de serem considerados como uma tecnologia simples, os aterros sanitários podem enfrentar dificuldades na implantação e operação, principalmente em relação à produção de lixiviado, que necessita de tratamento adequado, devido a suas características altamente poluidoras. O lixiviado vem da infiltração da água da chuva, da umidade contida nos resíduos (MIECZKOWSKI *et al.*, 2016), do influxo de água subterrânea e da decomposição microbiana aeróbia e anaeróbia dos resíduos orgânicos (FERRAZ, 2014).

A composição e características do lixiviado do aterro dependem de uma variedade de parâmetros, como tipos de resíduos, ou seja, o conteúdo de água e o grau de compactação destes resíduos antes da disposição final nos aterros; condições climáticas, que permite a entrada de líquido na massa de resíduos por meio da precipitação e as perdas por evaporação; da técnica de operação do aterro (coberturas impermeáveis, requisitos de revestimento, como argila, geotêxteis e ou lonas), que controlam a quantidade de água que entra na massa de resíduos (RENOU *et al.*, 2008).

Uma série complexa de reações químicas e biológicas ocorre dentro do aterro, influenciada por fatores importantes que determinam as vias de degradação dos resíduos. Nos aterros, os resíduos sofrem pelo menos cinco fases de degradação, acompanhados pela formação de vários compostos e emissões (KJELDSEN *et al.*, 2002; SCHIOPU e GAVRILESCU, 2010):

(I) Fase aeróbia: água e dióxido de carbono são os principais produtos, com segundo liberado como gás ou absorvido na água para formar ácido carbônico, que dá acidez ao lixiviado;

(II) Fase acidogênica: principais produtos são dióxido de carbono, hidrogênio, amônia e ácidos orgânicos;

(III) Fase acetogênica: são formados ácido acético e seus derivados, dióxido de carbono e hidrogênio;

(IV) Fase metanogênica: composição do gás de aterro típico - aproximadamente 60% de metano e 40% de dióxido de carbono.

(V) Fase aeróbia: dióxido de carbono, água.

É possível que certas partes do aterro estejam em diferentes fases de decomposição. Além disso, esses processos podem continuar mesmo após o aterro ter encerrado a disposição de resíduos (SCHIOPU E GAVRILESCU, 2010).

O tratamento adequado do lixiviado é primordial na proteção das águas subterrâneas, rios, lagos e solos, tendo em vista que este líquido tem grande potencial de afetar negativamente os habitats de seres vivos no local afetado, os recursos naturais e a saúde humana (BRENNAN *et al.*, 2017). O lixiviado dos aterros sanitários de RSU é um efluente complexo, que pode ser caracterizado como uma solução à base de água, com quatro grupos de poluentes principais: matéria orgânica dissolvida (álcoois, ácidos, aldeídos, açúcares de cadeia curta, etc.), componentes inorgânicos (cátions e ânions comuns incluindo sulfato, cloreto, ferro, alumínio, zinco e amônia), metais pesados (Pb, Cd, Ni, Cu, Hg) e compostos orgânicos xenobióticos tais como compostos halogenados (LI *et al.*, 2009). Pode-se, no entanto, considerar que, de forma geral, os lixiviados contêm elevadas concentrações de matéria orgânica dissolvida, substâncias inorgânicas e outros componentes, tais como mostrado na Tabela 3. (MANNARINO *et al.*, 2011).

Tabela 3: Características de lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos (RSU).

Parâmetro	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> , exceto pH)		
	Aterros novos (menos de 2 anos)		Aterros antigos
	Faixa de variação	Típico	(mais de 10 anos)
DBO <sub>5</sub>	2.000 – 30.000	10.000	100 - 200
COT	1.500 – 20.000	6.000	80 - 160
DQO	3.000 – 20.000	18.000	100 - 500
Sólidos suspensos totais	200 – 2.000	500	100 – 400
Nitrogênio orgânico	10 – 800	200	80 – 120
Nitrogênio amoniacal	10 – 800	200	20 – 40
Nitrato	5 - 40	25	5 - 10
Fósforo total	4 – 100	30	5 – 10
Alcalinidade como CaCO <sub>3</sub>	1.000 – 10.000	3.000	200 – 1.000
pH	4,5 – 7,5	6,0	6,6 – 7,5
Dureza total como CaCO <sub>3</sub>	300 – 10.000	3.500	200 – 500

Fonte: Adaptado de TCHOBANOGLIOUS *et al.* (1993) e MANNARINO *et al.* (2011).

Cerca de 200 compostos perigosos já foram identificados no lixiviado, como compostos aromáticos, compostos halogenados, fenóis e pesticidas. Todos esses poluentes têm efeito cumulativo, ameaçador e prejudicial à sobrevivência das formas de vida aquática, ecologia e cadeias alimentares, levando a grandes problemas de saúde pública, incluindo efeitos carcinogênicos, toxicidade aguda e genotoxicidade (MUKHERJEE *et al.*, 2015). Outro sério problema do lixiviado, que merece especial atenção, é a elevada concentração de nitrogênio amoniacal, uma vez que provoca problemas graves, como a aceleração do processo de eutrofização, que pode ser fatal para a vida aquática, e dificulta a desinfecção do fornecimento de água para abastecimento, além de ter um cheiro ofensivo e também carcinogênico (PÉREZ *et al.*, 2012).

Muitos processos têm sido propostos para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários, os quais incluem tratamento por métodos biológicos, anaeróbios e aeróbios (LI e ZHAO, 2001). Porém, devido ao baixo conteúdo de matéria orgânica biodegradável e às altas concentrações de nitrogênio amoniacal no lixiviado, o tratamento biológico direto pode resultar em desempenho aquém do desejável, pois altos níveis de nitrogênio amoniacal são tóxicos e inibem o processo de nitrificação (POPESCU, 2010). E ainda, os sistemas de tratamento biológico são influenciados por fatores ambientais e de projeto,

como pH, temperatura, carga orgânica aplicada, tempo de retenção de sólidos, entre outros fatores (RANJAN *et al.*, 2016).

Devido à baixa eficiência no tratamento de lixiviado por sistemas biológicos, os processos físico-químicos ganharam maiores destaques no tratamento desses efluentes (POPESCU, 2010). Os principais métodos de tratamento físico-químicos são coagulação/floculação, *stripping* com ar, ozonização, osmose inversa, adsorção em carvão ativado e processos de oxidação avançada (POA) (PANIZZA e MARTINEZ-HUITLE, 2013). E ainda, quando se deseja obter tratamento satisfatório para remoção de determinado poluente, é empregado várias combinações de processos, como aplicação de *stripping* com ar com diferentes valores de pH para remover compostos orgânicos voláteis e alguns inorgânicos, sendo esse método mais comumente utilizado para remover nitrogênio amoniacal na forma amônia livre (volátil) (FERRAZ *et al.*, 2013); adsorção em carvão ativado para remover orgânicos e metais; coagulação/floculação para remover coloides e metais (GOTVAJN *et al.*, 2009); processo de oxidação avançada (POA) com  $\text{Fe}_2^+/\text{H}_2\text{O}_2$  (reagente de Fenton) para aumentar a biodegradabilidade do lixiviado, por meio, por exemplo da oxidação de compostos aromáticos (LIU *et al.*, 2015). No entanto, estes processos e suas combinações encarecem bastante o tratamento como um todo, pois são tecnologias de elevado custo em comparação com os métodos biológicos (REN, 2017).

Apesar de sua baixa eficiência no tratamento de lixiviado, a busca por processos biológicos é de suma importância, por serem mais baratos e sustentáveis. Desta forma, novos sistemas foram desenvolvidos nos últimos anos e vem alcançando bons resultados, como o processo de Anammox e o lodo granular aeróbio. O processo Anammox é um processo de conversão biológica litoautotrófica altamente exergônico, no qual o amônio é convertido em nitrogênio por um grupo de bactérias do filo dos Planctomicetos (JETTEN *et al.*, 2001). Esses microrganismos usam  $\text{CO}_2$  como única fonte de carbono e têm a capacidade de oxidar amônia a nitrogênio gasoso usando nitrito como o aceptor de elétrons em uma condição anóxica (SHAIKH *et al.*, 2013).

O processo de Anammox é um método bastante eficiente e econômico, podendo economizar até 90% dos custos de operação em comparação ao processo tradicional de remoção de nitrogênio (JETTEN *et al.*, 2001). Neste caso a oxidação microbiana de amônio e nitrito para nitrogênio gasoso ocorre sob condições anóxicas estritas e não é necessária nenhuma fonte de carbono orgânico (VAN DONGEN *et al.*, 2007). WANG *et*

*al.* (2016) relataram tratamento de lixiviados antigos pelo processo de nitrificação combinado ao anammox com 94% de remoção total de nitrogênio, quando a concentração de amônio no afluente foi de 1330 mg.L<sup>-1</sup> (REN *et al.*, 2017a).

Recentemente, o lodo granular aeróbio, que é uma tecnologia bastante promissora e que supera inúmeras desvantagens do processo de lodos ativados conforme reportado na seção 2.2.3, vem sendo estudado como alternativa para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário (WEI *et al.*, 2012; DI BELLA e TORREGROSSA, 2014; MIECZKOWSKI *et al.*, 2016, REN *et al.*, 2017).

Outra estratégia bastante comum em vários aterros sanitários é a recirculação do lixiviado para as células do aterro. Através do método de recirculação, o volume do efluente é significativamente reduzido, mas as emissões de gases de efeito estufa (GEE) podem aumentar durante a recirculação (WANG *et al.*, 2014) e ainda aumentar a concentração de poluentes no lixiviado, os quais se tornam cada vez mais concentrados.

#### 2.5.1. Co-tratamento de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico

No co-tratamento de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico, o lixiviado produzido no aterro sanitário é transportado para uma estação de tratamento de esgoto (ETE) onde é tratado juntamente com os efluentes domésticos (YALCUK E UGURLU, 2009). O co-tratamento do lixiviado com efluentes domésticos é considerado como uma alternativa para superar as limitações do tratamento biológico de lixiviado velho devido à sua baixa biodegradabilidade, porém, tal estratégia pode submeter a ETE a choques de carga e influenciar negativamente a atividade dos microrganismos nessa planta.

Analisar a composição do lixiviado é um fator bastante importante quando se deseja realizar o tratamento combinado, pois estes efluentes apresentam cargas orgânicas e nitrogenadas bastante variáveis, o que pode influenciar no percentual final de lixiviado a ser adicionado ao efluente doméstico, tendo em vista que, mesmo com baixo fator de diluição, é possível que ocorra um aumento expressivo nas cargas de nitrogênio e matéria orgânica (FILHO, 2017).

Em estudos desenvolvidos por WU *et al.* (2015), MOJIRI *et al.* (2014) e CAPODICI *et al.* (2014), não foram observados impactos negativos no desempenho da ETE até uma carga hidráulica total do lixiviado de 10% do total de efluentes municipais que entram na estação de tratamento. No entanto, BRENNAN *et al.* (2017), trabalhando com lixiviado intermediário, com cargas volumétricas de até 50% da carga total NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N

de esgoto doméstico, não observaram inibição dos processos de nitrificação, porém, quando utilizou-se um lixiviado jovem e uma carga volumétrica um pouco superior a 2% (equivalente a 90% do total da carga  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ), observaram uma diminuição significativa na nitrificação.

O co-tratamento de lixiviado com o esgoto sanitário em ETEs é uma boa alternativa, que vem sendo aplicada em alguns países. Na Irlanda, praticamente todos os aterros de RSU enviam o lixiviado para tratamento em ETE, contudo a proporção máxima de lixiviado em relação ao esgoto em termos de volume não ultrapassa 4% (BRENNAN *et al.*, 2015, FILHO, 2017). Na Turquia, o lixiviado é tratado numa proporção de 2% da vazão total (diluição de 50 vezes) em uma ETE com sistemas de lodos ativados (CALLI *et al.*, 2005; FILHO, 2017).

No Brasil, o co-tratamento de lixiviado com esgoto doméstico em ETE vem crescendo, contudo, existem muitos questionamentos quanto ao efeito de tal codisposição na eficiência das estações, tendo em vista que muitas delas não foram projetadas para receber e tratar (adicionalmente) o lixiviado de RSU (CAMPOS, 2014). Essa forma de tratamento conjunta é escolhida devido às vantagens econômicas, e por não ser exigido o padrão de nitrogênio amoniacal no lançamento de efluentes quando lixiviado e esgoto são tratados conjuntamente em ETE, uma vez que a legislação do CONAMA nº 430 limita a concentração máxima desse parâmetro de  $20 \text{ mgNH}_4^+\text{-N.L}^{-1}$  no efluente final apenas para efluentes industriais (BRASIL, 2011). No aterro sanitário de Belo Horizonte, parte do lixiviado produzido é levado para a ETE Arrudas (LANGE *et al.*, 2006). Em Campinas, apesar do município possuir 10 estações de tratamento de esgoto, o co-tratamento do lixiviado com o esgoto sanitário é realizado apenas na estação Piçarrão, devido à proximidade com o aterro sanitário (FILHO, 2017).

## ***2.6. Geração e composição dos efluentes da indústria têxtil***

A indústria têxtil é responsável por gerar um grande volume de efluentes com elevada carga orgânica e substâncias químicas complexas, incluindo corantes, detergentes, óleos e materiais refratários, que podem ser tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos para vários organismos aquáticos e espécies de peixes (SARAYU *et al.*, 2012). Além disso, essas atividades industriais geram resíduos de produtos químicos que evaporam no ar, podendo ser inalados através da respiração ou absorvidos pela pele de seres humanos (VERMA *et al.*, 2012).

A composição das águas residuárias têxteis depende dos diferentes compostos de base orgânica, produtos químicos e corantes usados nas etapas industriais de processamento seco e úmido. Nas usinas de processamento a seco, são gerados principalmente resíduos sólidos devido aos rejeitos de algodão. No outro grupo, desengomagem, limpeza, branqueamento, mercerização, tingimento, impressão e acabamento são os principais estágios de processamento, que utiliza uma grande quantidade de água. Porém, o consumo de água varia muito neste tipo de indústria, dependendo dos processos específicos operados na fábrica, do equipamento utilizado e da filosofia predominante de uso da água (VERMA *et al.*, 2012).

Os componentes dos principais poluentes envolvidos em vários estágios durante o processamento por via úmida da indústria têxtil são mostrados na Figura 10. Devido à complexidade envolvida nos processos em diferentes estágios, as águas residuárias têxteis geralmente contêm uma mistura complexa de produtos químicos. Além disso, foram relatados também elevados riscos associados aos vários produtos químicos usados em nos variados estágios do processamento têxtil (LEE *et al.*, 2006; JADHAV *et al.*, 2007; SHI *et al.*, 2007; ANOUZLA *et al.*, 2009).

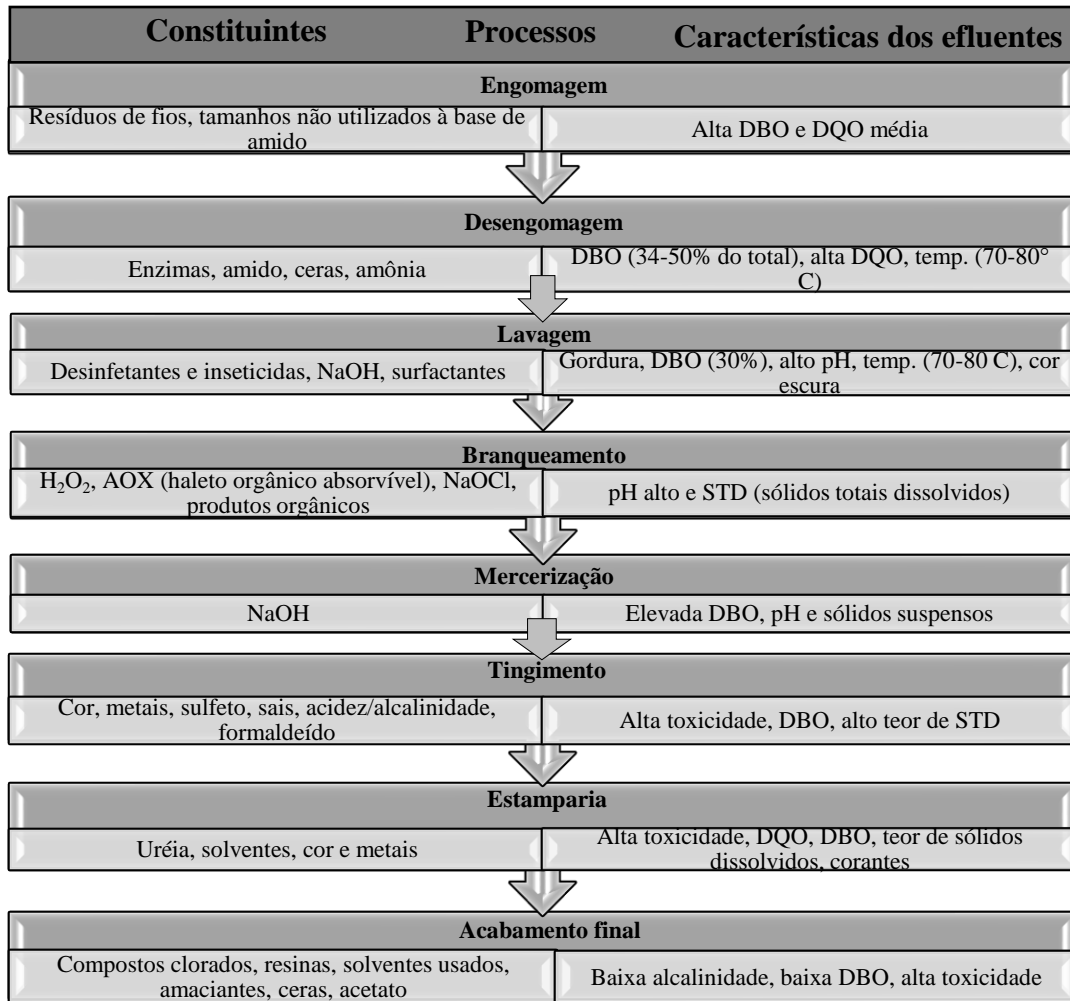


Figura 10: O componente dos principais poluentes envolvidos em vários estágios de uma indústria têxtil.

Fonte: Adaptado de VERMA *et al.* (2012).

Conforme visto no Fluxograma (Figura 10), o efluente da indústria têxtil é altamente poluidor, contendo produtos químicos orgânicos e inorgânicos, como agentes de acabamento, surfactantes, compostos inibidores, substâncias ativas, compostos de cloro, sais, sólidos dissolvidos, e altas concentrações de corantes (KHANDEGAR e SAROHA, 2013).

### 2.6.1. Classificação dos corantes

Os corantes são compostos orgânicos amplamente utilizados em várias indústrias, como têxtil, couro, plástico, alimentos, farmacêutica e indústrias de fabricação de tintas (POPLI e PATEL, 2015). A caracterização de corantes é baseada na sua estrutura química e aplicação. Eles são compostos por átomos responsáveis pela cor do corante chamados




cromóforos, bem como um substituto de elétrons ou doador substituto que causa ou intensifica a cor dos cromóforos, chamado auxocromo (VERMA *et al.*, 2012). Alguns dos cromóforos mais importantes são os grupos azo (N = N-), carbonilo (-C=O), metino (-CH=), nitro (-NO<sub>2</sub>) e quinóide, enquanto que para os auxocromos os mais importantes são a amina (-NH<sub>3</sub>), carboxil (-COOH), sulfonato (-SO<sub>3</sub>H) e hidroxila (-OH). Os auxocromos podem pertencer às classes de corante ácidos, básicos, diretos, azóicos, cuba, enxofre, reativos e complexos metálicos (KHANDEGAR e SAROHA, 2013).

Aproximadamente um milhão de toneladas de corantes são produzidos anualmente no mundo, sendo que os corantes azóicos constituem a maior e mais versátil classe com mais de 2000 diferentes corantes usados atualmente {Formatting Citation} e representando cerca de 70% em peso (FARABEGOLI *et al.*, 2010). Os corantes azo são usados principalmente para fornecer as cores amarelo, laranja e vermelho. Para obter a cor alvo, normalmente uma mistura de corantes vermelhos, amarelos e azuis é aplicada nos banhos dos processos têxteis. Estes três corantes não têm necessariamente a mesma estrutura química, e podem conter muitos cromóforos diferentes, dentre os quais os corantes azo, antraquinona e ftalocianina são os grupos mais importantes (SANTOS *et al.*, 2007).

Entre os corantes azo, destaca-se o Reactive Red 239 (RR239), (Tabela 4), que é um conhecido corante mono-azo que tem sido amplamente utilizado no processo de tingimento da indústria têxtil. Esse composto se caracteriza por ter uma estrutura poli aromática de alta massa molar. Além disso, ele contém átomos de nitrogênio e grupos sulfonados que dificultam a quebra da molécula do corante (KARADAG *et al.*, 2008).

Tabela 4: Características do Reactive Red 239 (RR239).

<b>Estrutura molecular</b>	
<b>Fórmula química</b>	C <sub>31</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>7</sub> O <sub>19</sub> S <sub>6</sub>
<b>Peso molecular</b>	1026.373
<b>λ<sub>max</sub>. (nm)</b>	540 - 542
<b>Número C.I.</b>	18220

Fonte: Adaptado de KARTAL (2019).

### 2.6.2. Degradação de corantes em efluentes da indústria têxtil

Os efluentes das indústrias têxteis, principalmente os provenientes das etapas de tingimento, estampagem e acabamento, são extremamente difíceis de tratar devido ao alto teor de poluentes como surfactantes, íons de metais pesados, detergentes, solventes, compostos recalcitrantes e corantes (LOTITO *et al.*, 2012). Devido ao alto peso molecular e às estruturas complexas, esses efluentes apresentam baixa biodegradabilidade (VERMA *et al.*, 2012)

Os mecanismos de remoção de cor são a separação física e a quebra dos corantes, seguido pela descoloração por adsorção/biodegradação. Os métodos adotados para a remoção de corantes se enquadram em três categorias principais: biológico, físico e químico (Figura 11). Apesar dos principais métodos adotados atualmente serem os físicos e químicos, eles têm as desvantagens de serem muitas vezes economicamente inviáveis, devido os altos custos com energia e produtos químicos, e ainda não são capazes de remover completamente os corantes azos recalcitrantes e/ou seus metabólitos orgânicos, gerando uma quantidade significativa de lodo que pode causar problemas de poluição secundária (SARATALE *et al.* 2011a).

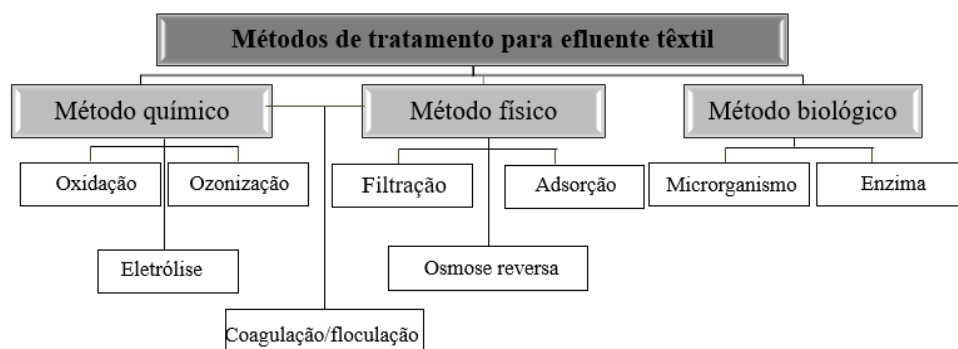


Figura 11: Métodos de tratamento para a remoção de corantes do efluente de águas residuárias.

<sup>a</sup>A coagulação-floculação pode ser considerada um processo físico-químico.

Fonte: Adaptado de SARATALE *et al.* (2011a).

Na coagulação, a atração eletrostática entre o corante solúvel e a molécula de polímero devido à carga oposta de cada um permite a formação de coágulos, resultando na geração de grandes quantidades de lodo. A coagulação é eficaz para corantes sulfurosos e dispersivos. Os corantes ácidos, diretos, de cuba e reativos, coagulam, mas não se fixam nas fibras, enquanto os corantes catiônicos não coagulam. A adsorção é um

método eficaz para diminuir a concentração de orgânicos dissolvidos no efluente. Mas, a regeneração do adsorvente possui um alto custo e envolve a perda do mesmo. Na filtração por membranas, a membrana apropriada é capaz de remover todos os tipos de corantes. Os requisitos de espaço são menores e não há geração de lodo. Há uma redução no uso de água, uma vez que pode ser completamente reciclada e reutilizada. Porém, esse tipo de tratamento possui um elevado custo, devido ao uso dos equipamentos e à incrustação da membrana, e ainda, o descarte de concentrados é outro inconveniente (KHANDEGAR e SAROHA, 2013). Sendo assim, os sistemas biológicos estão se tornando mais atraentes devido aos menores custos envolvidos. A descoloração e degradação microbiana ou enzimática é uma alternativa ecologicamente correta e competitiva em termos de custos, quando comparados aos métodos de tratamento físico-químicos (Saratale et al. 2011a). Assim, além de ser economicamente viável e sustentável, os métodos biológicos para tratamento de efluentes têxteis podem levar à mineralização completa de corantes (POPLI e PATEL, 2015).

Apesar das vantagens inerentes ao processo biológico, estações de tratamento que recebem efluentes contendo corantes têm alto potencial para formar produtos tóxicos de biodegradação, como aminas tóxicas, benzidina e seus derivados, entre outros compostos. Sendo assim, é imprescindível que o tratamento biológico aconteça em duas fases sequenciais, isto é, anaeróbia e aeróbia. A descoloração do corante azo por reações sequenciais envolve a degradação do corante azo pela redução ou clivagem da ligação azo em condições anaeróbias e biotransformação final de aminas aromáticas em condições aeróbicas (KOLEKAR *et al.*, 2012). Sob condições aeróbicas, a maioria das aminas aromáticas e outros compostos orgânicos são degradados. Aminas aromáticas podem ser mineralizadas por enzimas não específicas através de hidroxilação e abertura do anel dos compostos aromáticos (O'NEILL *et al.*, 2000). No entanto, algumas delas ainda são bastante recalcitrantes (SARATALE *et al.*, 2011).

A eficiência de remoção de cor por processo biológico anaeróbio tem sido relatada como sendo maior que 80% e, em alguns casos, até 100% para uma variedade de corantes azoicos. A extensão e a taxa de descoloração anaeróbia de corantes azoicos são influenciadas por vários parâmetros, tais como estrutura e concentração de corante, suplementação do meio com diferentes fontes de carbono e nitrogênio, doador de elétrons e mediador redox (POPLI e PATEL, 2015).

O uso de enzimas oxidativas é uma alternativa para realizar o tratamento de efluentes da indústria têxtil, visando a degradação do corante. As enzimas são

biocatalisadores produzidos por células vivas para propiciar reações bioquímicas específicas e os processos metabólicos das células, sendo indispensáveis à manutenção e atividade da vida (PANDEY *et al.*, 2017). As enzimas oxidoredutoras, como lignina peroxidase, lacases, tirosinase, azoredutase, flavina redutase e aminopirina N-desmetilase, têm sido utilizadas principalmente na descoloração e degradação de corantes azo (SARATALE *et al.*, 2011).

Como as enzimas possuem atividade catalítica para aumentar a taxa de reação, podem ser utilizadas mesmo em quantidades muito pequenas (SARKAR *et al.*, 2017). A utilização de enzimas no tratamento de efluentes, comparados aos processos convencionais, oferece várias vantagens, como capacidade de degradação de compostos tóxicos ou recalcitrantes e a operacionalidade em faixas mais amplas de concentração de poluentes, de pH e de temperatura. E ainda, seu uso dispensa o período de aclimação, não existindo também a produção de biomassa durante o tratamento do efluente (FORGIARINI, 2006; ANSELMO *et al.*, 2008; BAUMER, 2015). No entanto, o método enzimático para tratamento de efluentes ainda permanece limitado devido à capacidade limitada de produção de enzima, e a produção em larga escala é ainda um desafio (SARKAR *et al.*, 2017).

**Referências**

- ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos No Brasil** – 2014. Disponível em: [www.abrelpe.org.br](http://www.abrelpe.org.br). Acesso em: 22/07/2016.
- ADAV, S. S.; LEE, D.-J.; LAI, J.-Y. Potential cause of aerobic granular sludge breakdown at high organic loading rates. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 85, n. 5, p. 1601–1610, 2010.
- AKPOR, O. B., MUCHIE, M. Environmental and public health implications of wastewater quality. *African Journal of Biotechnology*, v. 10, n. 13, p. 2379–2387, 2011.
- AL-WABEL, M. I.; AL YEHYA, W. S.; AL-FARRAJ, A. S.; EL-MAGHRABY, S. E. Characteristics of landfill leachates and bio-solids of municipal solid waste (MSW) in Riyadh City, Saudi Arabia. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, v. 10, n. 2, p. 65–70, 2011.
- ANSELMO, A. M. ALMEIDA-VARA, E., SENA-MARTINS, G., FERREIRA-LEITÃO, V. S. Enzimas em Catálise. In BON, E. P. S.; FERRARA, M. A.; CORVO, M. L.; VERMELHO, A. B.; PAIVA, C. L. A.; ALENCASTRO, R. B.; COELHO, R. R. R. *Enzimas em Biotecnologia: Produção, Aplicação e Mercado*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.
- ANGELA, M.; BÉATRICE, B.; MATHIEU, S. Biologically induced phosphorus precipitation in aerobic granular sludge process. *Water Research*, v. 45, n. 12, p. 3776–3786, 2011.
- ANOUZLA, A.; ABROUKI, Y.; SOUABI, S.; SAFI, M.; RHBAL, H. Colour and COD removal of disperse dye solution by a novel coagulant: Application of statistical design for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2–3, p. 1302–1306, 2009.
- AZIZ, S. Q.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S.; BASHIR, M. J. K.; UMAR, M. Leachate characterization in semi-aerobic and anaerobic sanitary landfills: A comparative study. *Journal of Environmental Management*, v. 91, n. 12, p. 2608–2614, 2010.
- BARNES, D.; BLISS, P.J. (1983). *Biological control of nitrogen in wastewater treatment*. New York: E&F Spon.
- BARR, J. J.; COOK, A. E.; BOND, P. L. Granule formation mechanisms within an aerobic wastewater system for phosphorus removal. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 76, n. 22, p. 7588–7597, 2010.
- BASSIN, J. P.; KLEEREBEZEM, R.; DEZOTTI, M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures. *Water Research*, v. 46, n. 12, p. 3805–3816, 2012.

- BATES, B., KUNDZEWICZ, Z. W., WU, S., & PALUTIKOF, J. (2008). *Climate Change and Water: Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom, New York: Cambridge University Press.
- BAUMER, J. D. 2015. 192f. Remoção de cor e determinação da toxicidade de soluções de corantes têxteis degradados pela enzima *horseradish peroxidase* (HRP). Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, UFSC, Florianópolis - SC.
- BECH, M. C. Biological nutrient removal in SBR technology: from floccular to granular sludge, 2011. Universitat de Girona.
- BEG, S.A., HASSAN, M.M., CHAUDHRY, M.A.S. Effect on sinusoidal perturbations of feed concentration on multi-substrate carbon oxidation and nitrification process in an upflow packed-bed biofilm reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 65, pp. 165-174, 1997.
- BORTOLI, M., KUNZ, A., SOARES, H. M., FILHO, P. B., & COSTA, R. H. (2012). Emissão de óxido nitroso nos processos de remoção biológica de nitrogênio de efluentes. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 1-6.
- BEUN, J. J., HENDRIKS, A., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., MORGENROTH, E., WILDERER, P. A., HEIJNEN, J. J. 1999 Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. *Water Res.* 33, 2283–2290.
- BINDHU, B. K.; MADHU, G. Influence of Organic Loading Rates on Aerobic Granulation Process for the Treatment of Wastewater. *Journal of Clean Energy Technologies*, v. 1, n. 2, p. 84–87, 2013.
- BORTOLI, M., KUNZ, A., SOARES, H. M., FILHO, P. B., & COSTA, R. H. (2012). Emissão de óxido nitroso nos processos de remoção biológica de nitrogênio de efluentes. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 1-6.
- BRASIL. **LEI Nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Presidência da República, 2010.
- BRENNAN, R.B.; HEALY, M. G.; MORRISON, L.; HYNES, S.; NORTON, D.; CLIFFORD, E. Management of landfill leachate: The legacy of European Union Directives. *Waste Management*, vol.55, p.355-363, 2015.
- BRENNAN, R. B.; CLIFFORD, E.; DEVROEDT, C.; MORRISON, L.; HEALY, M. G. Treatment of landfill leachate in municipal wastewater treatment plants and impacts on effluent ammonium concentrations. *Journal of Environmental Management*, v. 188, p. 64–72, 2017.
- CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC, B. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. *Chemosphere*, v.59, p.819-829, 2005.
- CALUWÉ, M.; DOBBELEERS, T.; D’AES, J.; et al. Formation of aerobic granular sludge during the treatment of petrochemical wastewater. *Bioresource Technology*, 2017.

- CALUWÉ, M., DAENS, D., BLUST, R., GEUENS, L., DRIES, J., 2017. The sequencing batch reactor as an excellent configuration to treat wastewater from the petrochemical industry. *Water Sci. Technol.* 75, 793–801.
- CAMPOS, J. R. Descarte de Lixiviado de aterros sanitários em estações de tratamento de esgoto: uma análise crítica. *Revista DAE*, v. 62, n. 197, p. 6–17, 2014.
- CAMPOS, A. R. C., 2012, *Tratamento conjugado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto sanitário em lagoas de estabilização rasas*. Dissertação M.Sc., Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, PB, Brasil.
- CAPODICI, M.; DI TRAPANI, D.; VIVIANI, G. Co-treatment of landfill leachate in laboratory-scale sequencing batch reactors: Analysis of system performance and biomass activity by means of respirometric techniques. *Water Science and Technology*, v. 69, n. 6, p. 1267–1274, 2014.
- CHAKINALA, A. G.; GOGATE, P. R.; BURGESS, A. E.; BREMNER, D. H. Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. *Chemical Engineering Journal*, v. 152, n. 2–3, p. 498–502, 2009.
- CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSELL, D. G. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 1–2, p. 1–18, 2009.
- CHEN, Y. Y.; LEE, D. J. Effective aerobic granulation: Role of seed sludge. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 52, p. 118–119, 2015.
- CHIU, Y. C.; LEE, L. L.; CHANG, C. N.; CHAO, A. C.; Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 1-7. 2007.
- CHUA, S. L.; LIU, Y.; LI, Y.; et al. Reduced intracellular c-di-GMP content increases expression of quorum sensing-regulated genes in *Pseudomonas aeruginosa*. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, v. 7, n. OCT, p. 1–8, 2017.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução N°430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n°357, de 17 de março de 2005 do CONAMA. CONAMA, 2011.
- CORDI, L., ASSALIN, M. R., DIEZ, M. C., & DURAN, N. Montagem, Partida E Operação De Um Sistema De Lodos Ativados Para O Tratamento De Efluentes: Parâmetros Físico-Químicos E Biológicos. *Engenharia Ambiental, Espírito Santo do Pinhal, SP*, v. 5, p. 97–115, 2008.
- DAHALAN, F. A.; ABDULLAH, N.; YUZIR, A.; et al. A proposed aerobic granules size development scheme for aerobic granulation process. *Bioresource Technology*, v. 181, p. 291–296, 2015.

DAIMS, H., LEBEDEVA, E. V., PJEVAC, P., HAN, P., HERBOLD, C., ALBERTSEN, M., JEHLICH, N., PALATINSZKY, M., VIERHEILIG, J., BULAEV, A., et al.: Complete nitrification by Nitrospira bacteria. *Nature* 2015, 528:504-509.

DATA, A. J. C. E. Comments & Replies Comments on “Adsorption Equilibrium and Kinetics of Reactive Black 5 and Reactive Red 239 in Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Zeolite”. , , n. Table 2, p. 322–323, 2008.

DE KREUK, M. K.; PRONK, M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Formation of aerobic granules and conversion processes in an aerobic granular sludge reactor at moderate and low temperatures. *Water Research*, v. 39, n. 18, p. 4476–4484, 2005.

DE KREUK, M. K.; HEIJNEN, J. J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Simultaneous COD, nitrogen, and phosphate removal by aerobic granular sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 90, n. 6, p. 761–769, 2005.

DE KREUK, M. K.; KISHIDA, N.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Aerobic granular sludge - State of the art. *Water Science and Technology*, v. 55, n. 8–9, p. 75–81, 2007.

DE KREUK, M. K.; KISHIDA, N.; TSUNEDA, S.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Behavior of polymeric substrates in an aerobic granular sludge system. *Water Research*, v. 44, n. 20, p. 5929–5938, 2010.

DENG, S.; WANG, L.; SU, H. Role and influence of extracellular polymeric substances on the preparation of aerobic granular sludge. *Journal of Environmental Management*, v. 173, p. 49–54, 2016.

DERLON, N.; WAGNER, J.; DA COSTA, R. H. R.; MORGENROTH, E. Formation of aerobic granules for the treatment of real and low-strength municipal wastewater using a sequencing batch reactor operated at constant volume. *Water Research*, v. 105, p. 341–350, 2016.

DI BELLA, G.; TORREGROSSA, M. Aerobic Granular Sludge for Leachate Treatment. *Chemical Engineering Transactions*, v. 38, p. 493–498, 2014.

DI IACONI, C.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. *Biochemical Engineering Journal*, v. 31, n. 2, p. 118–124, 2006.

DOBBELEERS, T. Biological nutrient removal via nitrification-denitrification using granular sludge treating industrial wastewaters from the food industry, 2018. University of Antwerp, Faculty of Applied Engineering, Research Group Bio-Chemical Green Engineering & Materials (BioGEM), Belgium.

DOBRETISOV, S.; TEPLITSKI, M.; PAUL, V. Mini-review: quorum sensing in the marine environment and its relationship to biofouling. *Biofouling*, v. 25, n. 5, p. 413–27, 2009.

DUTTA, A.; SARKAR, S. Sequencing Batch Reactor for Wastewater Treatment: Recent Advances. *Current Pollution Reports*, v. 1, n. 3, p. 177–190, 2015.



- EKAMA, G.A., WENTZEL, M.C. Nitrogen Removal. In: HENZE, M., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., EKAMA, G., BRDJANOVIC, D. Biological wastewater treatment principles, modelling and design. London: IWA Publishing, 87-138, 2008.
- ETIENNE, P. & YU-TUNG, L., 2012. Aerobic Granular Sludge Technology for Wastewater Treatment. In P. Etienne & L. Yu-Tung, eds. Biological Sludge Minimization and Biomaterials/Bioenergy Recovery Technologies. 1st ed. New Jersey, USA: Wiley.
- FARABEGOLI, G.; CHIAVOLA, A.; ROLLE, E.; NASO, M. Decolorization of Reactive Red 195 by a mixed culture in an alternating anaerobic-aerobic Sequencing Batch Reactor. *Biochemical Engineering Journal*, v. 52, n. 2–3, p. 220–226, 2010.
- FERRAZ, F. D. M. 252 p. Estudo de tratabilidade dos lixiviados de aterros sanitários - ênfase no tratamento consorciado com esgoto sanitário em sistemas aeróbios. Tese de Doutorado, Engenharia Hidráulica e Saneamento, USP, São Carlos - SP, 2014.
- FIGUEROA, M., MOSQUERA-CORRAL, A., CAMPOS, J., MÉNDEZ, R. 2008. Treatment of saline wastewater in SBR aerobic granular reactors. *Water Sci. Technol.* 58, 479–485.
- FIGUEROA, M.; VAL DEL RÍO, A.; CAMPOS, J. L.; MÉNDEZ, R.; MOSQUERA-CORRAL, A. Filamentous bacteria existence in aerobic granular reactors. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 38, n. 5, p. 841–851, 2015.
- FILHO, J. L. P., 2017. Lixiviado de aterro sanitário: alternativas de tratamento para o cenário brasileiro. Tese de Doutorado, Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas -SP.
- FORGIARINI, E. Degradação de Corantes e Efluentes Têxteis Pela Enzima Horseradish Peroxidase (HRP). 2006. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- FRANCA, R. D. G.; VIEIRA, A.; MATA, A. M. T.; et al. Effect of an azo dye on the performance of an aerobic granular sludge sequencing batch reactor treating a simulated textile wastewater. *Water Research*, v. 85, p. 327–336, 2015.
- FREITAS, K. R., 2002. 162 f. Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil. Dissertação de mestrado, Engenharia Química, UFSC, Florianópolis - SC.
- GAO, D.; LIU, L.; LIANG, H.; WU, W.-M. Aerobic granular sludge: characterization, mechanism of granulation and application to wastewater treatment. *Critical reviews in biotechnology*, v. 31, n. 2, p. 137–52, 2011.
- GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. V. Chemical Engineering & Process Technology Production , Characterization and Treatment of Textile Effluents : A Critical Review. , v. 5, n. 1, p. 1–18, 2014.
- GINORIS, Y. P.; AMARAL, A. L.; FERREIRA, E. C.; COELHO, M. A. Z.; NICOLAU,

- Aplicação de técnicas de análise de imagem e de estatística multivariável no reconhecimento de protozoários e metazoários típicos de sistemas por lodos ativados. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte - MG, Anais, 2003.
- GONZALEZ-GIL, G.; HOLLIGER, C. Dynamics of microbial community structure of and enhanced biological phosphorus removal by aerobic granules cultivated on propionate or acetate. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 77, n. 22, p. 8041–8051, 2011.
- GOTVAJN, A. Ž.; TIŠLER, T.; ZAGORC-KONČAN, J. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2–3, p. 1446–1456, 2009.
- GUPTA, A. B.; Thiosphaerapantotropha: a sulphur bacterium capable of simultaneous heterotrophic nitrification and aerobic denitrification. *Enzyme and Technology*, 21, pp. 589-595, 1997.
- GUO, G.; WU, D.; EKAMA, G. A.; et al. Denitrifying sulfur conversion-associated EBPR: Effects of temperature and carbon source on anaerobic metabolism and performance. *Water Research*, v. 141, p. 9–18, 2018.
- HENRIET, O.; MEUNIER, C.; HENRY, P.; MAHILLON, J. Improving phosphorus removal in aerobic granular sludge processes through selective microbial management. *Bioresource Technology*, v. 211, p. 298–306, 2016.
- HENZE, M., HARREMOES, P., LA COUR JANSEN, J., ARVIN, E., 2002. Wastewater treatment: Biological and chemical processes, second edition.
- HOLMAN, J. B.; WAREHAM, D. G. COD, ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/denitrification process. *Biochemical Engineering Journal*, v. 22, n. 2, p. 125–133, 2005.
- Intergovernmental Panel on Climate Change/Organization for Economic Cooperation and Development (IPCC). (1997). *Revised 2007 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*. three volumes, Paris, France
- JADHAV, J. P.; PARSHETTI, G. K.; KALME, S. D.; GOVINDWAR, S. P. Decolourization of azo dye methyl red by *Saccharomyces cerevisiae* MTCC 463. *Chemosphere*, v. 68, n. 2, p. 394–400, 2007.
- JANG, H. M.; HA, J. H.; PARK, J. M.; KIM, M. S.; SOMMER, S. G. Comprehensive microbial analysis of combined mesophilic anaerobic-thermophilic aerobic process treating high-strength food wastewater. *Water Research*, v. 73, p. 291–303, 2015.
- JETTEN, M.S.M.; WAGNER, M.; FUERST, J.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; KUENEN, J.G.; STROUS, M. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2001, 12, 283–288.

- JIANG, H. L.; TAY, J. H.; TAY, S. T. L. Aggregation of immobilized activated sludge cells into aerobically grown microbial granules for the aerobic biodegradation of phenol. *Letters in Applied Microbiology*, v. 35, n. 5, p. 439–445, 2002.
- JIANG, X.; YUAN, Y.; MA, F.; TIAN, J.; WANG, Y. Enhanced biological phosphorus removal by granular sludge in anaerobic/aerobic/anoxic SBR during start-up period. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 13, p. 5760–5771, 2016.
- JOHNS, M. R. Developments in wastewater treatment in the meat processing industry: a review. *Bioresource Technology*, v. 54, p. 203–216, 1995.
- JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. *Tratamento de esgotos domésticos*. 4ª. ed. ABES. Rio de Janeiro. 2005.
- KARADAG, D.; TURAN, M.; AKGUL, E.; TOK, S. & FAKI, A. Adsorption Equilibrium and Kinetics of Reactive Black 5 and Reactive Red 239 in Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Zeolite. *J. Chem. Eng.* v. 52, p. 1615–1620, 2007.
- KARTAL, O. Decolorization of Reactive Red 239 Using UV-C Activated Peroxydisulfate. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 28, n. 5, p. 3261–3267, 2019.
- KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 949–963, 2013.
- KJELDTSEN, M. A. BARLAZ, A. P. ROOKER, A. BAUN, A. LEDIN, T. H. Christensen, Present and Long-term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2002, 32, 297.
- KOLEKAR, Y. M.; NEMADE, H. N.; MARKAD, V. L.; et al. Decolorization and biodegradation of azo dye, reactive blue 59 by aerobic granules. *Bioresource Technology*, v. 104, p. 818–822, 2012.
- LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JÚNIOR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente Fenton. *Engenharia sanitária e ambiental*, vol.11, n.2, abril/junho, p.175-183, 2006.
- LAWSON, C. E.; LÜCKER, S. Complete ammonia oxidation: an important control on nitrification in engineered ecosystems? *Current Opinion in Biotechnology*, v. 50, n. March, p. 158–165, 2018.
- LEE, D. J.; CHEN, Y. Y.; SHOW, K. Y.; WHITELEY, C. G.; TAY, J. H. Advances in aerobic granule formation and granule stability in the course of storage and reactor operation. *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 6, p. 919–934, 2010.
- LEE, Y. H.; MATTHEWS, R. D.; PAVLOSTATHIS, S. G. Biological Decolorization of Reactive Anthraquinone and Phthalocyanine Dyes Under Various Oxidation–Reduction Conditions. *Water Environment Research*, v. 78, n. 2, p. 156–169, 2006.

- LI, A. J.; LI, X. Y.; YU, H. Q. Effect of the food-to-microorganism (F/M) ratio on the formation and size of aerobic sludge granules. *Process Biochemistry*, v. 46, n. 12, p. 2269–2276, 2011.
- LI, D.; LV, Y.; ZENG, H.; ZHANG, J. Effect of sludge retention time on continuous-flow system with enhanced biological phosphorus removal granules at different COD loading. *Bioresource Technology*, v. 219, p. 14–20, 2016.
- LI, X. Z., ZHAO, Q. L. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen as pretreatment. *Chemosphere* 44, 37–43, 2001.
- LI, R.; YUE, D.; LIU, J.; NIE, Y. Size fractionation of organic matter and heavy metals in raw and treated leachate. *Waste Management*, v. 29, n. 9, p. 2527–2533, 2009.
- LI, Y.; LIU, Y.; XU, H. Is sludge retention time a decisive factor for aerobic granulation in SBR? *Bioresource Technology*, v. 99, n. 16, p. 7672–7677, 2008.
- LIN, H.; GAO, W.; MENG, F.; et al. Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 42, n. 7, p. 677–740, 2012.
- LIN, Y. M.; NIEROP, K. G. J.; GIRBAL-NEUHAUSER, E.; ADRIAANSE, M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Sustainable polysaccharide-based biomaterial recovered from waste aerobic granular sludge as a surface coating material. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 4, p. 24–29, 2015.
- LIU, Y.; TAY, J. H. The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge. *Water Research*, v. 36, n. 7, p. 1653–1665, 2002.
- LIU, Y.; TAY, J. H. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. *Biotechnology Advances*, v. 22, n. 7, p. 533–563, 2004.
- LIU, Y. Factors Affecting Aerobic Granulation. , p. 99–114, 2005.
- LIU, Y.; LIU, Q. S. Causes and control of filamentous growth in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. *Biotechnology Advances*, v. 24, n. 1, p. 115–127, 2006.
- LIU, Y.; KANG, X.; LI, X.; YUAN, Y. Performance of aerobic granular sludge in a sequencing batch bioreactor for slaughterhouse wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 190, p. 487–491, 2015.
- LOTITO, A. M.; FRATINO, U.; MANCINI, A.; BERGNA, G.; DI IACONI, C. Effective aerobic granular sludge treatment of a real dyeing textile wastewater. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 69, p. 62–68, 2012.
- LOUZEIRO, N. R. et al. Methanol-induced biological nutrient removal kinetics in a full-scale sequencing batch reactors. *Water Research*. v.36(11), p. 2721-2732, 2002.

- MACHADO, R. M. G.; FREIRE, V. H.; SILVA, P. C.; FIGUERÊDO, D. V.; FERREIRA, P. E. Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios. 1 ed. Belo Horizonte: Segrac, 2002, 223 p.
- MADIGAN, T. M.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. Brock biology of microorganisms. 8. ed. New York. Prentice Hall, 1997.
- MAJUMDAR, D. The Blue Baby Syndrome: Nitrate poisoning in humans. *Resonance*, v. 8, n. 10, p. 20–30, 2003.
- MANNARINO, C. F.; FERREIRA, J. A.; MOREIRA, J. C. Tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico como alternativa para a solução de um grave problema ambiental e de saúde pública – revisão bibliográfica. *Caderno Saúde Colet.*, v. 19, n. 1, p. 11–19, 2011.
- MARGOT, J.; LOCHMATTER, S.; BARRY, D. A.; HOLLIGER, C. Role of ammonia-oxidizing bacteria in micropollutant removal from wastewater with aerobic granular sludge. *Water Science and Technology*, v. 73, n. 3, p. 564–575, 2016.
- MARQUES, J.; RANGEL, C. Revisão. , v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.
- MARTINS, A. M. P.; KARAHAN, Ö.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Effect of polymeric substrate on sludge settleability. *Water Research*, v. 45, n. 1, p. 263–273, 2011.
- MAURER, M.; BOLLER, M. Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. *Water Science and Technology*, v. 39, n. 1, p. 147–163, 1999.
- MCSWAIN BS, IRVINE RL, W. P. Causes and control of filamentous growth in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. *Water Sci Technol*, v. 49, p. 19–25, 2004.
- METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. 4a ed. New York: McGraw Hill, 2003.
- MEZOHEGYI, G.; BENGHA, C.; STUBER, F.; et al. Novel bioreactor design for decolourisation of azo dye effluents. *Chemical Engineering Journal*, v. 143, n. 1–3, p. 293–298, 2008.
- MIECZKOWSKI, D.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; RUSANOWSKA, P.; ŚWIĄTCZAK, P. Temperature-induced changes in treatment efficiency and microbial structure of aerobic granules treating landfill leachate. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 32, n. 6, 2016.
- MISHIMA, K. AND NAKAMURA, M. Self-immobilization of aerobic activated sludge - A pilot study of the Aerobic Upflow Sludge Blanket Process in municipal sewage treatment. *Water Science & Technology*, v. 23, p. 981–990, 1991.
- MOHAMMED, S. A. M.; SHANSHOOL, H. A. Phosphorus removal from water and waste water by chemical precipitation using Alum and Calcium Chloride. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, v. 10, n. 2, p. 1–6, 2009.

- MOJIRI, A.; AZIZ, H. A.; ZAMAN, N. Q.; AZIZ, S. Q.; ZAHED, M. A. Powdered ZELIAC augmented sequencing batch reactors (SBR) process for co-treatment of landfill leachate and domestic wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 139, p. 1–14, 2014.
- MOSQUERA-CORRAL, A.; DE KREUK, M. K.; HEIJNEN, J. J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Effects of oxygen concentration on N-removal in an aerobic granular sludge reactor. *Water Research*, v. 39, n. 12, p. 2676–2686, 2005.
- MOURA, L. L.; DUARTE, K. L. S.; SANTIAGO, E. P.; MAHLER, C. F.; BASSIN, J. P. Strategies to re-establish stable granulation after filamentous outgrowth: Insights from lab-scale experiments. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018.
- MUKHERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, S.; HASHIM, M. A.; GUPTA, B. SEN. Contemporary environmental issues of landfill leachate: Assessment and remedies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 5, p. 472–590, 2015.
- MURPHY, H. M.; MCBEAN, E. A.; FARAHBAKHS, K. A critical evaluation of two point-of-use water treatment technologies: can they provide water that meets WHO drinking water guidelines? *Water Health*, v. 8, p. 611–630, 2010.
- NANCHARAI, Y. V.; KIRAN KUMAR REDDY, G. Aerobic granular sludge technology: Mechanisms of granulation and biotechnological applications. *Bioresource Technology*, v. 247, n. August 2017, p. 1128–1143, 2018.
- NANCHARAI, Y. V.; REDDY, G. K. K. Aerobic granular sludge technology: mechanisms of granulation and biotechnological applications. *Bioresource Technology*, 2017. Elsevier Ltd.
- O'NEILL, C.; LOPEZ, A.; ESTEVES, S.; et al. Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 53, n. 2, p. 249–254, 2000.
- OEHMEN, A.; CARVALHO, G.; LOPEZ-VAZQUEZ, C. M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; REIS, M. A. M. Incorporating microbial ecology into the metabolic modelling of polyphosphate accumulating organisms and glycogen accumulating organisms. *Water Research*, v. 44, n. 17, p. 4992–5004, 2010.
- OEHMEN, A.; LEMOS, P. C.; CARVALHO, G.; et al. Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. *Water Research*, v. 41, n. 11, p. 2271–2300, 2007.
- OLIVEIRA, A. B. DE M.; ORRICO, A. C. A.; JÚNIOR, M. A. P. O.; SUNADA, N. DA S.; CENTURION, S. R. Biodigestão anaeróbia de efluente de abatedouro avícola. *Revista Ceres*, v. 59, n. 6, p. 690–700, 2012.
- OTHMAN, I.; ANUAR, A. N.; UJANG, Z.; et al. Livestock wastewater treatment using aerobic granular sludge. *Bioresource Technology*, v. 133, p. 630–634, 2013.
- PEREZ, G.; SAIZ, J.; IBAÑEZ, R.; URTIAGA, A. M.; ORTIZ, I. Assessment of the

formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates. *Water Research*, v. 46, n. 8, p. 2579–2590, 2012.

PAERL, H. W.; PAUL, V. J. Climate change: Links to global expansion of harmful cyanobacteria. *Water Research*, v. 46, n. 5, p. 1349–1363, 2011. Elsevier Ltd.

PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 59, n. 2, p. 73–84, 2007.

PANDEY, K.; SINGH, B.; PANDEY, A. K.; et al. Application of Microbial Enzymes in Industrial Waste Water Treatment. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, v. 6, n. 8, p. 1243–1254, 2017.

PANIZZA, M.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate - Comparison between Ti-Ru-Sn ternary oxide, PbO<sub>2</sub> and boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, v. 90, n. 4, p. 1455–1460, 2013.

PATUREAU, D.; BERNET, N.; DELGENÈS, J. P.; MOLETTA, R.; Effect of dissolved oxygen and carbon-nitrogen loads on denitrification by an aerobic consortium. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 54, pp. 535-542. 2000.

PICKBRENNER, K. Uso de reator sequencial em batelada (RSB) para Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2002, Porto Alegre.

PIJUAN, M.; WERNER, U.; YUAN, Z. Reducing the startup time of aerobic granular sludge reactors through seeding floccular sludge with crushed aerobic granules. *Water Research*, v. 45, n. 16, p. 5075–5083, 2011.

POPESCU, M. Sufficient conditions for existence solution of linear two-point boundary problem in minimization of quadratic functional. *Proceedings of the Romanian Academy Series A - Mathematics Physics Technical Sciences Information Science*, v. 11, n. 4, p. 287–293, 2010.

POPLI, S.; PATEL, U. D. Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 12, n. 1, p. 405–420, 2015.

PRONK, M.; ABBAS, B.; AL-ZUHAIRY, S. H. K.; et al. Effect and behaviour of different substrates in relation to the formation of aerobic granular sludge. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 99, n. 12, p. 5257–5268, 2015.

PRONK, M.; DE KREUK, M. K.; DE BRUIN, B.; et al. Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment. *Water Research*, v. 84, p. 207–217, 2015. Elsevier Ltd.

QIN, L.; LIU, Y.; TAY, J. H. Effect of settling time on aerobic granulation in sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal*, v. 21, n. 1, p. 47–52, 2004.

- RANJAN, K.; CHAKRABORTY, S.; VERMA, M.; IQBAL, J.; NARESH KUMAR, R. Co-treatment of old landfill leachate and municipal wastewater in sequencing batch reactor (SBR): Effect of landfill leachate concentration. *Water Quality Research Journal of Canada*, v. 51, n. 4, p. 377–387, 2016.
- REN, Y. Evaluation of Landfill Leachate Treatment Using Aerobic Granular Sludge and Activated Sludge, 2017. University of Manitoba - Canada.
- REN, Y.; FERRAZ, F.; KANG, A. J.; YUAN, Q. Treatment of old landfill leachate with high ammonium content using aerobic granular sludge. *Journal of Biological Engineering*, v. 11, n. 1, p. 1–8, 2017. Journal of Biological Engineering.
- REN, Y.; FERRAZ, F.; LASHKARIZADEH, M.; YUAN, Q. Comparing young landfill leachate treatment efficiency and process stability using aerobic granular sludge and suspended growth activated sludge. *Journal of Water Process Engineering*, v. 17, n. February, p. 161–167, 2017a.
- RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 468–493, 2008.
- Royal HaskoningDHV. Disponível em: <<https://www.royalhaskoningdhv.com/>>. Acesso em 7 de dezembro de 2018.
- SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007.
- SÁNCHEZ, M., MOSQUERA-CORRAL, A., MÉNDEZ, R., LEMA, J. M. Simple methods for the determination of the denitrifying activity of sludges. In: *Bioresource Technology*, v. 75, n.1, p. 1-6, out., 2000.
- SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, n. 1, p. 138–157, 2011.
- SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater-A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 167, n. 3, p. 645–661, 2012.
- SARKAR, S.; BANERJEE, A.; HALDER, U.; BISWAS, R.; BANDOPADHYAY, R. Degradation of Synthetic Azo Dyes of Textile Industry: a Sustainable Approach Using Microbial Enzymes. *Water Conservation Science and Engineering*, v. 2, n. 4, p. 121–131, 2017.
- SCHIOPU, A. M.; GAVRILESCU, M. Options for the Treatment and Management of Municipal Landfill Leachate: Common and Specific Issues. *Clean - Soil, Air, Water*, v. 38, n. 12, p. 1101–1110, 2010.



- SCHWARZENBECK, N., ERLEY, R., MC SWAIN, B.S., WILDERER, P.A., IRVINE, R.L., 2004. Treatment of malting wastewater in a granular sludge sequencing batch reactor (SBR). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 32, 16–24.
- SCHWARZENBECK, N.; ERLEY, R.; WILDERER, P. A. Aerobic granular sludge in an SBR-system treating wastewater rich in particulate matter. *Water Science and Technology*, v. 49, n. 11–12, p. 41–46, 2004.
- SCHWARZENBECK, N.; BORGES, J. M.; WILDERER, P. A. Treatment of dairy effluents in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 66, n. 6, p. 711–718, 2005.
- SEDLAK, R. (1991). *Phosphorus and nitrogen from municipal wastewater: principles and practice*. Chelsea: Lewis Publisher.
- SEVIOUR, T.; YUAN, Z.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; LIN, Y. Aerobic sludge granulation: A tale of two polysaccharides? *Water Research*, v. 46, n. 15, p. 4803–4813, 2012.
- SHAIKH, ZIAUDDIN AHAMMAD, DAVID GRAHAM, J. D. Wastewater Treatment : Biological. , n. January, p. 2645–2656, 2013.
- 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, n. 6, p. 882–894, 2010.
- SHENG, G. PING; LI, A. JIE; LI, X. YAN; YU, H. QING. Effects of seed sludge properties and selective biomass discharge on aerobic sludge granulation. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, n. 1, p. 108–114, 2010.
- SHI, B.; LI, G.; WANG, D.; FENG, C.; TANG, H. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, n. 1–2, p. 567–574, 2007.
- SHOW, K. Y., & LEE, D. J. & TAY, J. H. Aerobic Granulation: Advances and Challenges. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 167, n. Aerobic Granular Sludge, p. 1622–1640, 2012.
- SIPMA, J.; OSUNA, M. B.; EMANUELSSON, M. A. E.; CASTRO, P. M. L. Biotreatment of industrial wastewaters under transient-state conditions: Process stability with fluctuations of organic load, substrates, toxicants, and environmental parameters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 2, p. 147–197, 2010.
- SONG, Z.; PAN, Y.; ZHANG, K.; REN, N.; WANG, A. Effect of seed sludge on characteristics and microbial community of aerobic granular sludge. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22, n. 9, p. 1312–1318, 2010.
- SU, K.-Z.; YU, H.-Q. Formation and Characterization of Aerobic Granules in a Sequencing Batch Reactor Treating Soybean-Processing Wastewater. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 8, p. 2818–2827, 2005.

- SURAMPALLI, R. Y.; TYAGI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. *Bioresource Technology*, v. 61, n. 2, p. 151-157, 1997.
- TAY, J. H.; LIU, Q. S.; LIU, Y. The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 57, n. 1–2, p. 227–233, 2001.
- TAY, J.-H., JIANG, H.L., TAY, S.T.L. 2004. High-rate biodegradation of phenol by aerobically grown microbial granules, *Journal of Environmental Engineering*, v. 130, pp. 1415-1423.
- TAY, J. H., LIU, Q.S., LIU, Y., 2004. The effect of upflow air velocity on the structure of aerobic granules cultivated in a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology* 49 (11e12), 35 e 40.
- TCHOBANOGLIOUS, G., TIESEN, H., and VIGIL, S.A. 1993. *Integrated Solid Waste Management*. Singapore: Mc- Graw-Hill International Editions.
- VAL DEL RÍO, A.; FIGUEROA, M.; MOSQUERA-CORRAL, A.; CAMPOS, J. L.; MENDEZ, R. Stability of aerobic granular biomass treating the effluent from a seafood industry. *International Journal of Environmental Research*, v. 7, n. 2, p. 265–276, 2013.
- VAN DONGEN, L. G. J. M; JETTEN, M. S. M; VAN LOOSDRECHT, MCM. *The Combined Sharon/Anammox Process - A Sustainable Method for N-removal from Sludge Water*. Holanda: IWA Publishing, 72 p. 2007.
- VAN HAANDEL, A. C., MARAIS, G. V. R. *O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operações*. Campina Grande: epgraf, 472 p. 1999.
- VAN LARSDRECHT, M. C. 2005. *Role of biological processes in phosphate recovery*. Natural History Museum, London.
- VAN LOOSDRECHT, M. C. M., EIKELBOOM, D., GJALTEMA, A., MULDER, A., TIJHUIS, J. J. H. Biofilm structures. *Water Science and Technology*, v. 32, n. 8, p. 35–43, 1995.
- VAN LOOSDRECHT, M. C. M., BRDJANOVIC, D. Anticipating the next century of wastewater treatment. *Science*. 27 Jun 2014: Vol. 344, Issue 6191, pp. 1452-1453.
- VERAWATY, M.; PIJUAN, M.; YUAN, Z.; BOND, P. L. Determining the mechanisms for aerobic granulation from mixed seed of floccular and crushed granules in activated sludge wastewater treatment. *Water Research*, v. 46, n. 3, p. 761–771, 2012.
- VERAWATY, M.; TAIT, S.; PIJUAN, M.; YUAN, Z.; BOND, P. L. Breakage and growth towards a stable aerobic granule size during the treatment of wastewater. *Water Research*, v. 47, n. 14, p. 5338–5349, 2013.
- VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical

coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012.

VIGNESWARAN, S.; SUNDARAVADIVEL, M.; CHAUDHARY, D. S. Sequencing Batch Reactors: Principles Design/Operation and Case studies. *Water and Wastewater Treatment Technologies*, p. 17, 2007.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3ª Edição. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

WAN, C.; YANG, X.; LEE, D. J.; et al. Formation of filamentous aerobic granules: role of pH and mechanism. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 98, n. 19, p. 8389–8397, 2014.

WAN, J.; MOZO, I.; FILALI, A.; et al. Evolution of bioaggregate strength during aerobic granular sludge formation. *Biochemical Engineering Journal*, v. 58–59, n. 1, p. 69–78, 2011.

WANG, S. G.; LIU, X. W.; GONG, W. X.; et al. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 11, p. 2142–2147, 2007.

WANG, X.; JIA, M.; CHEN, X.; et al. Greenhouse gas emissions from landfill leachate treatment plants: A comparison of young and aged landfill. *Waste Management*, v. 34, n. 7, p. 1156–1164, 2014.

WANG, Y.; JIANG, X.; WANG, H.; et al. Comparison of performance, microorganism populations, and bio-physiochemical properties of granular and flocculent sludge from denitrifying phosphorus removal reactors. *Chemical Engineering Journal*, v. 262, p. 49–58, 2015.

WANG, Z.; PENG, Y.; MIAO, L.; et al. Continuous-flow combined process of nitrification and ANAMMOX for treatment of landfill leachate. *Bioresource Technology*, v. 214, p. 514–519, 2016.

WEI, Y.; JI, M.; LI, R.; QIN, F. Organic and nitrogen removal from landfill leachate in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. *Waste Management*, v. 32, n. 3, p. 448–455, 2012.

WINKLER, M. K. H.; BASSIN, J. P.; KLEEREBEZEM, R.; et al. Selective sludge removal in a segregated aerobic granular biomass system as a strategy to control PAO-GAO competition at high temperatures. *Water Research*, v. 45, n. 11, p. 3291–3299, 2011.

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J. V. Landfill leachate treatment methods: A review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 4, n. 1, p. 51–61, 2006.

WITHGOTT, J., & BRENNAN, S. R. (2011). *Environment: the science behind the stories*. 4th ed. San Francisco, CA: Pearson Benjamin Cummings.

- WU, L.; ZHANG, L.; SHI, X.; et al. Analysis of the impact of reflux ratio on coupled partial nitrification-anammox for co-treatment of mature landfill leachate and domestic wastewater. *Bioresource Technology*, v. 198, p. 207–214, 2015.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. *Wastewater technology fact sheet: sequencing batch reactors*. EPA/932/F-99/073, 1999.
- YALCUK, A.; UGURLU, A. Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 9, p. 2521–2526, 2009.
- YOO, H., AHN, K. H., LEE, H. J., LEE, K. H., KWAK, Y. J., & SONG, K. G. (1999). Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *Water Research*, 145-154.
- ZANCHETT, G. Cyanobacteria and Cyanotoxins: From Impacts on Aquatic Ecosystems and Human Health to Anticarcinogenic Effects., p. 1896–1917, 2013.
- ZHANG, H., HE, Y., JIANG, T., YANG, F., 2011. Research on characteristics of aerobic granules treating petrochemical wastewater by acclimation and co-metabolism methods. *Desalination* 279, 69–74.
- ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D.-J. Aerobic granular processes: Current research trends. *Bioresource Technology*, v. 210, n. January, p. 1–7, 2016.
- ZHAO, X.; CHEN, Z.; SHEN, J.; WANG, X. Performance of aerobic granular sludge in different bioreactors. *Environmental Technology*, v. 35, n. 8, p. 938–944, 2014.
- ZHAO, X.; CHEN, Z.; WANG, X.; et al. Remediation of pharmaceuticals and personal care products using an aerobic granular sludge sequencing bioreactor and microbial community profiling using Solexa sequencing technology analysis. *Bioresource Technology*, v. 179, p. 104–112, 2015.
- ZHENG, Y. M.; YU, H. Q.; LIU, S. J.; LIU, X. Z. Formation and instability of aerobic granules under high organic loading conditions. *Chemosphere*, v. 63, n. 10, p. 1791–1800, 2006.
- ZHOU, J.; WANG, H.; YANG, K.; MA, F.; LV, B. Optimization of operation conditions for preventing sludge bulking and enhancing the stability of aerobic granular sludge in sequencing batch reactors. *Water Science and Technology*, v. 70, n. 9, p. 1519–1525, 2014.
- ZHU, G.; PENG, Y.; LI, B.; et al. Biological removal of nitrogen from wastewater. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 192, n. February, p. 159–195, 2008.
- ZHU, L.; QI, H. YING; LV, M. LE; et al. Component analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during aerobic sludge granulation using FTIR and 3D-EEM technologies. *Bioresource Technology*, v. 124, p. 455–459, 2012.

ZHU, L.; YU, Y.; DAI, X.; XU, X.; QI, H. Optimization of selective sludge discharge mode for enhancing the stability of aerobic granular sludge process. *Chemical Engineering Journal*, v. 217, p. 442–446, 2013.

ZHU, L.; ZHOU, J.; LV, M.; et al. Specific component comparison of extracellular polymeric substances (EPS) in flocs and granular sludge using EEM and SDS-PAGE. *Chemosphere*, v. 121, p. 26–32, 2015.

ZOPPAS, F. M.; BERNARDES, A. M.; MENEGUZZI, Á. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 21, n. 1, p. 29–42, 2016.

ZUTHI, M. F. R.; GUO, W. S.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I. Enhanced biological phosphorus removal and its modeling for the activated sludge and membrane bioreactor processes. *Bioresource Technology*, v. 139, p. 363–374, 2013.

**Start-up do lodo granular aeróbio com grânulos armazenados e o impacto da temperatura na cinética de nitrificação e remoção de fósforo**

### **3. Start-up de um sistema de lodo granular aeróbio a partir de grânulos armazenados e o impacto da temperatura na cinética de nitrificação e remoção de fósforo**

#### **3.1. Introdução**

As demandas atuais de uma população humana em rápido crescimento e a necessidade de uma sociedade mais sustentável vêm acelerando o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes visando melhorias nos processos e contribuição para o aproveitamento e reciclagem dos recursos (VAN LOOSDRECHT e BRDJANOVIC, 2014). O lodo granular aeróbio é considerado uma das principais tecnologias promissoras para o tratamento biológico de efluentes do século XXI (LONG *et al.*, 2015). Além de inovador, é um processo bastante eficiente e pode minimizar alguns custos de operação comumente encontrados em planta de lodos ativados, tais como aqueles relacionados com reciclo de lodo e instalação de diversos reatores anaeróbios, anóxicos e aeróbios para promover a remoção de matéria orgânica combinada à remoção de nutrientes.

O lodo granular aeróbio (LGA) possui uma estrutura agregada microbiana densa e forte, elevada velocidade de sedimentação, além de permitir alcançar alta concentração de biomassa no reator (SONG *et al.*, 2010) e remoção simultânea de nitrogênio e fósforo em um único sistema operacional. Além disso, apresenta tolerância à toxicidade e resistência a elevadas cargas orgânicas (LONG *et al.*, 2015). Apesar das vantagens associadas ao lodo granular aeróbio em relação a outras tecnologias de tratamento biológico de efluentes domésticos e industriais, a granulação aeróbia pode apresentar problemas de instabilidade e desintegração dos grânulos durante operação prolongada (YUAN *et al.*, 2017), fator que muitas vezes impede sua aplicação prática. Porém, o mecanismo exato que provoca a desintegração dos grânulos ainda é motivo de investigação. Além disso, outra barreira que dificulta a expansão da tecnologia são os elevados tempos de partida, uma vez que a formação do lodo granular a partir de lodo ativado, é um processo lento, conforme relatados em alguns trabalhos (FIGUEROA *et al.*, 2008; YILMAZ *et al.*, 2008; NI *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2010; BASSIN *et al.*, 2019).

FIGUEROA *et al.* (2008), estudando o tratamento de efluente da indústria de conserva de pescado em um reator inoculado com lodo ativado visando a formação de lodo granular aeróbio, observaram que durante os primeiros dias de operação do reator não houve formação de grânulos, e sim de uma biomassa que apresentava uma estrutura

fofa. Os grânulos formados não eram estáveis e se fragmentavam em pequenos pedaços que logo eram arrastados para fora do reator, e, somente após o 75° dia de operação, foi observado a formação de grânulos maduros. YILMAZ *et al.* (2008), trabalhando com um RBS para o tratamento um efluente de matadouro simulado, verificaram que o reator alcançou a granulação após o 170° dia de operação. BASSIN *et al.* (2019), avaliando o desenvolvimento de lodo granular aeróbio sob condições de clima tropical com efluente sintético, observaram o início da aglutinação dos microrganismos para a formação dos grânulos somente a partir do trigésimo dia de operação, porém, os grânulos formados apresentaram grandes quantidades de organismos filamentosos em sua superfície. Esse fato promoveu o arraste de parte da biomassa para fora do reator, devido à baixa sedimentabilidade do lodo.

A dificuldade de formação de lodo granular a partir de lodo floculento se torna ainda mais relevante em reatores de escala plena, onde grande quantidade de biomassa granular deve ser formada. LIU *et al.* (2010), tratando águas residuárias reais (40% de esgoto doméstico e 60% industrial) em um reator em batelada sequencial em escala piloto, verificaram que o processo de transformação do lodo ativado para lodo granular demorou cerca de 400 dias, e ainda, a biomassa apresentava uma mistura de flocos e grânulos com proporção de lodo floculado. NI *et al.* (2009), tratando águas residuárias municipais em um RBS em escala piloto, alcançaram a granulação aeróbia a partir do lodo ativado, após operação de 300 dias, no entanto, 15% da biomassa era composta por lodo floculado.

Uma alternativa para reduzir o tempo de partida do reator e expandir a aplicação da tecnologia do lodo granular aeróbio seria a inoculação dos reatores com grânulos já formados, provenientes de plantas existentes. No entanto, o transporte entre diferentes localidades pode levar algum tempo, de modo que questões relacionadas ao armazenamento da biomassa sejam relevantes. Além disso, deve-se levar em consideração que o tempo de ativação dos grânulos após período de armazenamento torna-se imprevisível em função das distintas condições utilizadas durante sua estocagem (YUAN *et al.*, 2017).

Em geral, há sempre desafios a serem enfrentados durante o processo de armazenamento de grânulos aeróbios em diferentes substratos para manter a integridade da estrutura e a atividade dos microrganismos. Segundo estudos realizados por ADAV *et al.* (2007a) e TAY *et al.* (2002b), elevadas temperaturas mantidas durante o armazenamento dos grânulos ocasionam maiores taxas de hidrólise e respiração endógena, resultando em perda rápida da atividade microbiana e rápida desintegração dos



grânulos. Em contrapartida, baixas temperaturas podem inibir de forma efetiva a hidrólise celular. No entanto, as condições de baixa temperatura de armazenamento (por exemplo, entre -20°C a 4°C) resultam em alto consumo de energia para refrigeração da biomassa, o que não é propício para produção em larga escala e aplicação prática. Um estudo desenvolvido por ZHANG *et al.* (2005) apontou que grânulos aeróbios, após 6 meses de armazenamento à temperatura ambiente, demandaram longo período para serem ativados novamente, e ainda, após sua reativação, os mesmos apresentaram instabilidade estrutural e baixas eficiências de remoção de nutrientes. XU *et al.* (2010) também armazenaram grânulos em temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) por 21 dias, sem substrato, e observaram que a perda de estabilidade dos grânulos aeróbios pode estar relacionada à diminuição da concentração de proteínas na fração de SPE e à desintegração da estrutura proteica nos grânulos.

Foi reportado que, sob congelamento por períodos prolongados, a atividade microbiana pode ser drasticamente reduzida (LV *et al.*, 2013). GAO *et al.* (2012) estudaram os efeitos da temperatura e do substrato de armazenamento no desempenho de reativação dos grânulos. A biomassa granular foi armazenada durante 80 dias em água destilada e solução de glicose, nas temperaturas de -25°C, 4 °C e temperatura ambiente (20 – 26°C). Os autores observaram que a temperatura de armazenamento teve um enorme impacto sobre a morfologia e propriedades físicas dos grânulos, enquanto o substrato de armazenamento teve pouca influência. Os grânulos armazenados à temperatura de 4°C foram os que obtiveram a recuperação mais rápida. WAN *et al.* (2014) armazenaram grânulos a 4°C por mais de 1 ano em cinco meios líquidos: água, acetona, mistura de acetona e acetato de isoamila, água salgada e formaldeído. Os autores observaram que os grânulos armazenados nos quatro primeiros meios foram reativados com sucesso em 24 h de cultivo. WANG *et al.* (2008) armazenaram grânulos aeróbios por um período de 7 meses sob temperatura de 4°C, e perceberam que a atividade microbiana dos grânulos aeróbios diminuiu significativamente após o armazenamento. As bactérias heterotróficas atingiram sua menor atividade após 2 meses de armazenamento, enquanto que a atividade das bactérias nitrificantes foi reduzida após 4 meses de armazenamento. No entanto, após o contato com substratos e oxigênio, os grânulos se recuperaram rapidamente e a atividade microbiana aumentou gradualmente, sendo totalmente recuperada em 16 dias.

Apesar dos diversos estudos realizados focando na reativação de biomassa granular após certo período de estocagem em determinada condição, é de extrema

relevância pesquisar diferentes formas de armazenamento e as condições ótimas para reativação e manutenção da integridade estrutural da biomassa granular, no intuito de viabilizar a produção comercial de grânulos aeróbios de modo a facilitar a partida de novas plantas de tratamento de efluentes baseadas em LGA. Adicionalmente, elucidar a problemática relacionada à desintegração dos grânulos durante o período de estocagem é um fator crucial para a melhoria da tecnologia de LGA.

Portanto, este estudo teve como objetivo investigar a reativação da biomassa granular aeróbia armazenada sob refrigeração a 4°C, temperatura reportada como sendo propícia para a manutenção da estrutura e atividade dos grânulos, durante diferentes períodos de tempo (40 e 180 dias) e verificar a influência do tempo de armazenamento nas propriedades físicas e na capacidade de remoção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) dos grânulos. Adicionalmente, tendo em vista que a temperatura exerce influência direta nos processos bioquímicos de conversão dos poluentes em sistemas biológicos, especialmente na remoção de nutrientes (HUANG *et al.*, 2000; KIM *et al.*, 2006; GONZALEZ-MARTINEZ *et al.*, 2017), a cinética de nitrificação e remoção de fósforo por meio de LGA também foi avaliada em diferentes temperaturas (10 a 35°C) após a reativação da biomassa granular.

### **3.2. Materiais e Métodos**

#### **3.2.1. Armazenamento e reativação de grânulos aeróbios**

Os grânulos usados nessa pesquisa foram cultivados em um reator em batelada sequencial (RBS) que operava com um volume de trabalho de 1,5 litros (diâmetro interno de 5 cm e altura útil de 79 cm), à temperatura ambiente (20 - 27°C). O RBS a partir do qual se obteve a biomassa granular era operado em ciclos de 3 h, com 60 min de enchimento a partir da base do reator em condições anaeróbias, 112 min de aeração, 3 minutos de sedimentação e 5 min de descarte do efluente. O reator era alimentado com um meio sintético simulando um esgoto doméstico (Tabela 5) e operava com eficiência de remoção de matéria orgânica, amônio e fosfato acima de 90%. Os grânulos aeróbios possuíam coloração amarelo-claro e apresentavam ótimas propriedades físicas, como elevada densidade (1025 g.L<sup>-1</sup>) e velocidade de sedimentação (84 m.h<sup>-1</sup>) e baixo índice volumétrico de lodo (IVL) (43 mL.gSST<sup>-1</sup>).

Os grânulos foram retirados após o descarte do efluente tratado (final do ciclo) e colocados em uma peneira com abertura de 200  $\mu\text{m}$ , para garantir que apenas grânulos ficassem retidos na malha. Pois, para ser considerado LGA, o tamanho mínimo do grânulo deve ser torno de 0,2 mm, fato que permite separá-los corretamente dos flocos durante a fase de sedimentação (DE KREUK *et al.*, 2005). Após o processo de separação grânulos/flocos, a biomassa foi acondicionada em frascos SCHOTT com água da torneira e armazenada sob refrigeração à temperatura de 4 °C. Uma amostra de lodo foi mantida nessas condições durante 40 dias (Figura 12A e B), enquanto outra amostra foi armazenada durante 180 dias (Figura 12C e D).

Após o período de armazenamento, os grânulos aeróbios foram retirados dos frascos e inoculados no reator. O reator foi mantido em operação com os grânulos armazenados em cada condição (40 ou 180 dias) por 60 dias, em temperatura ambiente. O experimento realizado com grânulos armazenados por menor período de tempo (40 dias) será designado como Experimento 1, enquanto aquele no qual os grânulos armazenados foram estocados por 180 dias será designado como Experimento 2.

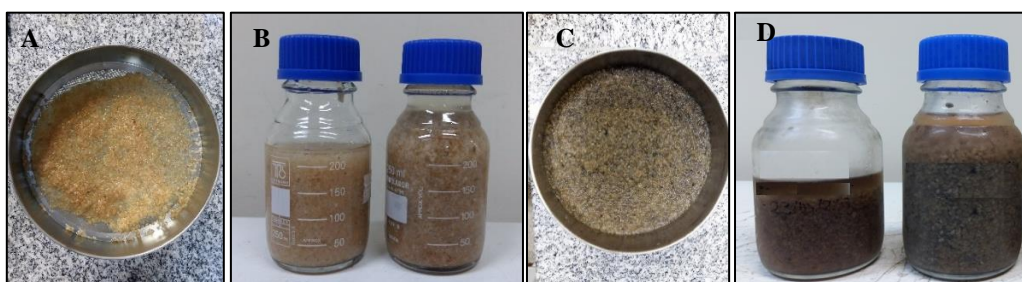


Figura 12: Grânulos armazenados em água da torneira por 40 (A e B) e 180 dias (C e D).

### *3.2.2. Aparato experimental*

O aparato experimental foi instalado nas dependências do Laboratório de Controle de Poluição das Águas (LABPOL), no Programa de Engenharia Química da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O experimento foi realizado em um RBS do tipo coluna de bolhas. O reator foi construído em coluna cilíndrica de vidro, com dimensões de 1,60 m de altura e 0,06 m de diâmetro interno, apresentando um volume total de 4,5 L (Figura 13). Seguindo as recomendações de BEUN *et al.* (1999), uma alta razão entre a altura útil e o diâmetro (A/D) de 8,7 foi adotada, a fim de favorecer a seleção dos grânulos pela diferença na velocidade de sedimentação entre esses e lodo floculento.

O sistema experimental era composto por reator de escala laboratorial, bombonas plásticas para alimentação do reator (A, B e C), compressor de ar, rotômetro, medidor de pH e temperatura, oxímetro, bombas peristálticas para alimentar e esvaziar o reator e sistema de automação para possibilitar a operação em bateladas sequenciais.

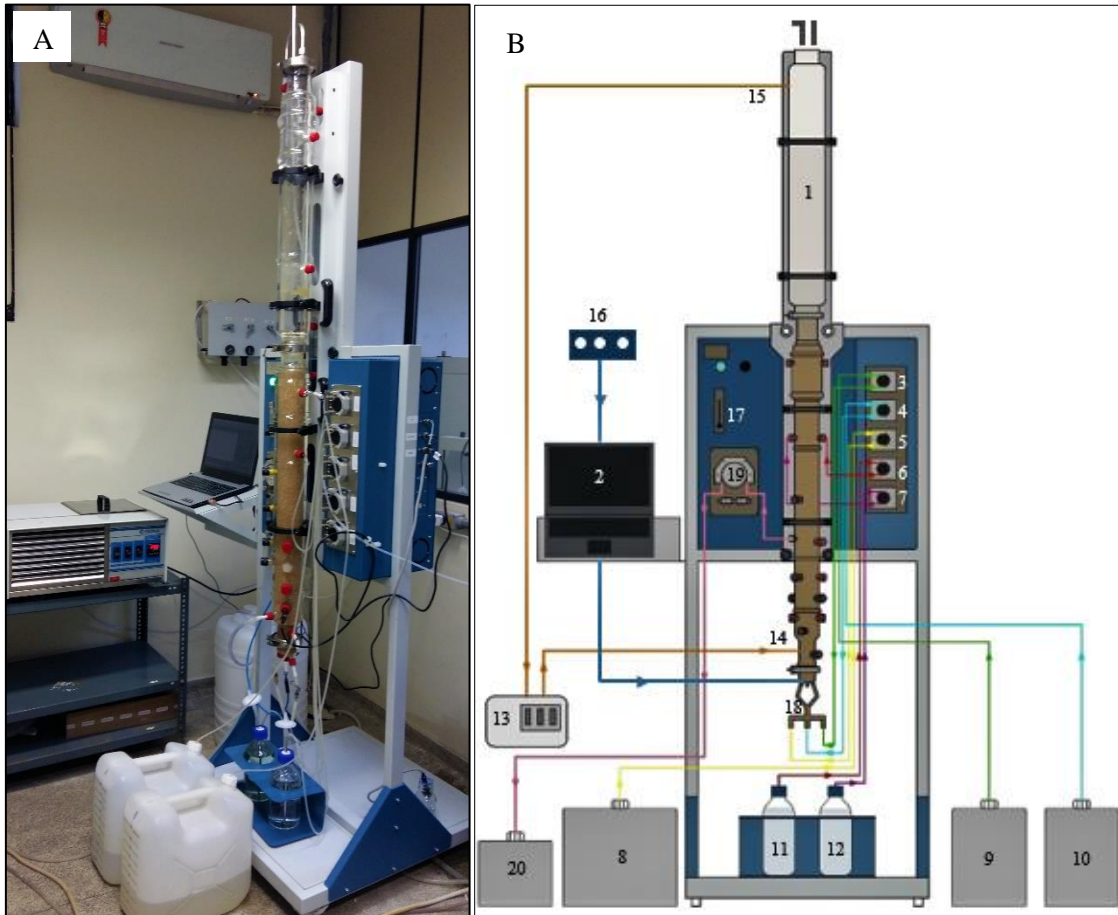


Figura 13: Fotografia (a) e representação esquemática do RBS (b). 1 – reator; 2 – computador (sistema de controle); 3 – bomba de alimentação (meio A); 4 – bomba de alimentação (meio B); 5 - bomba de alimentação (água de abastecimento); 6 – bomba (ácido); 7 – bomba (base); 8 – recipiente com água de abastecimento; 9 – recipiente com o meio A; 10 – recipiente com o meio B; 11 – solução de ácido (HCl – 1M); 12 – solução base (NaOH – 1M); 13 – controlador de temperatura; 14 – entrada de água na camisa do reator para o controle de temperatura; 15 – saída de água na camisa do reator para o controle de temperatura; 16 – ar comprimido; 17 – rotômetro; 18 – entrada do afluente; 19 – bomba de descarte; 20 - descarte do efluente tratado.

### 3.2.3. Ciclos de operação

O reator foi operado em ciclos de forma descontínua, cujo controle de suas fases (alimentação, aeração, sedimentação e descarte) foi realizado por meio de um

controlador. Cada ciclo tinha duração de 3 horas (Figura 14), de modo que o reator fosse submetido a 8 ciclos diários. O volume útil de trabalho foi de 2,5 L e troca volumétrica de 60%, resultando em um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 5 h e 12 litros de efluente tratado diariamente.

O afluente era adicionado pela parte inferior do reator em condições anaeróbias, através do leito da biomassa sedimentada. Para permitir melhor dispersão do líquido na camada de lodo, o efluente era distribuído em dois pontos da base do reator. A aeração era fornecida através de um difusor de ar, também colocado no fundo do reator, entre os dois pontos de adição do afluente (alimentação), de modo a obter uma vazão de ar variando entre 3 a 5 L.min<sup>-1</sup>. O efluente tratado era descartado em ponto situado a 37 cm de altura em relação a base do reator.

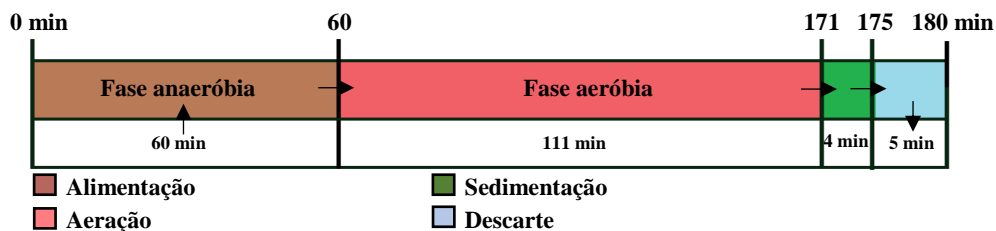


Figura 14: Distribuição dos ciclos de operação do reator RBS.

Durante o período de reativação da biomassa granular, o reator foi mantido à temperatura ambiente (20 - 27°C). No entanto, durante os experimentos para avaliar a influência da temperatura na cinética de nitrificação e remoção de fósforo, a temperatura foi controlada e mantida em 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C, através do bombeamento de água para camisa do reator com a temperatura desejada através de um controlador de temperatura da marca TECNAL/TE-184. Esses testes serão descritos em maiores detalhes na seção 3.2.7.

O tempo de retenção de sólidos (TRS) foi controlado conforme WINKLER *et al.* (2011) e mantido em 12 dias no Experimento 1 (lodo armazenado por 40 dias). O cálculo para determinação desse parâmetro está apresentado na seção 3.2.6.11. No Experimento 2 (lodo armazenado por 180 dias), o TRS variou bastante como consequência da própria operação do reator. O lodo em excesso para controle do TRS era removido periodicamente durante a fase final da aeração para garantir uma amostra homogênea.

### 3.2.4. Composição do substrato e cargas aplicadas

O reator foi alimentado com um meio sintético simulando um esgoto doméstico, preparado em dois recipientes (soluções A e B) (BASSIN *et al.*, 2012). A solução A era composta por  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{KCl}$ ; já a solução B continha  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (Tabela 5) e solução de micronutrientes (

Tabela 6). Em cada ciclo operacional, o reator era alimentado com 0,250 L de cada meio A e B, juntamente com 1L de água da torneira (volume total de 1,5 L), com o objetivo de obter, na entrada do reator, demanda química de oxigênio (DQO), amônio e fosfato de  $400 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $50 \text{ mgNH}_4^+\text{-N}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $15 \text{ mgPO}_4^-\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente. Considerando as condições operacionais do reator, tem-se que a carga orgânica, nitrogenada e de fósforo aplicada nos experimentos 1 e 2 foram em torno de  $1,8 \text{ kg}\cdot\text{DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ;  $0,25 \text{ kg}\cdot\text{N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  e  $0,01 \text{ kg}\cdot\text{P}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ , respectivamente.

Tabela 5: Composição da água residuária preparada em laboratório e utilizada neste estudo.

Componentes	Concentração ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	864
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	74,2
$\text{CaCl}_2$	60,7
$\text{KCl}$	29,2
$\text{NH}_4\text{Cl}$	190,8
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	61,3
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	23,9

<sup>a</sup> Concentrações após a diluição do meio A e B com água da torneira.

Adicionou-se também uma solução de micronutrientes na proporção de 0,8 mL para cada litro de efluente sintético preparado, cuja composição está detalhada na tabela 2.

Tabela 6: Composição da solução de micronutrientes no esgoto sintético.

Componentes	Concentração ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>
$\text{MnCl}_2$	2,68
$\text{CoCl}_2$	4,61
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	0,86
$\text{CuSO}_4$	0,84
$\text{ZnSO}_4$	10,3
$\text{FeSO}_4$	2,27
$\text{CaCl}_2$	10,2
$\text{EDTA}$	41,7

<sup>a</sup> Concentrações após a diluição do meio A e B com água da torneira.

### 3.2.5. Monitoramento do reator

O reator foi constantemente monitorado com o objetivo de avaliar a evolução temporal do processo de reativação dos grânulos aeróbios, suas propriedades físicas e o desempenho do reator em relação à remoção de matéria orgânica (DQO) e nutrientes (nitrogênio e fósforo). A biomassa foi igualmente caracterizada ao longo do tempo no intuito de acompanhar as propriedades físicas dos grânulos armazenados ao longo do período de reativação dos mesmos. A Tabela 7 mostra a frequência de análises dos parâmetros analisados.

Tabela 7: Parâmetros avaliados no reator.

<b>Parâmetros</b>	<b>Frequência de análise</b>
pH e Temperatura	Diariamente
Nitrogênio Amoniacal	Uma vez por semana
Nitrito e nitrato	Ocasionalmente
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Uma vez por semana
Fósforo	Uma vez por semana
Sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV)	Uma vez por semana
Índice volumétrico de lodo (IVL)	A cada 15 dias
Densidade dos grânulos	Uma vez por semana
Proteínas	A cada 15 dias
Polissacarídeos	A cada 15 dias
Diâmetro, fator de forma e esfericidade	A cada 15 dias

### 3.2.6. Testes cinéticos adicionais

Testes de ciclo foram realizados nos experimentos 1 e 2 após ser atingido um estado pseudo-estacionário, isto é, as conversões eram constantes ao longo do tempo, sem maiores variações nos perfis de concentração dos componentes analisados ao longo do ciclo operacional do RBS.

Nesses testes, amostras de efluentes foram coletadas regularmente durante a fase de aeração, e uma amostra inicial foi coletada na entrada do reator (afluente) afim de

determinar as concentrações iniciais de matéria orgânica (avaliada em termos de DQO), amônio e fosfato. A segunda amostra foi coletada 2 min após o início do período de aeração para permitir mistura completa do conteúdo do reator. As demais amostras foram coletadas a cada 10 – 20 min durante o período de aeração para determinação dos perfis de concentração de DQO, fosfato, amônio, nitrito e nitrato.

Além dos testes de ciclos realizados em condições normais, à temperatura ambiente, foram realizados testes com controle de temperatura de modo a observar o efeito dessa variável na remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Esses testes foram realizados apenas no Experimento 1, seguindo o procedimento padrão de teste de ciclo. As temperaturas testadas (10, 15, 20, 25, 30 e 35° C) foram mantidas constantes em cada ciclo através do bombeamento de água com a temperatura desejada para camisa do reator. Para isso, utilizou-se um controlador de temperatura da marca TECNAL/TE-184.

As mudanças de temperatura para a realização dos testes em diferentes condições foram gradativas, de um a um grau Celsius, durante o intervalo de 1 a 2 dias. Esse procedimento experimental foi empregado para reduzir a amplitude térmica, e, conseqüentemente, evitar expor os organismos presentes no lodo granular ao choque térmico, tendo em vista que muitos deles são bastante sensíveis a mudanças bruscas de temperatura. Os testes foram realizados na seguinte ordem de temperaturas: 25, 30, 35, 20, 15 e 10°C. Essa ordem foi estabelecida levando em conta que temperaturas maiores são favoráveis ao tratamento biológico (KIM *et al*, 2006), evitando assim a exposição da biomassa a baixas temperaturas logo no início dos testes.

### *3.2.7. Métodos analíticas e procedimentos de cálculo*

A concentração amônio ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) foi determinada por meio do reagente de Nessler (APHA, 1992). Já o fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ), foi determinado pelo método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico (APHA, 2005). A demanda química de oxigênio (DQO) foi analisada segundo o método colorimétrico 5220 (APHA, 2005). Para quantificação de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) nas amostras, foi empregado o kit analítico Nitriver 2 Nitrite Reagent, da Hach Company. Para realização das análises, foram adicionados em um tubo de ensaio 5 mL de amostra e um sachê do kit e em seguida, a mistura era agitada. Após 10 min, foi feita a leitura da absorbância em espectrofotômetro Hach, modelo DR/2000, a 585nm. Por meio da construção de curva de calibração, a concentração era obtida. E para a determinação do nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), foi empregado o kit



analítico da Hach Company, Nitrover 5 Nitrate Reagent. Para isso, foram adicionados 5 mL de amostra em um tubo, em seguida verteu-se o sachê do kit dentro do tubo. Após 1 min a amostra era agitada. A leitura da absorbância em espectrofotômetro Hach, modelo DR/2000, era realizada depois de um período de 5 min a 500 nm. Com o auxílio de uma curva de calibração, a concentração era encontrada.

#### *3.2.7.1. Proteínas e polissacarídeos*

Para determinar as frações de polissacarídeos (PS) e proteínas (PN) do SPE, uma alíquota de 5 mL de grânulos era colocada em um tubo falcon e adicionado 10 mL de uma solução de NaOH 1N, os quais foram aquecidos a 90°C por 10 min para promover a lise completa das células. Em seguida a solução era centrifugada e o sobrenadante era armazenado no freezer a 4°C até a realização das análises.

A concentração de polissacarídeos foi determinada conforme o método de DUBOIS *et al.* (1956) Este método baseia-se no fato de que açúcares simples ou complexos, e seus derivados, quando tratados com fenol e ácido sulfúrico concentrado dão coloração amarelo-alaranjado, com uma reação sensível e coloração estável. A absorvância é obtida a 490 nm e correlacionada com uma curva padrão de soluções de glicose.

Para a determinação da concentração de proteínas, é utilizado o método desenvolvido por BRADFORD (1976). Este teste é baseado na mudança de cor do corante Coomassie Brilliant Blue G-250. O reagente de Bradford é uma solução do corante e ácido fosfórico, possuindo coloração marrom. Na presença de proteínas, o corante forma um complexo não covalente com a carboxila da proteína por forças de Wan der Waals e um grupamento amino por interações eletrostáticas. A coloração do reagente muda de marrom para azul na presença de proteínas. A absorbância das amostras é obtida a 595 nm e correlacionada com uma curva padrão construída com uma solução de albumina de soro bovino (BSA).

#### *3.2.7.2. Índice Volumétrico de Lodo (IVL)*

O IVL é o volume em mililitros ocupado por grama de lodo, ou seja, é a relação entre o volume de lodo que sedimenta após 30 minutos em uma proveta graduada e a concentração de sólidos em suspensão nessa amostra (Figura 15).

Nessa pesquisa, utilizou-se o método de IVL dinâmico proposto por SCHWARZENBECK *et al.* (2004), que é uma versão modificada do método de determinação do IVL descrito no Standard Methods (APHA, 2005). A determinação do IVL consistiu em colocar 500 mL de amostra (grânulos + efluente) dentro de uma proveta graduada e medir, após 5 e 30 minutos, o volume de lodo decantado. A concentração de sólidos totais foi determinada no final de cada teste. Como os grânulos aeróbios possuem uma rápida sedimentação, além do tempo de 30 minutos, proposto pela metodologia descrita no Standard Methods, o IVL foi também avaliado para o tempo de 5 minutos, conforme a Equação 3.1.

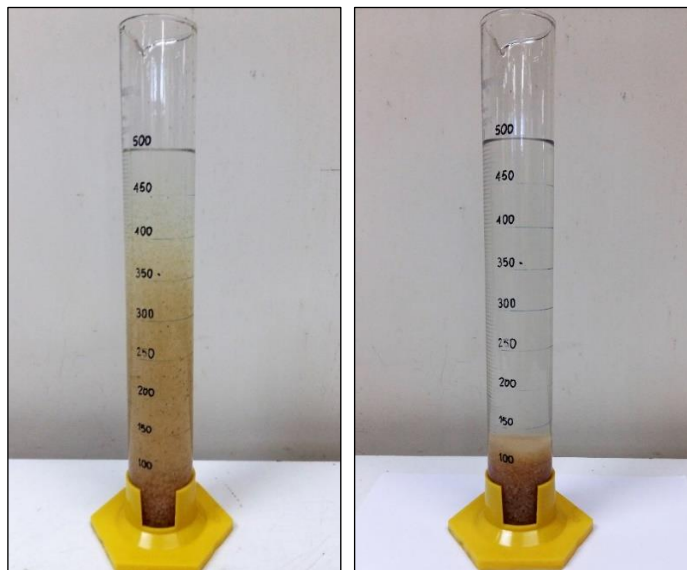


Figura 15: Teste empregado para determinação do índice volumétrico de lodo (IVL).

$$IVL_t = \frac{VLS \times 1000}{SST} \quad (3.1)$$

Onde:

$IVL_t$  = Índice Volumétrico de Lodo ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ) em determinado tempo (t) (5 ou 30 min nesse estudo);

VLS = Volume de lodo sedimentado ( $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e

SST = Concentração de sólidos suspensos totais da amostra ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

3.2.7.3. Diâmetro, esfericidade e fator de forma

O diâmetro médio, fator de forma e a esfericidade dos grânulos foram determinados com amostras retiradas do reator. Para permitir a obtenção de uma amostra homogênea, os grânulos eram retirados do reator durante o período de aeração.

As amostras de lodo eram colocadas em placas de *Petri* e fotografadas (Figura 16). Em seguida, as imagens eram analisadas com o uso do *software* livre, ImageJ, com a finalidade de calcular os parâmetros desejados para cada um dos grânulos da amostra.

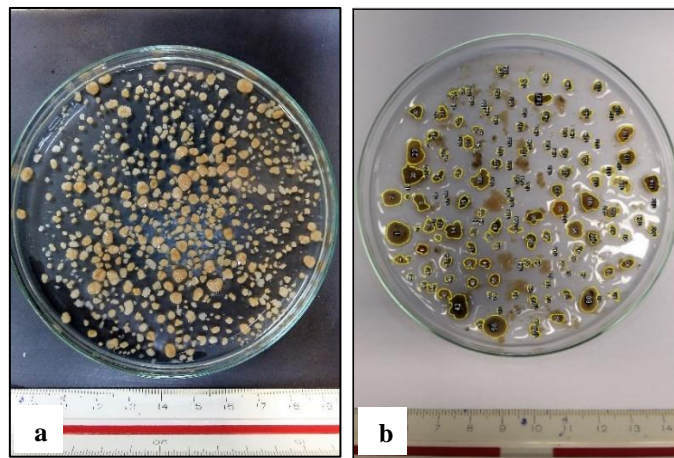
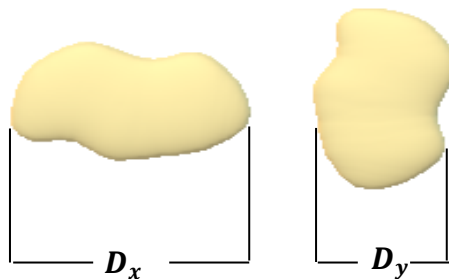


Figura 16: Placa de *Petri* mostrando uma imagem dos grânulos coletados durante a fase de aeração do RBS (a) e contorno dos grânulos para determinação do diâmetro, esfericidade e fator de forma (b).

O diâmetro médio das partículas granulares foi determinado a partir do diâmetro de Feret, calculando-se a distância entre dois pontos de cada grânulo de acordo com a Figura 17.



Diâmetro máximo de Feret =  $D_x$

Diâmetro mínimo de Feret =  $D_y$

Diâmetro médio de Feret =  $D_{med}$

$$D_{med} = \frac{D_x + D_y}{2}$$

Figura 17: Segmentos mais compridos e mais curtos em um grânulo.

A esfericidade era calculada diretamente pelo programa ImageJ. Porém, o fator de forma era calculado por meio da Equação (3.2), na qual se utiliza a área e o diâmetro máximo de Feret encontrados através do *Software* ImageJ.

$$K_f = \frac{A}{L^2} \quad (3.2)$$

Sendo:

$K_f$ : fator de forma;

A: área (mm<sup>2</sup>);

L: Diâmetro máximo de Feret.

#### 3.2.7.4. *Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos voláteis (SSV)*

As concentrações de SST e SSV do reator foram determinados conforme o método sugerido por PRONK *et al.* (2014). Esse método foi adotado tendo em vista que durante o período de aeração, os grânulos maiores e mais densos tendem a se concentrar na parte inferior do reator, de modo que seja difícil coletar uma amostra homogênea durante essa fase. Nesse método, primeiramente é registrado o volume do leito de lodo sedimentado (mL) dentro do reator. Quando o reator é misturado, uma amostra de lodo com volume de 5 mL é coletada e colocada em uma proveta graduada. Em seguida, a biomassa da proveta era vertida em um cadinho (previamente pesado) e levado à estufa Icamo, modelo 4, para secar por um período de 24h à temperatura de 105°C. Após esse período, o cadinho, após resfriado em temperatura ambiente em dessecador de vidro contendo sílica como agente dessecante, foi novamente pesado em uma balança analítica, obtendo-se assim o valor de SST. Posteriormente, procedeu-se à calcinação do material em um forno mufla à temperatura de 560°C. Após a pesagem do mesmo, determinaram-se as concentrações dos sólidos suspensos fixos (SSF). Os valores de SSV foram obtidos a partir da diferença entre SST e SSF. A concentração de SST e SSV presentes em 5 mL pode então ser extrapolada para determinar a concentração de biomassa do reator, levando em conta o volume ocupado pelos grânulos sedimentados no mesmo. A equação (3.3) mostra como foi calculada a concentração de biomassa (g.L<sup>-1</sup>) no reator.

$$X^R = \frac{M_X^{amostra}}{V_X^{amostra}} \cdot \frac{V_X^R}{V_L^R} \quad (3.3)$$

Onde:

$M_X^{amostra}$  é o peso seco na amostra (g);

$V_X^{amostra}$  é o volume de o leito sedimentado na amostra (L);

$V_X^R$  é o volume do leito assentado no reator (L);

$V_L^R$  é o volume total do reator (L).

Os sólidos suspensos totais e voláteis do efluente foram determinados seguindo a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Para isso foram coletados um volume conhecido de amostra do efluente tratado. Primeiramente, cadinho contendo membrana de fibra de vidro previamente lavada com água destilada foi colocado em uma mufla e seguindo o mesmo procedimento descrito para os sólidos no reator.

#### 3.2.7.5. Densidade da biomassa

A ABNT adota o processo do picnômetro para a determinação da massa específica das partículas menores que 4,8 mm, utilizando a Equação 3.4. Para determinação da densidade dos grânulos, foi determinado inicialmente o peso de um picnômetro vazio de 50 mL e o peso do picnômetro acrescido de água até o enchimento completo de seu volume. Em seguida, retirava-se a água do picnômetro e o preenchia com grânulos e assim determinava-se o peso do conjunto (proveta + grânulos).

$$\rho_a = \rho_{H_2O} \cdot \frac{(m_a - m_v)}{(m_{H_2O} - m_v)} \quad (3.4)$$

Onde

$\rho_a$  é a massa específica da amostra ( $g \cdot L^{-1}$ );

$\rho_{H_2O}$  é a massa específica da água ( $kg \cdot m^{-3}$ );

$m_a$  é a massa do picnômetro cheio da amostra (g);

$m_{H_2O}$  é a massa do picnômetro cheio de água (g).

$m_v$  é a massa do picnômetro (g).

### *3.2.7.6. Resistência dos grânulos*

A resistência da biomassa granular foi medida com base na estabilização dos grânulos contra o esforço de cisalhamento durante a operação do reator. Portanto, um procedimento foi desenvolvido conforme a metodologia proposta de PEREBOOM (1997) e adaptada por NOR-ANUAR (2012), utilizada para analisar a resistência de lodo granular anaeróbio.

Para o teste de resistência dos grânulos, retirou-se uma quantidade significativa da biomassa presente no reator em operação e colocou-a em uma peneira cuja abertura da malha era de 200 µm para garantir que apenas lodo granular fosse utilizado nesse teste. Em seguida, transferiu-se a amostra para um frasco graduado de 250 mL de forma cuidadosa para que os grânulos não sofressem nenhuma quebra. A quantidade de água e de grânulos colocados dentro do frasco era proporcional às quantidades de cada um presente no interior do reator. Em seguida, um pequeno volume de amostra homogênea era retirado do frasco para determinação de sólidos totais de acordo com metodologia descrita em APHA (2005). Na sequência, o frasco contendo amostra (água + grânulos) era colocado em um agitador mecânico sob agitação de 200 rotações por minuto (rpm) durante 10 minutos. Finalizado o período de agitação, a amostra era novamente colocada em uma peneira de abertura de malha de 250 µm para avaliar o material que havia sido despreendido durante o teste de cisalhamento. Retirava-se então um volume conhecido da amostra que atravessava a peneira e que, portanto, continha partículas menores que 250 µm de diâmetro, e realizava uma nova análise de sólidos totais.

Os resultados de resistência dos grânulos são expressos em termos de coeficiente de estabilidade (S), que está relacionado à estabilidade do LGA quando submetido à tensão de cisalhamento. Quanto menor o valor de S, maior é a estabilidade dos grânulos aeróbios, conforme reportado na Tabela 8. Porém, deve-se mencionar que o coeficiente de estabilidade (S) não é uma ferramenta precisa para mensurar exatamente a força de cisalhamento a que os grânulos são submetidos nas condições de operação do reator biológico. No entanto, é razoável e lógico demonstrar o índice indicativo da resistência dos grânulos aeróbios contra tensão de cisalhamento. O coeficiente de estabilidade S é expresso de acordo com a Equação (3.5).

$$S = \left(\frac{X'}{X}\right) * 100 \quad (3.5)$$




Onde:

S = Coeficiente de estabilidade (%).

X = Sólidos totais da amostra de grânulos (gSST.L<sup>-1</sup>).

X' = Sólidos totais do material desprendido (depois do teste) (gSST.L<sup>-1</sup>).

Tabela 8: Guia para avaliar a resistência dos grânulos aeróbios.

Indicador	Muito forte	Forte	Fraco
<b>Estabilidade</b>	Muito estável	Estável	Instável
<b>S (%)</b>	$S < 5$	$5 \leq S \leq 20$	$S > 20$
<b><math>\rho</math> (gSST.L<sup>-1</sup>)</b>	$\rho_{LGA} > 120$	$10 \geq \rho_{LGA} \geq 120$	$\rho_{LGA} < 10$
<b><math>\Sigma</math> (%)</b>	$\Sigma < 10$	$10 \leq \Sigma < 40$	$\Sigma > 40$
Desprendimento			

Fonte: Adaptado NOR-ANUAR *et al.* (2012)

### 3.2.7.7. Velocidade de sedimentação

Dois métodos foram usados para determinar a velocidade de sedimentação: um realizado em proveta (método experimental) e o outro teórico baseado na lei de Stokes. No método experimental, levou-se em consideração o tempo que uma amostra de grânulos demorava para sedimentar do topo da proveta até a base da mesma. Eram feitos testes repetidos com três tipos de partículas de tamanho diferente para obter um valor médio representativo da biomassa do reator. A Equação 3.6 determina a velocidade média de sedimentação das partículas.

$$V_m = \frac{d}{t_m} \quad (3.6)$$

Onde:

$V_m$  é a velocidade média das partículas (ms<sup>-1</sup>);

$d$  é a distância percorrida pelas partículas (m);

$t_m$  é o tempo médio percorrido pelas partículas (s).

As velocidades teóricas de sedimentação foram calculadas considerando os valores de densidade e os diâmetros médios dos grânulos. Para partículas com número de Reynolds menores ou iguais a 1, utilizou-se a lei de Stokes (Equação 3.7).

$$v_s = \left(\frac{g}{18}\right) \cdot \left(\frac{\rho_p - \rho_w}{\rho_w}\right) \cdot \left(\frac{\rho_p^2}{v_w}\right) \quad (3.7)$$

Para partículas com números de Reynolds no intervalo  $1 < Re_p < 10^3$ , a velocidade de sedimentação foi calculada resolvendo iterativamente o coeficiente de resistência (Equação 3.7.1) e, em seguida, resolvendo as equações de velocidade de sedimentação estacionária de uma única partícula esférica (Equação 3.7.2).

$$c_w(Re_p) = \left(\frac{24}{Re_p}\right) + \left(\frac{4}{\sqrt{Re_p}}\right) + 0,34 \quad (3.7.1)$$

$$v_s = \sqrt{\frac{4}{3} d_p \cdot \frac{\rho_p - \rho_w}{\rho_w} \cdot g \cdot \frac{1}{c_w(Re_p)}} \quad (3.7.2)$$

Onde:

$v_s$  é a velocidade de sedimentação de uma única partícula ( $m \cdot s^{-1}$ );

$d_p$  é o diâmetro da partícula (m);

$\rho_d$  é a densidade da partícula ( $kg \cdot m^{-3}$ );

$\rho_w$  é a densidade do fluido ( $kg \cdot m^{-3}$ );

$g$  é a constante gravitacional  $9,81$  ( $m \cdot s^{-2}$ );

$v_w$  é a viscosidade cinemática da água ( $m \cdot s^{-2}$ );

$c_w(Re_p)$  é o coeficiente de resistividade;

$Re_p$  é o número de Reynolds das partículas.



### 3.2.7.8. Vazão diária de efluente tratado ( $Q_d$ )

A vazão diária de efluente tratado foi determinada de acordo com a Equação (3.8).

$$Q_d = N_c \times V_e \quad (3.8)$$

Onde:

$Q_d$  é a vazão diária de efluente ( $L \cdot d^{-1}$ );

$N_c$  é o número de ciclos realizados por dia ( $ciclo \cdot d^{-1}$ );

$V_e$  é o volume de enchimento por ciclo ( $L \cdot ciclo^{-1}$ ).

### 3.2.7.9. Carga volumétrica (CV)

A carga volumétrica de DQO, amônio ou fosfato aplicada ao reator foi determinada de acordo com a Equação (3.9).

$$CV = \frac{C_{afluente} \times Q_d}{V_r} \quad (3.9)$$

Onde:

$CV$  é a carga volumétrica aplicada por dia ( $mgDQO \cdot L^{-1}d^{-1}$  ou  $mgNH_4^+-N \cdot L^{-1}d^{-1}$  ou  $mgP \cdot L^{-1}d^{-1}$ ),

$C_{afluente}$  é a DQO,  $NH_4^+-N$  ou P afluente ( $mg \cdot L^{-1}$ ),

$Q_d$  é a vazão diária de efluente sintético alimentado ao reator ( $L \cdot d^{-1}$ ),

$V_r$  é o volume útil do reator (L).

### 3.2.7.10. Relação Alimento/Microrganismo (A/M)

A relação A/M foi determinada por meio da Equação (3.10).

$$\frac{A}{M} = \frac{C_{afluente} \cdot Q_d}{V_r \times X_{ssv}} \quad (3.10)$$

Onde:

$A/M$  é a relação alimento/microrganismo ( $\text{mg DQO L}^{-1}\text{d}^{-1}$  ou  $\text{mg NH}_4^+\text{-N L}^{-1}\text{d}^{-1}$  ou  $\text{mgP.L}^{-1}\text{d}^{-1}$ );

$C_{\text{afluente}}$  é a DQO,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  no afluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$Q_d$  é a vazão diária de esgoto ( $\text{L.d}^{-1}$ );

$V_r$  é o volume útil do reator (L);

$X_{VSS}$  é a concentração de sólidos suspensos voláteis no reator ( $\text{gSSV.L}^{-1}$ ).

### 3.2.7.11. Tempo de retenção do lodo (TRS)

O TRS foi calculado segundo a Equação (3.11).

$$TRS = \frac{m_{SSV}}{(m_d + m_e)/t_c} \quad (3.11)$$

Onde:

$m_{SSV}$  é a massa de sólidos suspensos voláteis no reator (gSSV)

$m_d$  é a massa de lodo descartada manualmente (gSSV);

$m_e$  é a massa de lodo descartada no efluente (gSSV);

$t_c$  é o tempo de duração do ciclo (d).

### 3.2.7.12. Balanço de nitrogênio

As frações de nitrogênio foram classificadas de acordo com suas transformações no processo biológico. Dessa forma, pode-se distinguir o nitrogênio transformado através dos processos nitrificação (oxidação do amônio a nitrito e nitrato), assimilação (nitrogênio incorporado na biomassa) e desnitrificação (redução de nitrito e nitrato a nitrogênio gasoso).

A quantidade de nitrogênio amoniacal incorporada ( $\text{gN.dia}^{-1}$ ) para crescimento celular foi estimada segundo a equação 3.12.

$$N_{\text{assimilado}} = f_N(SSV_{\text{retirado}} + SSV_{\text{efluente}} \times Q) \quad (3.12)$$

Onde:

$f_N$  é a fração de nitrogênio no lodo (0,12389 mgN.mgSSV<sup>-1</sup>);

$Q$  é a vazão afluyente (L.dia<sup>-1</sup>);

SSV<sub>efluente</sub> é a concentração de sólidos no efluente final (gSSV.L<sup>-1</sup>);

SSV<sub>retirado</sub> é quantidade de sólidos retirados manualmente do reator, por dia, para controle da idade do lodo (gSSV.d<sup>-1</sup>).

A conversão de nitrogênio por assimilação (Equação 3.12.1), nitrificação (Equação 3.12.2), desnitrificação (Equação 3.12.3) e a remoção global de nitrogênio (Equação 3.12.4) foram calculadas conforme segue:

$$\eta_{ass.} (\%) = \frac{N_{ass.}}{(NH_4^+ - N_{T0})} \quad (3.12.1)$$

$$\eta_{nitrif.} (\%) = \frac{(NH_4^+ - N_{afl.}) - (NH_4^+ - N_{efl.}) - N_{ass.}}{(NH_4^+ - N_{afl.}) - N_{ass.}} \quad (3.12.2)$$

$$\eta_{desnitrif.} (\%) = \frac{(NH_4^+ - N_{afl.}) + (NO_x - N_{afl.}) - (NH_4^+ - N_{efl.}) - (NO_x - N_{efl.}) - N_{ass.}}{(NH_4^+ - N_{afl.}) + (NO_x - N_{afl.}) - N_{ass.}} \quad (3.12.3)$$

$$\eta_{total} (\%) = \frac{(NH_4^+ - N_{afl.}) + (NO_x - N_{afl.}) - (NH_4^+ - N_{efl.}) - (NO_x - N_{efl.})}{(NH_4^+ - N_{afl.}) + (NO_x - N_{afl.})} \quad (3.12.4)$$

### 3.3. Resultados e discussão

#### 3.3.1. Propriedades físicas dos grânulos aeróbios

Após o armazenamento por 40 dias (Experimento 1) e posterior período de reativação, os grânulos apresentaram uma estrutura forte quando foram submetidos ao teste de resistência. A cor aparente da biomassa sofreu pequena mudança, passando de uma tonalidade de amarelo-escuro (Figura. 3A) para amarelo-claro (Figura 3B), e nenhuma variação no interior do grânulo foi observada em relação à coloração. No entanto, os grânulos armazenados por 180 dias (Experimento 2) apresentaram menor resistência à quebra. Esses grânulos exibiram uma coloração bastante escura (negra) (Fig. 3C), passando a marrom-claro até o final do experimento (Figura 3D). Em estudo realizado por ZENG *et al.* (2007), os autores observaram que após dois meses de armazenamento da biomassa, os grânulos aeróbios na porção superior do frasco de estocagem (volume de aproximadamente 1/3 do frasco) apresentaram coloração cinza

escuro ou preto escuro. Já o tamanho das partículas, a capacidade de sedimentação e a integridade da estrutura se mostraram estáveis durante o período de armazenamento.

Nesse estudo, após a abertura dos frascos SCHOTT que continham os grânulos armazenados, notou-se um odor desagradável de “ovo podre”. Esse fato está possivelmente relacionado aos compostos reduzidos de enxofre, como o gás odorante sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), gerado a partir da sulfetogênese, comum de ocorrer em condições anaeróbias, as quais são predominantes no interior do frasco durante o período de armazenamento (WANG *et al.*, 2008b). Vale mencionar que no Experimento 1, o cheiro foi sentido de forma moderada, enquanto que no Experimento 2, o odor foi sentido com maior intensidade.

Como mostrado na Figura 18, nos primeiros dias de operação do RBS no Experimento 1, logo após o período de armazenamento, os grânulos apresentavam superfície lisa, com aspecto gelatinoso e uma camada superficial com leve transparência (Figura 3A). No entanto, decorridos 30 dias de operação do reator, os grânulos passaram a exibir cavidades bastante salientes em sua superfície. No 40º dia, não ocorreram mudanças consideráveis na estrutura dos grânulos, observando apenas alteração na coloração. Apesar disso, as cavidades permaneceram na superfície dos grânulos até o final do Experimento 1 (Figura 18B). No Experimento 2, o aspecto gelatinoso na camada superficial dos grânulos só foi observado no final do experimento, após a mudança de coloração da biomassa (Figura 18D).

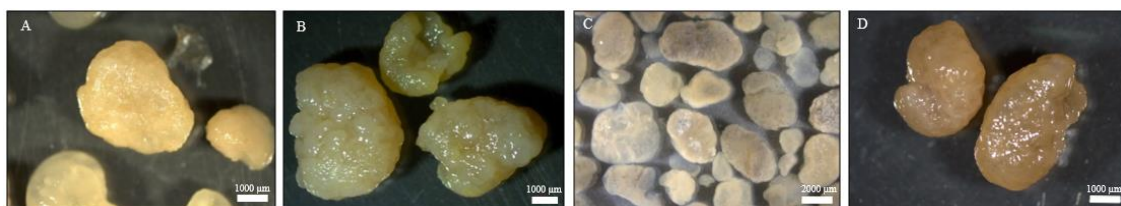


Figura 18: Imagem microscópica de grânulos extraídos do reator durante a fase de aeração, ao longo do Experimento 1 (A e B) e Experimento 2 (C e D). A: Início do experimento; B: Após 60 dias; C: Início do experimento; D: Após 60 dias.

O tamanho das partículas é uma característica importante do lodo granular aeróbio, pois apresenta influência significativa na velocidade de sedimentação, no transporte dos substratos e oxigênio ao longo da estrutura granular (NI e YU, 2010; LONG *et al.*, 2014), na estabilidade dos grânulos (YUAN *et al.*, 2017) e na remoção de nitrogênio (MATSUMOTO *et al.*, 2010; VAL DEL RÍO *et al.*, 2013). Assim, é fundamental a manutenção de um tamanho adequado dos grânulos, para assegurar um

desempenho estável do reator a longo prazo. No entanto, o controle do tamanho dessas partículas não é uma tarefa fácil e ainda pode demandar custos, sendo necessário o emprego de algumas estratégias operacionais e pressões seletivas, como controle do tempo de sedimentação, força de cisalhamento hidrodinâmico e tempo de retenção de sólidos (YUAN *et al.*, 2017). Em estudos desenvolvidos por TOH *et al.* (2003) e ZHANG *et al.* (2011), os autores constataram que grânulos com tamanho menor do que 1 mm foram favoráveis à sedimentabilidade dos grânulos e à estabilidade a longo prazo da operação de um reator de LGA. Porém, devido ao alto custo associado ao consumo de energia para promover forças de cisalhamento capazes de manter um tamanho de grânulo tão pequeno, a faixa de tamanho de grânulos de 1-3 mm foi indicada como sendo ideal para a operação de RBS em larga escala operando sob alta carga orgânica. TOH *et al.* (2003) também reportaram que a faixa ótima de tamanho de grânulos para operação estável é entre 1,0 e 3,0 mm.

A distribuição de tamanho dos grânulos mostra que o diâmetro dos mesmos durante o Experimento 1 variou de 0,2 - 5,0 mm (Figura 19A). No entanto, mais de 60% da biomassa total era composta por grânulos com tamanho entre 0,2 - 2,0 mm. No 20º dia, o tamanho dos grânulos foi mais uniforme, com um percentual de 30% para grânulos com diâmetro entre 0,2 - 1,0 mm; 37% entre 1,0 - 2,0 mm e 25% entre 2,0 a 3,0 mm. Subsequentemente, nos dias 40, 50 e 60, mais de metade da biomassa granular apresentou diâmetro variando entre 0,2 a 1,0 mm, sendo as proporções dos grânulos situados nessa faixa de tamanho em relação ao total de partículas de 52, 54 e 65% para os dias 40, 50 e 60, respectivamente.

Os dados revelam, em ambos os experimentos (1 e 2), ocorreu um certo inchaço dos grânulos após o período de estocagem, especialmente no Experimento 2 cujo período de armazenamento foi de 180 dias. No entanto, em ambos experimentos, uma redução uma redução gradativa no diâmetro dos grânulos foi observada. No Experimento 1, o diâmetro médio variou de 1,9 a 1,1 mm. Posteriormente, durante o período de reativação, por meio das forças de cisalhamento e da atividade dos microrganismos, os grânulos voltaram a apresentar uma estrutura mais compacta, reestabelecendo a estrutura física original. Após 40º dia, o reator entrou no estágio de estabilização e os grânulos apresentaram uma distribuição granulométrica equilibrada.

Ao contrário do observado no Experimento 1, durante o qual o tamanho dos grânulos decaiu gradualmente desde o início do teste, no Experimento 2, após o 8º dia de operação do reator, os grânulos apresentaram morfologia irregular e estrutura fofa e

intumescida, levando a um aumento do tamanho médio das partículas. No início do experimento, os grânulos com diâmetros entre 1 a 2 e 2 a 3 mm representaram, respectivamente, 41 e 47 % do total de biomassa no reator (Figura 19B). Em contrapartida, partículas cujo diâmetro variou entre 0,2 e 1 mm representaram apenas 3% do total de lodo. Do 20° ao 40° dia de operação, os grânulos tornaram-se maiores, com percentuais acima de 60% para diâmetros na faixa de 2 a 4 mm. Durante esse período, o diâmetro médio aumentou de 2,6 para 2,8 mm. Concomitantemente à alteração na estrutura dos grânulos, observou-se que a matéria orgânica não estava sendo totalmente removida durante a fase anaeróbia do reator, o que pode ter provocado uma diminuição na resistência dos grânulos (conforme será discutido posteriormente). Em seguida, os grânulos começaram a se desintegrar e uma fina camada gelatinosa foi formada na parede do reator, a qual era removida constantemente por procedimento de lavagem. Fato semelhante foi reportado por MOURA *et al.* (2018), particularmente quando a superfície dos grânulos foram cobertas por bactérias filamentosas.

A partir do dia 45 do Experimento 2, grânulos mais compactos e menores apareceram no reator. De fato, as partículas granulares na faixa de tamanho entre 0,2 a 1 mm e 1 e 2 mm passaram a ser dominantes. O diâmetro médio foi de 1,8 e 1,2 mm para os dias 50 e 60, respectivamente. De qualquer forma, durante os experimentos 1 e 2, o tamanho dos grânulos estiveram dentro da faixa entre 1,0 – 3,0 mm, a qual é bastante reportada para estudos com biomassa granular aeróbia (TOH *et al.*, 2003; DE KREUK *et al.*, 2007; FRANCA *et al.*, 2018).

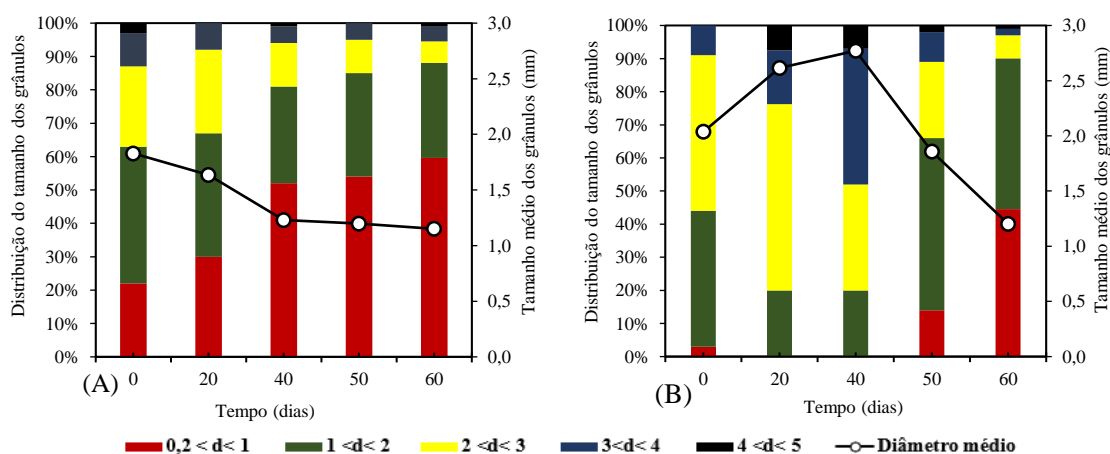


Figura 19: Distribuição de diâmetro (em percentual) e diâmetro médio (em mm) dos grânulos ao longo do Experimento 1 (com grânulos armazenados por 40 dias) (A) e Experimento 2 (com grânulos armazenados por 180 dias) (B). O tempo 0 corresponde ao período imediatamente após o armazenamento.

A Figura 20 apresenta os valores da densidade e do índice volumétrico de lodo (IVL) ao longo dos experimentos 1 e 2. O IVL é um parâmetro importante diretamente relacionado à capacidade de retenção de biomassa e à separação sólido-líquido no reator (GAO *et al.*, 2011), sendo influenciado pela densidade da biomassa. Embora os grânulos não tenham exibido mudanças significativas em sua estrutura física ao longo do tempo de armazenamento, os valores de IVL e a densidade dos mesmos foram característicos de um lodo de má sedimentabilidade. No começo do experimento, logo após a inoculação dos grânulos no reator, observou-se que o  $IVL_5$  (sedimentação em 5 minutos) apresentou valor de 128 e 124  $mL.gSST^{-1}$  para os grânulos armazenados por 40 e 180 dias, respectivamente. Esses valores foram próximos aos encontrados para o  $IVL_{30}$  (sedimentação em 30 minutos), embora o  $IVL_5$  tenha sido ligeiramente superior.

No Experimento 1, apesar do diâmetro médio ter reduzido de 1,8 para 1,1 mm, as propriedades físicas do lodo melhoraram gradualmente ao longo do tempo. Com base nas análises de densidade da biomassa, houve um acréscimo gradual de 1005 para 1018  $gSST.L^{-1}$  (Figura 20A). Esse resultado refletiu no aumento da velocidade de sedimentação, passando de 54 para 84  $m.h^{-1}$  (Figura 21A). Concomitantemente, foi observada uma diminuição gradual do IVL. No 28º dia de operação, foi observada uma redução em torno de 62% do  $IVL_5$ , o qual passou a apresentar o valor de 49  $mL.gSST^{-1}$ , permanecendo praticamente constante até o 53º dia. A relação  $IVL_{30}/IVL_5$  foi igual a 1. Após 7 dias (60º dia), o  $IVL_5$  alcançou o menor valor (37  $mL.gSST^{-1}$ ), indicando uma biomassa com excelente sedimentabilidade.

Em contrapartida, no Experimento 2, durante a fase inicial de reativação da biomassa, apesar do diâmetro médio dos grânulos ter apresentado um acréscimo de 0,6 mm, as propriedades de sedimentação da biomassa pioraram consideravelmente. Assim, observou-se uma diminuição na densidade dos grânulos de 1007 para 1001  $g.L^{-1}$ . De modo concomitante, foi verificada uma diminuição na velocidade de sedimentação de 36 para 13  $m.h^{-1}$  (Figura 21B), seguido por um aumento substancial do  $IVL_5$  de 118 para 166  $mL.gSST^{-1}$  (Figura 20B).

A diminuição da capacidade de sedimentação dos grânulos foi acompanhada por uma instabilidade na biomassa, sendo possível perceber a formação de grânulos com diâmetros maiores e com uma morfologia irregular, fofa e intumescida. Esse fato aconteceu provavelmente devido à alta carga orgânica aplicada ao sistema, tendo em vista que a atividade dos microrganismos presentes na biomassa não estava totalmente reestabelecida e os grânulos apresentam uma estrutura fraca. Conforme relatado por TAY

*et al.* (2004) e YUAN *et al.* (2012), a aplicação de alta carga orgânica pode provocar um aumento abrupto no tamanho dos grânulos e também induzir o crescimento de organismos filamentosos. Esses fenômenos acarretam diminuição da densidade dos grânulos, arraste da biomassa do reator, e conseqüentemente, a instabilidade do sistema. De fato, a redução da COV de  $1,9 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  para  $1,4 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  levou à diminuição em torno de 75% no valor de IVL entre os dias 14 e 33, permanecendo praticamente estável na faixa entre 28 e  $56 \text{ mL} \cdot \text{gSST}^{-1}$ . Com lodo granular armazenado durante 7 meses (210 dias) a  $4^\circ\text{C}$  e recultivo da mesma em baixa carga orgânica, WANG *et al.* (2008a) observaram uma rápida reativação, com IVL de  $15 \text{ mL} \cdot \text{gSST}^{-1}$  após 1 mês de operação do reator.

Em trabalho desenvolvido por YUAN *et al.* (2012), os autores encontraram resultados para o IVL semelhantes ao presente estudo quando aplicaram elevada carga orgânica. Após sete dias de operação, os grânulos reativados com uma COV de  $1,6 \text{ kg} \cdot \text{DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  exibiram uma morfologia solta e fofa, dominada por bactérias filamentosas (IVL de  $124,37 \text{ mL} \cdot \text{gSST}^{-1}$ ), enquanto que os grânulos reativados com baixas COV ( $0,4$  e  $0,8 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ) apresentaram características físicas e morfológicas semelhantes, com aparência marrom-amarelada, e menor IVL, em torno de  $50 \text{ mL} \cdot \text{gSST}^{-1}$  (YUAN *et al.*, 2012).

Valores de densidades superiores aos Experimentos 1 e 2, foram reportadas por GAO *et al.* (2012), os quais armazenaram grânulos durante 240 dias em água destilada. Após 1 mês de reativação, os grânulos apresentaram densidade em torno de  $1030 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , porém, a velocidade de sedimentação foi em torno de  $44 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ , valor inferior aos observados após 1 mês de reativação dos grânulos nos experimentos 1 e 2, isto é,  $70$  e  $55 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivamente. YUAN *et al.* (2012), trabalhando com grânulos armazenados por 180 dias, obtiveram grânulos com densidade em torno de  $995 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  quando cultivados com uma COV de  $1,6 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , no entanto, quando a biomassa foi submetida a uma COV de  $0,8 - 0,9 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , a densidade foi de  $1011 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .



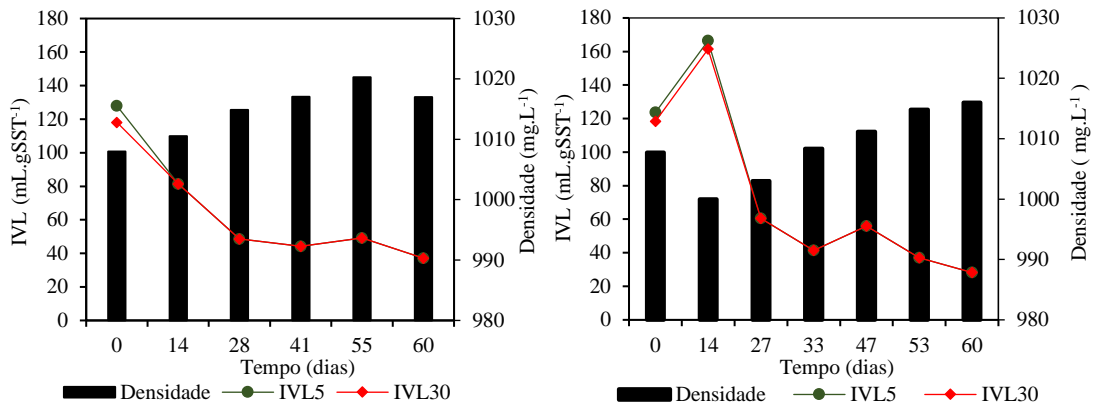


Figura 20: Densidade e índice volumétrico de lodo (IVL) dos grânulos ao longo dos Experimentos 1 (A) e 2 (B). O tempo 0 corresponde ao período imediatamente após o período de estocagem sob refrigeração.

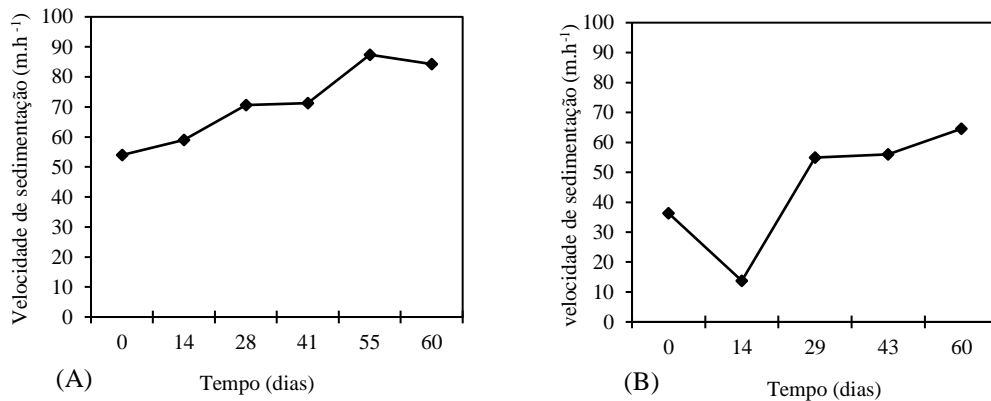


Figura 21: Velocidade de sedimentação dos grânulos ao longo dos Experimentos 1 (A) e 2 (B).

Um das principais características dos sistemas de tratamento com lodo granular aeróbio é a sua capacidade de reter grande quantidade de biomassa, o que se deve à excelente propriedade de sedimentação dos grânulos. As concentrações de sólidos (em termos de SST e SSV) e o volume de biomassa dentro do reator (medido diretamente a partir da altura do leito de lodo granular sedimentado) estão apresentados na Figura 22.

Para a reativação dos grânulos, os reatores foram inoculados com volumes de 560 mL e 510 mL de biomassa, nos Experimentos 1 e 2, respectivamente, atingindo concentrações de SST em torno de 4 g.L<sup>-1</sup> para ambos os experimentos. No Experimento 1 (Figura 22A), o volume de lodo variou de 530 a 670 mL ao longo do período de operação do RBS, já no experimento 2, esse volume variou de 340 a 730 mL, porém, manteve-se acima de 400 mL praticamente durante todo o período experimental (Figura 22B).

Na fase inicial do Experimento 1, a concentração de biomassa foi de RBS foi de 4 g.L<sup>-1</sup> e a relação SSV/SST média foi de aproximadamente 85%. Quando a atividade do LGA foi totalmente reestabelecida e um bom desempenho do LGA em relação à remoção de DQO, nitrogênio e fósforo foi alcançado, a concentração de biomassa passou de 5,8 a 10,3 g.L<sup>-1</sup> do 21º ao 49º dia e manteve-se praticamente constante até o dia 60. Durante esse período, o teor de inertes da biomassa aumentou de 15 para 21%.

No início da reativação no Experimento 2, a concentração de sólidos no reator foi de 3,6 g.L<sup>-1</sup>, similar àquela observada no começo do Experimento 1. Após 7 dias de operação, o teor de SST no reator decresceu para valores de 1,5 g.L<sup>-1</sup>. Essa redução na concentração de sólidos dentro reator pode ser explicada pelas mudanças nas propriedades físicas da biomassa, fator que favoreceu o descarte de sólidos junto ao efluente, em consequência da baixa sedimentabilidade do lodo.

A concentração de sólidos no efluente no Experimento 1 aumentou de 0,020 g.L<sup>-1</sup> a 0,072 g.L<sup>-1</sup> ao longo do tempo, apesar da redução nos valores de IVL. Esse fato pode ser explicado por dois motivos: (1) a melhoria nas propriedades do lodo em termo de sedimentabilidade favoreceu a maior retenção de sólidos dentro do reator, resultando em maiores choques entre as partículas, promovidos pela força de cisalhamento durante o período de aeração, isso produziu uma estrutura compacta e estável da biomassa, contudo, durante essa ação ocorre um pequeno despreendimento de sólidos na estrutura externa dos grânulos, aumentando assim, o teor de sólidos no efluente tratado, conforme observado na Figura 22C; ou (2) o alto teor de biomassa, proporcionou uma elevação na altura da camada de lodo sedimentado dentro do reator, favorecendo assim a saída de sólidos durante o descarte do efluente tratado, tendo em vista que a altura máxima da camada de grânulos estava próxima a saída do efluente tratado. Porém, essa tendencia crescente de sólidos no efluente ao longo do tempo, não foi observada no experimento 2 (Figura 22D), permanecendo praticamente constante durante todo o período, variando de 0,054 g.L<sup>-1</sup> a 0,072 g.L<sup>-1</sup>.

O teor médio de inertes da biomassa específica do Experimento 1 foi de apenas 3% até o dia 21, conforme evidenciado pela razão SSV/SST. Contudo, logo após a reativação da biomassa (a partir do 28º dia), os valores oscilaram entre 34% e 43%. Esse aumento no teor de inertes, foi acompanhado pela alta atividade dos OAP e liberação de P anaeróbia. Esse fato também foi evidenciado no Experimento 2 (Figura 22 D). Até o 47º dia da operação do reator com os grânulos armazenados por 180 dias, o teor médio de inertes foi de 6,9%, aumentando apenas no final do experimento, nos dias 52 e 60, com

valores de 35% e 40%, respectivamente. Essa fase final correspondeu também a maior liberação e remoção de fosfato no Experimento 2, resultado que será apresentado na seção 3.3.

Foi observado que, apesar do volume de grânulos ter se mantido constante ao longo do período experimental, até mesmo para fins de controle da idade do lodo, as concentrações de sólidos dentro do reator foram consideravelmente menores nos primeiros dias de reativação da biomassa. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que o lodo granular aeróbio, logo após o armazenamento, é menos compressível devido à pior sedimentabilidade. Dessa forma, nos primeiros dias de operação, o reator apresentou menores concentrações de sólidos totais, apesar do volume de biomassa ter sido praticamente constante ao longo do tempo. Essa redução na capacidade de sedimentação da biomassa pode estar relacionada à adsorção de água no grânulo durante o período de armazenamento, o que faz com que essas partículas fiquem intumescidas e maiores, embora sejam menos densas. Essa hipótese pode ser justificada seguindo a premissa de que os grânulos podem ser classificados como hidrogéis, conforme relatado por SEVIOUR *et al.* (2009). Os hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais, hidrofílicas, que possuem a capacidade de inchar e reter uma fração significativa de água ou fluidos biológicos dentro de sua estrutura, embora não se dissolvam no meio líquido (CALÓ e KHUTORYANSKIY, 2015). Os hidrogéis podem ser projetados com respostas controláveis para encolher ou expandir por meio de mudanças nas condições ambientais externas. Eles podem realizar uma transição de volume em resposta a estímulos físicos e químicos, sendo que os principais estímulos físicos incluem temperatura, campo elétrico ou magnético, luz, pressão e som, enquanto os estímulos químicos incluem pH, composição do solvente, força iônica e espécies moleculares (AHMED, 2015).

Assim, é possível considerar que o excesso de água retido nos grânulos durante o período de armazenamento afetou as principais propriedades da biomassa, incluindo o tamanho dos grânulos, a porosidade, densidade e, portanto, a velocidade de sedimentação e o IVL. Posteriormente, durante o período inicial de reativação da biomassa, as forças aplicadas (tais como a tensão de cisalhamento) sobre os grânulos na fase de aeração pode ter favorecido o desprendimento da água que estava retida no seu interior. Isso pode explicar o fato de que, logo nos primeiros dias de reativação da biomassa, os grânulos passaram a apresentar boa sedimentabilidade, apesar da redução do diâmetro das partículas.

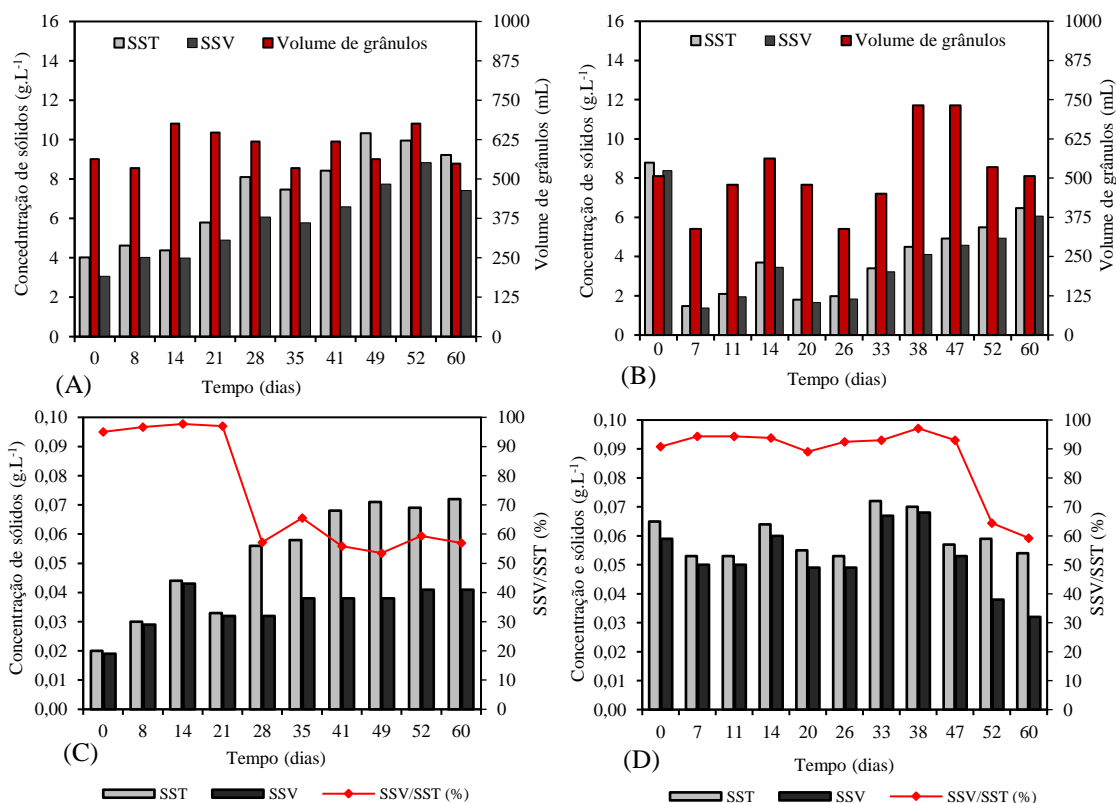


Figura 22: Concentração de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) no reator e volume de grânulos ao longo do Experimento 1 (A) e Experimento 2 (B). SST, SSV e relação SSV/SST no efluente tratado no Experimento 1 (C) e Experimento 2 (D).

A relação alimento microrganismo (A/M), também conhecida como carga orgânica específica, e o tempo de retenção de sólidos (TRS), determinados ao longo dos experimentos 1 e 2, estão apresentados na Figura 8. A relação A/M é uma variável do processo que pode ser facilmente ajustada em reatores biológicos e que depende tanto da COV aplicada quanto da concentração de SSV. Uma relação A/M adequada pode ser favorável para o progresso da granulação aeróbia e para a reativação de grânulos estocados, pois exerce influência sobre o tamanho dos grânulos, morfologia e características estruturais (LI *et al.*, 2011). Nesse trabalho, para garantir as mesmas condições na reativação dos grânulos, a relação A/M foi cuidadosamente ajustada para ser a mesma no Experimento 1 e 2 (em torno de  $0,7 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}\text{d}^{-1}$ ). O TRS é também um dos parâmetros mais importantes de projeto e operação de sistemas de tratamento biológico de efluentes, podendo afetar as comunidades bacterianas na biomassa, e, por conseguinte, o desempenho e as características dos grânulos (LI *et al.*, 2016).

Na Figura 23A, é possível observar que a relação A/M se manteve praticamente constante (em torno de  $0,25 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}\text{d}^{-1}$ ) ao longo do Experimento 1, o que

possibilitou a obtenção de uma biomassa estável e um controle intencional do TRS, o qual foi mantido em uma faixa estreita entre 12 e 15 dias. Percebe-se que ocorreu uma discreta redução do tamanho médio dos grânulos e aumento da fração entre 0,2 e 1 mm, o que favoreceu a manutenção de uma biomassa compacta com excelentes propriedades de sedimentação. No entanto, no experimento 2 (Figura 23B), devido à perda de lodo na fase inicial e a conseqüente redução da concentração de SSV, a relação A/M nesse estágio foi muito maior do que na fase inicial do Experimento 2, ocasionando instabilidade da biomassa. Além disso, o TRS oscilou bastante (entre 5 e 14 dias), sendo que durante praticamente metade da duração do Experimento 2 (30 dias), o TRS foi controlado apenas pelo descarte de biomassa com o efluente tratado.

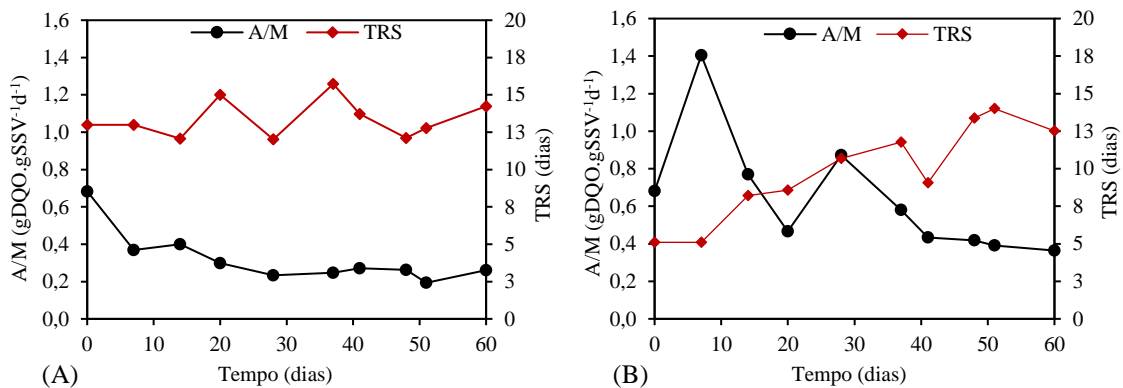


Figura 23: Relação alimento/microrganismo (A/M) e o tempo de retenção de sólidos (TRS) no Experimento 1 (A) e Experimento 2 (B).

LI *et al.* (2011) estudaram a formação e granulação completa da biomassa em diferentes proporções A/M. Os autores perceberam que uma baixa relação A/M favoreceu a formação lenta de grânulos, com tamanhos menores e mais compactos, já com alta relação A/M, os grânulos alcançaram um diâmetro elevado de forma abrupta, fato que favoreceu a formação de uma biomassa instável. Tal observação se estende também para grânulos em processo de reativação, conforme observado nesse estudo, sendo que um decréscimo de  $0,4 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  na carga orgânica na primeira semana do Experimento 1 refletiu na redução de 43% da relação A/M. Concomitantemente, os grânulos apresentaram maior densidade e boa capacidade de sedimentação.

### 3.3.2. Caracterização de proteínas (PN) e polissacarídeos (PS)

A Figura 24 mostra as concentrações dos principais componentes das SPE (PN e PS) e a relação (PN/PS) ao longo dos experimentos 1 e 2. As SPE são produtos metabólicos que se acumulam na superfície de células bacterianas (LEE *et al.*, 2010) e apresentam influência significativa nas propriedades físico-químicas dos agregados microbianos, incluindo estrutura, carga de superfície, floculação, propriedades de sedimentação, propriedades de desidratação e capacidade de adsorção (SHENG *et al.*, 2010). Há ainda relatos de que essas substâncias podem servir como fonte de energia aos microrganismos quando os mesmos são privados de substrato externo (WANG *et al.*, 2008b).

Os teores de PN e PS, expressos em função da massa de SSV, aumentaram gradativamente após período de armazenamento, como pode ser observado na Figura 24. Essa tendência de aumento da quantidade de PN e PS na biomassa granular observada ao longo do monitoramento do reator pode ter sido consequência da tensão de cisalhamento a que os grânulos foram submetidos durante a operação do reator, particularmente durante a fase de aeração do RBS, estimulando as bactérias a secretarem mais material polimérico extracelular, possivelmente para propiciar a coesão entre os microrganismos para a formação de novos grânulos. No Experimento 1, o conteúdo de PN e PS na biomassa granular alcançou o valor máximo no dia 60, com teores de  $416 \text{ mg.gSSV}^{-1}$  e  $106 \text{ mg.gSSV}^{-1}$ , respectivamente (Figura 24A). Já no Experimento 2, esses valores foram superiores, apresentando concentrações máximas de  $610 \text{ mg.gSSV}^{-1}$  para proteínas e  $130 \text{ mg.gSSV}^{-1}$  para polissacarídeos (Figura 24B).

Como o aumento de ambos foi razoavelmente linear, a relação PN/PS se manteve praticamente constante ao longo da operação, especialmente no Experimento 1, variando de 3,9 a 5,2. No Experimento 2, a variação foi um pouco maior, oscilando entre 3,0 e 4,7. No entanto, a relação PN/PS no começo e no fim do experimento foram praticamente as mesmas (Figura 24B), estando sempre acima de 3 em ambos experimentos. Os dados, portanto, sugerem que os dois períodos de armazenamento (40 e 180 dias) não tiveram impactos significativos nessa relação e que os grânulos não sofreram alterações significativas durante o período de estocagem, mantendo a integridade das células autoimobilizadas.

Os valores para a relação PN/PS são superiores aos encontrados em flocos de lodo ativado, que são de aproximadamente 0,9 (LEE *et al.*, 2010). DENG *et al.* (2016) estudaram o papel e a influência das SPE na formação de lodo granular aeróbio e obtiveram valores de proteínas e polissacarídeos semelhantes ao presente estudo. Já em

pesquisa realizada por MCSWAIN *et al.* (2005), os autores reportaram alto teor de proteína em relação aos polissacarídeos, com valores para a relação PN/PS variando de 6,6 a 10,9 em grânulos aeróbios alimentados com peptona e glicose. De modo semelhante, ADAV *et al.* (2009) obtiveram  $450 \text{ mg.gSSV}^{-1}$  como teor máximo de proteína e uma relação PN/PS variando entre 3 e 4 com grânulos armazenados a  $4^\circ\text{C}$  por 60 dias.

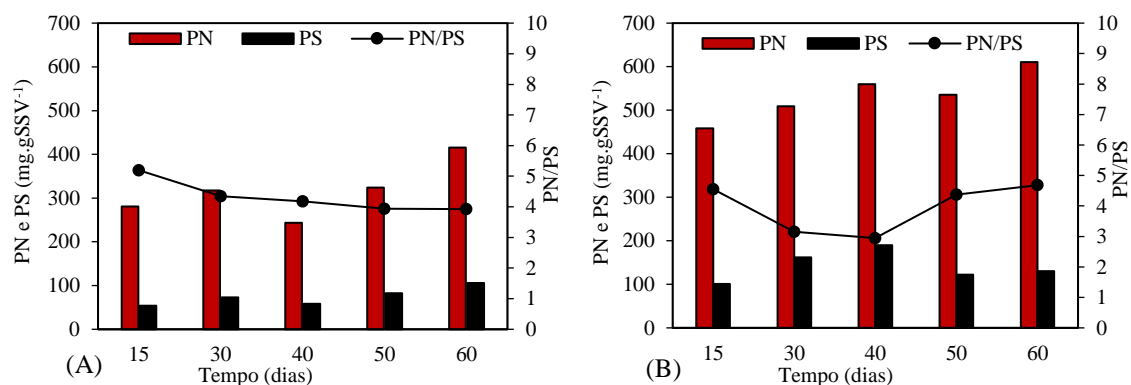


Figura 24: Perfil de PN e PS e relação PN/PS ao longo do Experimento 1 (A) e Experimento 2 (B).

### 3.3.3. Avaliação do desempenho do LGA na remoção de matéria orgânica e nutrientes

Uma das grandes características do LGA é a sua capacidade de remover matéria orgânica carbonácea e nutrientes de forma conjunta, em uma única unidade reacional, não necessitando de vários tanques como ocorre em processos biológicos convencionais de remoção de nutrientes com biomassa suspensa, os quais dependem de correntes de recirculação interna para permitir a remoção combinada de nitrogênio e fósforo, como nos processo Bardenpho (ASHRAFI *et al.*, 2019). O desempenho do reator em função da remoção de DQO, amônio, fósforo pode ser visto pela série temporal desses parâmetros, ilustrada na Figura 25.

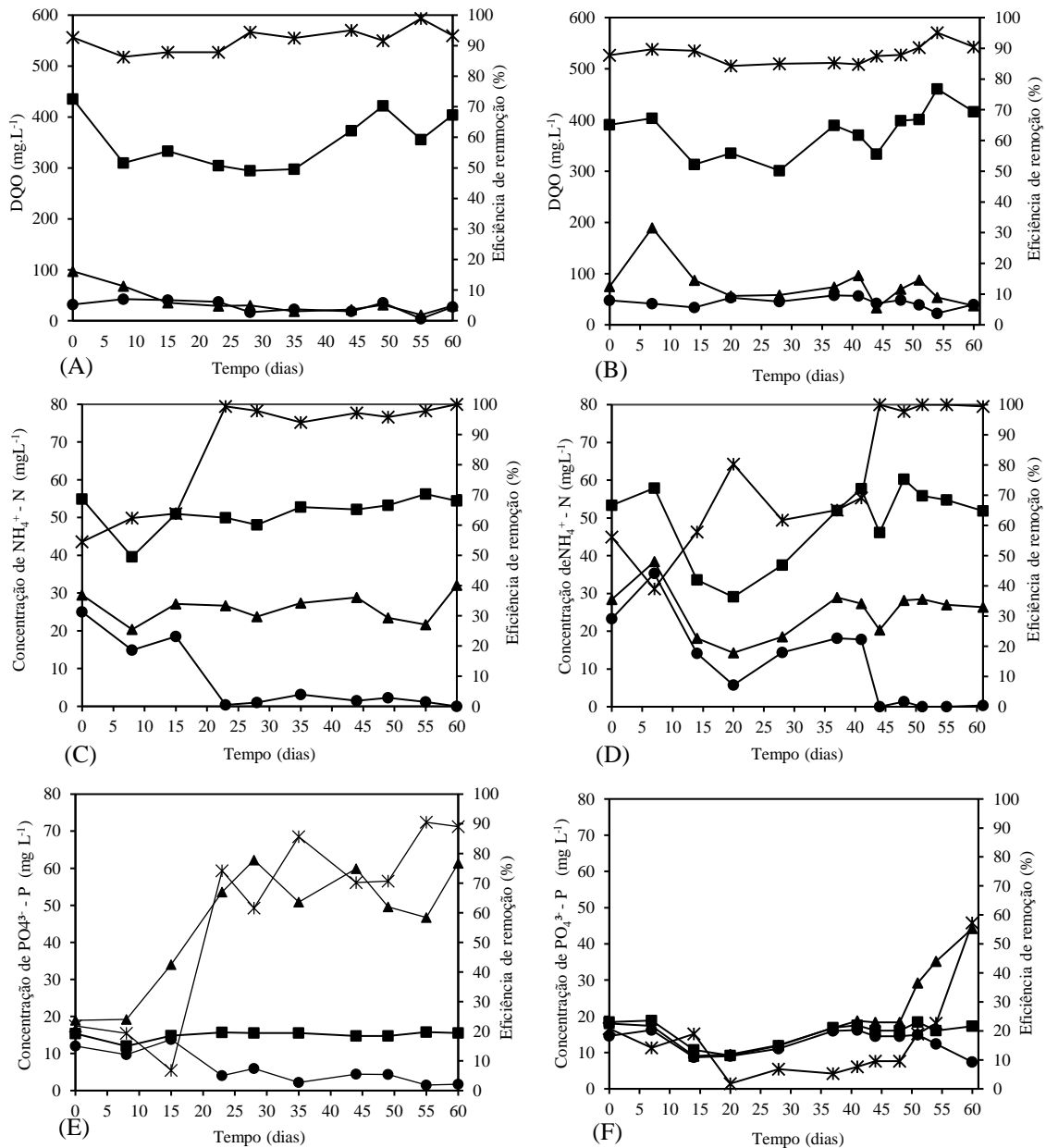


Figura 25:Concentrações de matéria orgânica (DQO) (a), amônio (b) e fósforo (c) no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbica (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (\*).

### 3.3.3.1. Remoção de DQO

A remoção de matéria orgânica obtida durante a reativação dos grânulos nos experimentos 1 e 2 está apresentada na Figura 25 (A e B). Em função do emprego de esgoto sintético, a DQO no afluente no Experimento 1 foi mantida 310 entre 435 mg.L<sup>-1</sup>, sendo o valor médio de 353 mg.L<sup>-1</sup> (Figura 25A). Pequenas variações nas concentrações afluente são factíveis de ocorrer em função da preparação do meio de alimentação e até mesmo sua possível degradação no recipiente de armazenamento, tendo em vista que o



efluente era preparado a cada dia 10 dias. De modo geral, a DQO afluyente foi praticamente removida integralmente na fase anaeróbia do ciclo do RBS, especialmente após o 15° de operação. Somente nos primeiros dias de operação do reator, durante os quais a carga orgânica aplicada foi um pouco maior, DQO remanescente da fase anaeróbia adentrava o estágio aerado. Houve uma tendência de aumento na remoção de DQO ao longo da operação do reator em função da reativação da biomassa, embora a mesma sempre esteve acima de 86%. O percentual médio de remoção de DQO na fase anaeróbia e o global (considerado a fase anaeróbia e aerada do ciclo) foi de 90% e 80%, respectivamente. Trabalhando com carga orgânica de  $1,5 \text{ kgDQO.m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  e com grânulos armazenados a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  também por 40 dias, tal como no Experimento 1, LV *et al.* (2013) encontraram resultados semelhantes ao presente estudo, com eficiência de remoção de DQO de 87% após 5 dias de operação do reator.

No Experimento 2 (Figura 25B), a DQO afluyente variou entre 301 e 460  $\text{mg.L}^{-1}$ , apresentando o valor médio de 376  $\text{mg.L}^{-1}$ . Na segunda semana de operação do reator, a remoção de DQO em anaerobiose foi de apenas 53%, embora a eficiência global ao final do ciclo tenha sido em torno de 90%. A menor remoção de DQO na fase anaeróbia obtida no início do Experimento 2 está ligada à perda de lodo ocorrida durante esse período e consequente aumento da relação A/M (Figura 23), no qual a biomassa granular se mostrou instável, com grânulos apresentando diâmetros maiores e baixa capacidade de sedimentação. Embora as propriedades físicas do lodo tenham melhorado significativamente ao longo do tempo, a eficiência durante a fase anaeróbia permaneceu abaixo de 80% até o 15 dia, de modo que uma fração considerável de matéria orgânica estava presente na fase de aeração. De qualquer modo, a contribuição da fase anaeróbia para a remoção de DQO foi aumentando gradualmente ao longo do tempo, a exemplo do observado no Experimento 1. No 20° dia, com os grânulos já restaurados e atividade dos microrganismos reestabelecida, a eficiência de remoção na fase anaeróbia foi de 84%, aumentando para 90% no 50° dia. A eficiência global de remoção de matéria orgânica variou de 85 a 95% ao longo de todo o experimento, com percentuais maiores próximos ao fim do Experimento 2. No trabalho realizado por GAO *et al.* (2012), os autores obtiveram eficiências de remoção de DQO em torno de 90% após 5 dias utilizando grânulos armazenados por um período de 8 meses. Esse percentual de remoção é considerando o ciclo completo do RBS.

Conforme relatado por YUAN *et al.* (2017), existem muitos fenômenos de instabilidade e desintegração em grânulos aeróbios. Sob condições de carga orgânica

elevada, os grânulos aeróbios compactos transformam-se em grânulos filamentosos de grande tamanho e finalmente se desintegram. YUAN *et al.* (2012) mostraram que a variação da carga orgânica afeta, além da formação e a estabilidade dos grânulos aeróbios, o processo de restauração da biomassa após o armazenamento a longo prazo. Os referidos autores sugerem assim uma carga orgânica em torno de  $0,8 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ , a qual está bem abaixo da carga aplicada no presente estudo, que foi de aproximadamente  $1,8 \text{ kg DQO m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ .

Outro fator que pode levar a instabilidade dos grânulos é quando os substratos não são convertidos anaerobicamente em polímeros intracelulares, e o consumo da DQO ocorre em meio aeróbio, favorecendo o desenvolvimento de organismos de crescimento rápido que levam à instabilidade dos grânulos (DE KREUK e VAN LOOSDRECHT, 2004; PRONK *et al.*, 2015). De fato, no Experimento 2, durante o período em que não houve consumo integral da DQO na fase anaeróbia, os grânulos apresentaram um aspecto intumescido, conforme reportado anteriormente. Em contrapartida, isso não foi observado no Experimento 1, durante o qual a DQO afluente removida na fase aerada foi praticamente nula. A Figura 26 apresenta o aspecto dos grânulos no interior do reator durante os experimentos 1 e 2 para fins de comparação. No Experimento 1 (Figura 26A), é possível observar uma biomassa com grânulos compactos e boa sedimentação, contudo, no Experimento 2, conforme pode-se observar na Figura 26B, os grânulos presentes na camada superior do leito de lodo sedimentado apresentavam aspecto de um lodo floculento com sedimentabilidade ruim. Durante esse período, observou-se também a formação de uma fina camada gelatinosa na parede do reator, a exemplo do observado em trabalhos anteriores (MOURA *et al.*, 2018), quando os grânulos foram cobertos por bactérias filamentosas. Em virtude disso, o reator foi lavado periodicamente para retirada do material depositado em sua parede interna.

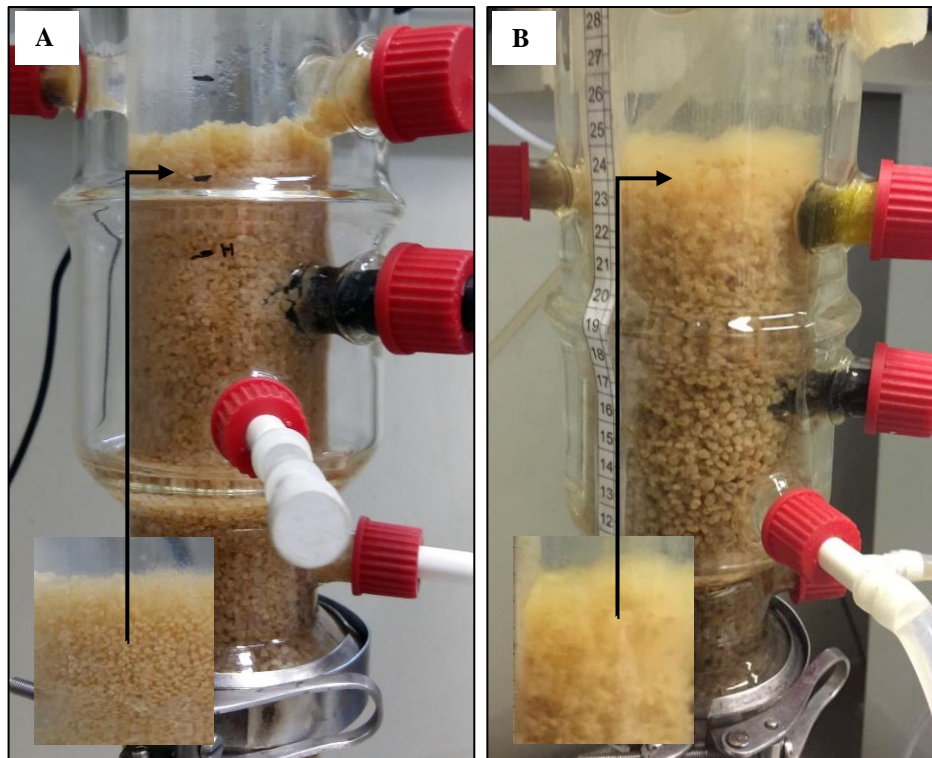


Figura 26: Grânulos no interior do reator durante os primeiros 15 dias de operação do Experimento 1 e 2, com destaque para a biomassa localizada no topo do leito de lodo sedimentado em cada condição. A: Experimento 1 (armazenamento por 40 dias); B: Experimento 2 (armazenamento por 180 dias).

### 3.3.3.2. Remoção de amônio

As concentrações de amônio nos Experimentos 1 e 2 estão apresentadas na Figura 25 (C e D). Conforme pode ser observado na Figura 10C, a concentração de amônio afluente no Experimento 1 foi mantida entre  $40 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $56 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ , sendo o valor médio de  $51 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ . Além disso, a concentração desse substrato após a fase anaeróbia é menor que a do afluente em virtude da diluição desse último com o líquido remanescente do ciclo anterior. Os resultados mostram que a concentração de amônio no efluente nos primeiros dias de operação foi maior que  $36 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$  e a eficiência de remoção foi aumentando gradualmente durante o período de partida do reator, sendo necessários 23 dias para oxidação completa do amônio. Do 15° ao 23° dia, a concentração no efluente foi reduzida de  $18 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$  para valores menores que  $1 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ . A partir do 25° de operação, a eficiência de remoção de amônio foi mantida acima de 97%.

No entanto, no Experimento 2 (Figura 25D), o processo de nitrificação não ocorreu de forma satisfatória nos primeiros dias de reativação dos grânulos. A

concentração afluyente oscilou entre  $34 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $6 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ , com valor médio de  $49 \text{ NH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ . Durante o início do experimento (primeiros 7 dias), a concentração de amônio no efluente aumentou gradualmente, de 23 para  $35 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ , e o percentual de remoção de amônio chegou alcançou apenas 40%. No entanto, esse percentual aumentou gradualmente até que fosse atingido 80% no dia 20. Do 20º ao 43º dia de operação, o desempenho do reator em relação à remoção de amônio diminuiu, o que pode estar relacionado ao acréscimo do diâmetro dos grânulos, e conseqüentemente aumento da camada anóxica/anaeróbia dos mesmos. A presença de partículas com maior diâmetro é favorável ao processo de desnitrificação, embora possa levar à diminuição da taxa máxima de nitrificação específica (BASSIN *et al.*, 2019), o que está possivelmente relacionado à redução da zona aeróbia dos grânulos (CYDZIK-KWIATKOWSKA *et al.*, 2014) e, por conseguinte, com a sua fração volumétrica disponível para a realização do processo de nitrificação (BASSIN *et al.*, 2012). O processo de remoção de amônio se estabilizou somente a partir do dia 45, quando as concentrações de amônio efluente foram menores do que  $1 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ . Esse período coincidiu com a redução do diâmetro da biomassa granular.

### *3.3.3.3. Remoção de fosfato*

O fosfato foi alimentado ao reator em uma concentração média de  $15 \text{ mgP} \cdot \text{L}^{-1}$ . Após o período de armazenamento dos grânulos e sua inoculação no reator, a atividade dos organismos acumuladores de fosfato (OAP) foi muito baixa. Nos primeiros dias do Experimento 1, a liberação de fosfato não ultrapassou  $4 \text{ mgP} \cdot \text{L}^{-1}$  (Figura 25E). Posteriormente, após o 15º dia de operação do RBS, a atividade dos OAP foi rapidamente recuperada e a liberação de fosfato aumentou de 10 para  $19,2 \text{ mgP} \cdot \text{L}^{-1}$ , no entanto, a concentração desse nutriente no efluente permaneceu elevada, em torno de  $13,8 \text{ mgP} \cdot \text{L}^{-1}$ . Do 23º dia de operação em diante, a liberação de fosfato oscilou entre  $31 \text{ mgP} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $47 \text{ mgP} \cdot \text{L}^{-1}$ . Adicionalmente, a eficiência média de remoção de fosfato durante esse período foi de 77%. A Figura 27 apresenta a liberação específica de fosfato por grama de SSV para compreender melhor a atividade dos OAP. Conforme apresentado na Figura 27A, a liberação específica média de fosfato durante os primeiros dias de operação do Experimento 1 (até o 8º dia) foi de  $1,5 \text{ mgP} \cdot \text{gSSV}^{-1}$ . Do 14º ao 60º dia a liberação específica variou de  $3,5 \text{ mgP} \cdot \text{gSSV}^{-1}$  a  $7,7 \text{ mgP} \cdot \text{gSSV}^{-1}$ , apresentando uma liberação específica média de fosfato de  $6 \text{ mgP} \cdot \text{gSSV}^{-1}$ .

No Experimento 2 (Figura 25F), observou-se um comportamento bastante irregular e insatisfatório quanto às transformações características do processo EBPR em sistemas de LGA, isto é, a liberação e absorção de fosfato sob condições anaeróbias e aeróbias, respectivamente. Embora o TRS tenha sido mantido por volta de 12 dias (valor médio), a remoção média de fosfato, foi de apenas 16%, aproximadamente. Esse desempenho é bastante inferior do que os reportados em estudos anteriores investigando o processo de LGA (DE KREUK *et al.*, 2005; BASSIN *et al.*, 2012; PRONK *et al.*, 2014; BASSIN *et al.*, 2019). Concomitantemente à reduzida eficiência de remoção de fosfato, a liberação específica (por grama de SSV) foi praticamente nula até o dia 35, e, somente após esse período, houve um aumento até o fim do experimento, quando atingiu 4,4 mgP.gSSV<sup>-1</sup>. HONGWEI, *et al.* (2009), observou que após o armazenamento a atividade dos OAP nos grânulos era muito baixa. Durante a fase inicial, a liberação de fosfato por gSSV (em torno de 2 mgP.gSSV<sup>-1</sup>) e a concentração de fósforo aumentou lentamente.

De um modo geral, os resultados indicaram que os grânulos armazenados por 40 dias alcançaram bom desempenho de remoção de DQO, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- N e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>- P, a partir do 23º dia de operação. Em contrapartida, os grânulos do Experimento 2 se mostraram instáveis após a sua reativação no RBS, apresentando baixo desempenho na remoção de nutrientes ao longo do período de monitoramento. Remoção total de amônio só foi alcançada a partir do dia 45, período em que a idade do lodo foi superior a 13 dias e a menor relação A/M foi observada (0,425 gDQO.gSSV<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>

Como observado na Figura 27B, não ocorreu liberação fosfato até o 26º dia de operação no Experimento 2. Do 33º ao 38º dia, a liberação específica foi menor que 1 mgP.gSSV<sup>-1</sup>, no entanto, do 47º dia até o final do experimento (dia 60), a liberação específica média foi de 3,5 mgP.gSSV<sup>-1</sup>. O desempenho na remoção de fosfato foi insatisfatório, haja vista que a eficiência máxima encontrada foi de 57%, após 2 meses de monitoramento. Conforme relatado por HENRIET *et al.* (2016), a remoção de P é altamente impactada em TRS longo. No entanto, nesse trabalho, procurou-se manter o TRS em valores relativamente baixos, em torno de 12 dias, no intuito de favorecer a remoção de fosfato. O TRS foi ainda menor do que o desejado em função da perda de lodo que ocorria ocasionalmente, conforme discutido anteriormente. Mesmo em condições de baixa idade do lodo, não se observou um bom desempenho de remoção biológica de fosfato, o que pode estar relacionado ao fato da biomassa ter sido armazenada por 180 dias, acarretando em prejuízo à atividade dos OAP. A liberação e remoção de fosfato foram observadas somente no final do experimento 2, período em que a

concentração de SST alcançou o valor máximo, isto é,  $6,5 \text{ g.L}^{-1}$ . Não há relatos na literatura em relação ao impacto adverso de longos períodos de armazenamento na biomassa granular, e esse estudo portanto sugere que, dependendo do período de estocagem do lodo, a atividade dos OAP pode ou não ser comprometida, como observado nos experimentos 2 e 1, respectivamente.

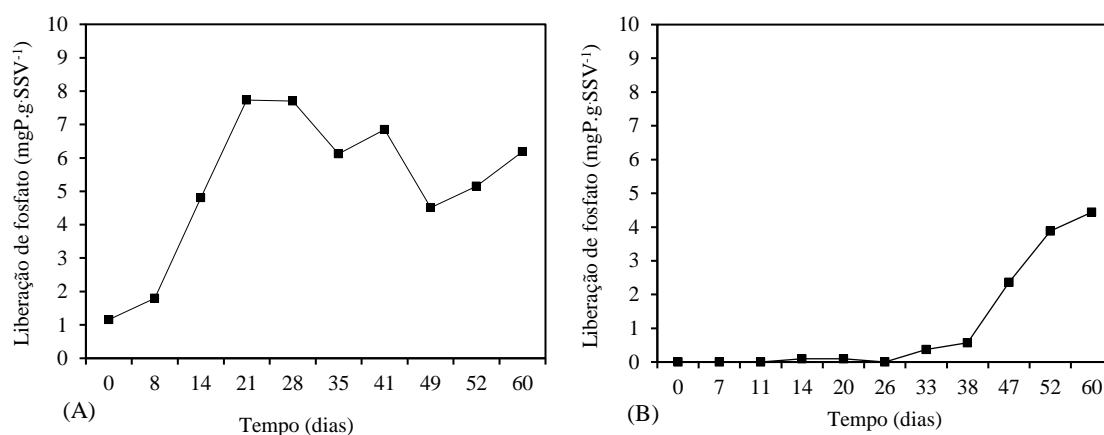


Figura 27: Liberação específica de fosfato por grama de SSV ao longo do Experimento 1 (A) e Experimento 2 (B).

#### 3.3.3.4. Testes de ciclo para obtenção dos perfis cinéticos

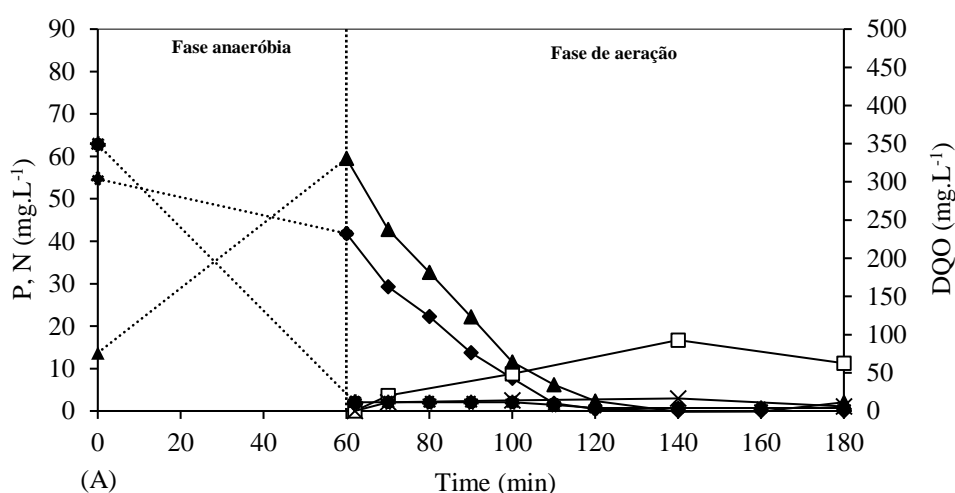
Para acompanhar o desempenho de remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo ao longo do ciclo operacional do RBS, testes de ciclo foram realizados no final dos dois experimentos de reativação da biomassa, quando as conversões dos componentes estavam invariáveis (Figura 28). A DQO afluente foi praticamente consumida na fase anaeróbia, e a DQO remanescente desse período pode ser considerada não biodegradável, pois permaneceu constante ao longo de todo o período de aeração em valores em torno de 11 e 38  $\text{mg.L}^{-1}$  de DQO para os experimentos 1 e 2, respectivamente.

Na fase aerada, ocorre o processo de nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS), sendo que os polímeros armazenados por OAP e OAG (PHA) são usados como doador de elétrons para a desnitrificação. Em relação à remoção de amônio pela nitrificação, observou-se completa oxidação desse composto após 60 e 100 min a partir do início da aeração. A taxa específica máxima de remoção de nitrogênio amoniacal ( $q_{\text{NH}_4}$ ) foi de 5,3 e 4,4  $\text{mgNH}_4^+-\text{N.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$  para os experimentos 1 e 2, respectivamente. Em trabalho desenvolvido por BASSIN *et al.* (2012), também operando um RBS com lodo granular, os autores obtiveram valores de taxa específica de

nitrificação de 0,9 a 1,5 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N.gSSV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, valores inferiores ao encontrados neste trabalho. Porém, MOURA *et al.* (2018) estudando a recuperação de lodo granular com adição de ferro após processo de desintegração da biomassa, encontraram valores de taxa específica de remoção de amônio de 6,6 mg mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N.gSSV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.

Em relação às espécies oxidadas de nitrogênio, nitrito representou pequena parcela do NO<sub>x</sub>, sendo a máxima concentração detectada de 4 mgNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N.L<sup>-1</sup> e 4,5 mgNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N.L<sup>-1</sup> para os experimentos 1 e 2 Figura 28 (A e B). O nitrato foi observado em maior quantidade, sendo seu acúmulo gradual ao longo do ciclo. A concentração desse composto o efluente final foi de 11 e 22 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Desta forma, considerando a concentração de nitrogênio total no afluente (sob a forma de amônio) e efluente (sob a forma de amônio, nitrito e nitrato), observou-se que a remoção total de compostos nitrogenados foi de 77% e 71%, respectivamente.

A desnitrificação incompleta provavelmente ocorreu devido ao pequeno diâmetro dos grânulos e OD muito elevado. Segundo de DE KREUK *et al.* (2007), grânulos com pequenos diâmetros faz com que o oxigênio dissolvido difunda profundamente nos partículas, levando a um volume aeróbio suficiente para uma rápida oxidação do amônio, no entanto, a desnitrificação será inibida (DE KREUK *et al.*, 2007). WANG *et al.* (2014) sugeriu que é impossível obter nitrificação parcial sob condições de OD maiores 3 mg.L<sup>-1</sup> tratado lixiviado de aterro sanitário com reator RBS.



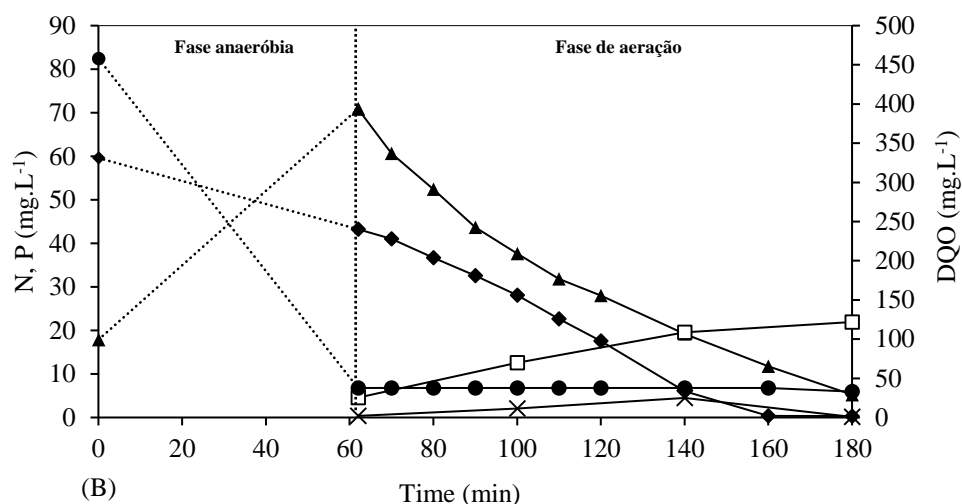


Figura 28: Testes de ciclo referentes à operação do reator com grânulos do Experimento 1 (A) e 2 (B). DQO (●), amônio (◆), fosfato (▲), nitrito (x) e nitrato (□).

Nas duas condições de reativação, dos Experimentos 1 e 2, observou-se que a liberação de fosfato foi alta, 45,8 e 53 mgP.L<sup>-1</sup>, respectivamente. No entanto, as quantidades de fosfato absorvida no estágio seguinte (fase de aeração) nos dois processos foram diferentes. No Experimento 1, a eficiência atingiu 100% e uma com a taxa de absorção de fosfato de 3 mgP.gSSV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, no armazenamento 2, a remoção foi em torno de 70% e com uma velocidade de remoção de 5,14 mgP.gSSV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, caracterizando um processo EBPR instável.

### 3.4. Influência da temperatura na nitrificação e remoção de fosfato no reator de LGA

A cinética da nitrificação pode ser influenciada por diversos fatores ambientais e operacionais, tendo em vista que as bactérias nitrificantes são bastante sensíveis. A temperatura é um dos fatores que possui grande influência no metabolismo bacteriano (GONZALEZ-MARTINEZ *et al.*, 2017a), interferindo na taxa de crescimento e, conseqüentemente, na taxa de oxidação do amônio. Conforme reportado por KIM *et al.* (2006), a atividade nitrificante aumenta com a temperatura, e reduz substancialmente quando a temperatura está abaixo de 10°C. Segundo FLECK *et al.* (2015), para cada acréscimo de aproximadamente 7°C, a taxa de crescimento dos organismos nitrificantes dobra e, para cada decréscimo de 7°C, a taxa de crescimento é reduzida à metade.

Os testes de nitrificação (Figura 29A) e remoção de fosfato (Figura 29B) foram realizados nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C, ao longo do ciclo de 3 horas, ao



final do Experimento 1. Não foram realizados testes com a biomassa proveniente do Experimento 2. A ordem das temperaturas foi descrita na seção 3.2.7. A primeira amostra foi coletada na entrada (afluente) do RBS e a segunda no início da fase de aeração, após completa homogeneização do conteúdo do reator (2 min após a introdução de ar). Outras seis amostras foram coletadas a cada 10 min e as últimas três a cada 20 min.

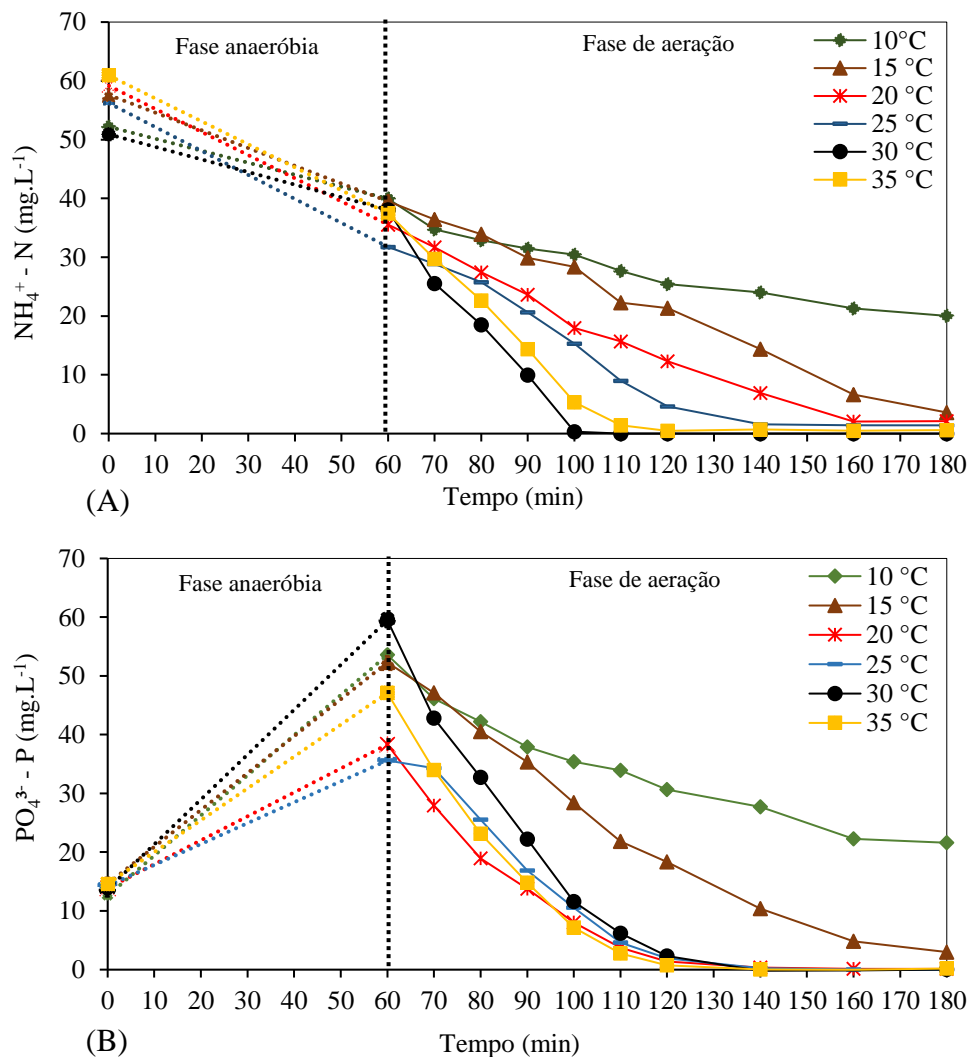


Figura 29: Perfis de concentração de amônio (A) e fosfato (B) obtidos nos testes de ciclo em diferentes temperaturas realizados com a biomassa granular no final do Experimento 1.

Na temperatura de 10°C, a eficiência de remoção de amônio foi afetada, atingindo valores abaixo de 60% (Figura 29A). Além disso, a atividade específica nitrificante atingiu o menor valor entre todas as temperaturas testadas (Tabela 9). Na temperatura a 15°C, a eficiência remoção de amônio atingiu 93%, entretanto, a remoção ocorreu de forma mais lenta em relação às temperaturas maiores, obtendo-se a concentração mínima de 3,6 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N.L<sup>-1</sup> apenas no final do ciclo. Já nas temperaturas de 20 e 25°C, a

remoção de amônio atingiu 96 e 98%, respectivamente. Na temperatura de 30°C, o amônio foi removido de forma integral após 60 min de aeração, enquanto que para a temperatura de 35°C, foram necessários apenas 40 min de aeração para sua remoção completa. SONG et al. (2009), operando um reator com tempo de aeração de 320 – 342 min e temperatura 25, 30 e 35° C, observaram taxa de remoção de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  atingiu 68,9%, 82,3% e 87,5%, respectivamente.

A taxa específica de remoção de nitrogênio amoniacal ( $q_{\text{NH}_4}$ ) aumentou gradualmente até a temperatura de 30°C, reduzindo com posterior aumento para 35°C. As taxas máximas de remoção de nitrogênio amoniacal ( $q_{\text{NH}_4}$ ) foram de 1,4; 2,4; 2,7; 4,3; 9,1 e 8,2  $\text{mg.NH}_4^+\text{-N.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$  para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C, respectivamente (Tabela 9). Desta forma, observa-se que na temperatura de 30°C, as bactérias nitrificantes tiveram maior atividade, sendo obtida uma taxa específica de remoção de amônio de 6 vezes superior em relação à temperatura de 10°C.

Tabela 9: Resultados obtidos nos testes de ciclo conduzidos em diferentes temperaturas no RBS com lodo granular aeróbio.

Temperatura (°C)	Remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (%)	Remoção de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (%)	$q_{\text{NH}_4}$ ( $\text{mgNH}_4^+\text{-N.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )	$q_{\text{PO}_4}$ ( $\text{mgP.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )
10	62	0	1,4	2,3
15	93	81	2,4	4,0
20	96	99	2,7	5,6
25	98	100	4,3	5,8
30	100	100	9,1	8,7
35	100	100	8,2	7,2

A remoção de fosfato na temperatura de 10°C também sofreu maior impacto, a exemplo do processo de nitrificação, sendo observado o acúmulo de altas concentrações de fosfato no efluente ( $21,6 \text{ mgP.L}^{-1}$ ) (Figura 29B). Apesar disso, na fase anaeróbia,  $41 \text{ mgP.L}^{-1}$  foram liberados pelos OAP, embora essa quantidade não tenha sido removida durante a fase de aeração, sugerindo que a atividade de biodesfosfatação é reduzida nessa condição. Com 15°C, a atividade específica dos OAP foi um pouco superior (Tabela 9), com concentração de fosfato de  $3 \text{ mgP.L}^{-1}$  no efluente e eficiência de remoção de fosfato de 80%.

A liberação e remoção de fosfato nas temperaturas de 20 e 25°C foram similares e aumentaram em relação às temperaturas menores testadas, obtendo-se liberação de fosfato de  $24 \text{ mgP.L}^{-1}$  e  $21 \text{ mgP.L}^{-1}$  e remoção de completa de fosfato. O mesmo ocorreu

para as temperaturas de 30 e 35°C. No entanto, para essas últimas, foi observada maiores taxas de remoção específica de fosfato ( $q_{PO_4}$ ), cujos valores foram de 2,3; 4,0; 5,6; 5,8; 8,7 e 7,2  $mgP.gSSV^{-1}.h^{-1}$  para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C, respectivamente.

Em geral, os estudos da literatura indicam que o aumento da temperatura impacta de forma negativa no processo EBPR. Elevadas temperaturas favorecem o crescimento de OAG em detrimento ao de OAP, levando a prejuízos ao processo EBPR (LOPEZ-VAZQUEZ *et al.*, 2009). BASSIN *et al.* (2012), avaliando a remoção simultânea de nitrogênio e fósforo em reatores de lodo granular operados em diferentes temperaturas, sugeriram que o crescimento e a atividade dos OAP foram severamente afetados pelo aumento da temperatura de 20 a 30°C. Observou-se que, na maior temperatura, houve baixa liberação e remoção de fosfato, com eficiência em torno de 50% em comparação ao reator operado a 20°C. Em geral, as eficiências de remoção de fosfato neste estudo para temperaturas variando de 20 a 35°C estão acima dos valores encontrados por SONG *et al.* (2009) e AB HALIM *et al.* (2016). Em estudo realizado por SONG *et al.* (2009), a remoção de fosfato aumentou gradativamente e atingiu 68, 68 e 72,5% para 30, 40 e 50°C ao final do experimento. AB HALIM *et al.* (2016) encontrou valores médios de remoção de fósforo de 72% a 25°C e de 75% a 30 e 35°C.

Supõe-se que o melhor desempenho de remoção de fosfato e a maior atividade de biodesfosfatação obtidos nesse estudo, mesmo sob temperaturas maiores, está relacionado ao fato de que o LGA foi mantido nessas condições durante curtos períodos de tempo (24 h em cada temperatura). Caso o sistema tivesse sido mantido por longos períodos de tempo em condições de elevada temperatura, o desempenho do processo de remoção biológica de fósforo poderia ter sido prejudicado. De qualquer modo, os dados obtidos apontam que o LGA é resiliente a mudanças bruscas na temperatura durante curto intervalos de tempo, mantendo seu desempenho estável mesmo em temperaturas consideradas não ideais para o processo EBPR.

### **3.5. Conclusões**

Com a realização desse estudo, foi possível entender o efeito do período de armazenamento de lodo granular aeróbio (LGA), nas suas propriedades físicas, atividade biológica e tempo necessário para reativação da biomassa. Foram realizados experimentos com biomassa armazenada por 40 (Experimento 1) e 180 dias (Experimento

2). No Experimento 1, em menos de 20 dias de operação do reator, as partículas apresentavam propriedades compatíveis com LGA estável, com elevada velocidade de sedimentação, baixo IVL e alta eficiência de remoção de nutrientes e matéria orgânica. Além disso, os grânulos demonstraram bom desempenho na remoção simultânea de DQO (>94%), amônio (>94%) e fosfato (>62%) após o 23º dia de operação do reator.

Em contrapartida no Experimento 2, a biomassa apresentou aspecto intumescido logo na primeira semana de operação, levando ao aumento do IVL, diminuição da velocidade de sedimentação e da densidade, e, por conseguinte, arraste de biomassa foi observado no efluente. Nessas condições, o desempenho do reator foi prejudicado, a DQO afluente foi totalmente removida na fase anaeróbia, e os processos de nitrificação e remoção biológica de fósforo apresentaram baixa eficiência. A remoção de amônio e fósforo só melhorou no final do experimento.

Testes realizados em diferentes temperaturas mostraram que a remoção de amônio e fosfato por LGA foi favorecida em temperaturas mais elevadas (30 e 35°C), para as quais observou-se maiores atividades de nitrificação e de biodesfosfatação.

De um modo geral, os resultados deste estudo apontam que, dependendo do tempo de armazenamento, as condições operacionais impostas ao reator nos primeiros dias de reativação da biomassa, em especial a relação A/M, deve ser cuidadosamente estabelecida para permitir completa remoção da matéria orgânica afluente no período de alimentação anaeróbia, permitindo a seleção de organismos de crescimento lento e a consequente manutenção de grânulos estáveis e densos. Tal condição deve ser levada em consideração quando grânulos armazenados são usados para reduzir o tempo de partida de reatores de LGA.

### **Referências**

AB HALIM, M. H., NOR ANUAR, A., ABDUL JAMAL, N. S., AZMI, S. I., UJANG, Z., BOB, M. M. 2016. Influence of high temperature on the performance of aerobic granular sludge in biological treatment of wastewater. *Journal of Environmental Management*, 184, 271–280.

ADAV, S. S., CHEN, M. Y., LEE, D. J., REN, N. Q. (2007a). Degradation of phenol by *Acinetobacter* strain isolated from aerobic granules. *Chemosphere* 67(8):1566–1572.

ADAV, S. S., LEE, D. J., LAI, J. Y. 2009. “Proteolytic Activity in Stored Aerobic Granular Sludge and Structural Integrity.” *Bioresource Technology* 100(1):68–73.

AHMED, ENAS M. 2015. ‘Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review.’ *Journal of advanced research* 6(2): 105–21.

ALÓ, E., VITALIY, V. K.. 2015. ‘Biomedical Applications of Hydrogels: A Review of Patents and Commercial Products’. *European Polymer Journal*, 65: 252–67.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. 2005. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. 21 st. edited by M. A. H. F. Andrew D. Eaton.

APHA, 1992, Standard methods for examination of water and wastewater. 18 ed. Washington DC, USA, American Publishing Association.

APHA, 2005, Standard methods for examination of water and wastewater. 21 ed. Washington DC, USA, American Public Health Association.

ASHRAFI, E.; MEHRABANI ZEINABAD, A.; BORGHEI, S. M.; TORRESI, E.; MUÑOZ SIERRA, J. Optimising nutrient removal of a hybrid five-stage Bardenpho and moving bed biofilm reactor process using response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, 2019.

BASSIN, J. P. 2012. Remoção Biológica de Nutrientes em Sistemas Compactos e Estudo da Diversidade Microbiana por Técnicas de Biologia Molecular. Tese de D.Sc., PEQ/UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro.

BASSIN, J. P., KLEEREBEZEM, R., DEZOTTI, M., VAN LOOSDRECHT. 2012. “Simultaneous Nitrogen and Phosphate Removal in Aerobic Granular Sludge Reactors Operated at Different Temperatures.” *Water Research*, 46 (12): 3805–16.

BASSIN, J. P., TAVARES, D. C., BORGES, R. C., DEZOTTI, M. 2019. “Development of aerobic granular sludge under tropical climate conditions: The key role of inoculum adaptation under reduced sludge washout for stable granulation”. *Journal of Environmental Management*, 230, 168–182.

BEUN, J. J., HENDRIKS, A., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., MORGENROTH, E., WILDERER, P. A., HEIJNEN, J. J. 1999. Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. *Water Res* 33(10):2283–2290.

BRADFORD, M. M., 1976, “A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding”, *Analytical Biochemistry*, v. 72, pp. 248–254.

CALÓ, E.; KHUTORYANSKIY, V. V. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European Polymer Journal*, v. 65, p. 252–267, 2015.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução N°430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n°357, de 17 de março de 2005 do CONAMA. CONAMA, 2011.

CYDZIK-KWIATKOWSKA, A., BERNAT, K., ZIELIŃSKA, M., WOJNOWSKA-BARYLA, I. 2014. Cycle length and COD/N ratio determine properties of aerobic granules treating high-nitrogen wastewater. *Bioprocess Biosystem Engineering*. 17, 1305–1313.

- DE KREUK, M. K., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. (2004) Selection of slow growing organisms as a means for improving aerobic granular sludge stability. *Water Sci Technol* 49:9–17.
- DE KREUK, M. K., HEIJNEN, J. J., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. 2005. “Simultaneous COD, Nitrogen, and Phosphate Removal by Aerobic Granular Sludge.” *Biotechnology and Bioengineering*, 90 (6): 761–69.
- DE KREUK, M. K.; KISHIDA, N.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Aerobic granular sludge - State of the art. *Water Science and Technology*, v. 55, n. 8–9, p. 75–81, 2007.
- DENG, S., WANG, L., SU, H. 2016. “Role and Influence of Extracellular Polymeric Substances on the Preparation of Aerobic Granular Sludge.” *Journal of Environmental Management*, 173:49–54.
- DUBOIS, M., GILLES, K. A., HAMILTON, J. K., REBERS, P. A., SMITH, F. 1956. “Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances”. *Analytical Chemistry*, 28(3), 350–356.
- FIGUEROA, M., A. MOSQUERA-CORRAL, J. L. CAMPOS, AND R. MÉNDEZ. 2008. ‘Treatment of Saline Wastewater in SBR Aerobic Granular Reactors’. *Water Science and Technology*, 58(2): 479–85.
- FLECK, L., TAVARES, M. H. F. , EYNG, E. 2015. ‘Remoção Biológica de Nitrogênio Em Efluentes Líquidos: Uma Revisão’. *Eixo*, 4(2): 77–85.
- FRANCA, R. D. G., PINHEIRO, H. M., MARK C.M. VAN LOOSDRECHT, LOURENÇO, N. D. 2018. ‘Stability of Aerobic Granules during Long-Term Bioreactor Operation’. *Biotechnology Advances*, 36 (1): 228–46.
- GAO, D., LIU, L., LIANG, H., WU, W.-M. 2010. Aerobic granular sludge: characterization, mechanism of granulation and application to wastewater treatment. *Critical Reviews in Biotechnology*, 31(2), 137–152.
- GAO, D.; LIU, L.; LIANG, H.; WU, W.-M. Aerobic granular sludge: characterization, mechanism of granulation and application to wastewater treatment. *Critical reviews in biotechnology*, v. 31, n. 2, p. 137–52, 2011.
- GAO, D., YUAN, X., LIANG, H. 2012. “Reactivation Performance of Aerobic Granules under Different Storage Strategies.” *Water Research*, 46 (10): 3315–22.
- GNIDA, A., WISZNIOWSKI, J., FELIS, E., SIKORA, J., SURMACZ-GÓRSKA, J., MIKSCH, K. 2016. The effect of temperature on the efficiency of industrial wastewater nitrification and its (geno) toxicity. *Archives of Environmental Protection*, 42(1), 27–34.
- GONZALEZ-MARTINEZ, A., MUÑOZ-PALAZON, B., RODRIGUEZ-SANCHEZ, A., MAZA-MÁRQUEZ, P., MIKOLA, A., GONZALEZ-LOPEZ, J., VAHALA, R. 2017a. Start-up and operation of an aerobic granular sludge system under low working temperature inoculated with cold-adapted activated sludge from Finland. *Bioresource Technology*, 239, 180–189.

- GONZALEZ-MARTINEZ, A., MUÑOZ-PALAZON, B., RODRIGUEZ-SANCHEZ, A., MAZA-MÁRQUEZ, P., MIKOLA, A., GONZALEZ-LOPEZ, J., VAHALA, R. 2017b. Start-up and operation of an aerobic granular sludge system under low working temperature inoculated with cold-adapted activated sludge from Finland. *Bioresource Technology*, 239, 180–189.
- HENRIET, O., MEUNIER, C., HENRY, P., MAHILLON, J. 2016. ‘Improving Phosphorus Removal in Aerobic Granular Sludge Processes through Selective Microbial Management’. *Bioresource Technology*, 211: 298–306.
- HONGWEI, Z.; XUEHUA, Z.; BAO’AN, Z. System Dynamics Approach to Urban Water Demand Forecasting. **Transactions of Tianjin University**, v. 15, n. 1, p. 70–74, 2009.
- HUANG, X., GUI, P., QIAN, Y. 2000. “Domestic Wastewater Treatment Using a Submerged Membrane Bioreactor.” *Bioseparation Engineering*, 16:163–68.
- JI, M., WEI, Y., LU, S., WANG, F., CHENG, L. 2009. Characteristics and Stability of Aerobic Granules Treating Domestic Sewage. 2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, ICBBE 2009 1–5.
- LEE, D.-J., CHEN, Y.-Y., SHOW, K.-Y., WHITELEY, C. G., TAY, J.-H. 2010. Advances in aerobic granule formation and granule stability in the course of storage and reactor operation. *Biotechnology Advances*, 28(6): 919–934.
- LEMAIRE, R., WEBB, R. I., YUAN, Z. 2008. Micro-Scale Observations of the Structure of Aerobic Microbial Granules Used for the Treatment of Nutrient-Rich Industrial Wastewater. *ISME Journal*, 2 (5): 528–41.
- LI, A., LI, X., YU, H. 2011. Effect of the food-to-microorganism (F/M) ratio on the formation and size of aerobic sludge granules. *Process Biochemistry*, 46(12): 2269–2276.
- LI, D., LV, Y., ZENG, H., ZHANG, J. 2016. Effect of sludge retention time on continuous-flow system with enhanced biological phosphorus removal granules at different COD loading. *Bioresource Technology*, 219: 14–20.
- LI, Y., LIU, Y., XU, H. 2008. Is sludge retention time a decisive factor for aerobic granulation in SBR? *Bioresource Technology*, 99 (16): 7672–7677.
- LIU, Y. Q., MOY, B., KONG, Y. H., TAY, J.-H.. 2010. ‘Formation, Physical Characteristics and Microbial Community Structure of Aerobic Granules in a Pilot-Scale Sequencing Batch Reactor for Real Wastewater Treatment’. *Enzyme and Microbial Technology*, 46(6): 520–25.
- LONG, B., YANG, C., PU, W., YANG, J., LIU, F., ZHANG, L., ZHANG, J., CHENG, K. 2015. Tolerance to organic loading rate by aerobic granular sludge in a cyclic aerobic granular reactor. *Bioresource Technology*, 182: 314–322.
- LONG, B., YANG, C., PU, W., YANG, J., SHI, Y., WANG, J., BAI, J., ZHOU, X., JIANG, G., LI, C., LIU, F. 2014. The stability of aerobic granular sludge treating municipal sludge deep dewatering filtrate in a bench scale sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, 169: 244–250.

- LOPEZ-VAZQUEZ, C. M., HOOIJMANS, C. M., BRDJANOVIC, D., GIJZEN, H. J., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. 2009. Temperature effects on glycogen accumulating organisms. *Water Research*, v. 43, pp. 2852-2864.
- LOWRY, O. H., ROSEBROUGH, N. J., FARR, A. L., RANDALL, R. J. 1951. "Protein measurement with folin phenol reagent", *Journal of Biological Chemistry*, v. 193, pp. 265-275.
- LV, Y., WAN, C., LIU, X., ZHANG, Y., LEE, D.-J., TAY, J.-H. 2013. Freezing of aerobic granules for storage and subsequent recovery. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (5): 770–773.
- KIM, D. J., LEE, D. I., KELLER, J.. 2006. 'Effect of Temperature and Free Ammonia on Nitrification and Nitrite Accumulation in Landfill Leachate and Analysis of Its Nitrifying Bacterial Community by FISH'. *Bioresource Technology*, 97(3): 459–68.
- MATSUMOTO, S., KATOKU, M., SAEKI, G., TERADA, A., AOI, Y., TSUNEDA, S., PICIONEANU, C., LOOSDRECHT, M. C. M. 2010. Microbial community structure in autotrophic nitrifying granules characterized by experimental and simulation analyses. *Environmental Microbiology*, 12(1): 192–206.
- MCSWAIN, B. S., IRVINE, R. L., HAUSNER, M., WILDERER, P. A. 2005. Composition and Distribution of Extracellular Polymeric Substances in Aerobic Flocs and Granular Sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(2): 1051–1057.
- MOSQUERA-CORRAL, A., M. DE KREUK, K. J., HEIJNEN, J., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. 2005. Effects of Oxygen Concentration on N-Removal in an Aerobic Granular Sludge Reactor. *Water Research*, 39(12): 2676–86.
- MOURA, L. L.; DUARTE, K. L. S.; SANTIAGO, E. P.; MAHLER, C. F.; BASSIN, J. P. Strategies to re-establish stable granulation after filamentous outgrowth: Insights from lab-scale experiments. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 117, p. 606–615, 2018.
- NI, B. J.; XIE, W. M.; LIU, S. G.; WANG, Y.-Z.; WANG, G.; DAI, XI.-L. Granulation of activated sludge in a pilot-scale sequencing batch reactor for the treatment of low-strength municipal wastewater. *Water Research*, v. 43, n. 3, p. 751–761, 2009.
- NI, B.-J., YU, H.-Q. 2010. Mathematical modeling of aerobic granular sludge: A review. *Biotechnology Advances*, 28(6): 895–909.
- NOR-ANUAR, A., UJANG, Z., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., DE KREUK, M. K., Olsson, G. 2012. Strength characteristics of aerobic granular sludge. *Water Science and Technology*, 65(2): 309–316
- PEREBOOM, J. H. F. 1997. Strength Characterisation of Microbial Granules. *Water Science and Technology*, 36 (6–7): 141–48.
- PRONK, M., BASSIN, J. P., DE KREUK, M. K., KLEEREBEZEM, R., VAN LOOSDRECHT, M. C., 2014. Evaluating the main and side effects of high salinity on aerobic granular sludge. *Applied Microbiology Biotechnology*, 98, 1339–1348.



- PRONK, M., KREUK, M. K., BRUIN, B. D., KAMMINGA, P., KLEEREBEZEM, R., LOOSDRECHT, M. C. M. (2015). Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment. *Water Res* 84(3):207–217.
- SCHWARZENBECK, N., ERLEY, R., WILDERER, P. A. 2004. Aerobic Granular Sludge in an SBR-System Treating Wastewater Rich in Particulate Matter. *Water Science and Technology*, 49: 41–46.
- SEVIOUR, T. et al. 2009. ‘Understanding the Properties of Aerobic Sludge Granules as Hydrogels’. *Biotechnology and Bioengineering*, 102(5): 1483–93.
- SHENG, G.-P., YU, H.-Q., LI, X.-Y. (2010). Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. *Biotechnology Advances*, 28(6), 882–894.
- SHRAFI, E. et al. 2019. ‘Optimising Nutrient Removal of a Hybrid Five-Stage Bardenpho and Moving Bed Biofilm Reactor Process Using Response Surface Methodology’. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (1).
- SONG, Z., PAN, Y., ZHANG, K., REN, N., WANG, A. 2010. Effect of seed sludge on characteristics and microbial community of aerobic granular sludge. *Journal of Environmental Sciences*, 22(9), 1312–1318.
- SONG, Z., REN, N., ZHANG, K., TONG, L. 2009. Influence of temperature on the characteristics of aerobic granulation in sequencing batch airlift reactors. *Journal of Environmental Sciences*, 21(3): 273–278.
- TAY, J. H., IVANOV, V., PAN, S., TAY, S. T. L. 2002. Specific Layers in Aerobically Grown Microbial Granules. *Letters in Applied Microbiology*, 34(4): 254–57.
- TAY, J. H., LIU, Q. S., LIU, Y. 2002b. Characteristics of Aerobic Granules Grown on Glucose and Acetate in Sequential Aerobic Sludge Blanket Reactors. *Environmental Technology*, 23(8): 931–936.
- TAY, J.-H., JIANG, H. L., TAY, S.T.L. 2004. High-rate biodegradation of phenol by aerobically grown microbial granules, *Journal of Environmental Engineering*, v. 130, p. 1415-1423.
- TOH, S., TAY, J., MOY, B., IVANOV, V., TAY, S. 2003. Size-effect on the physical characteristics of the aerobic granule in a SBR. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60(6): 687–695.
- VAL DEL RIO, FIGUEROA, A., M., MOSQUERA-CORRAL, A., CAMPOS, J. L., MENDEZ, R. 2013. Stability of Aerobic Granular Biomass Treating the Effluent from a Seafood Industry. *International Journal of Environmental Research*, 7(2): 265–76.
- VAN LOOSDRECHT, M. C. M., BRDJANOVIC, D. 2014. Anticipating the next Century of Wastewater Treatment. *Science*, 344(6191): 1452–53.
- WAGNER, J., GUIMARÃES, L. B., AKABOCI, T.R., COSTA, R. H. Aerobic granular sludge technology and nitrogen removal for domestic wastewater treatment. *Water Science and Technology*, abr. 2015. v. 71, n. 7, p. 1040–1046.

WAN, J.; BESSIÈRE, Y.; SPÉRANDIO, M. Alternating anoxic feast/aerobic famine condition for improving granular sludge formation in sequencing batch airlift reactor at reduced aeration rate. *Water Research*, dez. 2009. v. 43, n. 20, p. 5097–5108.

WAN, C., LEE, D., YANG, X., WANG, Y., LIN, L., 2014. Saline storage of aerobic granules and subsequent reactivation. *Bioresource Technology*, 172: 418-422.

WANG, Q.; DUA, G.; CHEN, J. Aerobic granular sludge cultivated under the selective pressure as a driving force. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 557–563, 2004.

WANG X. H.; ZHANG H.; YANG F.L.; WANG Y. F.; GAO M. M., 2008. Long-term storage and substrate reactivation of aerobic granules. *Bioresource Technology*. 99:8304–8309.

WINKLER, M.-K. H., BASSIN, J. P., KLEEREBEZEM, R., DE BRUIN, L. M. M., VAN DEN BRAND, T. P. H., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. 2011. Selective sludge removal in a segregated aerobic granular biomass system as a strategy to control PAO–GAO competition at high temperatures. *Water Research*, 45(11): 3291–3299.

WINKLER, M.-K. H., BASSIN, J. P., KLEEREBEZEM, R., VAN DER LANS, R. G. J. M., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. 2012. Temperature and salt effects on settling velocity in granular sludge technology. *Water Research*, 46(16): 5445–5451.

YILMAZ, G., LEMAIRE, R., KELLER, J., YUAN, Z. 2008. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal from nutrient-rich industrial wastewater using granular sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, 100(3): 529–541.

YUAN, S., GAO, M., ZHU, F., AFZAL, M. Z., WANG, Y.-K., XU, H., WANG, M., WANG, S.-G., WANG, X.-H. 2017. Disintegration of aerobic granules during prolonged operation. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 3(4): 757–766.

YUAN, X., GAO, D., LIANG, H. 2012. ‘Reactivation Characteristics of Stored Aerobic Granular Sludge Using Different Operational Strategies’. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 94 (5): 1365–74.

YUAN, X., GAO, D., LIANG, H. 2011. Reactivation characteristics of stored aerobic granular sludge using different operational strategies. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 94 (5): 1365–1374.

XU, H.-C., HE, P.-J., WANG, G.-Z., YU, G.-H., & SHAO, L.-M. 2010. Enhanced storage stability of aerobic granules seeded with pellets. *Bioresource Technology*, 101 (21), 8031–8037.

ZENG, P., ZHUANG, W.-Q., TAY, S. T.-L., TAY, J.-H. 2007. The influence of storage on the morphology and physiology of phthalic acid-degrading aerobic granules. *Chemosphere*, 69 (11): 1751–175.

ZHANG, L.L., ZHANG, B., HUANG, Y.F., CAI, W.M., 2005. Re-activation characteristics of preserved aerobic granular sludge. *Journal of Environmental Sciences*, 17 (4), 655-658.

ZHANG, H., DONG, F., JIANG, T., WEI, Y., WANG, T., YANG, F.. 2011. 'Aerobic Granulation with Low Strength Wastewater at Low Aeration Rate in A/O/A SBR Reactor'. *Enzyme and Microbial Technology* 49(2): 215–22.

**Co-tratamento de lixiviado de aterro sanitário e esgoto sintético em reator de lodo granular aeróbio: avaliação do desempenho na remoção de matéria orgânica e nutrientes e do impacto nas propriedades físicas da biomassa**

#### **4. Co-tratamento de lixiviado de aterro sanitário e esgoto sintético em reator de lodo granular aeróbio: avaliação do desempenho na remoção de matéria orgânica e nutrientes e do impacto nas propriedades físicas da biomassa**

##### **4.1. Introdução**

O desenvolvimento econômico, atrelado ao crescimento populacional e a melhoria dos padrões de vida da sociedade, acarreta o aumento da quantidade e da complexidade dos resíduos sólidos urbanos (RSU), cuja a geração cresce a uma taxa anual elevada. Segundo o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), a produção de resíduos sólidos no mundo pode aumentar de 1,3 para 2,2 bilhões de toneladas até o ano de 2025, o que corresponde a um crescimento em torno de 60%. Esse aumento na geração dos resíduos sólidos pode acelerar os impactos ambientais negativos sobre o meio ambiente e a saúde pública, caso não ocorra seu gerenciamento de forma adequada.

O descarte dos RSU em aterros sanitários é considerado como o método mais difundido, principalmente nos países em desenvolvimento, devido às vantagens econômicas e também pela facilidade na restauração da paisagem local (AZIZ *et al.*, 2010). Por outro lado, se constituem em fontes de emissão de gases de efeito estufa (GEE), de proliferação de vetores e de geração de lixiviado, que é um efluente altamente poluidor. A poluição das águas subterrâneas por vazamento de lixiviados é um dos riscos ambientais mais comuns associados aos aterros sanitários (SHU *et al.*, 2018). O lixiviado apresenta características complexas e variáveis no que diz respeito à quantidade e qualidade, podendo diferir dependendo do nível de compactação e composição dos resíduos, localização, idade e cobertura do aterro, intrusão de águas subterrâneas, recirculação do próprio lixiviado (RANJAN *et al.*, 2016), regime de precipitação, e geologia da área (GOTVAJN *et al.*, 2009). A produção de lixiviado acompanha a operação de um aterro sanitário por muitas décadas, mesmo após o seu encerramento, e sua coleta e tratamento são classificados como um dos maiores problemas associados à operação desses aterros (KHERADMAND *et al.*, 2010).

ÖMAN E JUNESTEDT (2008) identificaram mais de 100 compostos presentes nos lixiviados de 12 aterros sanitários, entre eles: compostos alifáticos halogenados, benzenos, fenóis, compostos aromáticos policíclicos, ésteres ftálicos, benzenos clorados, fenóis clorados, bifenilos policlorados (PCB), dioxinas cloradas e furanos clorados, pesticidas, estanho orgânico, metil mercúrio e metais pesados. Alguns desses compostos

estão presentes em concentrações muito baixas, mesmo assim, não eliminam as ameaças ambientais, já que muitos deles podem ser considerados perigosos mesmo em pequenas quantidades (ÖMAN e JUNESTEDT, 2008). Além desses contaminantes, o lixiviado apresenta ainda altas concentrações de nitrogênio amoniacal (PÉREZ *et al.*, 2012), e elevada quantidade de matéria orgânica, biodegradável e também recalcitrante (CAPODICI *et al.*, 2014).

Para reduzir os impactos negativos dos lixiviados no meio ambiente, é necessário que os mesmos sejam tratados adequadamente antes de serem descarregados nos corpos d'água. Muitas estratégias são utilizadas na tentativa de tratar os lixiviados de aterros sanitários, que incluem o tratamento no próprio local gerador desse efluente, recirculação para a célula do aterro, transporte para estação de tratamento de águas residuárias e co-tratamento com efluentes domésticos. O tratamento de lixiviados de aterros sanitários geralmente é realizado por sistemas multiestágios, usando processos físico-químicos e biológicos (aeróbios e anaeróbios) (SPAGNI *et al.*, 2008).

O tratamento por meio de processos físico-químicos apresenta elevado custo, relacionado ao consumo de energia e de produtos químicos utilizados nos sistemas de tratamento de efluentes (RENOU *et al.*, 2008), fazendo com que os sistemas biológicos sejam mais utilizados. Muitos processos biológicos foram empregados para o tratamento de lixiviados, tais como lodos ativados convencional (KHERADMAND *et al.*, 2010; CAMPOS *et al.*, 2014), reator em batelada sequencial (RBS) (NECZAJ *et al.*, 2007; MOJIRI *et al.*, 2014; CAPODICI *et al.*, 2014; SPAGNI *et al.*, 2008; RANJAN *et al.*, 2016), sistema com biofilme anaeróbio-aeróbio em leito móvel (CHEN *et al.*, 2008) e reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) (AĞDAĞ e SPONZA, 2005; YE *et al.*, 2011). Embora a maioria dos processos biológicos possuam capacidade de realizar a biodegradação de compostos orgânicos e inorgânicos do lixiviado, a remoção de contaminantes recalcitrantes dessa matriz não pode ser realizada por microrganismos (KURNIAWAN *et al.*, 2010). Portanto, processos biológicos muitas vezes são ineficientes, principalmente quando usados para tratar lixiviados oriundos de aterros velhos, caracterizado pela presença significativa de matéria orgânica refratária, tais como substâncias húmicas e fúlvicas de elevado peso molecular (DI IACONI *et al.*, 2006) e altas concentrações de nitrogênio amoniacal (REN *et al.*, 2017).

Desta forma, considerando as dificuldades enfrentadas no processo de tratamento de lixiviados de aterro sanitário, à complexidade e ao alto investimento na instalação e operação de uma estação de tratamento desses efluentes no próprio local de geração, o

tratamento combinado do lixiviado com o esgoto doméstico em ETE pode ser uma opção interessante, por sua fácil manutenção, baixo custo e eficiência na remoção dos contaminantes. No co-tratamento, os poluentes são transferidos para o líquido percolante (HAN *et al.*, 2014), diluindo a concentração de diversos poluentes e permitindo a sua degradação por meio dos microrganismos.

Apesar de ser uma estratégica tecnicamente viável para o tratamento de lixiviado, a adição desses efluentes a um sistema de tratamento de esgoto doméstico pode acarretar impactos negativos, uma vez que o lixiviado é um efluente altamente concentrado, tanto em termos de poluentes inorgânicos como orgânicos (ÇEÇEN e AKTAŞ 2004). A aplicação de elevadas proporções de lixiviado na ETE pode inibir a oxidação biológica na planta de tratamento (SCHIOPU e GAVRILESCU, 2010), de modo que seja importante avaliar o percentual adequado de lixiviado adicionado aos esgotos domésticos para não prejudicar a operação da ETE. Outros requisitados também devem ser obedecidos no co-tratamento, como a viabilidade do transporte de lixiviado até a ETE e a possibilidade do manejo do provável aumento da produção de lodo (MANNARINO *et al.*, 2011). O co-tratamento de esgoto e lixiviado pré-tratado em reatores de lodo ativado, avaliado por CAMPOS *et al.* (2014), teve melhor desempenho quando o lixiviado foi utilizado em uma proporção de 2% (v/v) em relação à vazão afluyente total. YUAN *et al.* (2016) mostraram que a proporção de 2,5% de lixiviado diluído em esgoto doméstico melhorou o desempenho de um RBS em relação à remoção de nutrientes do sistema. Porém, é interessante destacar que o percentual máximo de lixiviado que poderá ser adicionado ao esgoto sanitário irá depender da contribuição do lixiviado em questão para a carga orgânica e nitrogenada aplicada à ETE, tendo em vista que as características desse efluente variam caso a caso.

A presença de substâncias tóxicas como amônia livre e metais pesados (zinco, cromo e cobre) no lixiviado podem inibir total ou parcialmente a atividade microbiana, além de causar alterações na estrutura dos flocos do lodo ativado, podendo levar à desfloculação (WILÉN *et al.*, 2003). Além disso, a remoção de nitrogênio do lixiviado por meio dos processos convencionais de nitrificação e desnitrificação muitas vezes não é eficiente, sobretudo no que se refere à inibição das bactérias nitrificantes. No lodo ativado, a remoção de nitrogênio do lixiviado pode ser alcançada por biossíntese e processos de nitrificação e desnitrificação, no entanto, a nitrificação em sistemas de lodo ativado é lenta e pode ser inibida por metais e pelas altas concentrações de nitrogênio amoniacal (KULIKOWSKA e KLIMIUK, 2004).

Dessa forma, a aplicação da tecnologia do lodo granular aeróbio (LGA) surge como alternativa viável, devido a suas inúmeras vantagens em comparação aos sistemas biológicos convencionais. Dentro do grânulo, há o estabelecimento de um gradiente de oxigênio dissolvido (OD) e diferentes condições redox, propiciando a formação de zonas aeróbias, anóxicas e anaeróbias. A formação de microambientes permite o crescimento de diferentes bactérias com distintas funções metabólicas, incluindo organismos acumuladores de polifosfato (OAP), nitrificantes e desnitrificantes, permitindo a biodesfosfatação e a nitrificação/desnitrificação de forma simultânea (GAO *et al.*, 2011). Além disso, o LGA tem a capacidade de tolerar altas cargas orgânicas (DI BELLA *et al.*, 2013).

O tratamento de lixiviado de aterro sanitário com LGA foi avaliado por diversos autores. WEI *et al.* (2012) operaram um RBS com lodo granular no tratamento de lixiviado, usando ciclos de 12 h e taxa de troca volumétrica de 50%. DI BELLA e TORREGROSSA (2014) operaram dois reatores alimentados com lixiviados semi-frescos ou diluídos, com ciclos de 24 e 8 h, respectivamente. MIECZKOWSKI *et al.* (2016), investigando o efeito da temperatura na remoção de nitrogênio e carbono de lixiviados de aterro com o uso do lodo granular aeróbio, operaram um RBS com ciclos de 8 h e razão de troca volumétrica de 43% por ciclo. REN *et al.* (2017) também investigaram o co-tratamento de Lixiviado/Esgoto usando lodo granular aeróbio em RBS com tempo de ciclo de 8 h, razão de troca volumétrica de 50% e um TRH de 12 h. REN *et al.* (2017b), investigando a remoção de poluentes do lixiviado de aterro sanitário jovem por meio do LGA, utilizaram um RBS com 3 ciclos diários de 8 h cada um e uma taxa de troca de volume de 50%.

A maioria dos estudos acerca do tratamento de lixiviado de aterro ou co-tratamento deste com esgoto doméstico por meio da tecnologia de LGA não avalia o impacto dos compostos presentes no lixiviado na estrutura física dos grânulos, tampouco na remoção de fosfato. Além disso, os tempos de ciclo empregados nos RBS são elevados. Visando o tratamento de maior volume de efluente por dia e redução dos custos operacionais, o tempo do ciclo deve ser reduzido a determinado valor mínimo que permita atendimento à legislação ambiental. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência de um reator de LGA no co-tratamento de lixiviado e esgoto sintético, em ciclos de curta duração (3 h). Os efeitos da adição de proporções gradualmente crescentes de lixiviado no afluente (até 10% em base volumétrica) nas propriedades físicas dos



grânulos e na remoção combinada de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo também foram investigados.

## **4.2. Materiais e Métodos**

### *4.2.1. Lixiviado de aterro sanitário e esgoto sintético*

O estudo foi realizado com lixiviado coletado no aterro de RSU da cidade de São Gonçalo-RJ, nos meses de setembro de 2017, fevereiro e abril de 2018. O aterro está em operação desde de 2012 e atende o município de São Gonçalo e grandes geradores privados do Estado do Rio de Janeiro, com uma capacidade para tratar 2.500 toneladas de resíduos por dia. Após a coleta do lixiviado, as amostras eram armazenadas em uma câmara fria a uma temperatura em torno de 4°C para melhor preservação das suas características e evitar possível degradação ao longo do tempo.

A Tabela 10 apresenta as características físico-químicas das amostras de lixiviados (A, B e C) e esgoto sintético utilizados neste trabalho. As combinações de lixiviado e esgoto sintético usadas nesta pesquisa serão descritas no item 4.2.2, quando a operação do reator será detalhada.

Tabela 10: Composição físico-química do lixiviado do aterro sanitário e esgoto sintético.

Parâmetro (mg.L <sup>-1</sup> )	1ª amostra (Lixiviado A)	2ª amostra (Lixiviado B)	3ª amostra (Lixiviado)	Esgoto sintético
DQO <sub>t</sub>	4353	4131	3927	---
DQO <sub>s</sub>	4040	3972	2879	400
DBO	2005	2018	---	197
DBO/DQO	0,46	0,49	---	0,5
COT	1513	1697	1824	152
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	1816	1652	2153	50
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	26	38,9	58	15
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	>1	>1	---	0,13
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	13	18	15	0,91
pH	8,6	8,4	8,5	8,3
Cor <sup>a</sup>	3861	3516	3684	---
Condutividade elétrica <sup>b</sup>	22,4	20,3	18,7	---
Cádmio	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	---
Cromo	0,15	0,14	0,15	---
Cobre	< 0.3	< 0.3	< 0.3	---
Ferro	2,6	1,6	2,3	---
Chumbo	< 0.1	< 0.1	< 0.1	---

<sup>a</sup> Expressa em mgPtCo.L<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> Expressa em mS.cm<sup>-1</sup>

#### 4.2.2. Reator em batelada sequencial: condições de alimentação e operação

O reator em batelada sequencial (RBS) com seu sistema de instrumentação e controle está esquematizado na Figura 13. O sistema automatizado foi operado por 170 dias, em ciclos de 3 h, período no qual o reator era submetido às seguintes fases: alimentação em fluxo ascendente através do leito da biomassa sedimentada, em condições anaeróbias, durante o tempo de 60 min; 111 min de aeração; 4 min de sedimentação e 5 min de retirada do efluente tratado.

O afluente alimentado ao reator consistiu inicialmente em esgoto sintético. A sua composição e o modo de armazenagem estão descritos no item 3.2.4. Em cada ciclo, 250 mL das soluções A e B eram misturados com 1000 mL de água visando atingir DQO, amônio e fosfato no afluente conforme apresentado na Tabela 5. Posteriormente, foram testadas diferentes proporções de mistura de lixiviado bruto (sem pré-tratamento) com esgoto sintético. O lixiviado era diluído com água de abastecimento em um recipiente de 40 L. Esta mistura (lixiviado + água) encontrava-se com as soluções A e B do esgoto sintético em um ponto situado logo abaixo da entrada do reator. O lixiviado foi adicionado ao esgoto sintético (ES) nas proporções volume/volume (v/v) de 0% (controle), 1%, 2%, 5% e 10%, sendo as misturas e sua respectiva coloração ilustradas na Figura 30.

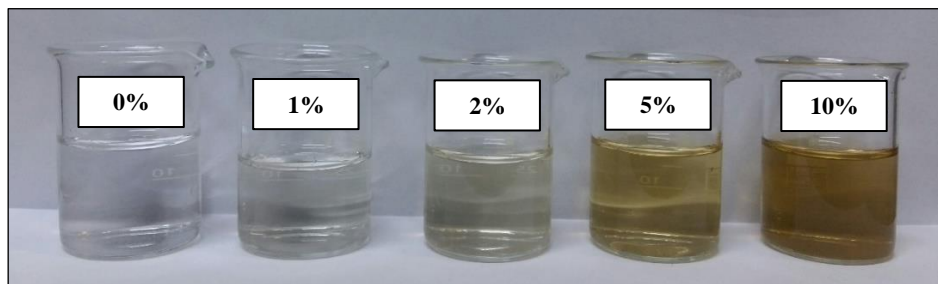


Figura 30: Misturas de Lixiviado e ES em diferentes proporções do primeiro (0%, 1%, 2%, 5% e 10%).

Em cada ciclo de operação, o reator foi alimentado com 1,5 L de afluente e o mesmo volume 1,5 L de sobrenadante (efluente tratado) foi descarregado de um ponto situado a 30 cm da base do reator, o que assegurava um volume remanescente de 1 L. Assim, o reator operava com um volume de trabalho de 2,5 L, garantindo uma troca volumétrica de 60% e um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 5 h. Estes valores adotados são bem inferiores aos valores utilizados em trabalhos anteriores que

investigaram o tratamento da mistura lixiviado/esgoto sanitário em RBS com lodo granular.

Ar comprimido foi fornecido ao reator a uma vazão em torno de 2,5 L/min e a concentração de OD variou de 3,0 para 5,0 mgL<sup>-1</sup> durante a aeração. O pH não era controlado, o valor geralmente encontrava-se em torno de 8,0 durante o período anaeróbio, caindo para 7,0 até o final da alimentação e aumentando para aproximadamente 8,2 ao final da aeração. O reator foi mantido em temperatura ambiente (em torno de 24 °C). O TRS foi estabelecido em 12 dias e determinado conforme WINKLER *et al.* (2011), como já citado anteriormente (item 3.2.6.11).

Após a adição de 5% de lixiviado ao esgoto sintético, foi observada a formação de espuma durante o período de aeração, e, por conseguinte, mais de 50% da biomassa ficava aderida na parede da parte superior do reator, acima do nível de líquido Figura 31. Esse fato, impossibilitava que essa biomassa participasse do processo de tratamento. Para não comprometer o desempenho do processo, os grânulos eram removidos da parede do reator diariamente, no final do ciclo, sendo assim, um processo bastante dispendioso. Para prevenir a formação de espuma, foi adicionado o antiespumante IFoam 921 na concentração de 0.031 g.L<sup>-1</sup>, fornecido pela empresa IWT Services Ltda. A ação desse antiespumante é conseguida através do enfraquecimento da película da bolha de espuma, fazendo coalescer as pequenas bolhas com a formação de bolhas maiores, que se rompem facilmente na superfície do líquido.



Figura 31: Grânulos aderidos à parede do reator devido à formação de espuma durante o período de aeração com a adição de 5% de lixiviado no afluente.

#### *4.2.3. Testes complementares à operação contínua do sistema RBS*

Testes de ciclo foram realizados em cada fase experimental para efeito de comparação entre os resultados obtidos em cada condição de mistura entre esgoto sintético e lixiviado, ou seja, com 0%, 1%, 2%, 5% e 10% desse último efluente. Os testes de ciclos foram realizados quando o reator estava em estado pseudo-estacionário em cada condição, e as conversões estavam invariáveis ao longo do tempo. As amostras foram coletadas a cada 10 – 20 min da fase de aeração, durante a qual o conteúdo do reator estava homogeneizado, para determinação das concentrações de fosfato, amônio, nitrato, nitrito e DQO. A primeira coleta foi realizada depois de 2 min a partir do início do período de aeração para permitir mistura completa do conteúdo do RBS.

#### *4.2.4. Teste de biodegradabilidade*

A avaliação da biodegradabilidade do lixiviado foi realizada por meio do teste de Zahn-Wellens. Para a realização do ensaio, utilizou-se como inóculo um lodo de um reator biológico coletado na ETE Alegria, Rio de Janeiro. Para alimentar os

microrganismos, foi adicionada uma solução de acetato de sódio de  $100 \text{ mgCL}^{-1}$  ao lodo, deixando aerar por 24 h. A DQO do meio (lodo + solução de acetato) foi verificada antes e após o período de aeração, para analisar se o substrato (acetato) estava sendo degradado. Após o período de aeração e posterior verificação da biodegradabilidade, amostras do lodo eram colocadas em tubos falcon e centrifugadas a 1500-2000 rpm por cerca de 2 min. Após a centrifugação, retirava-se o sobrenadante e adicionava-se um meio mineral ao lodo (250 mL de água destilada + 2,5 mL A + 0,25 mL B, C e D), e os tubos eram novamente centrifugados. Os meios A, B, C e D com os nutrientes minerais ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  e  $\text{FeCl}_3$ ) estão descritos na Tabela 9. Os meios A, B, C e D eram dissolvidos em um 1 L de água. O pH do meio A foi mantido em 7,4.

Tabela 11: Soluções estoque para o meio mineral.

Meio mineral	Soluções de estoque	Quantidade (g)
<b>A</b>	Fosfato de Potássio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )	8,5
	Fosfato de Potássio dibásico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )	21,75
	Fosfato dissódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	33,4
	Cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	0,5
<b>B</b>	Cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ )	27,5
	Ou cloreto de cálcio di-hidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	36,4
<b>C</b>	Sulfato de magnésio hepta-hidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	22,5
<b>D</b>	Cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	0,25

As amostras foram colocadas em frascos SCHOTT-Duran de 250 mL (Figura 32). Em cada frasco, foi adicionado 240 mL de amostra mais o meio mineral (2,4 mL do meio A + 0,24 mL dos meios B, C e D) e a biomassa centrifugada. A biomassa adicionada em cada amostra foi calculada de acordo com a Equação (4.1).

$$M_b = \frac{3}{0,09} \times 0,240 \times \text{TOC}_{\text{amostra}} \quad (4.1)$$

Onde:

$M_b$  é a quantidade de biomassa (mg)

3 é a razão inóculo/TOC;

0,09 corresponde aos 9% de massa seca que é atribuída ao lodo;

0,240 é o volume de amostra (L);

$\text{TOC}_{\text{amostra}}$  é a concentração de carbono orgânico total da amostra.

O pH de cada amostra foi neutralizado para valores de 6,5 a 8,0. Os frascos contendo as amostras foram colocados em um agitador mecânico durante 28 dias com controle de temperatura de 20 – 25°C.

Além das amostras dos lixiviados 1, 2 e 3, foram realizados experimentos controle e o branco, com glicose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) e água destilada, respectivamente. Como o procedimento do teste recomenda que a DQO da substância a ser analisada esteja em uma faixa de 100 até 1000 mg.L<sup>-1</sup>, neste experimento o lixiviado analisado foi diluído 4 vezes, e a substância de referência foi preparada com uma DQO em torno de 500 mg.L<sup>-1</sup>.

Logo após a preparação dos meios, retirou-se uma pequena alíquota de cada amostra para a verificação da concentração de carbono em cada meio. Este mesmo procedimento foi realizado após 3 h e 30 min, e com 3, 7, 14, 21 e 28 dias de ensaio. Para ajustar o volume de amostra evaporada, era acrescentada água destilada até a marcação feita após a retirada de cada alíquota do meio para a leitura do carbono orgânico total (COT).

A porcentagem de biodegradação (D<sub>t</sub>) foi determinada pela Equação (4.2):

$$D_T(\%) = \left[ 1 - \frac{(C_T - C_B)}{(C_A - C_{BA})} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

onde:

D<sub>T</sub> é a porcentagem biodegradação no tempo t;

C<sub>T</sub> é a concentração média de COT (mg.L<sup>-1</sup>) na amostra no tempo t;

C<sub>B</sub> é a concentração média de COT (mg.L<sup>-1</sup>) no branco no tempo t.

C<sub>A</sub> é a concentração de COT (mg.L<sup>-1</sup>) da amostra medida após 3 h e 30 min do início do teste;

C<sub>BA</sub> é a concentração média de COT (mg.L<sup>-1</sup>) no branco, medida após 3 h e 30 min do início do teste.



Figura 32: Teste de biodegradabilidade de Zahn-Wellens das amostras de lixiviados A, B e C.

#### 4.2.5. Métodos analíticos

Proteínas (PN) e polissacarídeos (PS), índice volumétrico de lodo (IVL), distribuição do tamanho do LGA, sólidos suspensos totais e os sólidos suspensos voláteis, densidade, velocidade de sedimentação, tempo de retenção de sólidos foram determinados conforme descritos nos itens 3.2.6.1, 3.2.6.2, 3.2.6.3, 3.2.6.4, 3.2.6.6, 3.2.6.8 e 3.2.6.11, respectivamente. A concentração de amônio ( $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ ) e demanda química de oxigênio (DQO) foram determinados conforme descrito no item 3.2.6. Nitrito foi determinado pelo método do NED (APHA, 2005). Neste método ocorre a formação de um composto de cor roxo-avermelhada produzida entre pH 2,0 e 2,5 através do acoplamento de sulfanilamida diazotada com cloridrato de N-(1-naftil) - etilenodiamina (NED). Este método é aplicável à determinação de nitrito isoladamente ou nitrito e nitrato combinados em água potável, superficial e salina, resíduos domésticos e industriais. A faixa aplicável deste método é de  $0,01-10 \text{ mgNO}_2^- \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ . O intervalo pode ser estendido com diluição da amostra. O nitrato foi avaliado pelo método colorimétrico Brucina (352.1). Este método é baseado na reação do íon nitrato com sulfato de brucina em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  13 N a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . A coloração amarela resultante é determinada por espectrofotometria a 410 nm (APHA 1976). O método é aplicado para concentrações no intervalo de  $0,1-2 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ .

##### 4.2.5.1. Determinação de metais pesados em amostras de lixiviado

A determinação das concentrações dos metais presentes nas amostras de lixiviado (A, B e C) foi feita pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) (US EPA 3051A, 2007). Em uma etapa prévia, as amostras foram filtradas em filtros de PVDF  $0,45 \mu\text{m}$ . A quantificação foi

realizada por calibração externa a partir de curva analítica com cinco soluções-padrão para a calibração. As soluções dos metais analisados foram geradas a partir de diluição de solução-padrão estoque SpecSol de concentração  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  (Quimlab Química & Metrologia®, Jardim Califórnia, Jacareí, São Paulo, Brasil) até obtenção das concentrações desejadas utilizando assemelhamento de matriz e água ultrapura obtida de um sistema Milli-Q®, modelo Direct 8 (Merck Millipore, Billerica, Massachusetts, EUA) (US EPA 3051A, 2007; KHAN *et al.*, 2011; GALAL, 2015).

#### *4.2.5.2. Determinação de metais pesados em amostras de lodo*

Para determinação dos metais pesados em amostras de lodo, procedeu-se a uma etapa prévia de extração ácida. As amostras de lodo foram homogeneizadas em moinho de bolas de ágata. Após esse procedimento, pegou-se alíquotas com aproximadamente 0,5 g de lodo e levou-as para um forno de micro-ondas pressurizado com 10 mL de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$  65 % m/m) e 3 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl 37 % m/m), por 10 minutos, conforme pré-estabelecido pelo método US EPA 3051A. Para a extração dos metais das amostras empregou-se um forno de micro-ondas da marca Berghof, modelo speedwave four (Eningen, Alemanha) e frascos de digestão de politetrafluoroetileno modificado (TFMTM-PTFE) isostaticamente moldados, modelo DAP-60+, com controle individual de temperatura e pressão e selos de ruptura metálicos com limite de 60 bar. Após resfriamento, a mistura foi transferida para um tubo de centrífuga de polipropileno, o volume foi completado a 25,0 mL com água ultrapura obtida de um sistema Milli-Q®, modelo Direct 8 (Merck Millipore, Billerica, Massachusetts, EUA) e a mistura foi então centrifugada para obtenção dos extratos.

A determinação das concentrações dos metais presentes nos extratos (sobrenadantes) foi feita pela técnica ICP OES (US EPA 3051A, 2007). A quantificação foi realizada conforme procedimento descrito para a análise do lixiviado (seção 4.2.3.1).

#### *4.2.5.3. Preparação de amostras e análise microscópica dos grânulos*

A observação da estrutura do lodo granular aeróbio foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscópio estereoscópico (ZEISS Stemi 508).



Para observação dos grânulos por MEV, a biomassa granular foi fixada em uma solução mista de glutaraldeído a 2,5% em tampão cacodilato 0,1 M, em pH 7,4 e 4 °C durante 2 h. Em seguida, eles foram lavados três vezes com tampão cacodilato 0,1 M, durante 10 minutos. Posteriormente, as amostras foram pós fixadas com tetróxido de ósmio a 1% por 2 no escuro e à temperatura ambiente, seguido de lavagem adicional com água destilada (três lavagens sucessivas de 10 min). Posteriormente, as amostras foram desidratadas por banhos sucessivos em soluções de etanol com diferentes concentrações (50%, 70% e 90%, e 100%), durante 10 min cada. Após o procedimento de desidratação com etanol, as amostras foram dessecadas através do método de ponto crítico usando dióxido de carbono em um dessecador Polaron CPD 7501. Finalmente, os grânulos foram montados em *stubs* de alumínio e levadas ao metalizador (Balzers FL-9496), onde receberam um banho de vapor de ouro por dois minutos, finalizando com isso o processo de preparação da amostra para visualização em microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 250).

### **4.3. Resultados**

#### *4.3.1. Características do lixiviado*

A composição química dos lixiviados testados neste trabalho é mostrada na Tabela 10. Observa-se que as amostras apresentaram características de lixiviado forte, de idade intermediária (ALVAREZ-VAZQUEZ *et al.*, 2004). As quantidades mais expressivas em todas as amostras foram de matéria orgânica, expressa em DQO, com concentração média de 4137 mg.L<sup>-1</sup>, e nitrogênio amoniacal, com concentração média de 1873 mg.L<sup>-1</sup>.

A relação DBO/DQO foi em torno de 0,5 para todos os lixiviados, indicando que os mesmos são passíveis de tratamento biológico (SILVA *et al.*, 2010). Para ter uma informação mais confiável no que diz respeito à biodegradabilidade dos lixiviados, foram realizados testes Zahn-Wellens, cujos resultados estão apresentados na Figura 33. O lixiviado A, usado nas Fases II (1% lixiviado na mistura Lixiviado/ES) e III (2% lixiviado na mistura Lixiviado/ES), apresentou uma degradação de aproximadamente 19% nos 7 primeiros dias, e no 14<sup>o</sup> dia de monitoramento, a degradação estava em torno de 29%, permanecendo com esse valor até o final do experimento. Já para o lixiviado B, usado na Fase IV (5% lixiviado), observou-se um sensível aumento na biodegradabilidade em relação às duas outras amostras, com 29% de degradação no sétimo dia e 37% após 14

dias do teste. O lixiviado C, usado no experimento na Fase V (10% lixiviado), apresentou índice de biodegradabilidade similares ao lixiviado A. Contrariando aos valores apresentados pelas amostras dos lixiviados, o meio preparado com glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) utilizado como substância de referência atingiu uma biodegradabilidade próxima a 100% em 7 dias de teste. Os resultados obtidos através desse teste indicaram baixa biodegradabilidade das três amostras de lixiviados, pois de acordo com a definição desse método, as amostras são consideradas biodegradáveis quando o percentual de biodegradação ( $D_T$ ) é superior a 70%, fato que não ocorreu em nenhuma das amostras testadas.

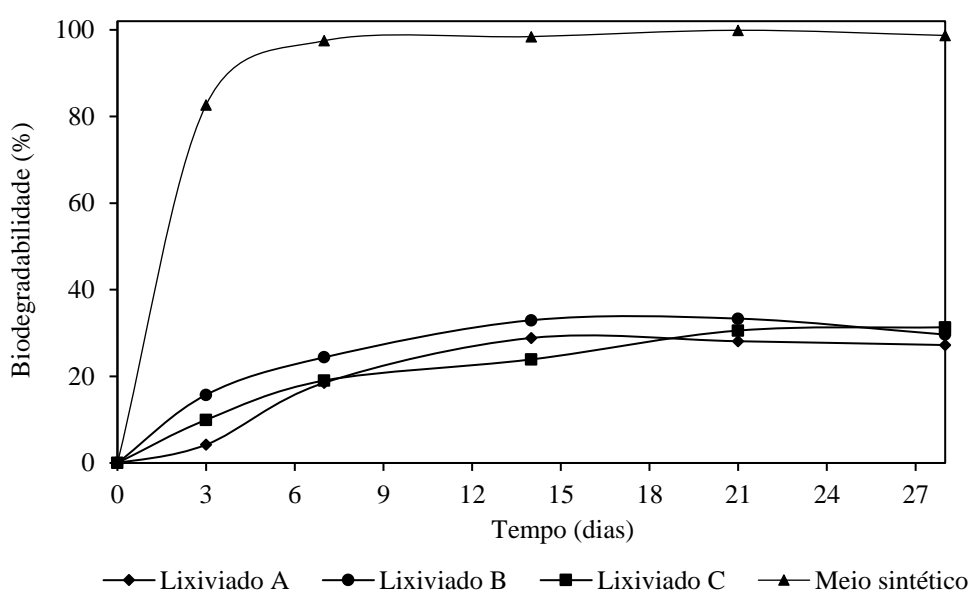


Figura 33: Biodegradabilidade dos lixiviados obtida através do método Zahn Wellens.

Tabela 12: Concentrações de metais no efluente final para cada percentual de lixiviado na mistura Lixiviado/ES.

Metais ( $mg.L^{-1}$ )	Fase II (1%)	Fase III (2%)	Fase IV (5%)	Fase V (10%)
<b>Cádmio</b>	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005
<b>Cromo</b>	< 0.004	< 0.004	< 0.004	0,0
<b>Cobre</b>	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
<b>Ferro</b>	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0,4
<b>Chumbo</b>	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
<b>Prata</b>	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
<b>Zinco</b>	3,3	1,2	2,7	3,4

Tabela 13: Concentrações de metais pesados nas amostras de lodo em cada fase do experimento.

Metais (mg.kg <sup>-1</sup> )	Fase II (1%)	Fase III (2%)	Fase IV (5%)	Fase V (10%)
<b>Cádmio</b>	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03
<b>Cromo</b>	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
<b>Cobre</b>	506	633	459	611
<b>Ferro</b>	423	551	311	709
<b>Chumbo</b>	< 5	< 5	< 5	< 5
<b>Prata</b>	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4
<b>Zinco</b>	265	288	280	904

A presença de metais pesados no meio aquático tem um efeito potencialmente prejudicial na fisiologia humana e em outros sistemas biológicos quando os níveis aceitáveis são excedidos. A Resolução CONAMA nº 430 de 13/05/2011 estabelece os limites de concentração para o lançamento de efluentes nos corpos d'água iguais a 0,2 mg.L<sup>-1</sup> para cádmio total; 0,1 mg.L<sup>-1</sup> para cromo hexavalente; 1,0 mg.L<sup>-1</sup> para cromo trivalente; 0,1 mg.L<sup>-1</sup> para cobre; 15 mg.L<sup>-1</sup> para ferro solúvel; 5 mg.L<sup>-1</sup> para zinco, 5 mg.L<sup>-1</sup> para chumbo e 0,1 mg.L<sup>-1</sup> para prata (BRASIL, 2011). Conforme apresentado na Tabela 12, as concentrações de metais no efluente final para cada condição de mistura de lixiviado e esgoto sintético estão abaixo dos níveis aceitáveis. Embora as concentrações dos metais pesados não excederam os limites de descarga de efluentes, alguns destes elementos podem interferir no tratamento biológico devido à toxicidade para os microrganismos mesmo em quantidades reduzidas (AL-MUSHARAFI, 2016).

Em relação às concentrações de metais no lodo, os metais Zn, Cu e Fe foram os que apresentaram as maiores concentrações Tabela 13 entre os metais pesados avaliados. O Cu foi o que apresentou maior concentração em todas as amostras de lodo, variando de 459 a 633 mg kg<sup>-1</sup> de massa seca. Os teores máximos de metais pesados admitidos no lodo a ser utilizado na agricultura, segundo a Resolução CONAMA nº 375/2006 (mg/kg de matéria seca), são iguais a 39 mg.kg<sup>-1</sup> para Cádmio; 1000 mg.kg<sup>-1</sup> para Cromo; 1500 mg.kg<sup>-1</sup>; 300 mg.kg<sup>-1</sup> para chumbo; e 2800 mg.kg<sup>-1</sup> para zinco (BRASIL, 2006).

É possível inferir que ocorreu um acúmulo de alguns metais no lodo ao longo dos ciclos em virtude da quantidade significativa dos mesmos na biomassa granular. No entanto, todos os metais presentes nas amostras dos experimentos II, III, IV e V estão abaixo do limite máximo permitido para os parâmetros constituintes inorgânicos. Esses valores são indicativos que o lodo usado no co-tratamento de efluentes domésticos e lixiviados, após ser quantificado e caracterizado, pode ser usado na agricultura como um

melhorador do solo, seguindo os critérios e procedimentos estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 359/2006 (BRASIL, 2006).

#### *4.3.2. Características da biomassa granular*

##### *4.3.2.1. Morfologia dos grânulos e distribuição do tamanho das partículas*

A morfologia dos grânulos foi investigada em cada fase experimental, por meio de microscópio estereoscópico e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas pelo microscópio estereoscópico estão apresentadas na Figura 34. A partir das imagens foi possível observar a evolução da biomassa granular durante as transições de fases. Os grânulos passaram de uma estrutura irregular, rugosa e com coloração amarela, a uma estrutura arredondada, lisa e de cor marrom, devido à adsorção dos componentes dos lixiviado, e bastante compacta.

Na fase inicial, a biomassa utilizada no experimento era formada por grânulos amarelos, compactos e superfície rugosa (Figura 34A e B). No entanto, no final do teste controle (0% de lixiviado), foi observado a presença de pequenos filamentos na superfície dos grânulos (Figura 34C). Porém, esses filamentos foram suprimidos logo após a transição entre as Fases I e II, por meio da adição de lixiviado no afluente (na proporção de 1%) (Figura 34D e E). No final da Fase II, iniciou-se uma quebra dos grânulos (Figura 34F), que se intensificou na Fase III, com adição de 2% de lixiviado, os quais apresentavam uma superfície de tonalidade branca com interior amarelado (Figura 34G). Porém, a ruptura foi cessada ao longo da Fase III e os grânulos voltaram a apresentar uma estrutura densa e uma superfície rugosa (Figura 34H), exibindo uma mistura de tonalidades esbranquiçadas e amareladas no mesmo grânulo (Figura 34I). Após o incremento de 5% de lixiviado (Fase IV), os grânulos passaram de uma coloração amarela para marrom, mas com alguns pontos esbranquiçados sobre a superfície (Figura 34J – M). No final do experimento, com 10% de lixiviado (Fase V), não foi observada alteração significativa na coloração dos grânulos em relação à fase anterior, no entanto, eles possuíam uma forma mais arredondada (Figura 34N e O), com uma superfície lisa e uma região central de coloração escura, com pequena cavidade (Figura 34O e P). Alguns desses grânulos possuíam um interior oco.

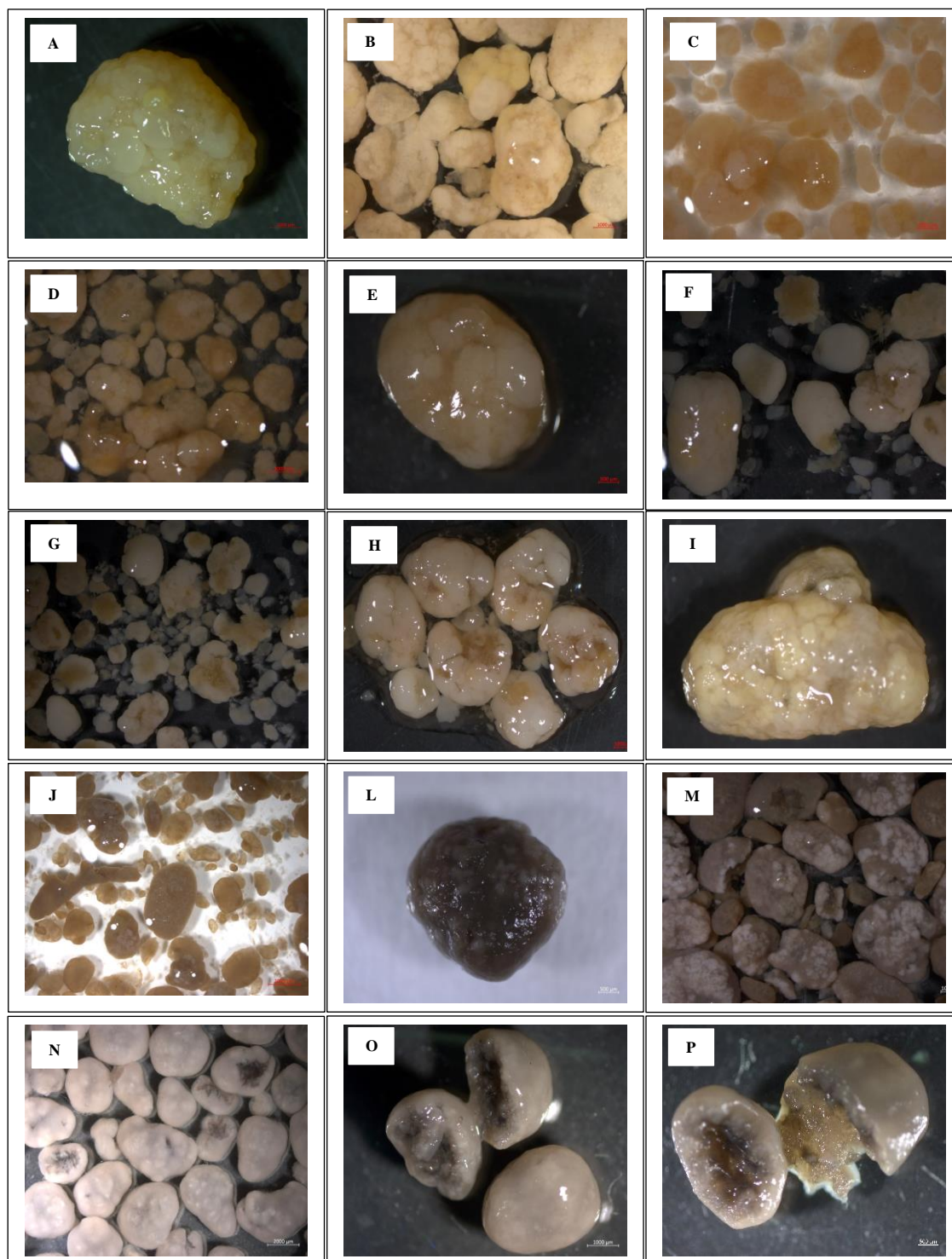


Figura 34: Imagens do microscópio estereoscópico dos grânulos usados nos testes experimentais: (A, B e C) 0% de lixiviado; (D, E e F) 1% de lixiviado; (G, H e I) 2% de lixiviado; (J, L e M) 5% de lixiviado, e (N, O e P) 10% de lixiviado. As barras de escala nas imagens A, B, C, M, N e P indicam 1000  $\mu\text{m}$ ; D e L indicam 500  $\mu\text{m}$  e nas imagens J e O as barras de escalas são de 2000  $\mu\text{m}$ .

Por meio de MEV, foi possível observar melhor a morfologia e a microestrutura da superfície dos grânulos (Figura 35). Os resultados mostraram que a estrutura da

biomassa granular variou significativamente quando se adicionou o lixiviado ao esgoto sintético. No final da Fase I (0% de lixiviado) os grânulos apresentavam estrutura instável e fofo e dominados por bactérias filamentosas (Figura 35A – C). Entretanto, esses microrganismos foram desaparecendo gradualmente com o incremento de lixiviado no esgoto sintético. Durante a Fase II (1% de lixiviado), os grânulos apresentaram uma microestrutura compacta na qual várias bactérias em forma de bastonete (cocos e bacilos) estavam presentes (Figura 35D – F).

Com a adição de 2% de lixiviado no afluente do RBS, os grânulos exibiram características semelhantes àquela com 1% de lixiviado, no entanto, já não se percebia a presença de organismos filamentosos (Figura 35G – I). Os grânulos estavam totalmente cobertos por aglomerados de bacilos e cocos, com as células firmemente ligadas, e ainda possuíam uma estrutura compacta e sem cavidades. Na proporção de lixiviado de 5%, a análise por MEV também mostrou a presença de colônias de cocos isoladas (Figura 35J – M). Na mistura com 10% de lixiviado, também foi possível observar a presença de colônias de cocos isoladas. Nessas duas últimas fases, os grânulos apresentavam muitas cavidades em sua superfície, não apresentando nenhuma quebra ou rachaduras.

KONG *et al.* (2013) e LI *et al.* (2008) também observaram o aparecimento de várias bactérias em forma de bastonete em superfícies de LGA.

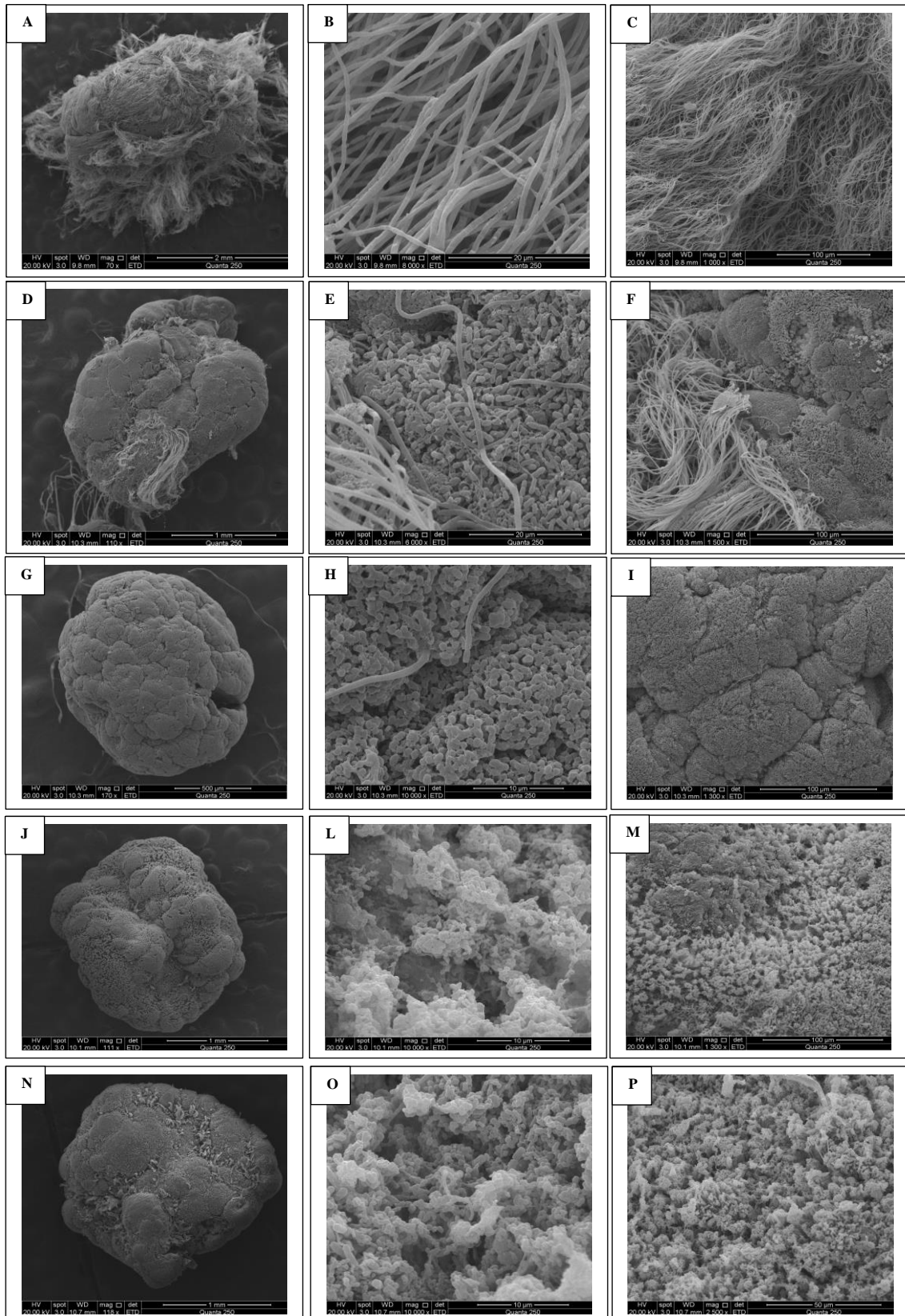


Figura 35: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da biomassa granular no final das diferentes fases: (A, B e C) Fase I, 0% de lixiviado; (D, E e F); Fase II, 1% de lixiviado; (G, H e I) Fase III, 2% de lixiviado; (J, L e M), Fase IV, 5% de lixiviado, e (N, O e P), Fase V, 10% de lixiviado.

A distribuição de tamanho dos grânulos e o seu diâmetro médio estão apresentados na Figura 36. Nos primeiros 15 dias de operação da Fase I, observa-se que a distribuição entre as diferentes frações de tamanho permaneceu invariável. Aproximadamente 55% da biomassa era composta por grânulos com diâmetros na faixa entre 0,2 a 1,0 mm e 31% com diâmetros entre 1 a 2 mm. Em contrapartida, partículas cujo tamanho situou-se entre 2,0 e 4,0 mm representaram apenas cerca de 14 % do total de lodo. No trigésimo dia da fase controle (0% de lixiviado), os grânulos tornaram-se maiores. O percentual de grânulos com diâmetros na faixa de 1,0 – 2,0 mm foi acima de 50% e o tamanho médio dos grânulos aumentou 35%, passando de 1,1 mm para 1,7 mm em apenas 15 dias.

Na Fase II, observou-se um aumento gradual do tamanho até o dia 42, quando o diâmetro médio alcançou 2 mm, em grande parte devido à diminuição da fração de grânulos entre 0,2 e 1 mm e aumento dos grânulos entre 1 e 2 mm. No dia 64, no entanto, a porcentagem de grânulos com diâmetro de 0,2 – 1,0 mm aumentou para 27%, e os grânulos com diâmetro de 1,0 – 2,0 mm foram reduzidos a 47% da biomassa, o que levou à diminuição do diâmetro médio para 1,6 mm.

Após a adição de 2% de lixiviado (Fase III), observa-se que a distribuição do tamanho das partículas foi semelhante ao início da Fase I. A maior parte dos grânulos estiveram na faixa de 0,2 a 1,0 mm (59%) e 1,0 a 2,0 mm (33%), e o seu diâmetro médio foi de 1,0 mm, menor valor registrado durante todo o período de monitoramento.

Na transição entre a Fase III e IV, observou-se um aumento do tamanho médio dos grânulos, devido principalmente à redução do teor de grânulos entre 0,2 e 1 mm. Do dia 121 ao dia 134, durante a Fase IV, a análise de distribuição do tamanho das partículas granulares permitiu observar que a proporção dos grânulos com diâmetro na faixa de 0,2 – 1,0 mm reduziu ainda mais para 10% e a proporção daqueles entre 1,0 – 2,0 mm aumentou para 54% do total de grânulos no reator. Além disso, houve um aumento substancial no teor de grânulos entre 2 e 3 mm (Figura 36). Perfil semelhante de distribuição de tamanho da biomassa granular também foi observado no começo da fase V (10% de lixiviado), embora ao longo dessa condição tenha sido observado um aumento gradual do diâmetro médio das partículas e das frações de grânulos entre 2 e 3 mm e especialmente entre 3 e 4 mm. Ao final dessa fase, 72% da biomassa era formada por grânulos na faixa de tamanho entre 2 a 4 mm, fazendo com que o diâmetro médio fosse 60% maior em relação àquele observado no início do experimento sem adição do lixiviado (Fase I). De um modo, grânulos na faixa entre 1 a 2 mm predominaram durante todo o teste, com exceção do último dia de operação do reator (dia 170).



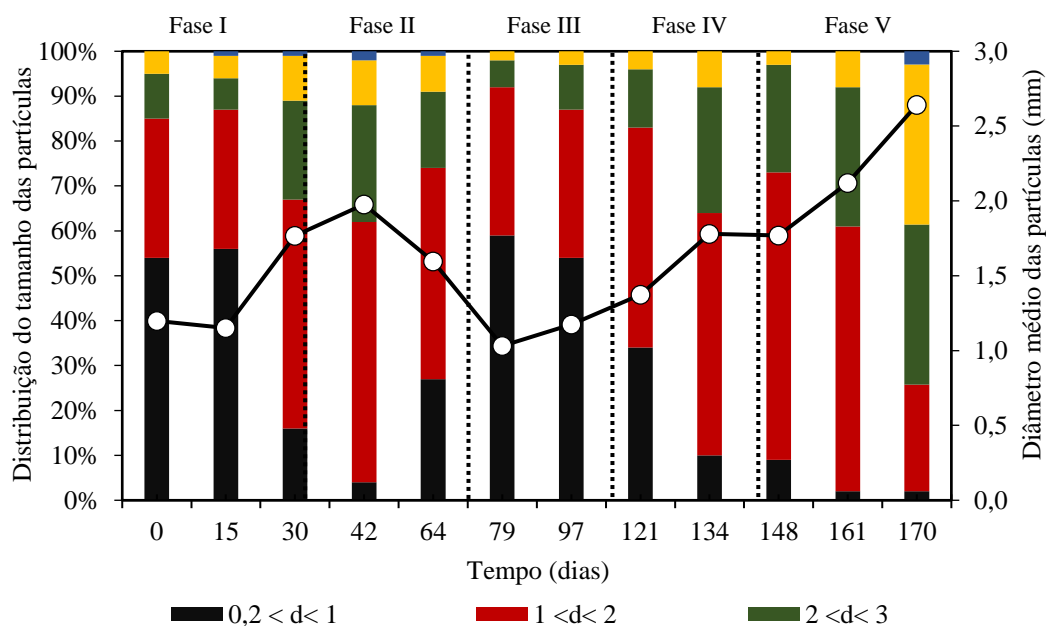


Figura 36: Distribuição do tamanho e média do diâmetro dos grânulos nas diferentes fases do experimento.

#### 4.3.2.2. Densidade, velocidade de sedimentação e IVL

As Figura 37 e Figura 38 apresentam os valores da densidade e da velocidade de sedimentação, respectivamente. Observa-se que durante a maior parte do período operacional, os grânulos apresentaram densidade entre 1012 a 1029 g.L<sup>-1</sup>. Os valores de densidade obtidos durante as fases experimentais corroboraram com os resultados das características de sedimentabilidade da biomassa. Da Fase I para Fase II, observou-se um decréscimo na densidade da biomassa granular, apesar do aumento do tamanho dos grânulos. Durante as Fases II e III, foi observado um aumento gradual na densidade, alcançando o valor máximo de aproximadamente 1029 g.L<sup>-1</sup> com 2% de lixiviado (Fase III). Concomitantemente, foi verificado um aumento nos valores da velocidade de sedimentação durante esse período. No entanto, na Fase IV e V, apesar do aumento do tamanho médio dos grânulos, a sua densidade não aumentou de forma proporcional.

A Figura 39 mostra os perfis de IVL, tanto para 5 min (IVL<sub>5</sub>) como para 30 min (IVL<sub>30</sub>) monitorados durante as fases I - V. No final da Fase I (sem lixiviado), foi observado um sensível aumento nos valores de IVL<sub>5</sub> de 37 para 55 mL.gSST<sup>-1</sup>. O aumento no IVL foi seguido por um decréscimo na velocidade de sedimentação e na densidade da biomassa, com valores que variaram de 70 a 58 m.h<sup>-1</sup> e 1025 a 1012 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 39 e Figura 37).

O aumento da proporção de lixiviado ao esgoto sintético a partir da Fase II proporcionou uma redução nos valores de IVL. Da Fase I para a Fase II, após a adição de 1% de lixiviado na mistura Lixiviado/ES, foi observado uma diminuição gradual do IVL, alcançar o valor mínimo de 33 mL.gSST<sup>-1</sup>. Esse resultado permaneceu praticamente constante até o final da Fase III. Durante a transição da Fase III para a Fase IV, um novo declínio do IVL foi observado. O valor desse parâmetro diminuiu de 39 para 18 mL.gSST<sup>-1</sup>, permanecendo constante até o final do experimento na Fase V.

A relação IVL<sub>30</sub>/IVL<sub>5</sub> foi igual a 1 praticamente até o final do experimento. Somente nos dias 35, 43 e 77 essa relação foi 0,9. Valores próximos a 1 para a relação IVL<sub>30</sub>/IVL<sub>5</sub> indicam que a biomassa apresentou excelente capacidade de sedimentação em todas as fases do experimento, típica de lodo granular aeróbio (KREUK *et al.*, 2007).

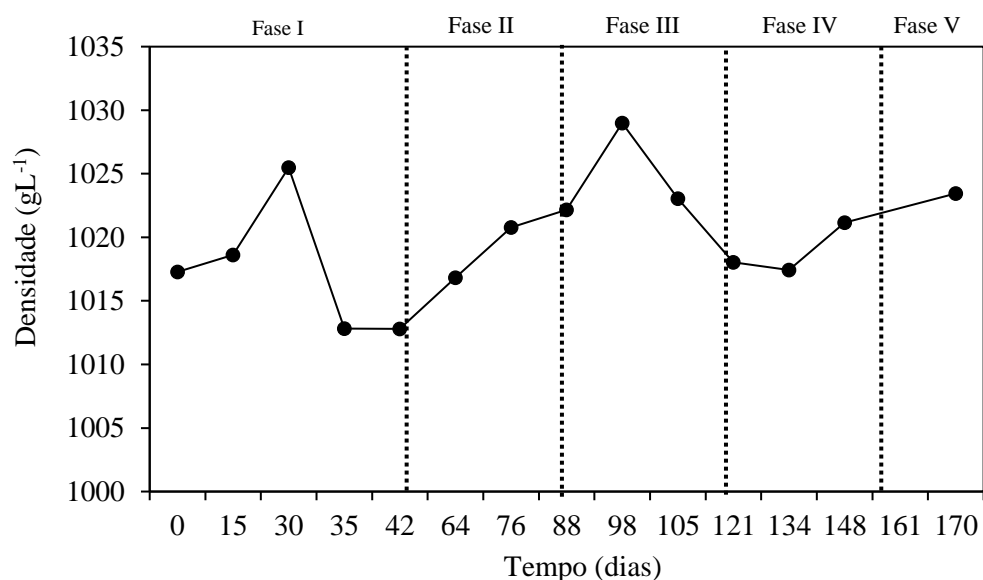


Figura 37: Densidade dos grânulos nas diferentes fases do experimento.

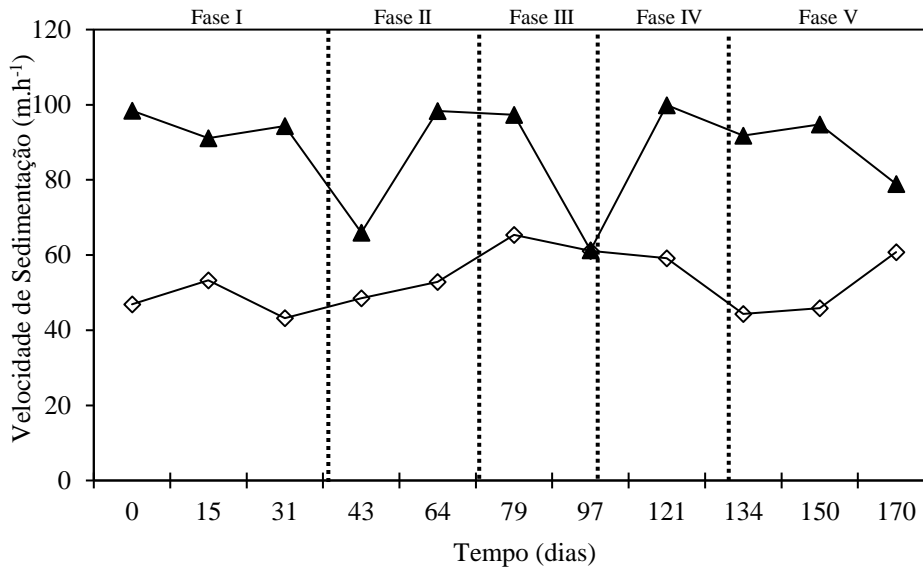


Figura 38: Velocidade de sedimentação das partículas durante as diferentes fases experimentais: método da proveta (experimental) (◇) e método teórico pela Lei de Stokes (▲).

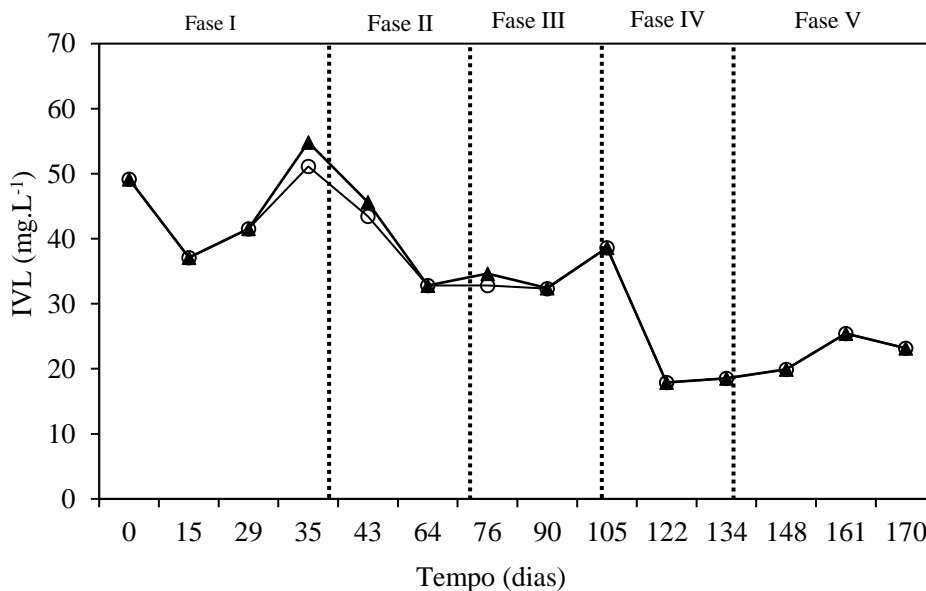


Figura 39: Índice volumétrico de lodo nas diferentes fases do experimento, IVL<sub>5</sub> (▲) e IVL<sub>30</sub> (○).

#### 4.3.2.3. Concentração de biomassa no reator

As concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) do reator obtidas ao longo da operação estão mostradas na Figura 40. Durante a Fase I, a concentração de biomassa tendeu a apresentar um valor constante próximo a 9 gSST.L<sup>-1</sup>, no entanto, no final dessa fase, a concentração de biomassa dentro do reator apresentou um decréscimo. Nesse período, observou-se que o afluente percorreu um caminho preferencial na etapa de alimentação, deixando regiões desprovidas de substrato.

Do final da Fase I (dia 28) até o início da Fase II (dia 50), a concentração de SST diminuiu significativamente de 9,3 gTSS.L<sup>-1</sup> para 4,6 gTSS.L<sup>-1</sup>. Concomitantemente, a concentração de sólidos no efluente aumentou e o IVL sofreu um acréscimo. Após 19 dias de adaptação ao lixiviado, a concentração de biomassa aumentou e chegou a 11,5 gSST.L<sup>-1</sup> no dia 64. Nas Fases III e IV, observou-se apenas uma pequena diminuição da concentração de biomassa que tendeu a um valor situado na faixa entre 8 e 9 gSST.L<sup>-1</sup>. No entanto, apesar da biomassa apresentar boas propriedades de sedimentação quando a proporção de lixiviado foi aumentada para 10% (Fase V), um decréscimo significativo na concentração de biomassa foi observado, de 7,5 a 3,4 gSST.L<sup>-1</sup>.

Observou-se que quantidade de material inorgânico (inertes) do lodo aumentou após a adição de 1 e 2% de lixiviado, conforme evidenciado pela diminuição da razão SSV/SST, da Fase I a III, de 89% a 70%. No entanto, na Fase IV (5% lixiviado) e Fase V (10% de lixiviado), foi percebido um aumento da razão SSV/SST.

O TRS foi mantido próximo a 12 dias durante todo o período experimental por meio do descarte manual do lodo, com exceção da Fase V (10% de lixiviado) em função da inibição das bactérias pelo lixiviado, conforme será apresentado posteriormente.

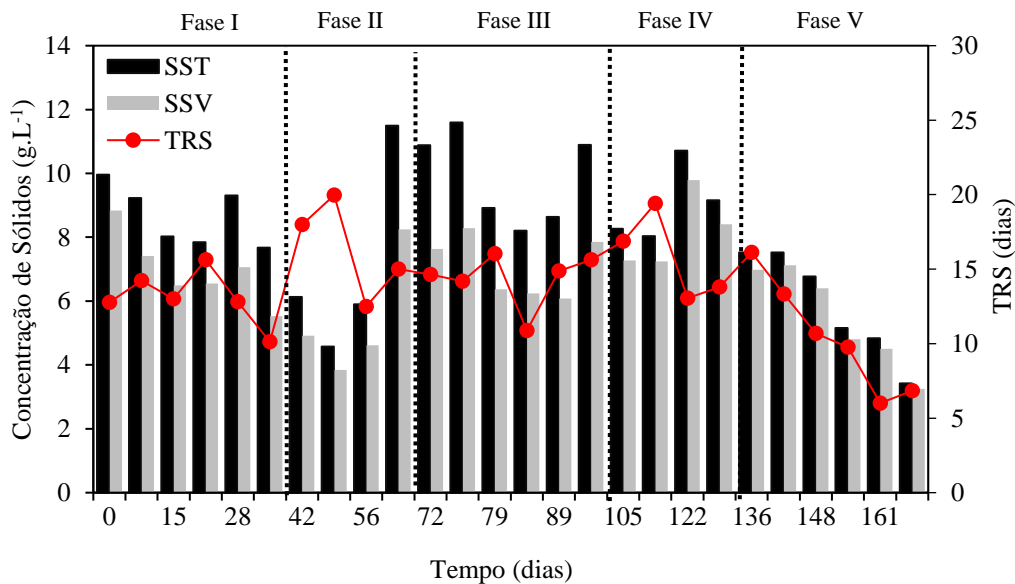


Figura 40: Sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) e Tempo de retenção de sólidos durante as diferentes fases experimentais.

Foi observado alto conteúdo de PN e PS no lodo granular durante todo período operacional do reator (Figura 41). Na Fase I, a concentração de PN aumentou de 243 para 444 mg.gSSV<sup>-1</sup>, enquanto o teor de PS aumentou de 58 para 90 mg.gSSV<sup>-1</sup>. Na transição entre a Fase I e II, observa-se um decréscimo de 444 para 316 mg.gSSV<sup>-1</sup> e de 73 para 39

mg.gSSV<sup>-1</sup>, nas concentrações de PN e PS, respectivamente. As variações nos valores desses componentes das SPE propiciaram um aumento na relação PN/PS de 4 a 6. Durante a transição entre as fases II e III, o conteúdo de proteínas e polissacarídeos apresentou um aumento significativo, permanecendo praticamente constante ao longo dessa última fase. No entanto, com incremento de 5% de lixiviado (Fase IV) a quantidade de polissacarídeos aumentou em cerca de 70% em relação à fase controle (0% de lixiviado), enquanto o teor de proteínas permaneceu praticamente constante, resultando em um decréscimo substancial na relação PN/PS, de 4,24 para 2,23. Na Fase V (10% de lixiviado), o teor de proteínas teve um aumento significativo de 36% em relação à Fase I, porém, no dia 170 (final da Fase V), é percebido uma diminuição considerável com concentração de 696 para 212 mg.gSSV<sup>-1</sup>.

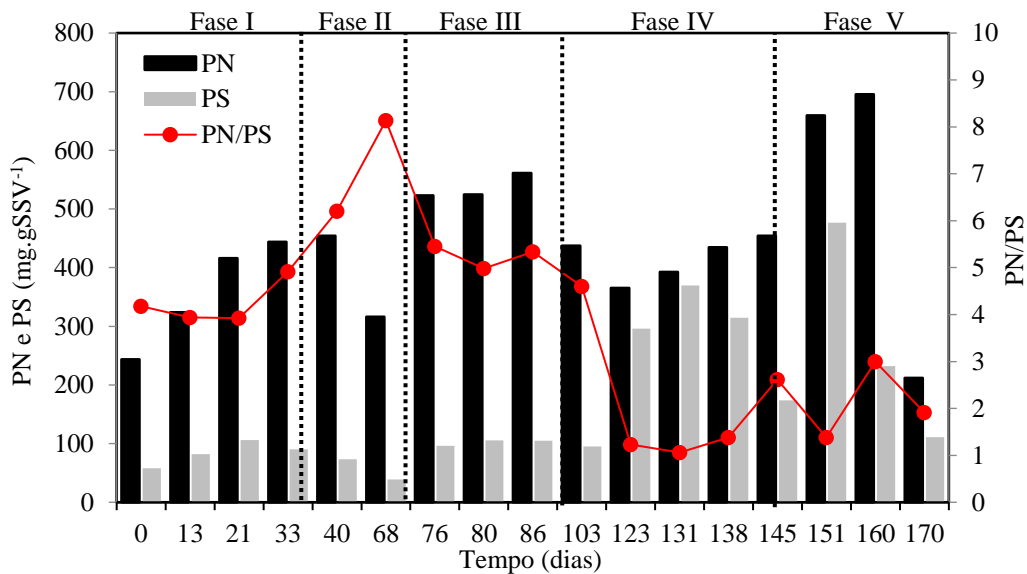


Figura 41: Perfil de EPS e PN/PS durante as diferentes fases experimentais.

#### 4.3.3. Desempenho do reator na remoção de matéria orgânica e nutrientes

##### 4.3.3.1. Remoção de DQO

A Figura 42 apresenta o desempenho do reator em relação à remoção de matéria carbonácea (DQO) ao longo do período de operação do reator, enquanto o diagrama de caixa para DQO no afluente, após a alimentação e no efluente do reator estão mostrados na Figura 43. Durante os primeiros 37 dias do experimento (Fase I), o reator foi operado apenas com esgoto sintético (experimento controle). Nesta fase, o afluente apresentava

DQO de aproximadamente 400 mg.L<sup>-1</sup>. A eficiência média de remoção global de DQO na Fase I foi de aproximadamente 95%, e a DQO média no efluente tratado foi de 19 mg.L<sup>-1</sup>. Durante essa fase, o coeficiente médio de produção de biomassa ( $Y_{obs}$ ) foi de 0,49 mgSSV.mgDQO<sup>-1</sup>.

A aplicação de 1, 2, 5 e 10% de lixiviado bruto proporcionou um aumento da DQO de entrada de aproximadamente 9, 12, 35 e 47%, respectivamente, em relação à DQO afluente da fase 1 (sem lixiviado). Concomitantemente, a eficiência de remoção de DQO diminuiu de forma gradual em cada fase de operação do reator. A redução da eficiência de remoção de DQO pode estar associada à baixa biodegradabilidade do lixiviado utilizado neste estudo, conforme comprovado no teste de Zahn-Wellens (seção 4.3.1).

Nas fases II e III, a remoção média de DQO global foi de 86% e 82%, respectivamente. Observa-se também que nos primeiros 7 dias após a adição do lixiviado (Fase II), a carga orgânica específica (relação A/M) sofreu um acréscimo de cerca de 42% (Figura 44) em relação a fase controle (0% de lixiviado). Este fato ocorreu devido à instabilidade ocorrida no sistema no final da fase controle, o que provocou o carreamento de parte da biomassa e consequente aumento da relação A/M. Na final da Fase II, essa relação foi reduzida em função do reestabelecimento da massa lodo, apresentando valores similares à Fase I. A produção média de biomassa durante essa fase foi de 0,53 mgSSV.mgDQO<sup>-1</sup>, apresentando um valor próximo a Fase I.

Observa-se que durante todo o período experimental das Fases I, II e III, praticamente toda a matéria orgânica biodegradável foi removida na fase anaeróbia, com exceção do dia 30. Nesse dia, observou-se formação de caminho preferencial na base do reator e má distribuição do afluente no leito de biomassa sedimentada, não possibilitando a remoção completa da DQO na fase anaeróbia.

Quando as proporções do lixiviado na mistura Lixiviado/ES foram aumentadas para 5% (Fase IV) e 10% (Fase V), as cargas volumétricas aplicadas foram 2,82 e 3,61 kg DQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 14). Na Fase IV, a eficiência média de remoção de DQO foi de cerca de 65%, e na Fase V, caiu para 47%. Nota-se que durante todo o período de monitoramento da Fase IV, ocorreu uma diminuição de remoção da matéria orgânica na fase anaeróbia, apresentando uma eficiência média de 56%.

Não ocorreu variação significativa no coeficiente de produção de biomassa nas Fases I, II, III e IV, o qual apresentou um valor médio de 0,46 mgSSV.mgDQO<sup>-1</sup>. Na Fase V, o  $Y_{obs}$  foi de 0,31 mgSSV.mgDQO<sup>-1</sup>, uma redução em torno de 30% na produção de biomassa em relação à Fase I.

Tabela 14: Parâmetros da mistura lixiviado/esgoto sintético nas fases experimentais: carga orgânica volumétrica, relação A/M e produção de lodo no reator.

Fases	Proporção (v/v)	TRH (h)	DQO (mgL <sup>-1</sup> )	COV (kgDQO.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> )	Relação A/M (gDQO.gSSV <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )	Y <sub>obs</sub> (mgSSV.mgDQO <sup>-1</sup> )
I	0%	5	400	1,90	0,279	0,49
II	1%	5	436	2,06	0,411	0,53
III	2%	5	450	2,09	0,307	0,42
IV	5%	5	620	2,82	0,351	0,40
V	10%	5	755	3,61	0,712	0,33

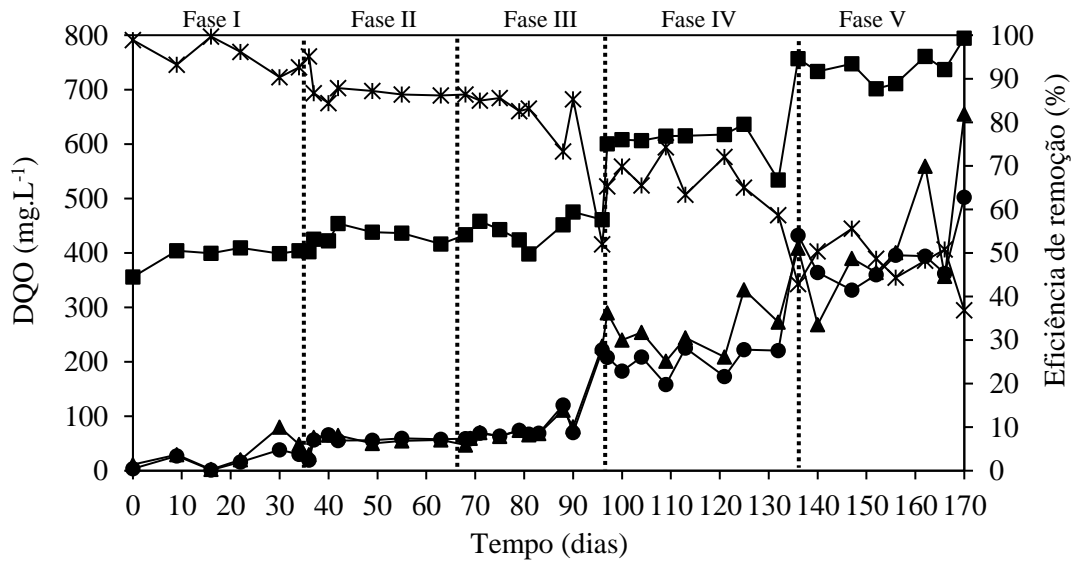


Figura 42: Concentrações de matéria orgânica (DQO) no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (\*).

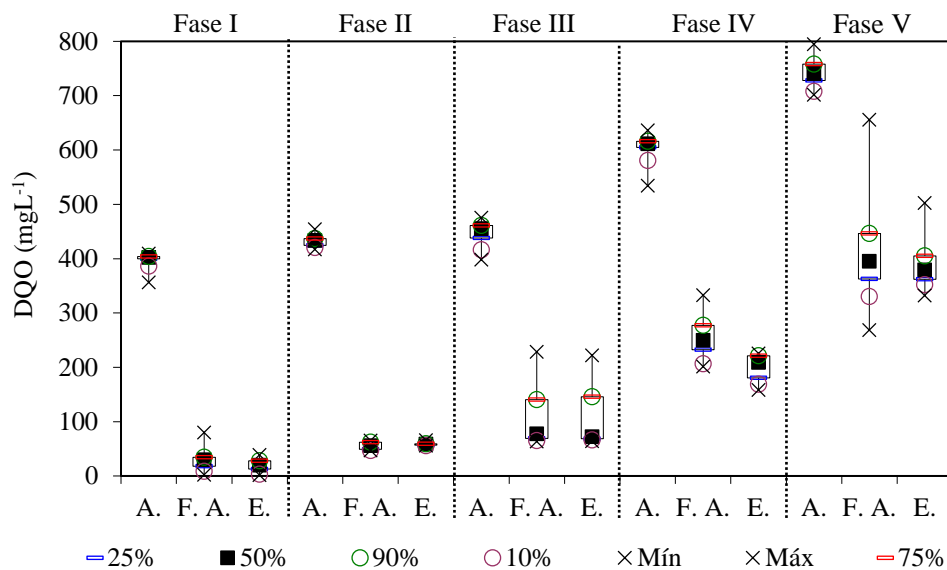


Figura 43: Diagrama de caixas para DQO no afluente (A); final da alimentação (F.A.) e efluente (E) ao longo das fases de operação.

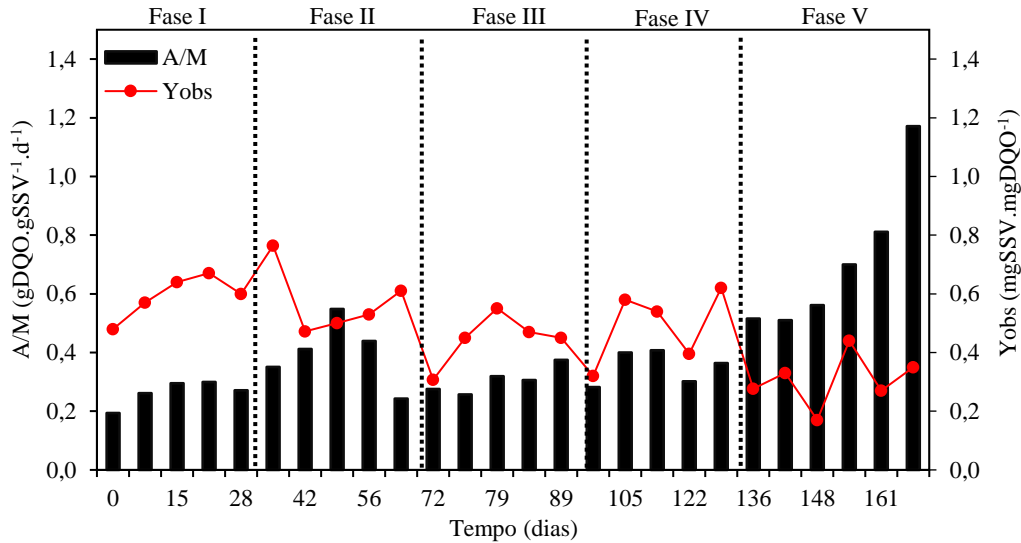


Figura 44: Relação alimento/microrganismo (A/M) e produção de lodo no reator (Y<sub>obs</sub>).

Além dos resultados apresentados por meio do teste Zahn Wellens, a baixa biodegradabilidade dos lixiviados foi confirmada durante o processo de remoção de DQO com a biomassa granular (Figura 45). Na fase inicial do experimento, usando apenas o esgoto sintético, a eficiência média de remoção de DQO foi de 95%. Levando em conta o experimento somente com esgoto sintético, pode-se observar que a DQO residual foi em torno de 20 mg.L<sup>-1</sup>. A partir dessa informação e considerando que esse valor se manteve constante em todas as fases com alimentação de lixiviado nas quais não houve inibição das bactérias heterotróficas, foi possível determinar a DQO residual atribuída ao lixiviado em cada uma das fases.

O percentual médio de remoção de DQO do lixiviado nas proporções 1%, 2%, 5% e 10% foi de 24, 23, 25 e 3%, respectivamente. Os três primeiros valores corroboram com os resultados obtidos no teste Zahn Wellens, com uma diferença em torno de 5%. Porém, o último valor (3%), sugere possível inibição do consórcio heterotrófico devido à elevada proporção de lixiviado na alimentação. De fato, a remoção da DQO atribuída somente ao esgoto sintético foi a mesma da Fase I à Fase IV, isto é, em torno de 92%. Já na Fase V, o percentual de remoção de DQO do esgoto sintético diminuiu para valores próximos a 80%, evidenciando o efeito adverso do lixiviado na proporção de 10%.



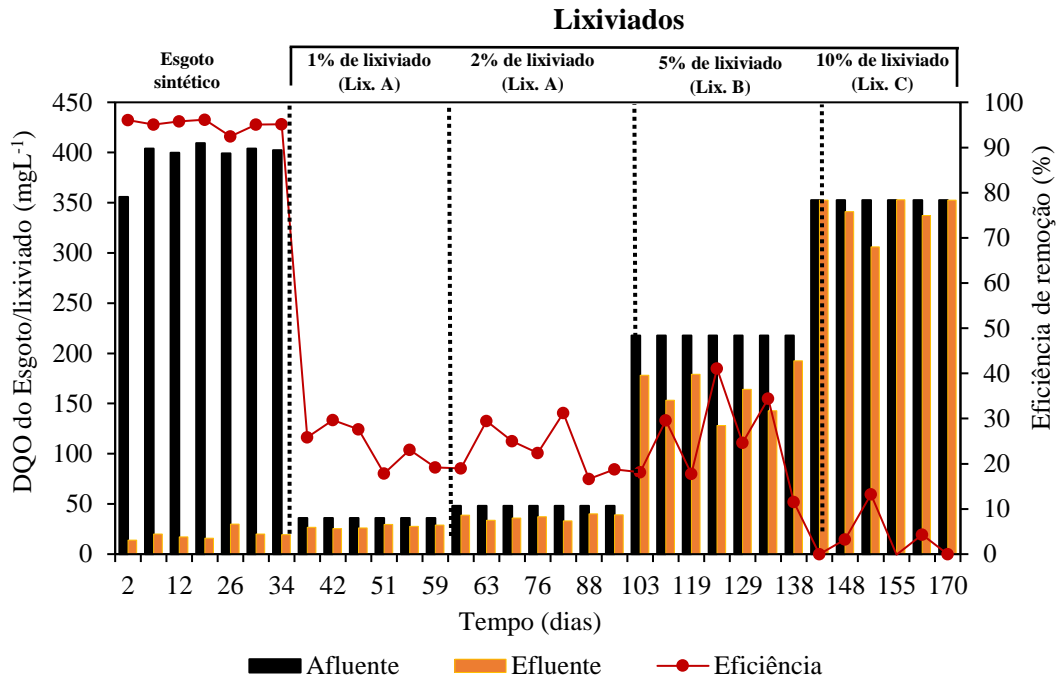


Figura 45: DQO do esgoto sintético e dos lixiviados e eficiência de remoção da DQO de cada um deles no RBS com lodo granular.

#### 4.3.3.2. Remoção de nitrogênio

As concentrações de amônio foram aumentadas gradualmente com o aumento das proporções do lixiviado na mistura Lixiviado/ES, variando na faixa entre 50 e 312 mgN.L<sup>-1</sup> (Figura 46). As cargas volumétricas médias aplicadas nas fases I, II, III, IV e V foram de 0,26; 0,36; 0,42; 0,82 e 1,41 gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, respectivamente. A aplicação de 1, 2, 5 e 10% de lixiviado bruto proporcionou um aumento da carga nitrogenada de entrada de aproximadamente 28, 38, 68 e 126%, respectivamente. A Figura 47 apresenta os diagramas de caixa para a concentração de amônio no afluente, após a alimentação e no efluente.

As concentrações de amônio após a fase de alimentação foram menores que aquelas do afluente, apesar do amônio não ser removido na ausência de oxigênio. Isso ocorreu devido à diluição do afluente com o líquido remanescente do ciclo anterior (troca de volume do RBS de 60%). Durante a Fase I (experimento controle sem adição de lixiviado), a qual durou por um período de aproximadamente 30 dias, a concentração média de amônio no afluente e efluente foram de 54 mgN.L<sup>-1</sup> e 0,6 mgN.L<sup>-1</sup>, respectivamente, o que garantiu uma eficiência de remoção de cerca de 100%. Observa-se que a transição dos regimes por meio da adição do lixiviado no afluente acarretou instabilidade na remoção do amônio. Geralmente esse período instável perdurava por cerca de oito dias, e logo em seguida, com a adaptação da biomassa a cada nova condição

de operação, obtinha-se desempenho estável, fazendo com que a eficiência de remoção de amônio fosse mantida próxima de 100% na maior parte do tempo de operação nas fases II, III e IV.

Na Fase II, a concentração média de amônio no afluente teve um acréscimo de 22 mgN.L<sup>-1</sup> após o incremento de 1% de lixiviado na mistura Lixiviado/ES, aumentando para 76 mgN.L<sup>-1</sup>. No dia 55 (18° dia do regime), a eficiência de remoção foi de aproximadamente 98%, se mantendo praticamente constante e próxima a 100% até o fim dessas condições experimental no dia 68 (31° dia com 1% de lixiviado). Na Fase III, a concentração média de amônio no afluente foi de 88 mgN.L<sup>-1</sup>. Nesta fase, a adaptação da biomassa ao aumento da carga volumétrica de amônio, ocasionado pelo aumento da proporção de lixiviado no afluente, ocorreu de forma mais rápida, no dia 81, ou seja, no 12° dia do teste com 2% de lixiviado. Após o período de adaptação, a eficiência de remoção foi em torno de 100%, permanecendo neste valor até ao final do regime com 2% de lixiviado.

No regime com 5% de lixiviado (Fase IV), o acréscimo de amônio no afluente foi de cerca de 116 mgN.L<sup>-1</sup> em comparação ao teste controle, assim, a concentração média de amônio na entrada no reator na Fase IV foi de 171 mgN.L<sup>-1</sup>. Nesta condição, a diminuição da eficiência remoção de amônio nos primeiros dias do experimento foi mais acentuada, com eficiência média em torno de 50%. No entanto, esta instabilidade durou apenas 7 dias, e, de forma similar à Fase III, a recuperação foi rápida, de modo que no dia 109 (12° dia de operação da Fase IV), a eficiência de remoção foi de 94%, alcançando máxima remoção (98%) no dia 125 de operação do reator (21° dia do regime com 5 % de lixiviado). Na Fase V, a concentração média de amônio no afluente foi de 290 mgN.L<sup>-1</sup>. Nesta fase, o desempenho de remoção de amônio foi afetado de forma mais drástica e a concentração no efluente final aumentou progressivamente. Observa-se que até o dia 140 (22° dia de operação do regime com 10% de lixiviado), a remoção média foi de aproximadamente 70%, no entanto, concentração média de amônio no efluente foi de 91 mgN.L<sup>-1</sup>, valor considerando bastante elevado, não estando em conformidade com a legislação para o lançamento do efluente (CONAMA nº 430, 2011). A partir do dia 162 (28° dia de operação da Fase V), a eficiência de remoção de amônio diminuiu ainda mais, chegando a apenas 18 %, com concentrações médias no efluente de 247 mgN.L<sup>-1</sup>.

É possível também avaliar o desempenho do reator em relação à carga de amônio removida. A Tabela 15 apresenta as cargas removidas na condição estável em cada regime operacional. Como pode-se observar, apesar da eficiência de remoção de amônio ter

sofrido perturbações com o aumento do percentual de lixiviado na alimentação, a carga removida foi aumentando conforme o incremento da proporção de lixiviado no afluente. Isso também é válido para o início da Fase V (dia 136 até 156), com carga média removida de 1 gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>- N.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. Porém, a partir do dia 162, a carga removida atingiu apenas 0,29 gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>- N.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, e diminuiu gradualmente até atingir 0,12 gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>- N.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> no dia 170.

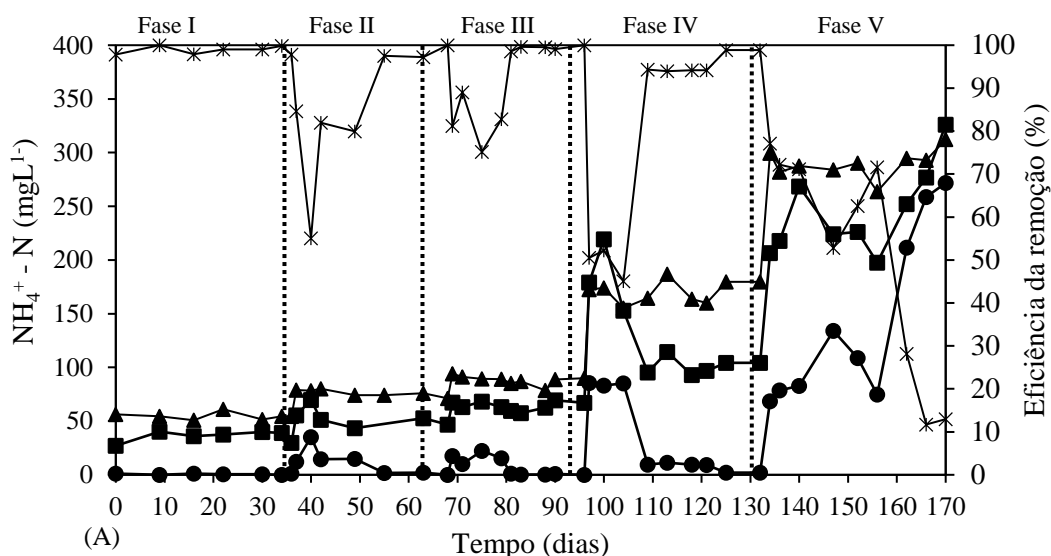


Figura 46: Concentrações de amônio no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (\*).

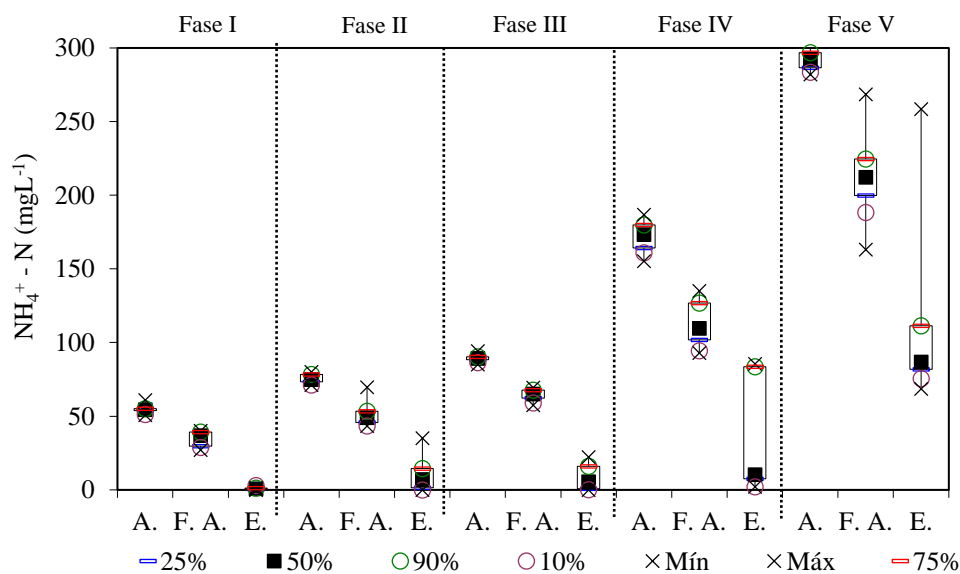


Figura 47: Diagrama de caixas para as concentrações de amônio no afluente (A); final da alimentação (F.A.) e efluente (E) ao longo das fases de operação.

Tabela 15: Carga nitrogenada aplicada e removida em cada fase operacional.

Fases	Proporção (v/v)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg.L <sup>-1</sup> )	CV <sub>aplicada</sub> (gNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )	CV <sub>removida</sub> (gNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
I	0%	54	0,26	0,26	97
II	1%	76	0,36	0,34	100
III	2%	88	0,42	0,42	99
IV	5%	171	0,82	0,79	99
V	10%	290	1,41	0,57	14

A Figura 43 apresenta as concentrações de nitrito e nitrato ao longo da operação do reator. As concentrações de amônio também são mostradas para melhor compreender as transformações do nitrogênio. Nitrito foi detectado em baixas concentrações até o início da Fase IV. Nesse regime, a concentração desse composto chegou a valores próximos a 45 mgNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N L<sup>-1</sup>. No entanto, ao longo dessa condição experimental, a concentração de nitrito reduziu gradualmente, até atingir valores próximos a 0, permanecendo assim até o final do experimento. Já em relação ao nitrato, esse constituiu o principal produto da nitrificação. A concentração de nitrato no efluente foi aumentando ao longo das três primeiras fases, até atingir um máximo de 35 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N L<sup>-1</sup> na Fase III. Posteriormente, observou-se uma queda na concentração do nitrato na Fase IV, variando entre 3 e 9 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N L<sup>-1</sup>. Na Fase V, a redução da eficiência de nitrificação foi acompanhada da redução do teor de nitrito, o qual apresentou valores abaixo de 1 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N L<sup>-1</sup>.

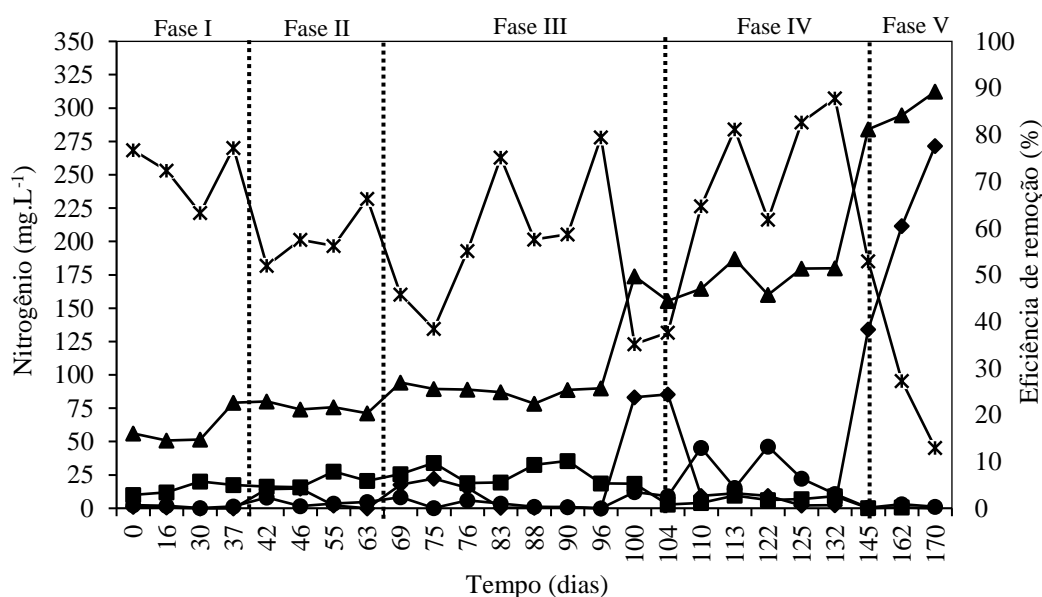


Figura 48: Amônio no Afluente (▲); Amônio no Efluente (◆); Nitrato (■); Nitrito (●) e remoção de nitrogênio total (\*).

A Figura 49 apresenta os percentuais de nitrogênio removidos por assimilação e desnitrificação. O percentual total de amônio removido também está ilustrado para melhor compreensão dos perfis de remoção de nitrogênio total.

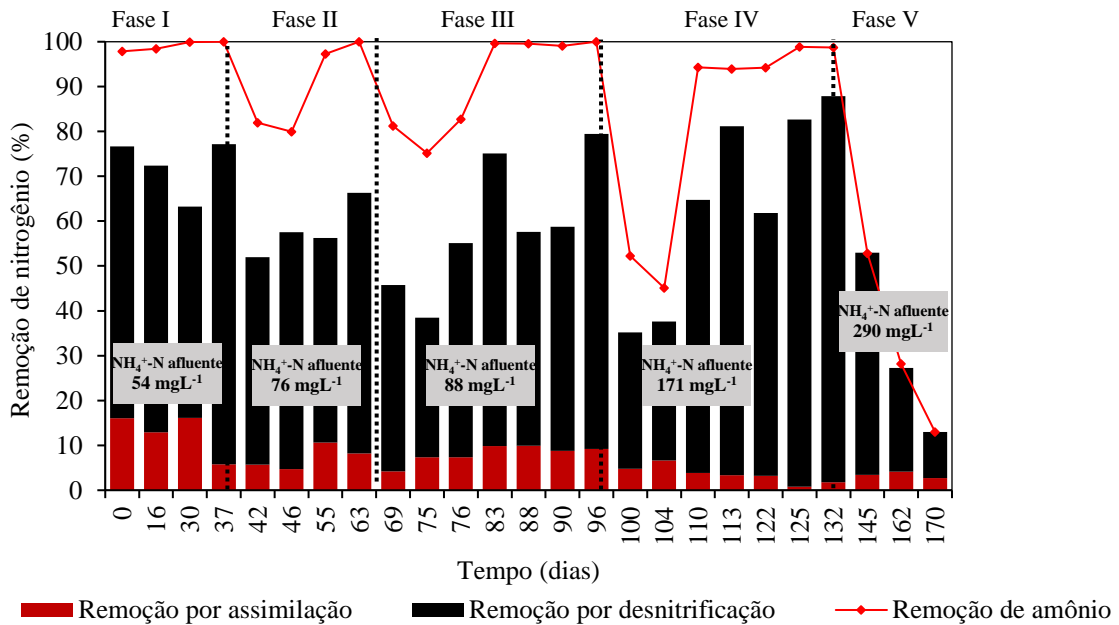


Figura 49: Nitrificação e remoção de nitrogênio por assimilação e desnitrificação durante as diferentes fases experimentais.

A remoção de nitrogênio foi principalmente atribuída à desnitrificação ao longo de todas as fases. Na Fase I, a remoção global média de nitrogênio foi de 76%, sendo 16% removido por assimilação e 60% por desnitrificação. Nesse regime, observou-se completa oxidação do amônio pela nitrificação.

Conforme mencionado anteriormente, a transição da Fase I para a Fase II foi acompanhada por um decréscimo na eficiência de nitrificação, o que também repercutiu em menores eficiências de desnitrificação. No entanto, logo após a adaptação da biomassa à nova condição de operação, a eficiência de nitrificação atingiu valores próximos a 100%, o que refletiu no aumento do percentual de nitrogênio removido por desnitrificação para 58% no dia 63 do experimento (26º dia da Fase II). Considerando apenas o período em que a biomassa se encontrava adaptada a alimentação com 1% de lixiviado, as concentrações médias de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N no efluente foram iguais a 2 mg.L<sup>-1</sup>, 3,61 mg.L<sup>-1</sup> e 27,5 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Nesta fase, a remoção global média de nitrogênio foi de 57%, sendo 12% removido por assimilação e 45% por desnitrificação.

A concentração média de N-total presente no efluente nos primeiros dias da Fase III (2% de lixiviado) foi de 49,4 mg.L<sup>-1</sup>, sendo a concentração de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

-N iguais a 18,4 mg.L<sup>-1</sup>, 4,86 mg.L<sup>-1</sup> e 26,2 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. A eficiência média de remoção de nitrogênio durante esse período foi de aproximadamente 47%, sendo 40% removido por desnitrificação e 7% por assimilação. Com adaptação gradual do consórcio nitrificante no dia 83 (14º dia da Fase III), a concentração média de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N no efluente diminuiu para valores menores que 0,5 mg.L<sup>-1</sup>, permitindo que mais nitrato fosse gerado e em seguida reduzido pela desnitrificação, o que levou ao aumento da eficiência de N-Total. A partir do dia 83 até o final do regime com 2% de lixiviado (dia 96) a remoção total de nitrogênio foi 66% (58% por desnitrificação e 8% por assimilação).

Na Fase IV, o aumento de 68% da carga nitrogenada na entrada do reator, após a aplicação de 5% de lixiviado, apresentou adverso na eficiência da nitrificação, levando a baixas remoções de nitrogênio total (35%). Diferentemente do que ocorreu nas fases anteriores, observou-se maior acúmulo de nitrito em comparação com o nitrato. Como o acúmulo de nitrito foi percebido de forma pronunciada, isso indica que tanto as NOB na nitrificação como as desnitrificantes não conseguiram oxidar e reduzir esse composto, respectivamente, o qual pode ter exercido efeito inibitório a esses grupos bacterianos. Após o período de instabilidade devido ao novo incremento de lixiviado (5%) no afluente (a partir do 113º dia do experimento), a remoção média de nitrogênio total aumentou para 78%, sendo 76% por desnitrificação e apenas 2% por assimilação.

Na Fase V, devido à baixa oxidação de amônio pela nitrificação, especialmente no período final dessa condição experimental, as concentrações de nitrito e nitrato foram menores que 1 mg.L<sup>-1</sup> no efluente. Com a geração de nitrato e nitrito afetadas, a remoção média de nitrogênio total nessa fase foi de apenas 31%.

Vale ressaltar que o percentual removido por assimilação diminuiu ao longo dos regimes. Isso é devido ao fato que o percentual foi calculado em função da carga nitrogenada aplicada, que aumentou ao longo das fases com maior percentual de lixiviado. No entanto, o nitrogênio usado para o anabolismo bacteriano variou em uma faixa estreita de 7 a 9 mgN.L<sup>-1</sup> da Fase I à Fase IV. Na fase 5, esse valor diminuiu para em torno de 6 mgN.L<sup>-1</sup> pois houve menor geração de lodo.

#### *4.3.3.3. Remoção de fósforo*

Os perfis de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P ao longo do experimento estão mostrados na Figura 50, enquanto o diagrama de caixa para o fosfato na entrada, após alimentação e saída do reator está ilustrado na Figura 51. Observa-se que neste trabalho a concentração afluente de

fósforo variou majoritariamente na faixa entre 15 e 21  $\text{mgPO}_4^{3-} \cdot \text{P.L}^{-1}$ , e a sua remoção foi bastante afetada ao longo do experimento devido ao aumento do percentual de lixiviado no afluente. É necessário salientar que o aumento das proporções de lixiviado no afluente não provocou aumento significativo nas cargas de fósforo,

Como esperado, uma vez que o reator foi operado em regime anaeróbio-aeróbio, observa-se o desenvolvimento dos OAP, com conseqüente liberação de fosfato na fase anaeróbia e absorção do mesmo na fase aerada. Esse fenômeno ocorreu ao longo das fases I, II e III, sendo que durante a Fase III, a quantidade de fosfato liberado no líquido na fase anaeróbia aumentou significativamente em relação às duas primeiras fases. Isso indica um aumento da atividade dos OAP com adição de 2% de lixiviado. Já nas fases IV e V, a liberação e absorção de fosfato foram suprimidas.

Na Fase I (teste controle), a quantidade média de fosfato liberado anaerobicamente foi de 41  $\text{mgPO}_4^{3-} \cdot \text{P.L}^{-1}$  e a eficiência média de remoção foi em torno de 85%. Observa-se que durante a transição da Fase I para Fase II, a adição de lixiviado no efluente provocou instabilidade no processo EBPR. Nesse período, a concentração média efluente de fósforo aumentou para 22  $\text{mgPO}_4^{3-} \cdot \text{P.L}^{-1}$ , valor ainda maior do que o encontrado no afluente, que apresentou um valor médio de 17  $\text{mgPO}_4^{3-} \cdot \text{P.L}^{-1}$ . Isso ocorreu devido à alta liberação de fosfato na fase anaeróbia e baixo consumo desse nutriente durante o período de aeração. Porém, a partir do dia 49 (12º dia de operação) até o final da Fase II, a eficiência média de remoção de fosfato foi de aproximadamente 94%.

Na Fase III, após a adição de 2% de lixiviado, a liberação de fosfato aumentou gradualmente, sendo atingida uma concentração de 80  $\text{mgPO}_4^{3-} \cdot \text{P.L}^{-1}$  após a alimentação. A concentração efluente de fósforo foi em torno de 4  $\text{mgPO}_4^{3-} \cdot \text{P.L}^{-1}$ , de modo que a eficiência média de remoção de fosfato foi de 80%. Nas fases IV e V a liberação de fosfato foi praticamente suprimida e a remoção foi de apenas 10 e 5%, respectivamente. O fósforo removido nesses dois últimos regimes foi devido ao crescimento celular, que contribuiu com valor menor que 1% na remoção desse elemento nos regimes IV e V.

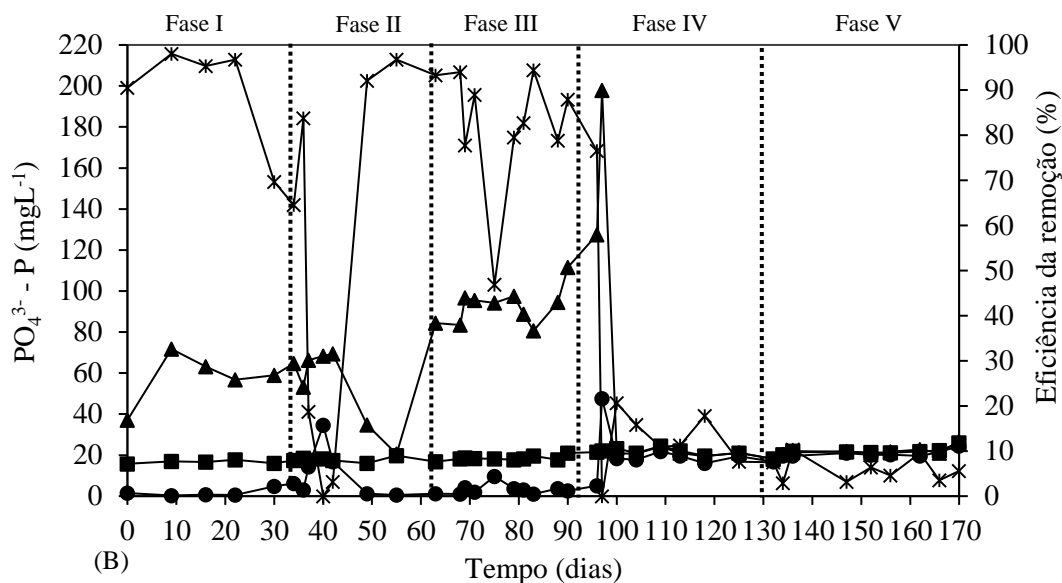


Figura 50: Concentrações de fósforo no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (\*).

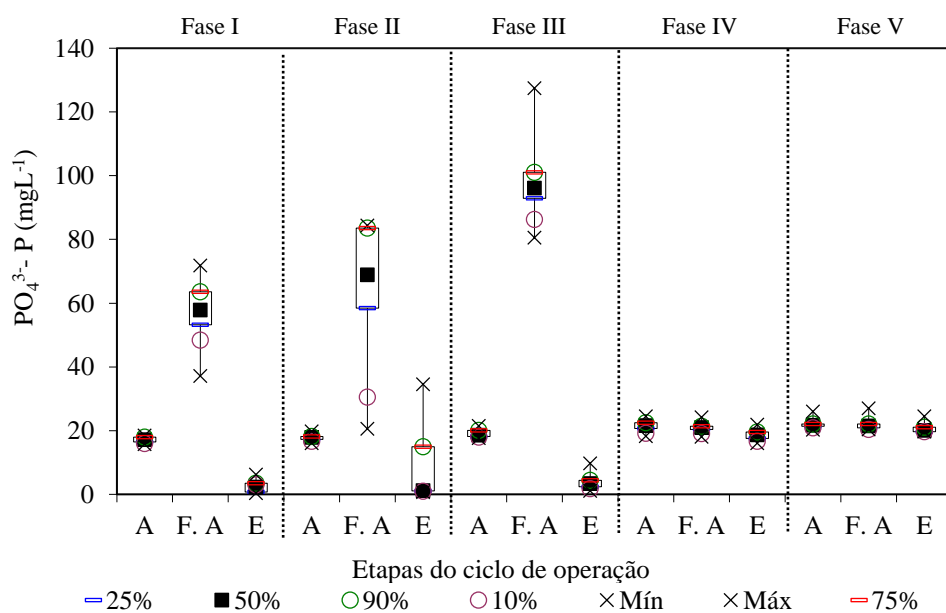


Figura 51: Diagrama de caixas para as concentrações de fosfato presentes no afluente (A); final da alimentação (F.A.) e efluente (E) ao longo das fases de operação.

#### 4.3.3.4. Teste de ciclo

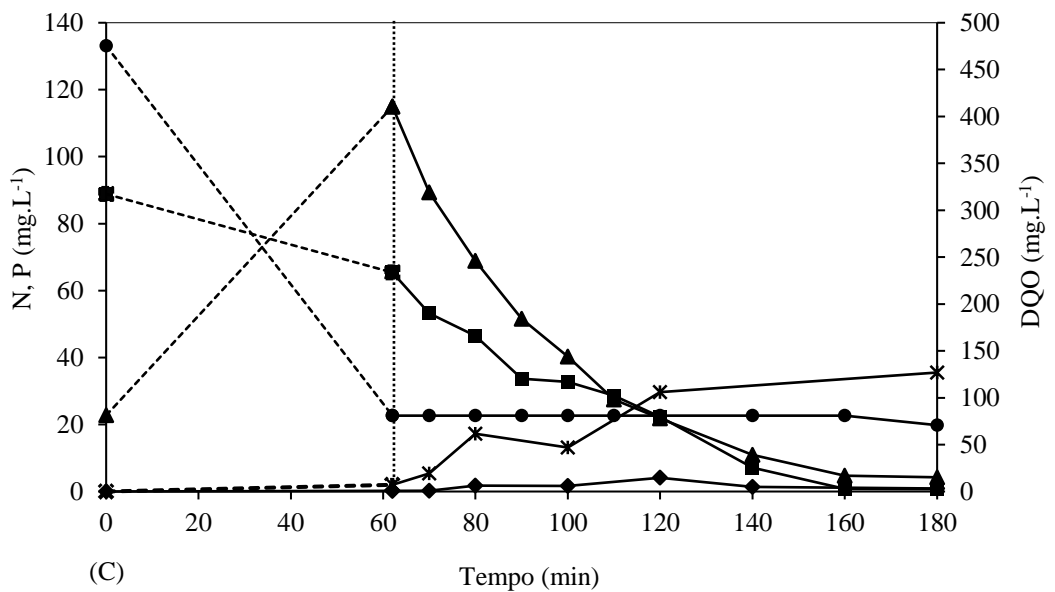
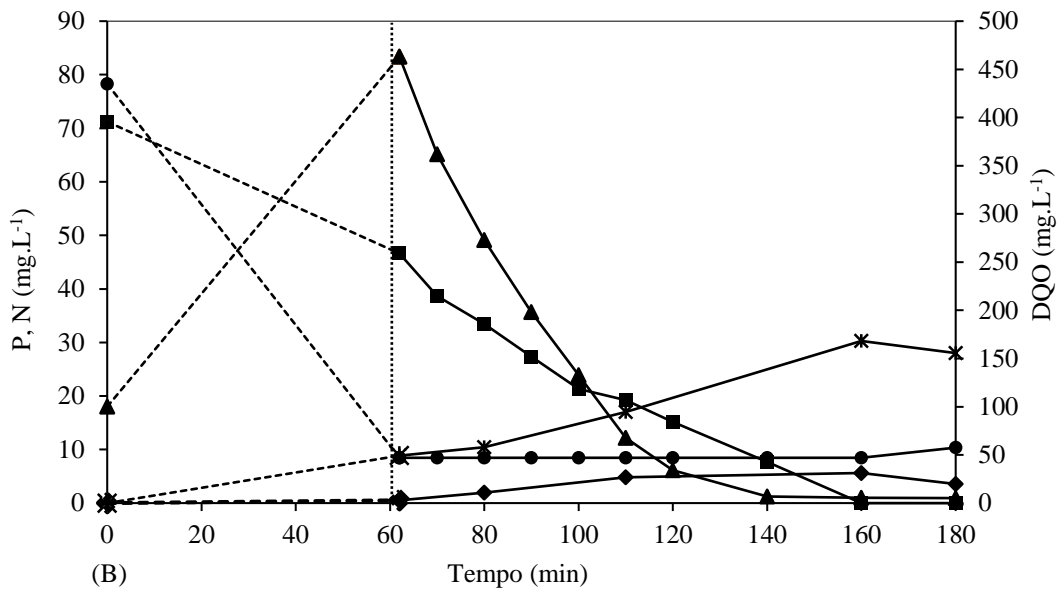
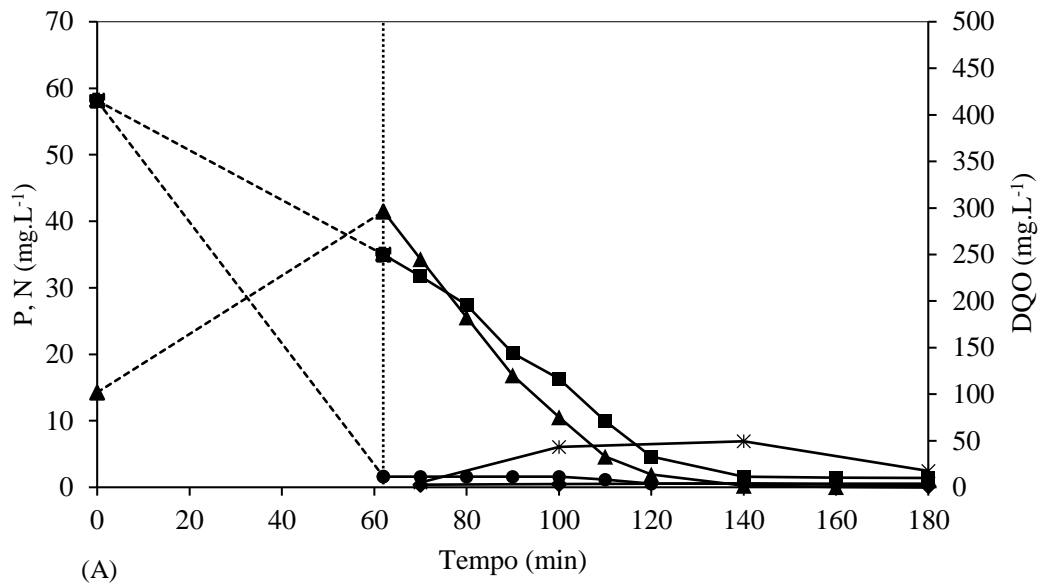
A Figura 52 apresenta os perfis de concentração de amônio, nitrito, nitrato, fosfato e DQO, obtidos durante as medições ao longo do ciclo de operação no final das fases I – V. Durante o período de alimentação anaeróbia, praticamente todo carbono orgânico, na forma de acetato, foi consumido. Essa conversão foi acompanhada pela liberação de



fosfato pelos OAP (nas fases I, II e III). A separação entre as fases de alimentação e aeração é representada por uma linha vertical pontilhada. Como se pode observar, a concentração de amônio após o período de alimentação foi menor do que no afluente devido à diluição com o líquido remanescente no reator. Já as concentrações de fosfato após o período anaeróbico nas fases I, II e III foram elevadas, resultado da liberação do mesmo pelos OAP. Nas Fases IV e V, não foi observado liberação de fosfato, e a sua remoção foi somente para satisfazer o anabolismo bacteriano. As taxas específicas de remoção de amônio, fosfato e de desnitrificação estão mostradas na Tabela 16.

O amônio foi completamente oxidado durante a aeração nas fases I, II, III e IV, no entanto, a taxa específica de remoção de nitrogênio amoniacal ( $q_{NH_4}$ ) variou em cada uma dessas fases. A  $q_{NH_4}$  foi maior na Fase I ( $4,8 \text{ mgNH}_4\text{-N.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) do que na Fase II ( $3,9 \text{ mgNH}_4\text{-N.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) e não foi observado acúmulo de nitrito ao longo do ciclo, ao contrário da fase com 1% de lixiviado, na qual o teor de nitrito chegou a  $5,6 \text{ mgNO}_2^- \text{ N.L}^{-1}$ . Durante a Fase I, a remoção total de compostos nitrogenados também foi maior (95%) do que na Fase II (56%), Esse fato está relacionado ao maior acúmulo de nitrato no final do ciclo da Fase II, conforme mostrado na Figura 48. Também foram observadas altas taxas específicas de remoção de fosfato ( $q_{PO_4^{3-}}$ ) para ambas as fases (Tabela 16). Contudo, a taxa máxima de remoção de P na Fase II foi superior à Fase I (35% maior), isto é,  $9,1 \text{ mgP.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ , e a eficiência de remoção de fosfato em torno de 95%. Já no teste controle (sem lixiviado), a taxa específica foi de  $5,9 \text{ mgP.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$  e a eficiência de remoção de fosfato foi de 100%.

Na Fase III, no qual a carga de amônio foi equivalente a  $0,42 \text{ gNH}_4^+ \text{-N.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ , todo amônio foi consumido a uma taxa específica de  $5,9 \text{ mgNH}_4^+ \text{-N.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ , contudo, verificou-se um pequeno acúmulo de nitrito ao longo do ciclo. Nessa fase também foi observada uma elevada liberação ( $95 \text{ mgP.L}^{-1}$ ) e remoção de fosfato (100%). Além disso, a taxa específica de remoção de P atingiu o valor máximo de  $12,2 \text{ mgP.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Já nas fases IV e V, não foi observado liberação nem consumo de fosfato e a eficiência máxima remoção de fosfato foi de apenas 8 e 6%, para as fases IV (5% de lixiviado) e V (10% de lixiviado), respectivamente. No entanto, a remoção de amônio foi de 100% na Fase IV e a taxa de remoção foi superior às fases anteriores (I, II e III), apresentando um valor de  $7,5 \text{ mgNH}_4^+ \text{-N.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Já na Fase V a nitrificação foi totalmente inibida e não houve oxidação de amônio a nitrito a nitrato.



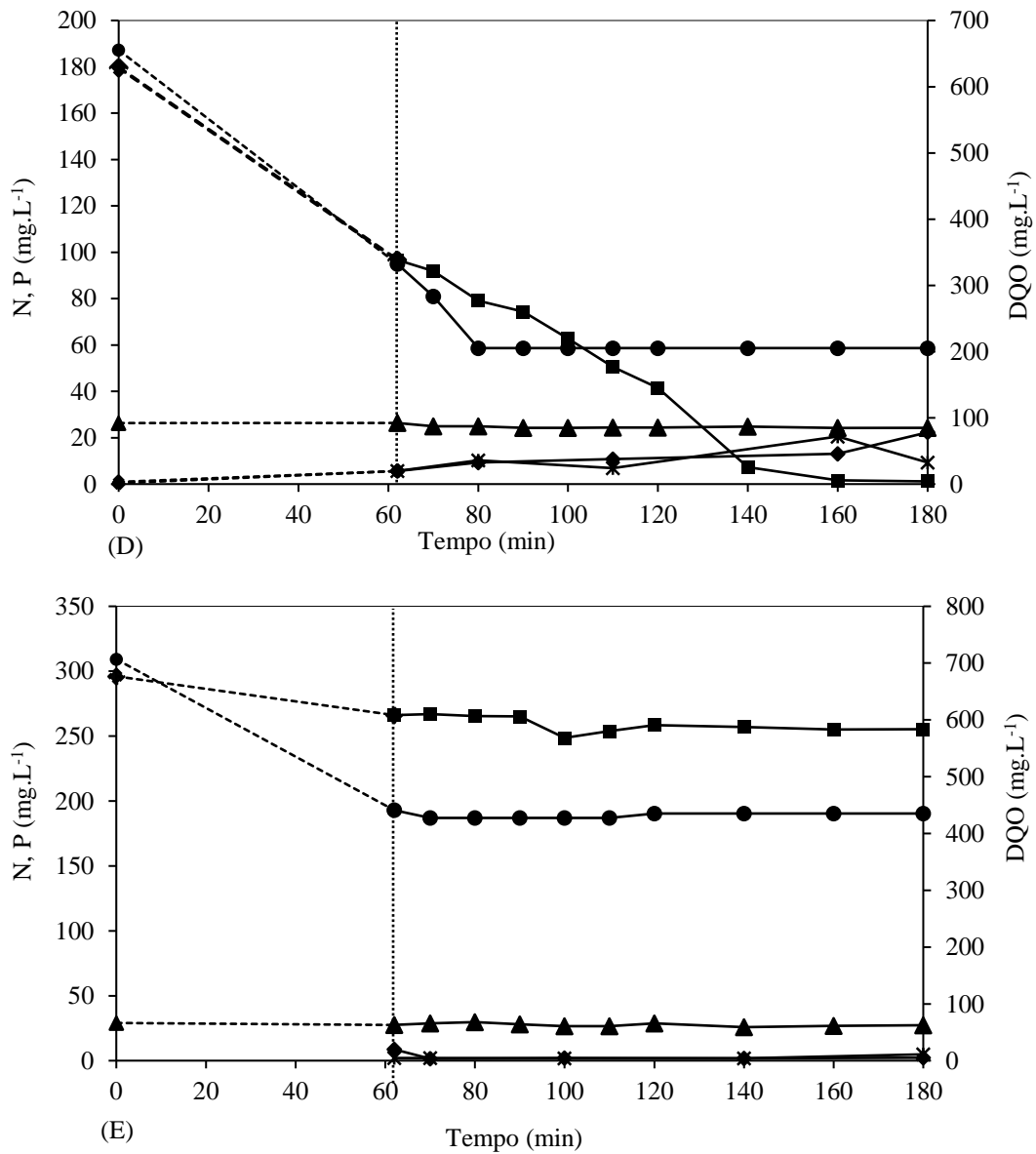


Figura 52: Testes de ciclo realizados no final da Fase I (A), Fase II (B), Fase III (C), Fase IV (D) e Fase V (E). DQO (●), amônio (■), fosfato (▲), nitrito (◆) e nitrato (×).

Tabela 16: Resultados obtidos nos testes de ciclo ao longo do experimento.

Fases de operação	Remoção de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (%)	Remoção de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (%)	qNH <sub>4</sub> (mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N.gSSV <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	qNOx (mgNOx-N.gSSV <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	qPO <sub>4</sub> (mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P.gSSV <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
I	97	100	4,8	4,7	6,5
II	100	95	4,1	2,5	11,3
III	99	81	6,41	3,7	16,5
IV	99	8	7,9	5,0	---
V	14	6	0,6	0,3	---

#### **4.4. Discussão**

##### *4.4.1. Impacto da adição de lixiviado na estabilidade do lodo granular aeróbio*

Os resultados mostraram que as propriedades de sedimentação melhoraram gradualmente com o incremento do lixiviado da Fase II à Fase V. Como já discutido em outros capítulos, o lodo granular aeróbio é uma tecnologia promissora com vantagens em comparação com as plantas convencionais de tratamento de efluentes, porém, o desenvolvimento de bactérias filamentosas na superfície dos grânulos e a instabilidade estrutural são fenômenos comuns em RBS com lodo granular (YUAN *et al.*, 2017). Neste estudo, foi observado o surgimento de grânulos filamentosos a partir do 22º dia de operação da Fase I (0% de lixiviado) (Figura 34C). Concomitantemente, constatou-se que durante a alimentação, ao invés do afluente percorrer o leito de biomassa sedimentada uniformemente, o fluxo atravessava a camada de grânulos pela lateral do reator, seguindo um caminho preferencial, impossibilitando a distribuição uniforme do substrato ao longo da biomassa, e conseqüentemente, diminuindo o tempo de contato entre o substrato e a camada de grânulos. Isso interferiu na remoção da matéria orgânica durante a fase anaeróbia (Figura 42), de modo que a concentração de matéria orgânica no final da alimentação anaeróbia fosse em torno de 80 mg.L<sup>-1</sup>, bem acima dos valores obtidos antes desse período, isto é 15 mg.L<sup>-1</sup>. Assim, a remoção incompleta da DQO durante a fase anaeróbia pode ter favorecido o surgimento de bactérias filamentosas na superfície dos grânulos. Resultados semelhantes foram obtidos por ROCKTÄSCHEL *et al.* (2013), que constataram que a alimentação de um RBS de lodo granular com alimentação em regime pistonado em condições anaeróbias sem mistura interferiu na estabilidade dos grânulos. Esses autores observaram que o curto tempo de contato entre o substrato e a biomassa, ocasionado pela baixa relação altura/diâmetro (A/D) não foi suficiente para a absorção completa de carbono durante a fase anaeróbia. Conseqüentemente, a maior parte da DQO alimentada estava presente no início da fase de aeração, o que resultou em LGA instável. O efeito adverso da presença de DQO no período de aeração de RBS na estabilidade da biomassa granular e proliferação de filamentos também foi constatado em alguns trabalhos (PRONK *et al.*, 2015; MOURA *et al.*, 2018; BASSIN *et al.*, 2019).

Nesse estudo, observou-se que, após o aparecimento de organismos filamentosos na superfície dos grânulos, o seu diâmetro médio aumentou de 1,1 para 1,8 mm em 15 dias de operação. No entanto, apesar desse aumento, houve um maior arraste de sólidos

no efluente final, levando a um decréscimo na concentração de biomassa no reator. Esse resultado pode ser explicado devido ao fato que a presença de bactérias filamentosas na estrutura dos grânulos interfere nas características físicas dos mesmos, em especial na densidade e IVL. Conforme descrito por KUMAR *et al.*, (2015) a proliferação de organismos filamentosos provoca um rápido aumento no tamanho dos grânulos, e os mesmos passam a apresentar uma estrutura fofa com baixa densidade, o que pode ocasionar arraste substancial de sólidos do reator, similarmente ao observado nesse trabalho. Devido ao crescimento dos organismos filamentosos e consequente redução da densidade dos grânulos, o IVL<sub>5</sub> aumentou de 37 para 55 mL.gSST<sup>-1</sup> e a concentração de sólidos no reator diminuiu em torno de 50% a partir do final da Fase I ao início da Fase II. Esses resultados evidenciam a importância de minimizar a quantidade de matéria orgânica presente em condições aeróbias para evitar o desenvolvimento de filamentos.

Logo após a adição de lixiviado na proporção de 1% (Fase II), observou-se que a estabilidade estrutural do lodo granular foi reestabelecida, o que pode estar relacionada à presença de metais na mistura lixiviado/esgoto sintético. Alguns autores relataram que traços de metais são essenciais para processos de tratamento anaeróbio (SIREN e KOSAPAC, 1993; VAN HULLEBUSCH, *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2010; HAO *et al.*, 2016). Muitos metais pesados (por exemplo, Fe, Co, Ni, Cu, Mo) foram encontrados como componentes essenciais das enzimas que conduzem a numerosas reações anaeróbias (VAN HULLEBUSCH, *et al.*, 2003). Os íons bivalentes (Ca, Fe e Ba) também foram relatados como elementos importantes no desempenho de agregação microbiana (SIREN e KOSAPAC, 1993). Cátions como Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> são oligoelementos necessários para o crescimento de bactérias, que podem influenciar a agregação de alguns microrganismos através de seu efeito nos processos bioquímicos das bactérias (HAO *et al.*, 2016). Cátions metálicos leves (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>), especialmente Ca<sup>2+</sup>, liberados no processo de troca iônica durante processos de adsorção e dessorção, estão associados à melhoria da estabilidade do LGA (WANG *et al.*, 2010)

Em trabalhos desenvolvidos por YILMAZ *et al.* (2017) e MOURA *et al.* (2018), os autores adicionaram íons ferro à alimentação de reatores de LGA como estratégia para eliminar as filamentosas e perceberam que a presença desse reprimiu o crescimento filamentoso e favoreceu a formação de grânulos densos e compactos. HAO *et al.* (2016) também relataram que adição de íons Fe<sup>2+</sup> em baixa concentração (2 mg.L<sup>-1</sup>) foi benéfico para a agregação dos flocos de lodo ativado. Conforme apresentado na Tabela 10, que mostra a composição química de cada lixiviado utilizado nesse experimento, a

concentração de ferro foi de 2,6; 1,6 e 2,3 mg.L<sup>-1</sup> para as amostras de lixiviado A, B e C, respectivamente. no entanto, o teor de ferro suplementado na mistura afluyente lixiviado/esgoto sintético variou em torno 0,022 – 0,22 mg.L<sup>-1</sup> devido ao fator de diluição do lixiviado no esgoto sintético (1:100, 1:50, 1:25 e 1:10 nas fases II, III, IV e V, respectivamente). Esses valores estão bem abaixo dos reportados pelos autores que empregaram ferro em sistema de LGA, o que leva admitir como hipótese que a presença dos outros metais pode ter contribuído, juntamente com o ferro, para a supressão dos filamentos e na melhoria na estrutura física dos grânulos.

Nesse estudo, foi observado também que as concentrações de proteínas e polissacarídeos nas SPE aumentaram substancialmente com o aumento da proporção de lixiviado no afluyente (Figura 41). Na Fase V (10% de lixiviado), o teor de proteínas teve um aumento de 36% em relação à Fase I (fase controle), chegando à concentração máxima de 696 mg.gSSV<sup>-1</sup>. Já o aumento do teor de polissacarídeos foi ainda maior, e sua concentração alcançou 476 mg.gSSV<sup>-1</sup>, de modo que a razão PN/PS diminuiu drasticamente para em torno de 2,2. O aumento do teor de PN e PS pode ter melhorado as propriedades de sedimentação do LGA, tendo em vista que houve uma correlação entre o acréscimo nos teores desses componentes das SPE e a diminuição no IVL. Os menores valores de IVL foram obtidos durante as fases IV e V, período em que as maiores concentrações de proteínas e polissacarídeos foram registradas. Os valores de IVL variaram entre 23 a 25 mL.gSST<sup>-1</sup>, o que indicou que a biomassa apresentou ótima sedimentabilidade nas fases com maiores proporções de lixiviado.

A melhoria das propriedades de sedimentação do LGA pode estar associada aos metais presentes no lixiviado. DENG *et al.* (2016) relatou que a presença de íons metálicos com propriedades de coagulação propiciou um aumento na produção de SPE, acelerando o processo de agregação microbiana e formação dos grânulos aeróbios. FANG *et al.* (2002) também concluíram que o teor de proteínas aumentou com a adição de íons metálicos em determinadas concentrações. SHENG *et al.*, (2010) também relataram que as SPE têm influência significativa nas propriedades de sedimentação. De um modo geral, pode-se depreender que a presença do lixiviado no afluyente pode melhorar as propriedades físicas do lodo granular através do aumento da produção de SPE, redução dos organismos filamentosos e consequente redução do IVL.

Contrariamente aos resultados encontrados nesse trabalho em relação à capacidade de sedimentação da biomassa, SANTIAGO (2018) avaliando o co-tratamento de lixiviado e esgoto sintético em sistema de lodo ativado, obteve valores de IVL

substancialmente elevados. Semelhante ao atual estudo, o autor avaliou as proporções de 0%; 0,5; 0,1; 2,0; 5,0 e 10% de lixiviado em esgoto sintético. O lodo apresentou ótima sedimentabilidade com valor de IVL de 42 mL.SST.L<sup>-1</sup> apenas no teste controle (0% de lixiviado) e boa no início do regime com 0,5% de lixiviado, com IVL em torno de 93 mL.SST.L<sup>-1</sup>. Nas demais proporções de lixiviado, a sedimentabilidade do lodo foi caracterizada como péssima durante praticamente todo o experimento, com valores de IVL na faixa de 237 a 611 mL.SST<sup>-1</sup>L<sup>-1</sup>. O autor também observou a presença de bactérias filamentosas durante toda operação, porém, não foi avaliado a presença de metais no lixiviado.

É importante destacar que, apesar do conteúdo de SPE ter provocado um impacto significativo na capacidade de sedimentação do lodo granular, a concentração de SST no reator decresceu gradativamente, reduzindo em torno de 60% após o incremento de 10% de lixiviado. No entanto, não foi percebido arraste substancial de sólidos no efluente que justificassem essa perda de lodo, tendo em vista que as concentrações de SST aumentaram em cerca de 26%. Outro ponto a ser destacado é que, após os altos teores de proteínas e polissacarídeos terem se perdurado durante quase todo o experimento, no final da operação, suas concentrações caíram drasticamente e de forma abrupta. Tal resultado pode estar ligado à obstrução dos poros dos grânulos provocado pelos altos teores de PN e PS. Conforme relatado por ZHENG e YU (2007), as SPE podem diminuir a porosidade ou promover o entupimento dos poros dos grânulos, levando a uma diminuição da atividade biológica devido à deficiência no transporte de nutrientes ou metabólitos, e ainda a redução do teor de oxigênio dissolvido (OD) nas camadas mais profundas dos grânulos (núcleo da biomassa granular), nas quais uma condição anaeróbia é estabelecida. Conseqüentemente, tal ambiente pode forçar determinadas células bacterianas sem acesso ao substrato a consumirem as SPE localizadas como fonte de energia para sobreviverem (ZHENG e YU, 2007). Esse fato pode ter acarretado a diminuição no conteúdo de SPE e do lodo dentro do reator durante o final da Fase V, uma vez que o substrato biodegradável não estava sendo consumido totalmente, havendo conseqüentemente menor produção de biomassa (Figura 40) e podendo ter levado à formação de cavidades ocas na região central do LGA, como mostrado na Figura 34P.

*4.4.2. Influência das condições operacionais no desempenho de remoção de carbono, nitrogênio e fósforo*

Muitas pesquisas com tratamento combinado de esgoto doméstico e lixiviado de aterro sanitário têm alcançado bons resultados, mas a maioria dos estudos aplicou algum pré-tratamento no lixiviado antes de submeter a mistura (Lixiviado/Esg.) a um sistema biológico e/ou adotou um TRH alto. CHEN *et al.* (2008), estudando o desempenho de um sistema de reator de leito móvel com biofilme no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, observaram que o TRH teve um efeito significativo na remoção de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ . Quando o TRH foi superior a 30 horas, a eficiência total de remoção de amônio foi de 77%, decrescendo para 20% quando o TRH foi reduzido para 18 horas. DI IACONI *et al.* (2006), tratando lixiviado em um biofiltro com biomassa granular em um reator operado com TRH de 15 dias e submetido a cargas orgânica e nitrogenada de aproximadamente  $1,1 \text{ kg DQO.m}^{-3}\text{d}^{-1}$  e  $0,16 \text{ kgN.m}^{-3}\text{d}^{-1}$ , respectivamente, verificaram eficiência de remoção de 80% para DQO e 20% para amônio.

Nesse estudo, apesar do baixo valor de TRH adotado (5 h), os resultados demonstraram que a adição de lixiviado de idade intermediária em proporções volumétricas de até 5% da vazão afluyente, o que corresponde a 70% da carga total de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  presente no esgoto sintético, não afetou o processo de nitrificação, e a remoção de amônio foi em torno de 100% nas fases II, III e IV, conforme mostrado na Figura 50A, apesar do reduzido tempo de aeração adotado no presente trabalho (111 min), bastante inferior aos demais estudos de co-tratamento de lixiviado e esgoto doméstico. WEI *et al.* (2012), investigando a remoção de nitrogênio em lixiviado com concentrações de amônio entre 72 a  $1168 \text{ mg.NH}_4^+\text{-N.L}^{-1}$ , estabeleceram tempo de aeração de 640 min para um RBS com LGA, no entanto a remoção de amônio foi de apenas 39%.

Já na Fase V, a nitrificação foi inibida substancialmente, sendo a atividade nitrificante reduzida a 14%. Apesar disso, é interessante destacar a capacidade do LGA em remover cargas de nitrogênio da ordem de  $0,8 \text{ gNH}_4^+\text{-N.L}^{-1}\text{d}^{-1}$ , tal como observado na Fase IV.

Embora o incremento de lixiviado na proporção volumétrica de até 5% não tenha afetado a oxidação de amônio, um acúmulo de nitrito ao longo do ciclo foi percebido na Fase III (2% de lixiviado) e IV (5% de lixiviado), indicando inibição das bactérias oxidadoras de nitrito (BON).



Outro ponto a ser destacado é a desnitrificação incompleta, o que pode estar relacionado à alta concentração de oxigênio dissolvido (3 a 5 mg.L<sup>-1</sup>) e ao tamanho do grânulo. Segundo DE KREUK *et al.* (2007), grânulos com pequenos diâmetros faz com que o oxigênio dissolvido difunda profundamente nos partículas, levando a um volume aeróbio suficiente para uma rápida oxidação do amônio, e após a remoção completa dos nutrientes (amônio e fosfato), o oxigênio se difundirá por todo o grânulo e a desnitrificação será inibida (DE KREUK *et al.*, 2007).

Os resultados revelaram que a oxidação do fosfato foi severamente afetada pelo aumento da proporção de lixiviado para 5% na Fase IV, o que não foi observado para proporções menores (1 e 2% nas fases II e III, respectivamente). Tanto a liberação de fosfato durante a fase anaeróbia quanto o consumo do mesmo na fase aeróbia subsequente diminuíram nesse regime, apesar do acréscimo de apenas 6% na carga volumétrica de fósforo em relação ao da Fase II (2% de lixiviado). Logo, a redução da eficiência não está relacionado com o aumento da carga de fósforo. Pode-se então supor que a redução do desempenho do processo EBPR tenha sido causada pelos componentes do lixiviado. No entanto, é importante destacar que durante a Fase III, mesmo com 2% de lixiviado, a liberação de fosfato foi a mais elevada, com valores em torno de 80 mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P.L<sup>-1</sup>. Nessas circunstâncias, é provável que a diminuição da atividades do OAP tenha sido causada não apenas pelo aumento da proporção de lixiviado, mas pelo acúmulo de nitrito, cuja concentração chegou a 35 mg.L<sup>-1</sup>.

A redução de biodesfosfatação ocorreu concomitantemente com o aparecimento de grânulos de cor escura no RBS (Figura 34 L e M) e com a diminuição do teor de inertes. Conforme descrito por BASSIN *et al.* (2011), um decréscimo na eficiência de remoção de fosfato foi observado em um ciclo de RBS de LGA durante o período em que ocorreu o acúmulo de altas concentrações de nitrito, e quando a concentração de nitrito começou a diminuir, a taxa de remoção de fosfato aumentou novamente. Quando o nitrito é o intermediário da nitrificação-desnitrificação no sistema, pode ocorrer redução da remoção de fósforo em função da presença de ácido nitroso livre, que causa inibição aos OAP (PIJUAN *et al.*, 2010; BECH, 2011).

Em relação à remoção de DQO, os resultados mostraram que com proporção de lixiviado de até 2%, o efluente apresentou qualidade adequada para o descarte final, sem implicações para o corpo receptor, apesar da baixa biodegradabilidade do lixiviado. REN *et al.* (2017), estudando o co-tratamento de lixiviado e esgoto doméstico em um RBS com lodo granular aeróbio sob um TRH de 12 horas, observaram que, quando aplicaram

uma carga orgânica próxima de  $1,2 \text{ kg DQO.m}^{-3}\text{d}^{-1}$ , a remoção de DQO foi em torno de 75%, porém, quando a COV foi aumentada para  $3,3 \text{ kg DQO.m}^{-3}\text{d}^{-1}$ , a eficiência variou entre 10 e 30%. No presente estudo, observou-se uma remoção média de DQO superior aos resultados obtidos por REN *et al.* (2017). Quando foi aplicado uma COV de  $2,06 \text{ kg.DQO.m}^{-3}\text{d}^{-1}$  (1% lixiviado) e  $3,6 \text{ kg.DQO.m}^{-3}\text{d}^{-1}$  (10% lixiviado), as remoções médias de DQO foram de 86 e 47%, respectivamente. Porém, é importante mencionar que a remoção da DQO atribuída apenas ao lixiviado foi baixa, em torno de 24% (em média). Além disso, a remoção da matéria orgânica obtida durante a Fase IV (5% de lixiviado) proporcionou um efluente final com uma DQO média em torno de  $200 \text{ mgL}^{-1}$ , valor praticamente equivalente à DQO do lixiviado, que foi de aproximadamente  $218 \text{ mgL}^{-1}$  (Figura 425). Esses resultados sugerem que a matéria orgânica do lixiviado foi praticamente diluída no esgoto sintético, sem ser metabolizada pelo LGA.

O CONAMA N° 430 de 2011 indica apenas a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) como parâmetro de referência para a remoção de matéria orgânica. No entanto, é importante ressaltar que a DBO não é um parâmetro confiável para avaliar o tratamento de efluentes complexos, tendo em vista que durante o processo de medição da DBO, existem organismos microbianos (adicionados como semente). A presença de íons metálicos e outro compostos tóxicos pode afetar o crescimento dessas sementes microbianas, inibindo sua população (MITTAL e RATRA, 2000). Assim é importante que as análises de DBO, sejam avaliadas com ressalva para analisar a biodegradabilidade de matrizes complexas como é o caso do lixiviado. De fato, isso foi observado no presente estudo, uma vez que os valores obtidos nas relações DBO/DQO apresentaram lixiviados biodegradável, resultados que foram contestados no ensaio de Zahn Wellens e durante o tratamento biológico.

Sendo assim, considerando a norma Europeia, os valores DQO efluente obtidos para a proporção de até 2% de lixiviado estão em conformidade com aqueles exigidos nos artigos 4° e 5° da diretiva Europeia (91/271/EEC do Conselho), que estabelece requisitos mínimos para o lançamento de efluentes no corpo receptor, estipulando que o parâmetro da DQO deve ser até  $125 \text{ mg O}_2\text{.L}^{-1}$  ou redução de 75% da carga orgânica. Na fase com 2% de lixiviado, a concentração efluente e a redução média de matéria orgânica foi de  $74 \text{ mg.L}^{-1}$  e 82%, respectivamente.

#### **4.5. Conclusões**

Os resultados obtidos nessa pesquisa, comprova o fato que o aumento de lixiviado aplicado no co-tratamento com esgoto doméstico reduz a eficiência do tratamento biológico. Sendo assim, é necessário que se estabeleça uma proporção lixiviado/esgoto doméstico, conforme o incremento na contribuição da carga orgânica e de nitrogênio amoniacal na mistura final (lixiviado/esgoto). É importante também destacar que o co-tratamento apresenta comportamentos distintos para diferentes tecnologias e que as condições operacionais impostas ao reator pode influenciar na qualidade do efluente final.

A eficiência média de remoção da DQO nas diversas fases foram: Fase I (sem lixiviado) 95%, Fase II (1% de lixiviado) 86%, Fase III (2% de lixiviado) 82%, Fase IV (5% de lixiviado) 65%, Fase V (10% de lixiviado) 47%. Após alcançar o estado estacionário, a eficiência média de remoção de amônio nas fases I, II, III, IV, foi 99%, 98%, 99% e 95%, respectivamente. No entanto, na Fase V até o vigésimo segundo dia de operação, a eficiência média foi de aproximadamente 77%, em seguida, a remoção decresceu gradativamente até o final do experimento, alcançando uma eficiência de apenas 18%. A eficiência média de remoção de fosfato nas fases I, II, III, IV e V, foi 86%, 94%, 80%, 13% e 8%, respectivamente. Esses resultados evidenciam o fato de que o lodo granular apresenta excelentes vantagens em termo de remoção de amônio, DQO e fosfato quando comparado com outros trabalhos que utilizaram outros sistemas biológicos no co-tratamento de lixiviado e efluente doméstico.

Com a adição de lixiviado no efluente, as bactérias filamentosas foram suprimidas da superfície dos grânulos, e ainda, melhorou a estabilidade, e conseqüentemente as propriedades físicas do lodo.

#### **Referências**

AĞDAĞ, O. N.; SPONZA, D. T. Anaerobic/aerobic treatment of municipal landfill leachate in sequential two-stage up-flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) systems. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 2, p. 895–902, 2005.

APHA, 1976, Standard methods for examination of water and wastewater. 14 ed. Washington DC, USA, American Publishing Association.

APHA, 1992, Standard methods for examination of water and wastewater. 18 ed. Washington DC, USA, American Publishing Association.

APHA, 2005, Standard methods for examination of water and wastewater. 21 ed. Washington DC, USA, American Public Health Association.

AL-MUSHARAFI, S. K. Heavy Metals in Sewage Treated Effluents: Pollution and Microbial Bioremediation from Arid Regions. *The Open Biotechnology Journal*, v. 10, n. 1, p. 352–362, 2016.

ALVAREZ-VAZQUEZ, H.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. J. Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: A brief review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 79, n. 10, p. 1043–1049, 2004.

AZIZ, S. Q.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S.; BASHIR, M. J. K.; UMAR, M. Leachate characterization in semi-aerobic and anaerobic sanitary landfills: A comparative study. *Journal of Environmental Management*, v. 91, n. 12, p. 2608–2614, 2010.

BARNES, D.; BLISS, P.J. (1983). *Biological control of nitrogen in wastewater treatment*. New York: E&F Spon.

BASSIN, J. P.; PRONK, M.; MUYZER, G.; et al. Effect of elevated salt concentrations on the aerobic granular sludge process: Linking microbial activity with microbial community structure. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 77, n. 22, p. 7942–7953, 2011.

BASSIN, J. P.; TAVARES, D. C.; BORGES, R. C.; DEZOTTI, M. Development of aerobic granular sludge under tropical climate conditions: The key role of inoculum adaptation under reduced sludge washout for stable granulation. *Journal of Environmental Management*, v. 230, n. August 2018, p. 168–182, 2019.

BECH, M. C. Biological nutrient removal in SBR technology: from floccular to granular sludge, 2011. Universitat de Girona.

CAMPOS, R.; FERRAZ, F. M.; VIEIRA, E. M.; POVINELLI, J. Aerobic co-treatment of landfill leachate and domestic wastewater - Are slowly biodegradable organics removed or simply diluted? *Water Science and Technology*, v. 70, n. 12, p. 1941–1947, 2014.

CAPODICI, M.; DI TRAPANI, D.; VIVIANI, G. Co-treatment of landfill leachate in laboratory-scale sequencing batch reactors: Analysis of system performance and biomass activity by means of respirometric techniques. *Water Science and Technology*, v. 69, n. 6, p. 1267–1274, 2014.

ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. Aerobic Co-Treatment of Landfill Leachate with Domestic Wastewater. *Environmental Engineering Science*, v. 21, n. 3, p. 303–312, 2004.

CHEN, S.; SUN, D.; CHUNG, J. S. Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic-aerobic moving-bed biofilm reactor system. *Waste Management*, v. 28, n. 2, p. 339–346, 2008.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Resolução nº 359, 29 de agosto de 2006. **Diário Oficial da União**: 144, Brasil, Seção nº1, nº 167, 30 de agosto de 2006.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº357, de 17 de março de 2005 do CONAMA. CONAMA, 2011.

DE KREUK, M. K. DE; C. P. M. H. J. B. X. M. C. M. VAN L. Kinetic Model of a Granular Sludge SBR: Influences on Nutrient Removal. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 97, p. 15, 2007.

DE KREUK, M. K.; KISHIDA, N.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Aerobic granular sludge - State of the art. *Water Science and Technology*, v. 55, n. 8–9, p. 75–81, 2007.

DENG, S.; WANG, L.; SU, H. Role and influence of extracellular polymeric substances on the preparation of aerobic granular sludge. *Journal of Environmental Management*, v. 173, p. 49–54, 2016.

DI BELLA, G.; TORREGROSSA, M. Simultaneous nitrogen and organic carbon removal in aerobic granular sludge reactors operated with high dissolved oxygen concentration. *Bioresource Technology*, v. 142, p. 706–713, 2013.

DI BELLA, G.; TORREGROSSA, M. Aerobic Granular Sludge for Leachate Treatment. *Chemical Engineering Transactions*, v. 38, n. April, p. 493–498, 2014.

DI IACONI, C.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. *Biochemical Engineering Journal*, v. 31, n. 2, p. 118–124, 2006.

Directive 91/271/EEC (1991). European Commission. Urban waste water treatment concerning urban waste water treatment (91/271/EEC). Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31991L0271:PT:HTML>. Acesso em 12 de agosto de 2019.

FANG, H. H. P.; XU, L.; CHAN, K. Effects of toxic metals and chemicals on biofilm and.pdf. , v. 36, p. 4709–4716, 2002.

FILHO, J. L. P. 2017. Lixiviado de aterro sanitário: alternativas de tratamento para o cenário brasileiro. Tese de Doutorado, Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas - SP.

GALAL, T. M.; SHEHATA, H. S. Bioaccumulation and translocation of heavy metals by *Plantago major* L. grown in contaminated soils under the effect of traffic pollution. *Ecological Indicators*, v. 48, p. 244–251, 2015.

GAO, D.; LIU, L.; LIANG, H.; WU, W.-M. Aerobic granular sludge: characterization, mechanism of granulation and application to wastewater treatment. *Critical reviews in biotechnology*, v. 31, n. 2, p. 137–52, 2011.

GOTVAJN, A. Ž.; TIŠLER, T.; ZAGORC-KONČAN, J. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2–3, p. 1446–1456, 2009.

HAO, W.; LI, Y.; LV, J.; CHEN, L.; ZHU, J. The biological effect of metal ions on the granulation of aerobic granular activated sludge. *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 44, p. 252–259, 2016.

KHAN, M. N.; WASIM, A. A.; SARWAR, A.; RASHEED, M. F. Assessment of heavy metal toxicants in the roadside soil along the N-5, National Highway, Pakistan. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 182, p. 587–595, 2011.

KHERADMAND, S.; KARIMI-JASHNI, A.; SARTAJ, M. Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system. *Waste Management*, v. 30, n. 6, p. 1025–1031, 2010.

KONG, Q.; ZHANG, J.; NGO, H. H.; et al. Nitrous oxide emission in an aerobic granulation sequencing batch airlift reactor at ambient temperatures. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 85, p. 533–538, 2013.

KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. Removal of organics and nitrogen from municipal landfill leachate in two-stage SBR reactors. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 13, n. 4, p. 389–396, 2004.

KUMAR, R.; VENUGOPALAN, V. P. Development of self-sustaining phototrophic granular biomass for bioremediation applications. *Current Science*, v. 108, n. 9, p. 1653–1661, 2015.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G.; SILLANPÄÄ, M. E. T. Biological processes for treatment of landfill leachate. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 12, n. 11, p. 2032–2047, 2010.

LI, A. J.; YANG, S. F.; LI, X. Y.; GU, J. D. Microbial population dynamics during aerobic sludge granulation at different organic loading rates. *Water Research*, v. 42, n. 13, p. 3552–3560, 2008.

MANNARINO, C. F.; FERREIRA, J. A.; MOREIRA, J. C. Tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico como alternativa para a solução de um grave problema ambiental e de saúde pública – revisão bibliográfica. *Caderno Saúde Colet.*, v. 19, n. 1, p. 11–19, 2011.

MIECZKOWSKI, D.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; RUSANOWSKA, P.; ŚWIĄTCZAK, P. Temperature-induced changes in treatment efficiency and microbial structure of aerobic granules treating landfill leachate. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 32, n. 6, 2016.

MITTAL, S. K.; RATRA, R. K. Toxic effect of metal ions on biochemical oxygen demand. *Water Research*, v. 34, n. 1, p. 147–152, 2000.

MONTUSIEWICZ, A.; LEBIOCKA, M. Co-digestion of intermediate landfill leachate and sewage sludge as a method of leachate utilization. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 2563–2571, 2011.

MOJIRI, A.; AZIZ, H. A.; ZAMAN, N. Q.; AZIZ, S. Q.; ZAHED, M. A. Powdered ZELIAC augmented sequencing batch reactors (SBR) process for co-treatment of landfill leachate and domestic wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 139, p. 1–14, 2014.

MOURA, L. L.; DUARTE, K. L. S.; SANTIAGO, E. P.; MAHLER, C. F.; BASSIN, J. P. Strategies to re-establish stable granulation after filamentous outgrowth: Insights from lab-scale experiments. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 117, p. 606–615, 2018.

NECZAJ, E.; KACPRZAK, M.; LACH, J.; OKONIEWSKA, E. Effect of sonication on combined treatment of landfill leachate and domestic sewage in SBR reactor. *Desalination*, v. 204, n. 1–3 SPEC. ISS., p. 227–233, 2007.

ÖMAN, C. B.; JUNESTEDT, C. Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds. *Waste Management*, v. 28, n. 10, p. 1876–1891, 2008.

PÉREZ, G.; SAIZ, J.; IBAÑEZ, R.; URTIAGA, A. M.; ORTIZ, I. Assessment of the formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates. *Water Research*, v. 46, n. 8, p. 2579–2590, 2012.

PIJUAN, M.; YE, L.; YUAN, Z. Free nitrous acid inhibition on the aerobic metabolism of poly-phosphate accumulating organisms. *Water Research*, v. 44, n. 20, p. 6063–6072, 2010.

PRONK, M., KREUK, M. K., BRUIN, B. D., KAMMINGA, P., KLEEREBEZEM, R., LOOSDRECHT, M. C. M. (2015). Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment. *Water Res* 84(3):207–217.

RANJAN, K.; CHAKRABORTY, S.; VERMA, M.; IQBAL, J.; NARESH KUMAR, R. Co-treatment of old landfill leachate and municipal wastewater in sequencing batch reactor (SBR): Effect of landfill leachate concentration. *Water Quality Research Journal of Canada*, v. 51, n. 4, p. 377–387, 2016.

REN, Y.; FERRAZ, F.; KANG, A. J.; YUAN, Q. Treatment of old landfill leachate with high ammonium content using aerobic granular sludge. *Journal of Biological Engineering*, v. 11, n. 1, p. 1–8, 2017. *Journal of Biological Engineering*.

REN, Y.; FERRAZ, F.; LASHKARIZADEH, M.; YUAN, Q. Comparing young landfill leachate treatment efficiency and process stability using aerobic granular sludge and suspended growth activated sludge. *Journal of Water Process Engineering*, v. 17, n. April, p. 161–167, 2017.

REN, Y.; FERRAZ, F. M.; YUAN, Q. Landfill Leachate Treatment Using Aerobic Granular Sludge. , v. 143, n. 9, p. 1–7, 2017.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 468–493, 2008.

ROCKTÄSCHEL, T.; KLARMANN, C.; HELMREICH, B.; et al. Comparison of two different anaerobic feeding strategies to establish a stable aerobic granulated sludge bed. *Water Research*, v. 47, n. 17, p. 6423–6431, 2013.

SANTIAGO, E. P. 2018. Tratamento combinado de lixiviado e esgoto sanitário em sistemas de biomassa em suspensão e biomassa aderida. Dissertação de Mestrado, Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ.

SCHIOPU, A. M.; GAVRILESCU, M. Options for the Treatment and Management of Municipal Landfill Leachate: Common and Specific Issues. *Clean - Soil, Air, Water*, v. 38, n. 12, p. 1101–1110, 2010.

SEDLAK, R. (1991). *Phosphorus and nitrogen from municipal wastewater: principles and practice*. Chelsea: Lewis Publisher.

ZHENG, Y. M.; YU, H. Q. Determination of the pore size distribution and porosity of aerobic granules using size-exclusion chromatography. *Water Research*, v. 41, n. 1, p. 39–46, 2007.

ZHENG, Y. M.; YU, H. Q. Determination of the pore size distribution and porosity of aerobic granules using size-exclusion chromatography. *Water Research*, v. 41, n. 1, p. 39–46, 2007.

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, n. 6, p. 882–894, 2010.

SHU, S.; ZHU, W.; WANG, S.; et al. Leachate breakthrough mechanism and key pollutant indicator of municipal solid waste landfill barrier systems: Centrifuge and numerical modeling approach. *Science of the Total Environment*, v. 612, n. October 2018, p. 1123–1131, 2018.

SILVA, F. J. A.; DE SOUZA, R. O.; ARAÚJO, A. L. C. Revisiting the influence of loading on organic material removal in primary facultative ponds. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 27, n. 1, p. 63–69, 2010.

SIREN, C. F.; KOSAPAC, N. ( Ni , Co AND Fe ) ON ANAEROBIC GRANULES AND THEIR EXTRACELLULAR POLYMERIC SUBSTANCE ( EPS ). , v. 27, n. 1, p. 25–33, 1993.

SPAGNI, A.; MARSILI-LIBELLI, S.; LAVAGNOLO, M. C. Optimisation of sanitary landfill leachate treatment in a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, v. 58, n. 2, p. 337–343, 2008.



US EPA 3051A. Method microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. *Environmental Protection Agency*, USA, 2007.

VAN HULLEBUSCH, E. D.; ZANDVOORT, M. H.; LENS, P. N. L. Metal immobilisation by biofilms: Mechanisms and analytical tools. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 2, n. 1, p. 9–33, 2003.

WANG, S.; TENG, S.; F, M. Interaction between Heavy Metals and Aerobic Granules. *Environmental Management*, , n. September, 2010.

WEI, Y.; JI, M.; LI, R.; QIN, F. Organic and nitrogen removal from landfill leachate in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. *Waste Management*, v. 32, n. 3, p. 448–455, 2012.

WILÉN, B. M.; JIN, B.; LANT, P. Impacts of structural characteristics on activated sludge floc stability. *Water Research*, v. 37, n. 15, p. 3632–3645, 2003.

WINKLER, M. K. H.; BASSIN, J. P.; KLEEREBEZEM, R.; et al. Selective sludge removal in a segregated aerobic granular biomass system as a strategy to control PAO-GAO competition at high temperatures. *Water Research*, v. 45, n. 11, p. 3291–3299, 2011.

YE, J.; MU, Y.; CHENG, X.; SUN, D. Treatment of fresh leachate with high-strength organics and calcium from municipal solid waste incineration plant using UASB reactor. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 9, p. 5498–5503, 2011.

YILMAZ, G.; BOZKURT, U.; MAGDEN, K. A. Effect of iron ions (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) on the formation and structure of aerobic granular sludge. *Biodegradation*, v. 28, n. 1, p. 53–68, 2017. Springer Netherlands.

YUAN, Q.; JIA, H.; POVEDA, M. Study on the effect of landfill leachate on nutrient removal from municipal wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, v. 43, p. 153–158, 2016.

YUAN, S.; GAO, M.; ZHU, F.; et al. Disintegration of aerobic granules during prolonged operation. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2017.

ZHENG, Y. M.; YU, H. Q. Determination of the pore size distribution and porosity of aerobic granules using size-exclusion chromatography. *Water Research*, v. 41, n. 1, p. 39–46, 2007.

### **Avaliação do desempenho de um reator em batelada sequencial com lodo granular aeróbio na remoção do corante azo Reactive Red 239**

## **5. Avaliação do desempenho de um reator em batelada sequencial com lodo granular aeróbio na remoção do corante azo Reactive Red 239**

### **5.1. Introdução**

O desenvolvimento industrial é vital para suprir as necessidades da sociedade e para o fortalecimento da economia de uma nação. No entanto, a introdução de matérias-primas nas mais diversas atividades, bem como a geração de resíduos e seu descarte, podem provocar efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde humana. Entre as atividades industriais mais poluidoras, o setor têxtil tem se destacado pelo elevado consumo de água, e por gerar grandes quantidades de substâncias químicas em sua cadeia produtiva (SARAYU *et al.*, 2012), gerando um efluente com elevado potencial poluidor.

Nas indústrias têxteis, 93% do efluente é composto por águas coloridas (WIJANNARONG *et al.*, 2013; GUPTA *et al.*, 2015). Os efluentes coloridos contém materiais tóxicos, incluindo corantes reativos, corantes azo sintéticos e muitos outros produtos químicos perigosos. A descarga direta desses efluentes é uma preocupação ambiental crítica, uma vez que pode provocar o bloqueio da passagem da luz no corpo aquático, alterando a atividade fotossintética do meio, resultando em deterioração da qualidade da água, devido a redução do oxigênio dissolvido, provocando efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (LALNUNHLIMI e KRISHNASWAMY, 2016). Estimam-se que aproximadamente 15% do total de corantes usados na indústria têxtil são perdidos através do efluente sem se ligar à fibra (SARAYU *et al.*, 2012).

Os corantes azo são os mais utilizados na indústria têxtil devido à facilidade de síntese, estabilidade e variedades de cores (LOURENÇO *et al.*, 2015). Consistem em compostos aromáticos contendo grupos azo ( $-N=N-$ ) e substituintes, como amino ( $-NH_2$ ), cloro ( $-Cl$ ), hidroxila ( $-OH$ ), metila ( $-CH_3$ ), óxido nítrico ( $-NO_2$ ) e ácido sulfônico ( $-SO_3Na$ ) (JONSTRUP *et al.*, 2011). Eles são projetados para serem resistentes às condições de uso, como exposição à luz solar, lavagem e ataque microbiano. Essas propriedades dificultam o tratamento dos efluentes contendo esses corantes (SANTOS *et al.*, 2007; JONSTRUP *et al.*, 2011).

O tratamento de efluentes têxteis tornou-se um grande desafio nas últimas décadas, e ainda não existe um método de tratamento específico considerado ideal e que seja efetivamente capaz de descolorir e desintoxicar esses efluentes. À medida que as regulamentações ambientais se tornam mais severas, as indústrias de processamento têxtil

são forçadas a implantar tecnologias mais sofisticadas (SOLÍS *et al.*, 2012). Diversas combinações de métodos de tratamento físico-químico e biológico foram desenvolvidas para os efluentes têxteis. Os métodos físico-químicos como precipitação, adsorção e filtração por membranas são amplamente utilizados. Esses métodos fornecem descoloração eficiente e redução da matéria orgânica (MOOSVI e MADAMWAR, 2007), no entanto, são bastantes dispendiosos (SENTHILKUMAR *et al.*, 2011).

A maioria dos efluentes da indústria têxtil são descarregados em ETEs municipais, que empregam processos biológicos, na grande maioria representados pelo processo de lodos ativados. No entanto, esses sistemas não são adequados para o tratamento desse tipo de efluente industrial, mesmo após diluição com os efluentes domésticos, levando à baixa eficiência na remoção dos poluentes presentes na matriz (VANDEVIVERE *et al.*, 1998, LOTITO *et al.*, 2012). Em processos de lodos ativados, a maioria dos corantes passa inalterada, enquanto alguns são adsorvidos na biomassa e apenas uma minoria é biodegradada (SHAUL *et al.*, 1991). A configuração de processo mais adequada para remoção dos corantes azoicos em sistemas biológicos compreende fases sequenciais anaeróbias e aeróbias (ÇINAR *et al.*, 2008). A descoloração do corante azo por reações sequenciais envolve a degradação do corante azo por redução ou clivagem da ligação azo por digestão anaeróbia e biotransformação final de aminas aromáticas geradas em anaerobiose em condições aeróbias (KOLEKAR *et al.*, 2012). Os reatores em bateladas sequenciais (RBS) apresentam grande flexibilidade em relação à sua operação e são convenientemente utilizados para o tratamento de efluentes têxteis, permitindo a alternância de condições anaeróbias e aeróbias no mesmo meio reacional. Como o tempo total do ciclo desempenha um papel bastante importante para o processo de descoloração, esse pode ser escolhido conforme desejado (ÇINAR *et al.*, 2008).

Uma das tecnologias de tratamento biológico em ascensão nos últimos anos é o lodo granular aeróbio (LGA). Esse sistema é baseado no crescimento microbiano na forma de grânulos, sendo composto por uma comunidade densa de organismos simbióticos, com intensa atividade biológica, e que desempenham funções importantes na degradação dos poluentes presentes nos efluentes municipais e industriais (SONG *et al.* 2009). A tecnologia de LGA apresenta grande potencial para remoção simultânea de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo em um mesmo reator biológico, além de potencialmente contribuir para o processo de mineralização de corantes azo devido às zonas aeróbias/anóxicas/anaeróbias estabelecidas ao longo da estrutura granular e à sua maior tolerância à toxicidade {Formatting Citation}.

Devido a essas características, o emprego de LGA para o tratamento de efluentes têxteis visando principalmente a remoção dos corantes e a sua descoloração tem sido investigado em diversos estudos (KOLEKAR *et al.*, 2012; LOTITO *et al.*, 2012; LOTITO *et al.*, 2014; LOURENÇO *et al.*, 2015; MATA *et al.*, 2015; FRANCA *et al.*, 2015). Contudo, o tratamento desses efluentes por meio da tecnologia de LGA ainda necessita ser melhor explorado, uma vez que os corantes utilizados na indústria de processamento têxtil apresentam diferentes estruturas, as quais irão demandar distintas configurações de processo para propiciar a degradação de cada tipo de corante. Além disso, muitas vezes o tratamento biológico, por mais avançado que seja, não é suficiente para a degradação completa dos corantes, especialmente os que apresentam estrutura complexa (ANOZLA *et al.*, 2009). Nesse caso, uma alternativa viável é o uso de enzimas, como azoredutases, lacases e peroxidases, que são capazes de degradar mesmo compostos complexos como corantes azo (CRISTÓVÃO *et al.* 2009; SARKAR *et al.*, 2017; ALMAGUER *et al.*, 2018), oferecendo várias vantagens em relação aos processos de tratamento convencionais, tais como aplicabilidade para remoção de compostos tóxicos ou recalcitrantes, operação em faixas amplas de concentração de poluentes, pH e de temperatura, e a não produção de lodo (FORGIARINI, 2006; ANSELMO *et al.*, 2008; BAUMER, 2015).

Um dos corantes bastante empregados na indústria têxtil para tingimento de fibras é o Reactive Red 239 (RR239), o qual é classificado como corante reativo. Os corantes reativos possuem o menor grau de fixação à fibra (50-90%) e, portanto, representam a classe de corante com maior perda nos efluentes têxteis (GUARATINI e ZANONI, 2000). Esse corante apresenta uma estrutura complexa (Tabela 4), contendo grupos halogênio (cloro/flúor) e sulfonato de sódio ( $\text{SO}_3\text{Na}$ ) em sua fórmula molecular (GUADIE *et al.*, 2017). Poucos trabalhos investigam a degradação desse corante complexo, seja por processos oxidativos avançados (LIU *et al.*, 2005), biológicos (CHEN *et al.*, 2003) e enzimáticos (CRISTÓVÃO *et al.* 2009). CRISTÓVÃO *et al.* (2009), investigando a remoção de vários corantes (Reactive Yellow 15, Reactive Red 239 and Reactive Black 5) por processo enzimático, observaram que o RR239 foi o corante degradado de forma mais lenta e com maior resistência à degradação entre os três corantes avaliados.

Em função das vantagens associados ao processo de LGA na degradação de diversos compostos complexos (WEI *et al.* 2012; MARGOT *et al.* 2016; CALUWÉ *et al.* 2017), incluindo corantes usados na indústria têxtil (LOTITO *et al.*, 2012; MATA *et*

*al.*, 2015; FRANCA *et al.*, 2015; SADRI *et al.*, 2016; YAN *et al.*, 2018), o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicabilidade dessa tecnologia na degradação do corante azo RR 239 em um efluente sintético, e o efeito de diferentes concentrações desse corante na estrutura física dos grânulos e na sua atividade biológica. Uma etapa de pós-tratamento enzimático usando enzima peroxidase de *Brassica rapa* também foi realizada para avaliar a capacidade de remoção de cor do efluente oriundo da etapa biológica.

## **5.2. Materiais e métodos**

### **5.2.1. Reator biológico e condições de operação**

O sistema experimental foi composto por um RBS com ciclos contendo quatro fases sequenciais (alimentação, aeração, sedimentação e descarga), conforme descritas na Figura 13. O RBS (volume de trabalho de 1,5 L) foi operado com uma razão de troca volumétrica de 60%, sendo o efluente retirado à meia altura do conteúdo do reator. Nessas condições, o tempo de retenção hidráulica (TRH) foi de 5 h. O reator foi inoculado com lodo granular proveniente de dois reatores de escala laboratorial que tratavam águas residuárias sintéticas com mesma composição. A biomassa foi aclimatada à solução de alimentação descrita na Tabela 17 durante um mês antes do início do experimento visando investigar a descoloração de corante azo RR239 por LGA, conforme detalhado a seguir. O reator foi alimentado pela sua base, no nível onde está localizado o difusor de ar. A solução contendo o corante era diluída em água da torneira em concentrações desejadas de acordo com a fase experimental e armazenada em um galão de 40 L, sendo misturada aos meios A e B (Tabela 5) em um ponto antes da entrada do afluente no reator para permitir obter concentrações afluentes de amônio, fósforo e DQO de 50, 15, e 400 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 53).

A operação do reator foi dividida em 4 fases, de acordo com a concentração de corante no meio de alimentação: Fase I (sem corante – experimento controle); Fase II (10 mgL<sup>-1</sup>), Fase III (20 mgL<sup>-1</sup>) e Fase IV (30 mgL<sup>-1</sup>). Durante todas as fases, a composição dos meios A e B ficaram inalteradas, e a única mudança foi a variação da concentração de corante. Após a introdução do corante à alimentação na Fase II, a fase de alimentação foi prolongada de 60 para 90 min para permitir maior tempo de contato do afluente com o leito de lodo granular sedimentado. O aumento do período de alimentação em condições

anaeróbios foi acompanhado pela redução da duração da fase de aeração de 111 para 81 min de modo a manter o tempo de ciclo invariável em 180 min (3 h).

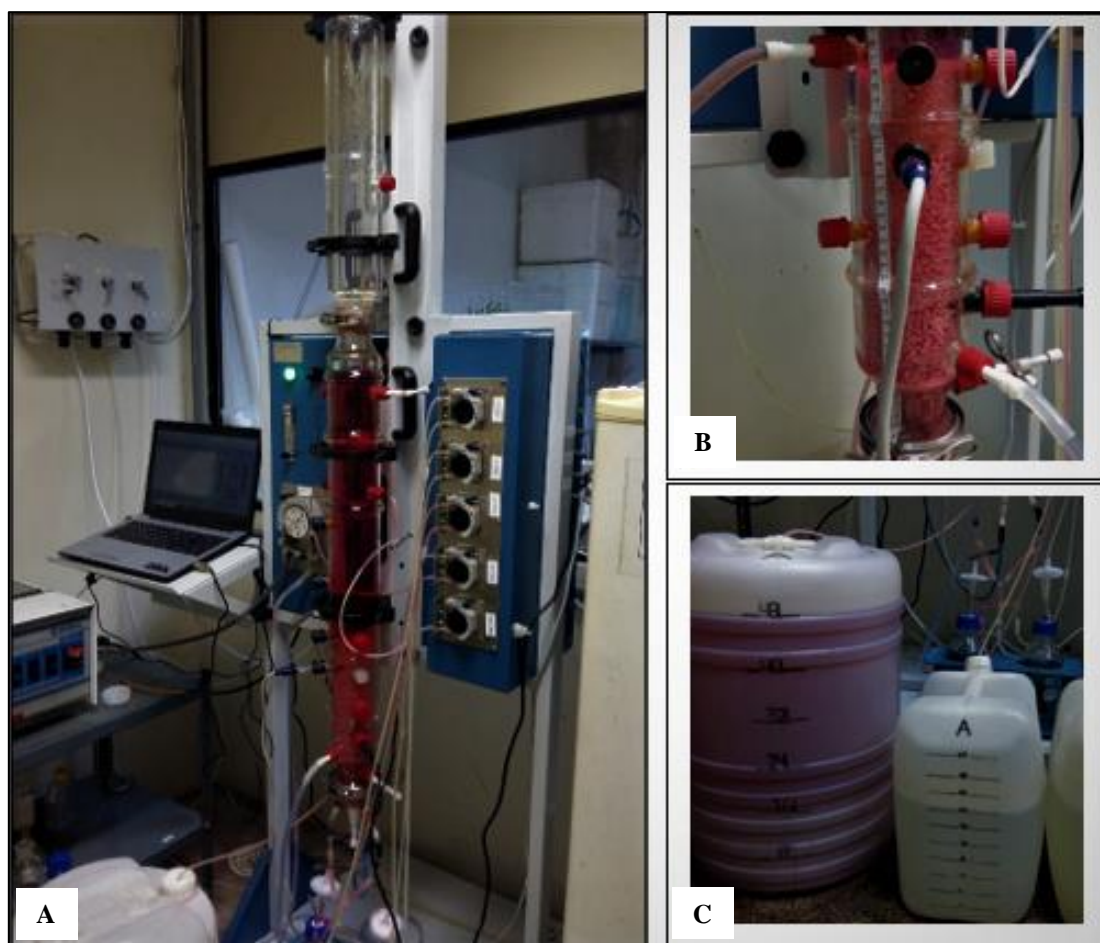


Figura 53: Fotos ilustrativas do sistema experimental referente à Fase III, com concentração de corante de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  no afluente. A: Sistema operacional completo; B: Reator mostrando o lodo granular aeróbio durante fase de sedimentação; C: Recipientes de armazenamento dos meios de alimentação (A e B) e água da torneira contendo o corante dissolvido.

Tabela 17: Resumo das condições de operação do RBS.

Fase do ciclo	Fases do experimento	
	I	II, III e IV
Enchimento (anaeróbio sem mistura)	60 min	90 min
Aeração	111 min	81 min
Sedimentação	4 min	4 min
Descarga	5 min	5 min
Duração do ciclo	3 horas	3 horas

*5.2.2. Testes adicionais de degradação anaeróbia de corante em batelada*

Testes de remoção de cor foram realizados em frascos SCHOTT por um período de 20 h durante a Fase IV. A biomassa utilizada nos testes foi coletada do RBS no final do ciclo. Quantidades iguais de biomassa (em base volumétrica) foram introduzidas em três frascos (1, 2 e 3) de 500 mL, os quais foram preenchidos com meio sintético preparado com acetato de sódio ( $C_2H_3NaO_2$ ) e corante azo RR239. A quantidade de biomassa adicionada em cada frasco foi escolhida de modo a se obter concentração de SST semelhante àquela encontrada no reator em operação. Para avaliar o efeito da carga orgânica na degradação do corante, o meio adicionado aos frascos foi preparado usando diferentes quantidades de acetato de sódio de modo a obter uma DQO inicial em torno 250, 400 e 600  $mgL^{-1}$  nos frascos 1, 2 e 3, respectivamente. A concentração de corante foi mantida em torno de 30  $mg.L^{-1}$ . Gás nitrogênio foi insuflado em cada frasco por meio de difusores porosos para manter condições anaeróbias e promover agitação do meio. Para evitar a perda de líquido por evaporação, os recipientes foram fechados e um pequeno furo foi feito em suas tampas com o objetivo de permitir a saída do gás nitrogênio. Amostras foram coletadas de 1 em 1 hora por meio de seringa conectada a uma mangueira. Uma representação esquemática do teste de degradação anaeróbia do corante está ilustrada na Figura 54.



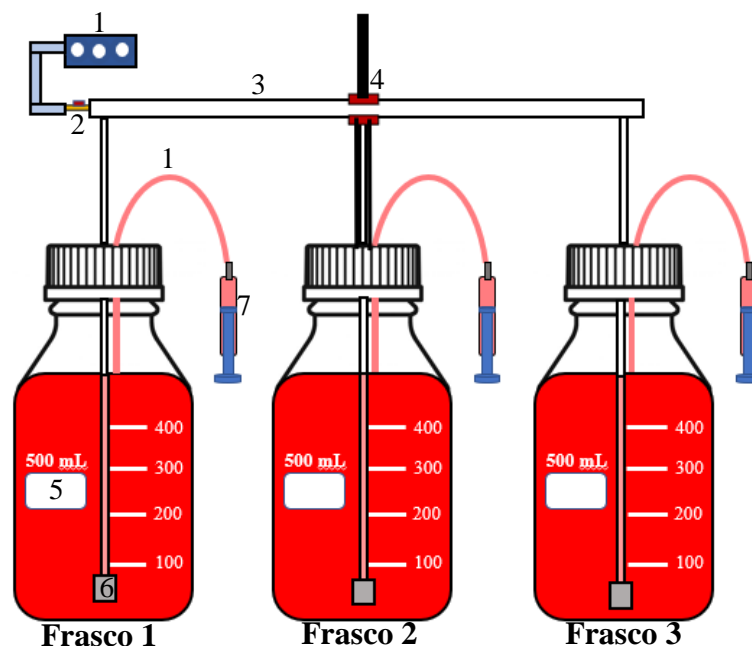


Figura 54: Representação esquemática do experimento para avaliação da capacidade de degradação anaeróbia do corante pelos grânulos, mantidos sob diferentes concentrações de matéria orgânica (DQO). (1) – nitrogênio gasoso; (2) – registro regulador; (3) – linha de distribuição do gás; (4) – suporte com garra; (5) – frasco SCHOTT; (6) – pedra porosa; (7) – seringa.

#### 5.2.2.1. Tratamento enzimático

Após a avaliação da degradação do corante RR239 em RBS com o lodo granular aeróbio, o efluente final do reator foi submetido a um pós-tratamento enzimático para remoção da cor remanescente da etapa biológica. Para a realização do tratamento enzimático, o pH das amostras foi ajustado até o valor desejado e posteriormente adicionados os seguintes reagentes: peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), peroxidase de nabo e o mediador de elétrons 1-Hidroxibenzotriazol hidrato (HOBT). As concentrações utilizadas desses reagentes são apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18: Reagentes e concentrações utilizadas nos ensaios de descoloração.

Reagente	Concentração
Corante RR239	10, 20 e 30 $mgL^{-1}$
Peroxidase de nabo ( <i>Brassica rapa</i> )	0,3 e 0,6 $\mu mol L^{-1}$
$H_2O_2$	100 $\mu mol.L^{-1}$
HOBT	100 $\mu mol.L^{-1}$

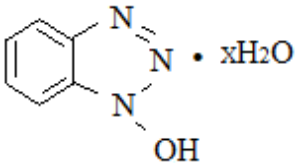
A enzima utilizada nesse experimento foi a peroxidase de nabo (*Brassica rapa*), produzida e fornecida pela Empresa Engene Tech Farmacêutica e Biotecnológica Ltda. Esta enzima foi obtida na forma de pó liofilizado. Uma solução enzimática estoque foi preparada antes dos experimentos, dissolvendo quantidades pré-definidas de enzima em água destilada ( $1 \text{ gL}^{-1}$ ), sendo em seguida armazenada sob refrigeração a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para determinar a atividade específica da peroxidase, foi utilizado o ensaio descrito por WORTHINGTON (1993). Esse ensaio é avaliado pelo método de 4-aminoantipireno, utilizando fenol e  $\text{H}_2\text{O}_2$  como substrato e 4-aminoantipireno como cromógeno. O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) reage com 4-aminoantipirina e fenol, sob ação catalisadora da peroxidase. Há a formação da antipirilquinonimina por oxidação, e a geração de cor é proporcional à taxa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumido, conseqüentemente, proporcional à concentração de enzima ativa no ensaio (NICELL e WRIGHT, 1997; ALMAGUER, 2018). A taxa de reação foi determinada medindo-se o aumento de absorbância a  $510 \text{ nm}$  resultante da decomposição do peróxido de hidrogênio. Albumina de soro bovino foi usada como padrão para a determinação da concentração de proteína (BRADFORD, 1976). A velocidade de reação foi determinada medindo o aumento da absorbância a  $510 \text{ nm}$  resultante da decomposição do peróxido de hidrogênio, sendo que uma unidade de atividade enzimática (U) resulta na decomposição de  $1 \text{ } \mu\text{mol}$  de peróxido de hidrogênio por minuto, em  $\text{pH } 7$  a  $25^\circ\text{C}$  (WORTHINGTON, 1993).

Tendo em vista que vários parâmetros influenciam no desempenho de remoção dos corantes de águas residuárias, as condições ótimas para degradação do corante pela enzima peroxidase de nabo (*Brassica rapa*) foram determinadas. Foram variados parâmetros como  $\text{pH}$ , temperatura, concentração de enzima e quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Foi realizado algumas séries de experimentos, variando o  $\text{pH}$  (4, 7 e 9), as concentrações de peróxido ( $100 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$  -  $200 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$ ) e enzima ( $0,2$  -  $0,6 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$ ) e a temperatura ( $20$  e  $30^\circ\text{C}$ ). Após averiguar as melhores condições para reação de degradação enzimática, fixou-se o  $\text{pH}$  em 4, temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , peróxido de  $200 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$  e a concentração da enzima foi variada de  $0,3$  -  $0,6 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$ .

Para a correção do  $\text{pH}$ , foi utilizado ácido clorídrico. Para esse experimento foi utilizado como mediador de elétrons, o reagente Hidroxibenzotriazol hidrato (HOBT), adquirido da Sigma-Aldrich (CAS 123333-53-9). Algumas propriedades do mediador são apresentadas na Tabela 19. A cada 10 minutos, uma alíquota era retirada, e feita a leitura.

Tabela 19: Características do mediador de elétrons HOBT

<b>Fórmula química</b>	<b>Massa Molar (g/mol)</b>	<b>Estrutura molecular</b>
$C_6H_5N_3O \cdot xH_2O$	135,12	

### 5.2.3. Métodos analíticos

Para converter os valores de absorvância em concentração de corante, foram realizadas curvas de calibração para as concentrações de corante de 0,5, 2, 5, 10, 20 e 30 mg/L no meio tamponado em cada valor de pH estudado (4, 7 e 9). Para determinar as concentrações do corante RR239, foram utilizados 5 mL de amostra. O espectrofotômetro HACH DR 2800 foi usado para ler a absorvância das amostras, em triplicatas, no comprimento de onda de máxima absorção do corante ( $\lambda_{max}=542$  nm), que foi estimado fazendo uma varredura no espectro de absorção visível (400-800 nm). As proteínas (PN) e polissacarídeos (PS), índice volumétrico de lodo (IVL), distribuição do tamanho do LGA, sólidos suspensos totais e os sólidos suspensos voláteis, densidade, velocidade de sedimentação, tempo de retenção de sólidos foram determinados conforme descritos nos itens 3.2.6.1, 3.2.6.2, 3.2.6.3, 3.2.6.4, 3.2.6.6, 3.2.6.8 e 3.2.6.11, respectivamente. A concentração de amônio ( $NH_4^+$  - N), fosfato ( $PO_4^{3-}$  - P) e demanda química de oxigênio (DQO) foram determinados conforme descrito no item 3.2.6. Nitrito e nitrato foram determinados conforme apresentado no item 4.2.3.

### 5.3. Resultados e discussão

#### 5.3.1. Características da biomassa granular: distribuição do tamanho de partícula, IVL, velocidade de sedimentação, proteínas e polissacarídeos e concentração de sólidos suspensos

Dois tipos diferentes de grânulos foram claramente observados no reator. A Figura 55 (A e B) mostra grânulos nas cores branca e amarela, no entanto, a biomassa de tonalidade branca era predominante no reator. A presença de grânulos de colorações diferentes pode ser explicada pelo fato de que o reator foi inoculado com biomassa retirada de dois diferentes reatores, ambos tratando efluentes sintéticos de mesma

composição. A biomassa de coloração amarela foi retirada de um reator que operava com grânulos em processo de reativação após período de armazenamento de 180 dias a 4 °C. Já os grânulos de coloração branca foram retirados de um reator que estava em operação já há algum tempo, e não haviam sido submetidos a períodos de estocagem como os de coloração amarelada. A diferença na cor dos grânulos também foi visivelmente percebida na Fase II, após a adição do corante azo à alimentação do reator na concentração de 10 mgL<sup>-1</sup> (Figura 55C e D). Nessa fase, os grânulos de tonalidade branca passaram a apresentar coloração de rosa quartzo, enquanto aqueles que possuíam coloração amarela durante a fase sem adição do corante, adquiriram uma coloração de vermelho rubi (Figura 55F). O aspecto dos grânulos mostrados na Figura 55F sugere que houve adsorção do corante Reactive Red 239 (RR 239) na biomassa granular. Aparentemente a adsorção foi maior nos grânulos de cor amarelada, uma vez que esses apresentaram tonalidade mais avermelhada após a adição do corante ao afluente. Esse fato pode estar associado às concentrações de proteínas e polissacarídeos nos grânulos de colorações distintas. A relação PN/PS foi substancialmente maior para biomassa de tonalidade amarela (PN/PS em torno de 8) quando comparada com a aquela que apresentou grânulos de coloração branca.

No final da Fase IV (30 mgL<sup>-1</sup> de RR239), não foi observada alteração significativa na coloração dos grânulos em relação à fase anterior (20 mgL<sup>-1</sup> de RR239), no entanto, durante esse período, a biomassa não possuía mais uma forma arredondada bem definida, com alguns grânulos apresentavam aspectos quebradiços e forma irregular (Figura 55G e H).

A distribuição do tamanho dos grânulos (Figura 56) mostra que o diâmetro médio dos mesmos variou de 1,2 a 2,6 mm ao longo do experimento. No início do período operacional (Fase I), o diâmetro médio das partículas era 2 mm, porém, grande parte da biomassa (41%) apresentava diâmetro entre 3,0 e 4,0 mm. Decorridos 12 dias da partida do reator, 52% da biomassa passou a ser composta por grânulos com diâmetros na faixa entre 1,0 a 2,0 mm, e 23% da biomassa granular apresentava tamanho entre 2,0 a 3,0 mm. Em contrapartida, partículas entre 3,0 – 5,0 mm representaram apenas cerca de 11% do total de lodo.

No 30º de operação (final da Fase I), o tamanho das partículas começou a diminuir e cerca de 89% dos grânulos eram menores que 2,0 mm. Após a adição de 10 mg.L<sup>-1</sup> de RR 239 ao reator (Fase II), o tamanho das partículas apresentou um leve aumento e a proporção de grânulos com um diâmetro maior que 2 mm atingiu cerca de 74% no dia

39. No entanto, nessa mesma condição experimental, o diâmetro reduziu devido ao fato de que grande parte dos grânulos passou a apresentar tamanhos entre 1 e 2 mm, com diminuição das partículas com tamanho acima de 2 mm. Nas fases III e IV, com o aumento da concentração de corante na alimentação para 20 e 30 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, o diâmetro médio permaneceu praticamente constante em relação ao final da Fase II.

Grânulos aeróbios pequenos tendem a ser mais compactos. Quando as partículas granulares não possuem uma esfericidade bem definida, a relação superfície/volume aumenta, fato que influencia o transporte de oxigênio para seu interior (DE KREUK *et al.*, 2007) e conseqüentemente, afeta a remoção de nutrientes. Para SARMA *et al.* (2016), grânulos estáveis com diâmetro de 1 a 3 mm permitem a manutenção de um grande número de células viáveis. SADRI *et al.* (2016) relatou que o aumento no tamanho dos grânulos (para valores maiores que 2,0 mm) contribuiu na biodegradação do corante (AR18) durante a fase aeróbia de tratamento. Segundo os autores, isso pode ter ocorrido devido ao fato de que os grânulos maiores possuem uma zona anaeróbia maior, o que é favorável para a remoção do corante. Após a adição de corante na Fase II, a alimentação realizada de forma mais lenta (90 min) permitiu maior tempo de contato do substrato com os grânulos, e, provavelmente, proporcionou melhores condições para que o armazenamento de acetato na forma de PHA por organismos acumuladores de polifosfato (OAP) e/ou organismos acumuladores de glicogênio (OAG). Durante esta fase, o lodo granular aeróbio se mostrou mais estável e exibiu uma estrutura forte e compacta.

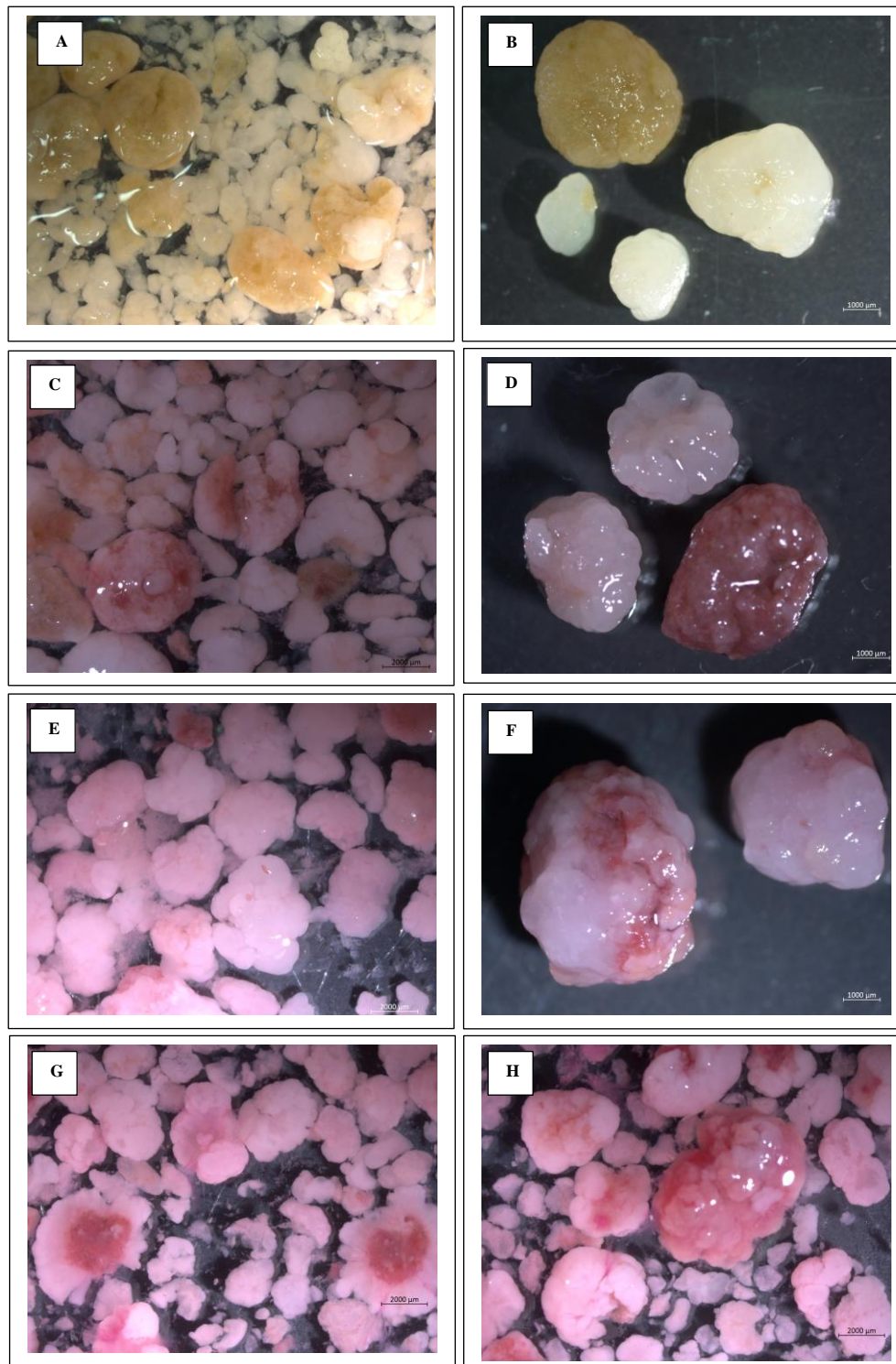


Figura 55: Imagens obtidas em microscópio estereoscópico dos grânulos presentes no RBS: (A e B) 0% de corante; (C e D) 10 mgL<sup>-1</sup> de RR 239; (E e F) 20 mgL<sup>-1</sup> de RR 239; (G e H) 30 mgL<sup>-1</sup> de RR 239. As barras de escala nas imagens B, D e F indicam 1000 μm e nas imagens A, C, E, G e H indicam 2000 μm.

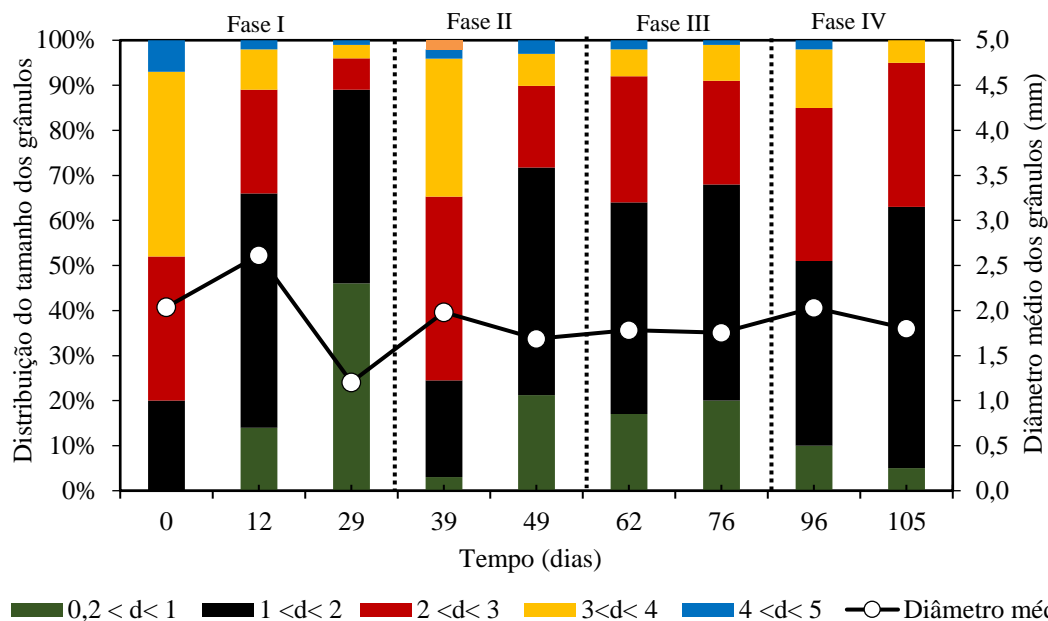


Figura 56: Distribuição do tamanho dos grânulos e seu diâmetro médio ao longo do experimento.

A densidade das partículas, o índice volumétrico de lodo (IVL) e a velocidade de sedimentação estão apresentados nas Figura 57, Figura 58 e Figura 59, respectivamente. Nos primeiros 15 dias de operação do RBS, a densidade aumentou de 1013 para 1019  $\text{g.L}^{-1}$ , esse valor permaneceu praticamente estável até o 49º dia de operação do reator, ou seja, após 20 dias de operação na Fase II. No entanto, durante as fases III e IV, a densidade dos grânulos diminuiu consideravelmente (1023  $\text{g.L}^{-1}$  para 1008  $\text{g.L}^{-1}$ ), o que pode ter sido provocado por uma pequena ruptura de parte dos grânulos. No entanto, isto se não refletiu em perdas na capacidade de sedimentação da biomassa, tendo em vista as pequenas concentrações de sólidos no efluente final e os baixos valores de IVL. A densidade máxima do lodo granular observada nesse estudo foi inferior aos valores encontrados por YAN *et al.* (2018) em um reator com LGA para remoção do corante azo Mordant Orange 1, isto é, de 1017 a 1040  $\text{g.L}^{-1}$ , porém superior aos valores encontrados por BASSIN *et al.* (2019), que investigaram o desenvolvimento de grânulos aeróbios a partir de lodo ativado. Esses autores reportaram densidade máxima de 1012  $\text{g.L}^{-1}$ .

O aumento da densidade ao longo da Fase I provocou um acentuado decréscimo no índice volumétrico de lodo (IVL), de 56 para 28  $\text{mL.gSST}^{-1}$  (Figura 58), enquanto que a velocidade de sedimentação da biomassa (obtida experimentalmente) apresentou um acréscimo de 41 para 45  $\text{m.h}^{-1}$ , mas logo em seguida, no 49º dia (Fase II), a velocidade

foi reduzida para  $33 \text{ m.h}^{-1}$ , oscilando entre esse valor e  $44 \text{ m.h}^{-1}$  durante as Fases III e IV (Figura 59). Os valores do IVL estabilizaram e permaneceram praticamente constantes em torno de  $30 \text{ mL.gSST}^{-1}$  na Fase II, e, embora esse parâmetro tenha sofrido leve aumento na Fase III, atingindo o valor máximo de  $46 \text{ mL.gSST}^{-1}$ , permaneceu entre 28 e  $38 \text{ mL.gSST}^{-1}$  na Fase IV, indicando que a capacidade de sedimentação da biomassa era boa e que não foi afetada pela adição de  $30 \text{ mgL}^{-1}$  do corante azo, apesar do tamanho dos grânulos ter sido menor em comparação com a fase controle, desprovida de corante na alimentação do reator. Uma relação entre  $\text{IVL}_{30}/\text{IVL}_5$  igual a 1, típica de lodo granular bem formado, foi observada praticamente até o final do experimento. A redução do IVL também foi observada por MUDA *et al.* (2010) durante o tratamento do efluente da indústria têxtil com lodo granular aeróbio, sendo que o valor desse parâmetro passou de aproximadamente 270 para  $69 \text{ mL.gSST}^{-1}$ . SADRI *et al.* (2016) também relataram que o lodo granular aeróbio desenvolvido para o tratamento de efluentes têxteis mostrou uma capacidade de sedimentação muito boa, com IVL diminuindo de 136 para cerca de  $61 \text{ mL.gSST}^{-1}$  e assim permanecendo praticamente constante durante todo o experimento.

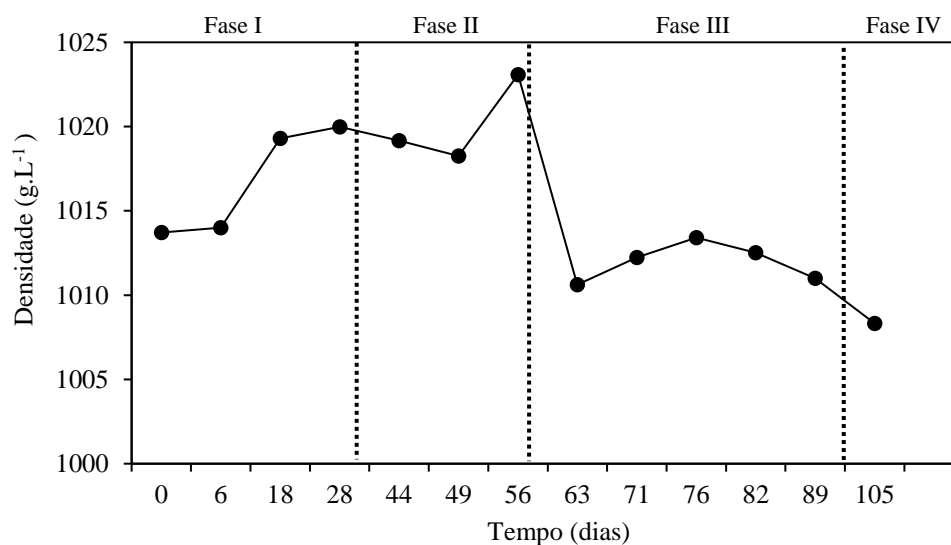


Figura 57: Densidade dos grânulos nas diferentes fases do experimento.



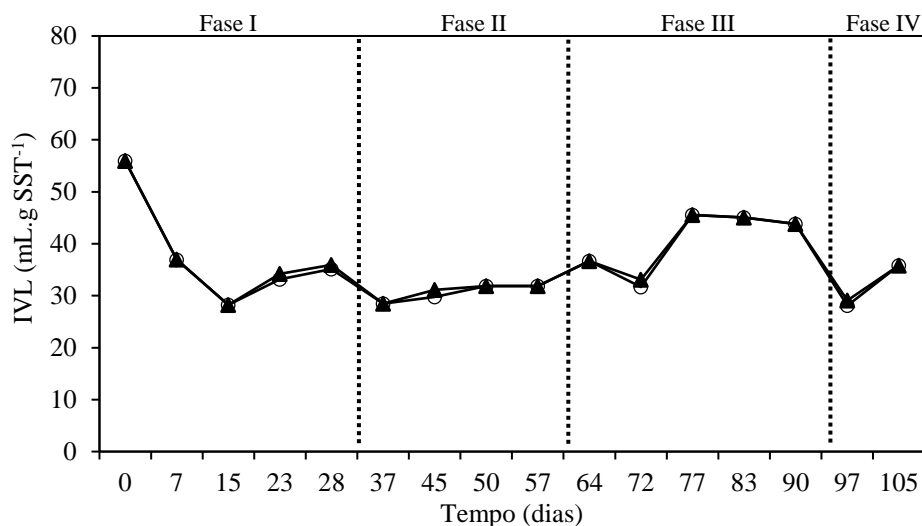


Figura 58: Índice volumétrico de lodo nas diferentes fases do experimento, IVL<sub>5</sub> (▲) e IVL<sub>30</sub> (○).

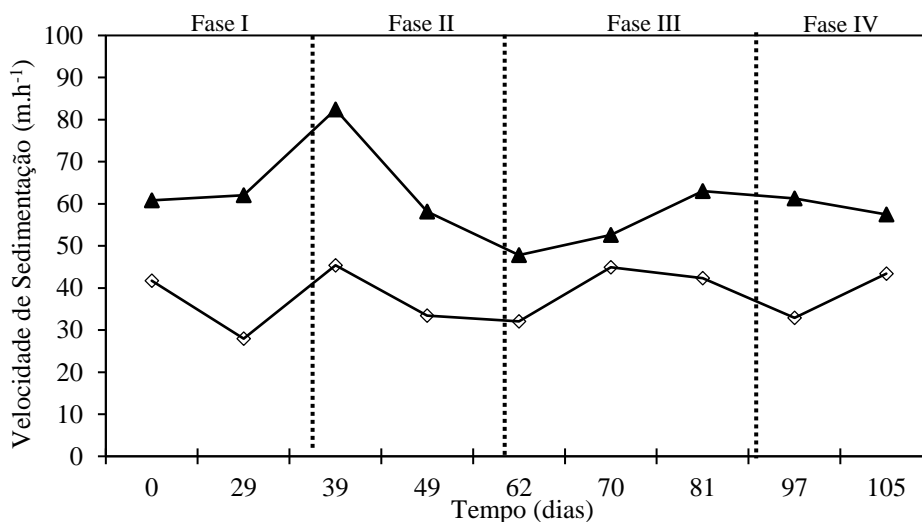


Figura 59: Velocidade de sedimentação das partículas durante as diferentes fases experimentais: método da proveta (◇) e Lei de Stokes (▲).

Durante os primeiros 30 dias de operação na Fase I (sem corante), a concentração de proteínas (PN) e polissacarídeos (PS) apresentou valores relativamente elevados, que variaram de 457 a 637 mg.gSSV<sup>-1</sup> e de 48 a 87 mg.gSSV<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 60). Entretanto, ao longo da Fase II com a adição de 10 mgL<sup>-1</sup> corante, o conteúdo de PN e PS no lodo decresceu drasticamente. Uma diminuição em torno de 60% no teor de PN foi observada em apenas sete dias nessa condição operacional, e posteriormente a concentração de PN permaneceu praticamente constante em torno de 170 mg.gSSV<sup>-1</sup> até o final dessa condição. Nas fases subsequentes (Fase III e IV), o teor de PN variou na faixa estreita entre 153 e 257 mg.gSSV<sup>-1</sup>. Já em relação ao teor de PS, não foi observado

grande variação durante a transição da Fase I para Fase II, na quais as concentrações médias de PS foram de 67 mg.gSSV<sup>-1</sup> e 52 mg.gSSV<sup>-1</sup>, respectivamente. Porém, uma diminuição em torno de 64% foi verificada no final da Fase II, período no qual a concentração média de PS atingiu o valor mínimo de 16 mg.gSSV<sup>-1</sup>. Nas Fases III e IV, o teor de PS variou entre 17 e 34 mg.gSSV<sup>-1</sup>. Diferente dos resultados encontrados nesse trabalho, no qual os componentes das SPE diminuíram com a presença de corante, SADRI *et al.* (2016) observaram que o aumento da concentração inicial de corante de 50 para 100 mgL<sup>-1</sup> causou a produção excessiva desses exopolissacarídeos, o que levou à instabilidade dos grânulos, prejudicando a remoção de corante.

A proporção entre os dois principais componentes das SPE não variou muito durante as Fases II, III e IV, de modo que a relação PN/PS tenha permanecido majoritariamente entre 7 e 10. Alguns valores para a relação PN/PS fora dessa faixa foram encontrados, notadamente na Fase II (5,5) e Fase III (4,5) e Fase IV (12). Portanto, a máxima relação PN/PS foi encontrada durante o tratamento do efluente com a maior concentração de corante (30 mg.L<sup>-1</sup>). Alguns estudos sugeriram que uma PN/PS mais alta é benéfica para a formação e estabilidade de grânulos (ZHU *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2015). A preponderância de PN sobre PS foi verificado durante todo experimento, principalmente na Fase IV.

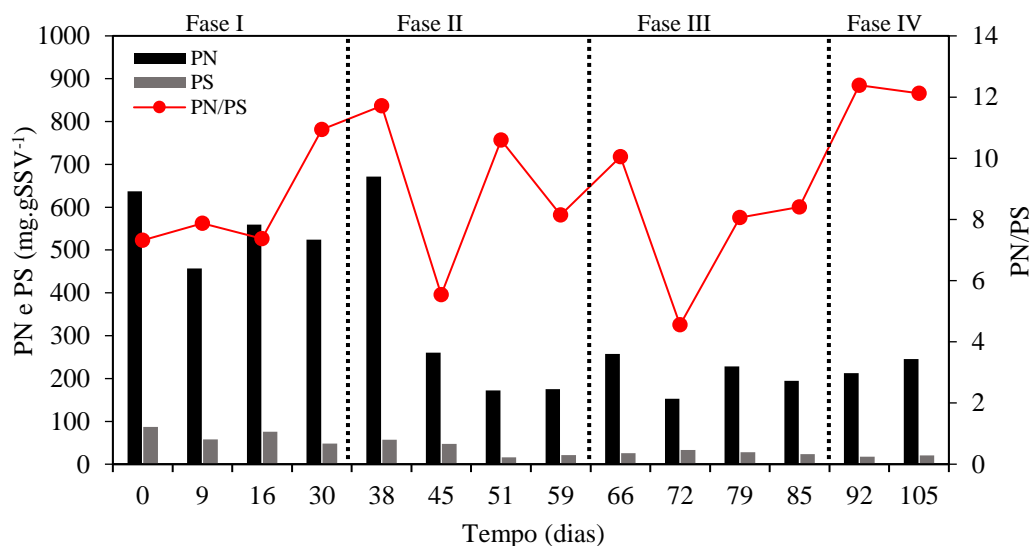


Figura 60: Perfil de PN e PS no LGA e a relação entre esses dois parâmetros durante as diferentes fases experimentais.

As concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no reator ao longo do período experimental estão mostradas na Figura 61. A

concentração de SST inicial foi de 5 g.L<sup>-1</sup> e aumentou rapidamente nas primeiras semanas de operação do RBS, alcançando o valor de 11 g.L<sup>-1</sup> no final da Fase I. Este rápido acúmulo de grânulos no reator do dia 14 ao dia 29 ocorreu devido ao fato da biomassa não ter sido removida do reator para permitir o aumento do tempo de retenção de sólidos (TRS) de 15 para aproximadamente 40 dias. O aumento do teor de sólidos no RBS também foi facilitado pelas boas propriedades de sedimentação dos grânulos aeróbios, minimizando a perda de biomassa junto ao efluente final, cuja concentração média foi apenas em torno de 0,06 gSST.L<sup>-1</sup>. Elevados TRS foram reportados em estudos anteriores como sendo favoráveis para a biodegradação de corantes. FRANCA *et al.* (2015) avaliaram o efeito de um corante azo (Red Acid 14) no desempenho de um reator com LGA, e observaram que a redução do TRS de 25 para 15 dias desencadeou uma redução de 30% no rendimento da biodescoloração. FONGSATITKUL *et al.* (2008) relataram que um alto TRS favorece a adaptação das bactérias a compostos potencialmente tóxicos e/ou inibidores, bem como a metabolização de compostos carbonáceos de difícil biodegradação.

O aumento no TRS foi acompanhado pelo aumento do teor de inertes na biomassa (Figura 61). Da Fase I (sem corante) para Fase II (10 mgL<sup>-1</sup> de corante), o teor de inertes aumentou de 8 para 23%, respectivamente. Na Fase I (sem corante), os grânulos apresentaram valores de SSV/SST acima 92%, no entanto, nas Fases II, III e IV a porcentagem foi ligeiramente menor, variando entre 71% a 77%.

Com a adição do corante na alimentação na Fase II, a concentração de biomassa sofreu uma diminuição nos primeiros dias, provavelmente em função da mudança de ambiente. A partir do dia 42 até o final do período experimental, a concentração de biomassa no efluente foi sempre mantida em um valor acima de 10 gL<sup>-1</sup>, com exceção do dia 98 (primeiro dia da Fase IV), devido à perda acidental de biomassa. Este evento levou a uma diminuição no TRS e conseqüente redução na remoção de amônio, conforme será visto na seção 5.3.2.

Conforme apresentado na Figura 62, no final da Fase I (sem corante), a relação A/M diminuiu de 0,42 para 0,12 gDQOgSSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> e a concentração de biomassa aumentou de 5 g.L<sup>-1</sup> para 11 g.L<sup>-1</sup>, no 29º dia de operação. No final da Fase II, observou-se um leve aumento na relação A/M, com valores em torno de 0,3 gDQOgSSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, permanecendo praticamente constante até o final do experimento. Uma alta relação alimento/micro-organismo (A/M), apesar de facilitar o crescimento microbiano (LOBOS

et al., 2008), pode levar a formação de grânulos instáveis, conforme reportado por LI et al. (2011).

Não ocorreu variação no coeficiente de produção de biomassa ( $Y_{obs}$ ) nas fases I, II, III e IV, o qual apresentou um valor médio de 0,46; 0,45; 0,50 e 0,46  $\text{mgSSV} \cdot \text{mgDQO}^{-1}$ , respectivamente (Figura 62). Esses resultados sugerem que o corante azo RR239 não provocou efeitos adversos à biomassa granular aeróbia.

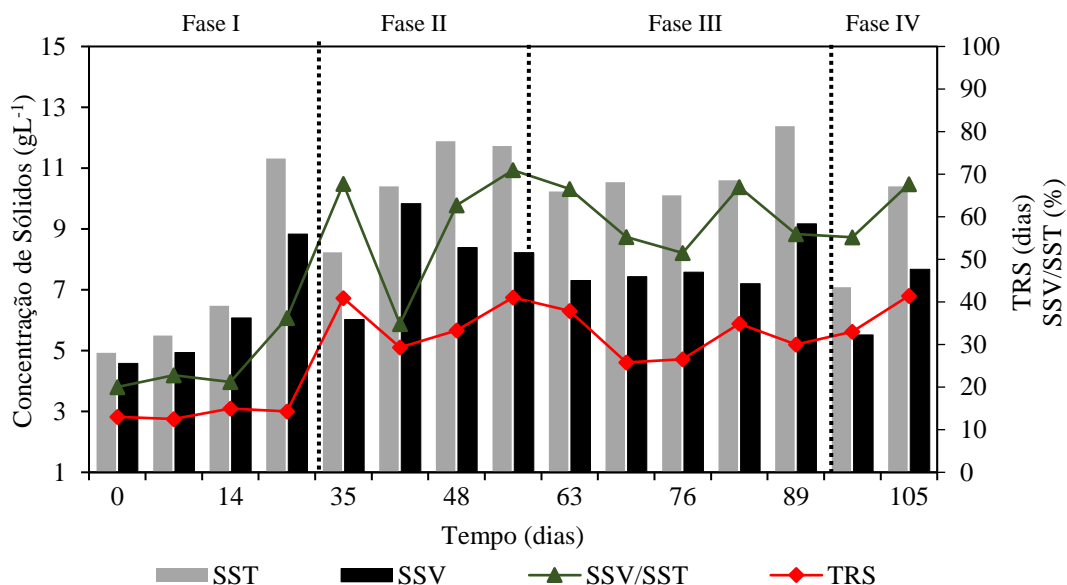


Figura 61: Concentração de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) no reator, tempo de retenção de sólidos e relação SSV/SST.

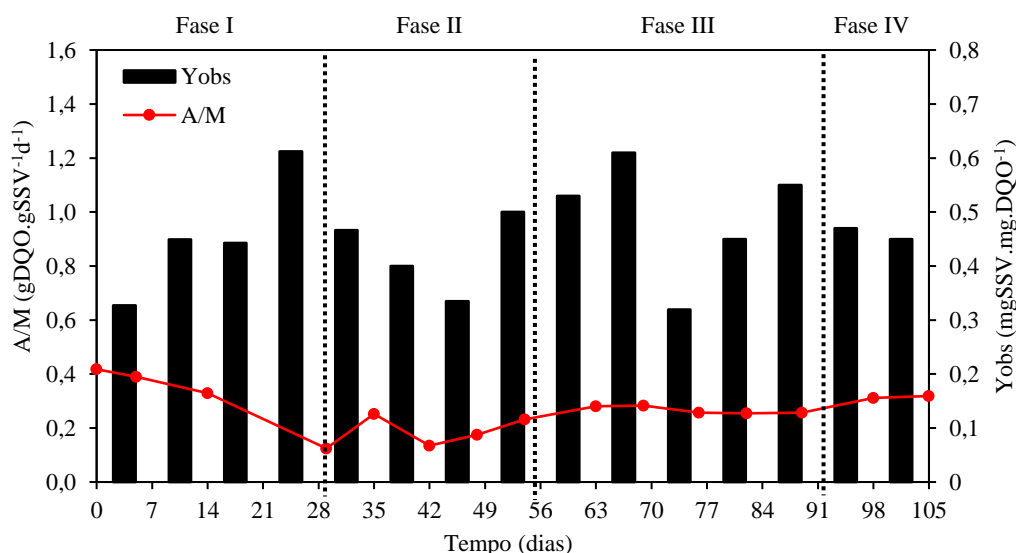


Figura 62: Relação alimento/microrganismo (A/M) e produção de lodo no reator ( $Y_{obs}$ ) ao longo das fases I, II, III e IV.

### *5.3.2. Desempenho do reator em relação à remoção de matéria orgânica e nutrientes*

Os perfis de DQO e sua eficiência de remoção estão representados na Figura 63A. É possível observar que a DQO na entrada no reator (afluente) foi em grande parte do experimento mantida em aproximadamente  $400 \text{ mg.L}^{-1}$ , com exceção do dia 24 ao dia 51, quando foi correspondeu a  $290 \text{ mg.L}^{-1}$ . Essa redução nos valores da DQO afluente deve-se à preparação do efluente sintético e/ou à sua degradação dentro do recipiente de armazenamento. Na Fase inicial da operação, a DQO efluente média foi  $36 \text{ mg.L}^{-1}$ , e a remoção percentual de DQO foi de aproximadamente 90%. Não foram observadas diferenças significativas no desempenho do reator em relação à remoção de DQO ao longo das fases, sendo apenas percebido um decréscimo mais acentuado dessa remoção durante a transição das Fases I e II, fato possivelmente relacionado à adição do corante na alimentação. No entanto, o lodo granular adaptou-se bem à nova condição em apenas 3 dias de operação na Fase II após a adição de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante (dia 39 de operação), alcançando eficiências estáveis de remoção de DQO em torno de 90% (dia 55 do experimento). Tais resultados permitem inferir que o corante não afetou negativamente a remoção de matéria orgânicas nas concentrações 10, 20 e  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ , comprovando a capacidade do LGA em suportar a presença desses compostos (GIESEN *et al.* 2013; FRANCA *et al.* 2015).

No presente estudo, a máxima eficiência de remoção de DQO, isto é 92%, foi maior do que aquela observada em outros sistemas de tratamento de efluente da indústria têxtil, os quais empregaram tempos de retenção hidráulica (TRH) mais longos do que nesse estudo. SENTHILKUMAR *et al.* (2011) relataram máxima remoção de DQO de 88,5% em um reator UASB com COV aplicada em torno de  $5.6 \text{ kgDQO.m}^{-3}\text{d}^{-1}$  e um TRH de 24 horas. ÇINAR *et al.* (2008), investigando a biodegradação de corante azo em RBS, obtiveram remoção total de DQO de 92% operando com tempo total de ciclo de 48 horas, no entanto, quando o reator passou a operar com ciclos de 24 h, a eficiência caiu para 86%.

Em geral, a remoção da DQO afluente foi praticamente completa na fase de alimentação anaeróbia, com exceção de alguns dias da Fase I, III e IV. Porém, a remoção global de DQO foi muito similar ao longo de todo o experimento, variando de 80 e 95%. Na Fase IV, o efluente final apresentou uma DQO de  $66 \text{ mg L}^{-1}$ , e a eficiência média de remoção de DQO foi de aproximadamente 85%. Essa redução observada na Fase IV não deve ser associada ao aumento da concentração do corante ( $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ) uma vez que não

houve tempo suficiente para adaptação dos microrganismos presentes na biomassa a nova condição imposta ao afluente.

Contudo, apesar da redução na eficiência remoção do carbono, durante todo o período operacional do reator, a DQO esteve sempre abaixo do limite para descarga em corpos d'água superficiais. Segundo a Diretriz DZ-205, R6/2007 da Comissão Estadual de Controle Ambiental do Rio de Janeiro (CECA) que controla a carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial, o valor de DQO para efluentes da indústria têxtil não deve ultrapassar o limite de  $< 200 \text{ mg.L}^{-1}$  ou  $4,0 \text{ kg.dia}^{-1}$ .

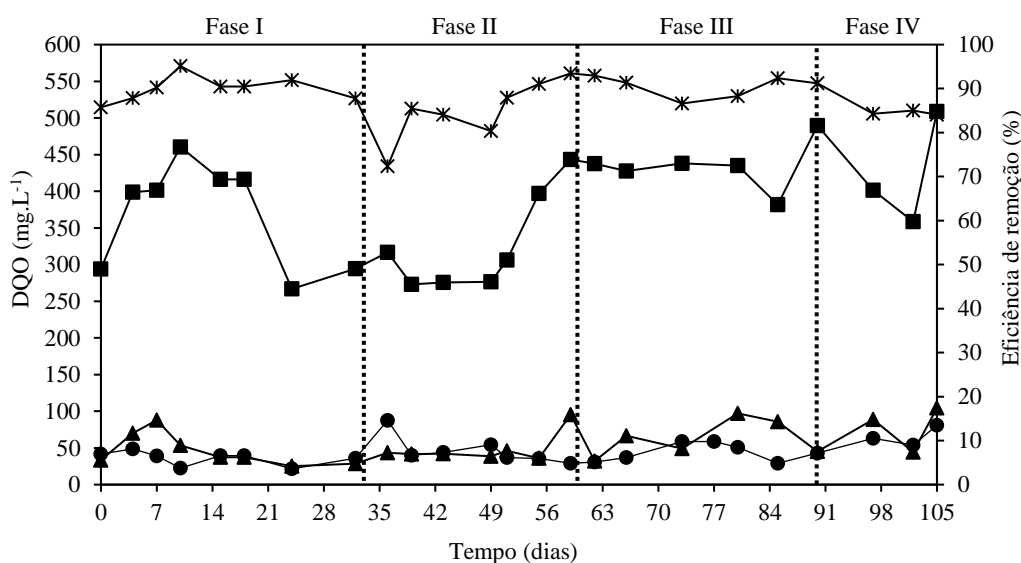


Figura 63: Concentrações de matéria orgânica (DQO) no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (\*).

O perfil de concentrações de amônio no afluente, após alimentação e efluente e suas respectivas eficiências de remoção estão mostrados na Figura 64. No presente estudo, foi demonstrada a excelente capacidade do LGA em remover esses nutrientes em ciclos muito curtos. O aumento na concentração de corante da Fase II ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ) para a Fase III ( $20 \text{ mgL}^{-1}$ ) não teve efeito sobre a capacidade de nitrificação, no entanto, durante a transição da Fase III para a Fase IV ( $30 \text{ mgL}^{-1}$ ) ocorreu uma leve redução na remoção do amônio, com concentração em torno de  $6 \text{ mgL}^{-1}$  no efluente final, o qual situa-se fora dos limites estabelecidos pela Norma Técnica NT-202, R10/1986 da CECA, que estabelece uma concentração máxima de  $5 \text{ NH}_4^+ \text{-NL}^{-1}$ . Porém, esse valor encontrava-se bem abaixo do limite máximo permitido pelo CONAMA nº 430, 2011 para lançamento de amônia em corpos receptores ( $20 \text{ mgNH}_4^+ \text{-NL}^{-1}$ ) (BRASIL, 2011). A eficiência média de remoção do nitrogênio amoniacal foi de 98%, resultando em baixa concentração

efluente ( $1 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{NL}^{-1}$ ). MUDA *et al.* (2010), estudando a aplicação de LGA para tratamento de efluente da indústria têxtil em um RBS com tempo de ciclo de 6 h (340 min de aeração) e concentrações de amônio afluente variando entre 30 a  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , observaram remoção desse substrato nitrogenado de 67% na Fase inicial da operação do reator, aumentando para 95% no final do experimento.

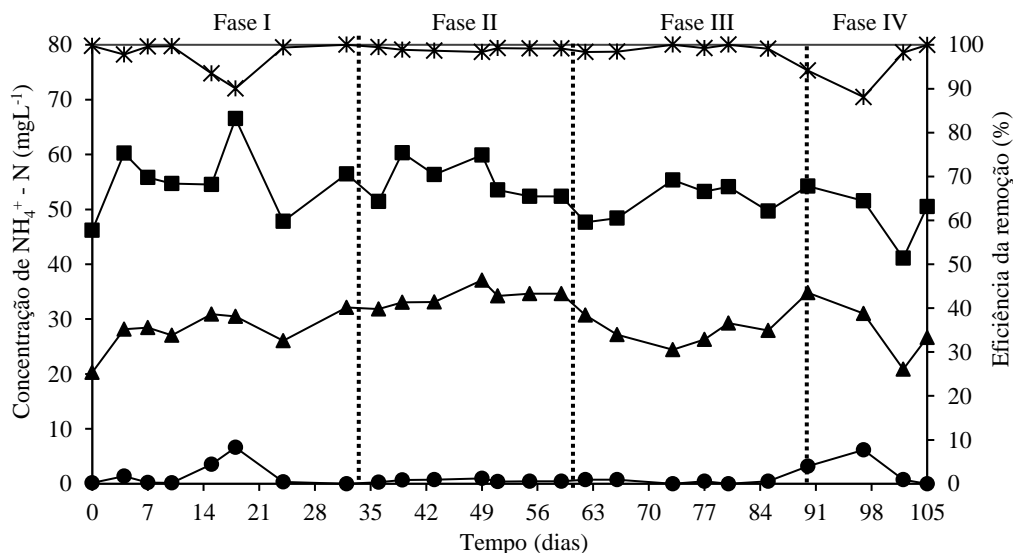


Figura 64: Concentrações de amônio no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (\*).

As concentrações de fósforo no afluente, após alimentação e efluente e suas respectivas eficiências de remoção estão mostrados na Figura 65. O desempenho do processo EBPR melhorou gradualmente ao longo da operação. Na Fase I (primeiros 32 dias), as concentrações de fosfato no efluente ficaram acima de  $11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , e a eficiência de remoção variou de um mínimo de 9,5% a um máximo de 70%. A baixa eficiência de remoção de fosfato deveu-se provavelmente ao fato de que, apesar da idade do lodo ter sido controlada em torno de 15 dias durante a primeira fase experimental (sem corante), parte da biomassa presente no reator havia sido armazenada por um longo período de tempo sob refrigeração (180 dias), o que causa uma perda da atividade de biodesfosfatação.

Com o enchimento anaeróbio prolongado (90 min) a partir da Fase II, percebeu-se maior liberação de fosfato e a sua remoção no estágio aerado foi melhorada. A liberação média de fosfato no período de alimentação anaeróbia aumentou de aproximadamente  $21 \text{ mgPO}_4^{3-} \cdot \text{P} \cdot \text{L}^{-1}$  na Fase I para  $70 \text{ mgPO}_4^{3-} \cdot \text{P} \cdot \text{L}^{-1}$  na Fase II. Durante a Fase II, a eficiência de remoção de fosfato aumentou para 93%. A eficiência de remoção de fosfato foi aumentada gradativamente com o incremento do corante no afluente. Na

Fase III, a remoção média de fosfato foi de 95%, com exceção dos dias 66 e 73 (4º e 11º dia de operação da fase com 20 mgL<sup>-1</sup> de corante), nos quais a remoção média foi de 73,5%. Na Fase IV (30 mgL<sup>-1</sup> de corante), a quantidade média de fosfato liberado foi de 61 mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P.L<sup>-1</sup> e a eficiência média de remoção foi em torno de 96%. Esse desempenho está bem acima ao reportado em estudos anteriores envolvendo sistemas de lodo granular aeróbio (WANG *et al.* 2009; BASSIN *et al.* 2019). Em virtude de outros trabalhos acerca da remoção de corante em reatores com LGA não terem investigado a remoção de fosfato, a comparação dos resultados obtidos nessa pesquisa com outros da literatura não foi possível.

A Figura 66 apresenta a liberação específica de fosfato por grama de SSV. Observa-se que a liberação específica média de fosfato durante os primeiros 15 dias de operação da Fase I (sem corante) variou de 0,5 a 3,2 mgP.gSSV<sup>-1</sup>. Porém, no final da Fase I (32º dia), a liberação específica foi de 8,5 mgP.gSSV<sup>-1</sup> decrescendo logo em seguida com adição do corante RR239 para 5 mgP.gSSV<sup>-1</sup>. No entanto, foi logo restabelecida, alcançando aproximadamente 10 mgP.gSSV<sup>-1</sup> (dia 49). A alta liberação permaneceu praticamente constante até o final do experimento, variando de 9,5 a 7,1 mgP.gSSV<sup>-1</sup>.

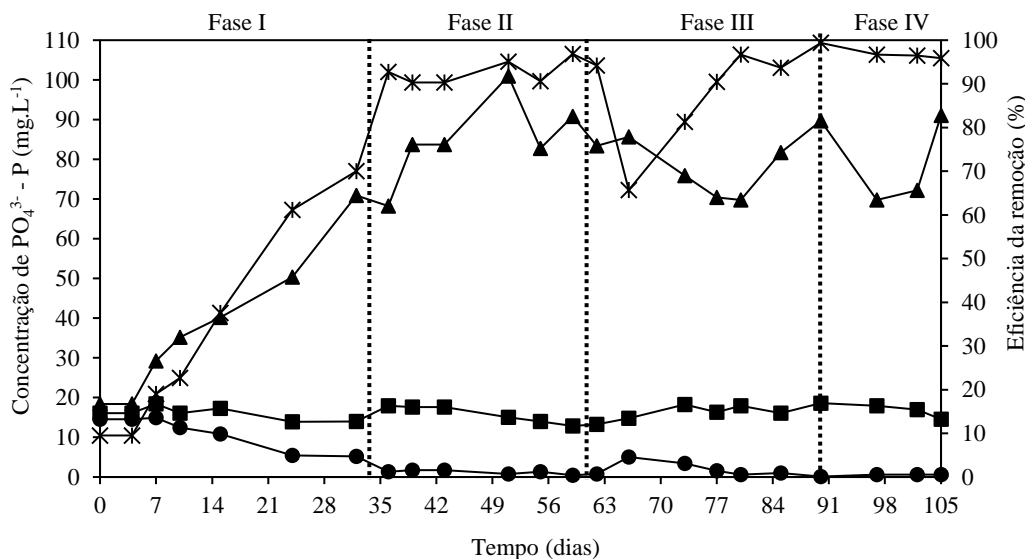


Figura 65: Concentrações de fósforo no afluente (■), ao final da alimentação anaeróbia (▲), no efluente (●) e eficiência de remoção (\*).



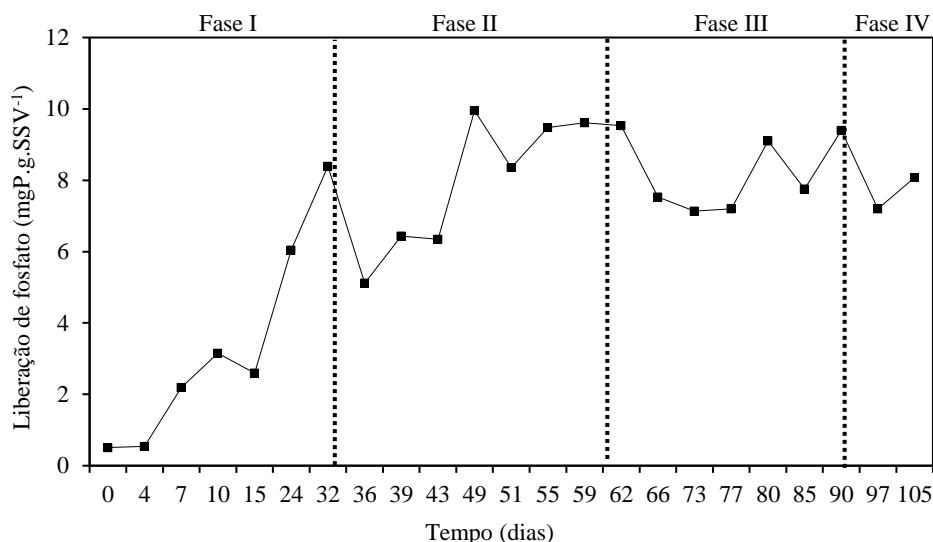


Figura 66: Liberação específica de fosfato por grama de SSV ao longo das fases I-IV.

As concentrações dos compostos nitrogenados ( $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ) e remoção total de nitrogênio foram avaliadas ao longo das Fases I - IV (Figura 67). A concentração de  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  após o estágio anaeróbio foi próxima a zero em todas as fases experimentais, o que indica desnitrificação completa desses compostos remanescentes do ciclo anterior. Não foram detectadas concentrações significativas de nitrito durante as fases experimentais I - IV, porém, observou-se um aumento progressivo da concentração do nitrato, o qual apresentou valores médios 6,20 (Fase I), 18,23 (Fase II), 25,70 (Fase III) e 13,90  $\text{mgNO}_3^- \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$  (Fase IV). A maior eficiência de desnitrificação foi observada na Fase I (0% de corante), no qual a remoção de nitrogênio situou-se na faixa compreendida entre 79 e 95%. No experimento utilizando 10, 20 e 30  $\text{mgL}^{-1}$  de corante, a remoção máxima de nitrogênio obtida ficou em torno de 85%, 53% e 73%, respectivamente.

O perfil de remoção de nitrogênio total sugere que a nitrificação e desnitrificação simultânea não foi estável ao longo do experimento. Isso pode ter uma possível correlação com diâmetro do grânulo e a concentração do OD. Valores de remoção de nitrogênio variando em faixa similar (50 a 80%) para grânulos com diâmetro de até 2 mm e concentrações de OD de 5,5-6,0  $\text{mgL}^{-1}$ .

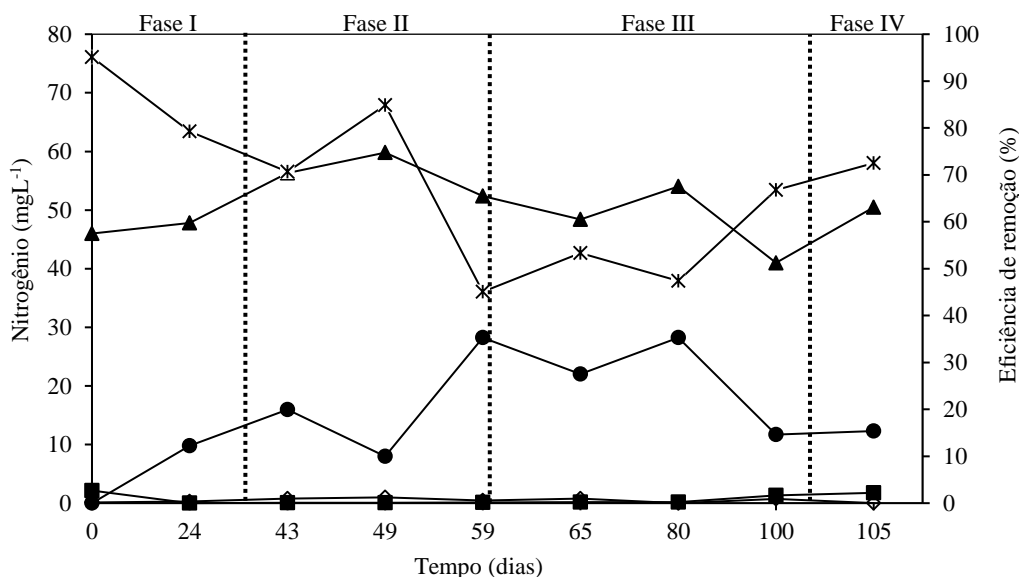


Figura 67: Amônio no Afluente (▲); Amônio no Efluente (◆); Nitrato (●); Nitrito (■) e remoção de nitrogênio total (✕).

### 5.3.2.1. Testes de ciclo

Testes de ciclo foram realizados no final das fases I - III para avaliar a dinâmica de DQO, nitrogênio e fósforo ao longo do ciclo (Figura 68). Como se pode observar, as fases de alimentação e aeração tiveram durações distintas. Após a adição do corante, o período anaeróbico (alimentação) passou de 60 para 90 min, em contrapartida, o estágio aeróbico foi reduzido de 111 min para 81 min para manter o tempo total de ciclo inalterado em 180 min. Mesmo com a redução do período de aeração, o reator não apresentou problemas na remoção de nutrientes, e as concentrações de amônio e fosfato no efluente final foram menores que  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  em todas as fases experimentais com adição de corante. A Tabela 20 apresenta as eficiências de remoção de amônio e fosfato e as taxas específicas de remoção desses dois substratos.

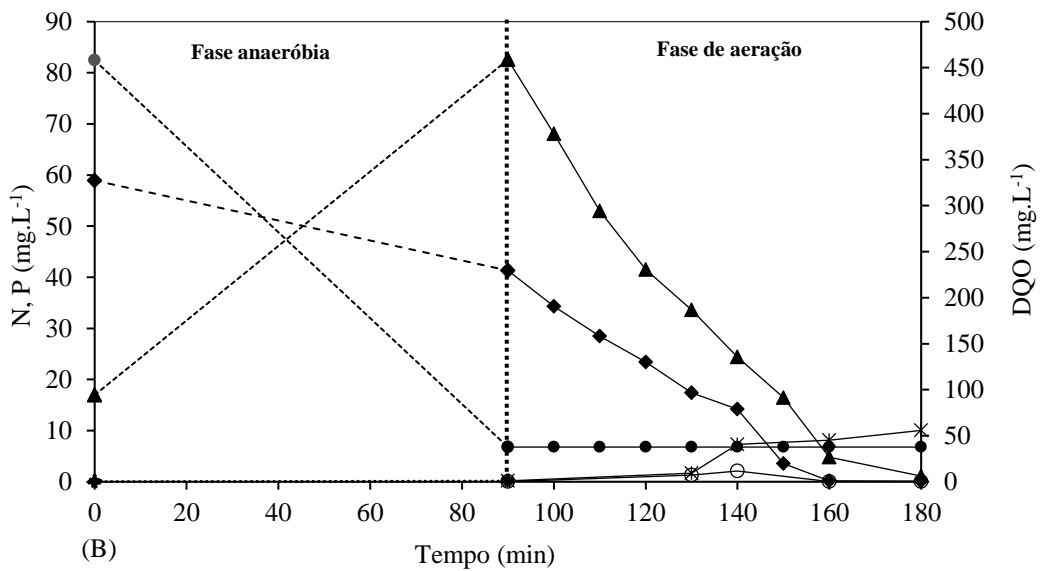
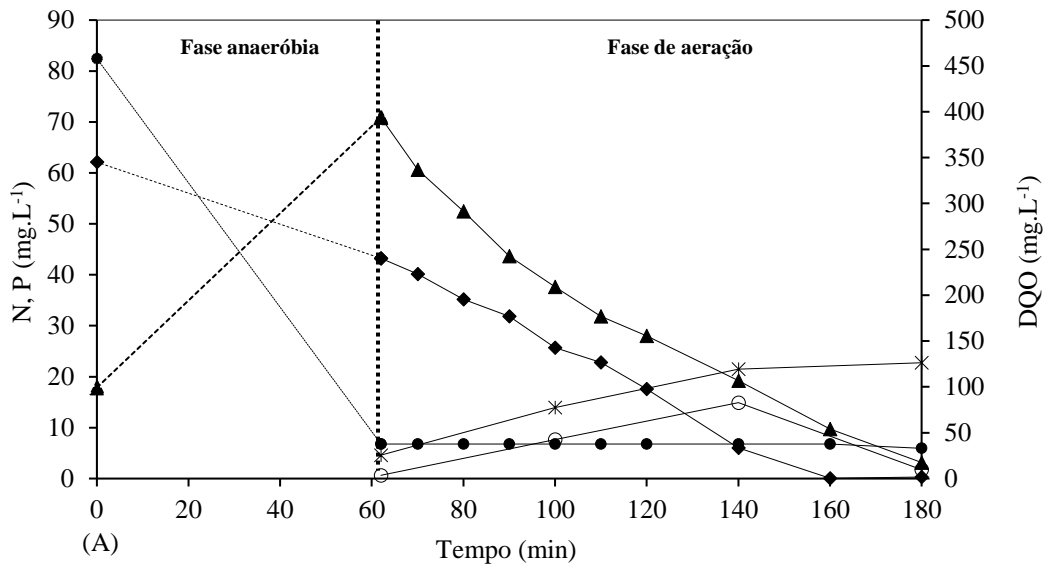
A DQO foi quase totalmente removida durante o período de alimentação anaeróbica, com remoção próxima a 93%, 91% e 92% para as fases I, II e III, respectivamente. O amônio foi completamente oxidado nos primeiros 90 minutos de aeração. A remoção de nitrogênio total e a taxa específica de remoção de amônio ( $q\text{NH}_4^+$ ), da desnitrificação ( $q\text{NO}_x$ ) e de fósforo ( $q\text{PO}_4^{3-}$ ) variou em decorrência da condição de cada fase. Na Fase I (sem corante), a  $q\text{NH}_4^+$  foi estimada em  $2,8 \text{ mg mgNH}_4^+\text{-N.gSSV}^{-1}\text{.h}^{-1}$ . Nitrito e nitrato remanescentes do ciclo anterior eram desnitrificados durante a alimentação anaeróbica, com o lodo sedimentado. No efluente final, as concentrações de

$\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  foram de  $1,7 \text{ mgN.L}^{-1}$  e  $6,9 \text{ mgN.L}^{-1}$ , respectivamente. Assim, levando em consideração a concentração de nitrogênio afluente (como amônio), o nitrato e nitrito remanescentes do ciclo anterior, a remoção de nitrogênio total foi calculada como sendo de 85%. Com relação ao processo EBPR, observou-se que a liberação de fosfato sob condições anaeróbicas foi elevada ( $53 \text{ mg PO}_4^{3-}\text{-P.L}^{-1}$ ), e a quantidade de fosfato absorvida no estágio aerado subsequente foi de aproximadamente  $50 \text{ mg PO}_4^{3-}\text{-P.L}^{-1}$ , levando a uma concentração efluente em torno de  $3 \text{ mg PO}_4^{3-}\text{-P.L}^{-1}$  e eficiência de remoção de 83%. A taxa de absorção de P durante a aeração foi calculada como sendo  $3,3 \text{ mgP.gSSV}^{-1}\text{.h}^{-1}$ .

A taxa específica de remoção de amônio permaneceu praticamente constante com o aumento da concentração do corante no afluente, apresentando valores de 3,5 e  $3,3 \text{ mgNH}_4^+\text{-N.gSSV}^{-1}\text{.h}^{-1}$  nas fases II e III, respectivamente. Esses resultados sugerem que o corante RR 239 não provocou nenhuma inibição às bactérias nitrificantes em concentração de até  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  do RR239. Durante as fases II e III, a remoção de amônio foi de 100%. Em ambas as fases, o principal produto da nitrificação foi nitrato, enquanto que as concentrações de nitrito foram inferiores a  $1 \text{ mgNL}^{-1}$ . Os valores de nitrato no efluente foram de  $10 \text{ mgN.L}^{-1}$  e  $10,5 \text{ mgN.L}^{-1}$  para as Fases II e III, respectivamente. Na Fase II, a remoção de nitrogênio foi de 83%, enquanto que na Fase III, foi de 76,5%. No entanto, a liberação anaeróbia de fosfato e a absorção do mesmo na fase aerada aumentaram com o incremento do corante no afluente. Na Fase II, a liberação de fosfato alcançou  $65 \text{ mgP.L}^{-1}$  e a quantidade desse nutriente absorvida posteriormente foi superior à fase controle (sem corante). Mesmo com a redução do tempo de aeração, a eficiência de remoção de fósforo alcançou 93%, apresentando uma taxa de absorção de  $5,6 \text{ mgP.gSSV}^{-1}\text{.h}^{-1}$ . Na Fase III, a quantidade de fósforo no início da fase aerada foi superior aos valores encontrados nas duas primeiras fases ( $\sim 85 \text{ mgP.L}^{-1}$ ), decorrente da elevada liberação de P. A concentração de fosfato durante essa fase foi praticamente consumida até 60 min de aeração sob uma taxa de absorção de  $9,9 \text{ mgP.gSSV}^{-1}\text{.h}^{-1}$ . A quantidade de P absorvida na Fase III foi de aproximadamente 91%.

Em relação à taxa de desnitrificação, observa-se que para as fases II ( $2,8 \text{ mgNO}_x^-\text{-N.gSSV}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ) e III ( $2,6 \text{ mgNO}_x^-\text{-N.gSSV}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ), as taxas foram semelhantes e apresentaram valores maiores em relação à Fase I ( $1,7 \text{ mgNO}_x^-\text{-N.gSSV}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ) (Tabela 20). Os resultados sugerem que o tamanho médio dos grânulos influenciou a taxa de consumo de nitrito e nitrato, tendo em vista que durante as fases I, II e III, as partículas apresentaram tamanhos médios de 1,2; 1,68 e 1,70 mm, respectivamente. Conforme

reportado por DE KREUK *et al.* (2005), a aumento da zona anóxica intensifica o potencial de desnitrificação.



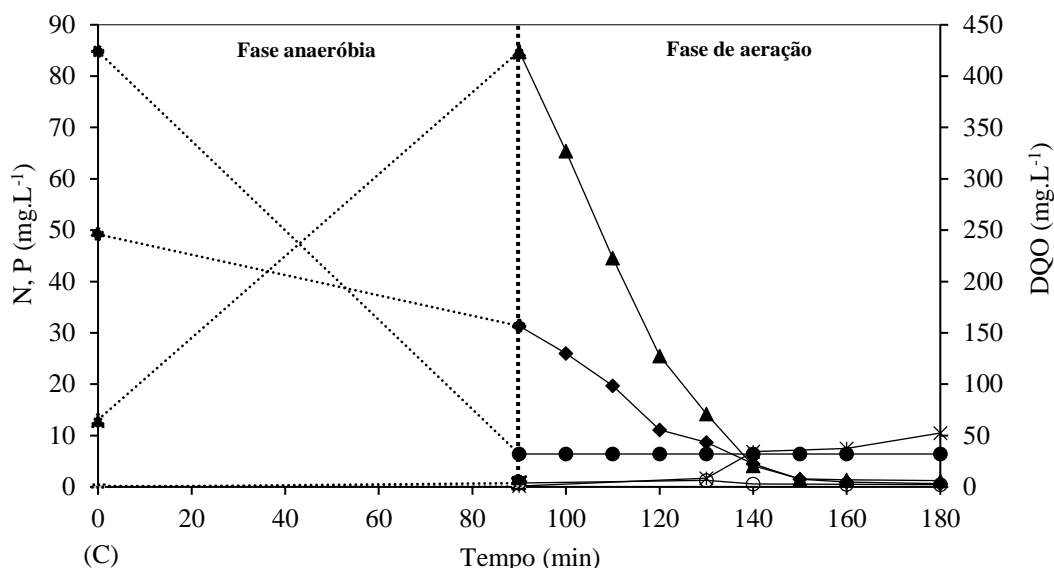


Figura 68: Testes de ciclo realizados no final da Fase I (A), Fase II (B) e Fase III (C). DQO (●), amônio (■), fosfato (▲), nitrito (○) e nitrato (×).

Tabela 20: Resultados obtidos nos testes de ciclo ao longo do experimento (fases I, II e III).

Fases de operação	Remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (%)	Remoção de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (%)	$q\text{NH}_4^+\text{-N}$ ( $\text{mgNH}_4^+\text{-N.gSSV}^{-1}\text{.h}^{-1}$ )	$q\text{NOx}$ ( $\text{mgNOx}\text{-N.gSSV}^{-1}\text{.h}^{-1}$ )	$q\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ( $\text{mg PO}_4^{3-}\text{-P.gSSV}^{-1}\text{.h}^{-1}$ )
I	100	82	2,8	1,7	3,3
II	100	95	3,5	2,8	6,4
III	99	91	3,3	2,6	9,9

### 5.3.3. Degradação do corante Reactive Red 239

#### 5.3.3.1 Desempenho de remoção do corante com LGA no RBS

A remoção de cor nas concentrações de RR239 de  $10 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $20 \text{ mgL}^{-1}$  e  $30 \text{ mgL}^{-1}$  estão apresentadas na Figura 69. A remoção de cor foi muito baixa durante todo período experimental, e ocorreu somente na fase anaeróbia. A contribuição da fase aeróbia para a degradação do corante foi nula. As remoções médias de cor para as fases II, III e IV foram 9%, 7% e 4%, respectivamente. Esses resultados podem estar relacionado ao fato do RR239 ser o corante com maior potencial redox, sendo portanto, o mais difícil de degradar (CISTÓVÃO *et al.*, 2009). Além disso, ele contém átomos de nitrogênio e grupos sulfonados que dificultam a quebra da molécula (KARADAG *et al.*, 2008). Adicionalmente, a presença de grupos substituintes no anel aromático em diferentes posições pode reduzir a taxa de descoloração a valores nulos. Nos corantes azo sulfonados, como é o caso do utilizado na presente pesquisa (RR239), a posição e o

número de grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  afetam a velocidade de degradação do corante (SILVA *et al.*, 2012; ALMAGUER, 2018), dificultando a sua degradação por via biológica.

No geral, os corantes são compostos recalcitrantes e difíceis de degradar biologicamente, sendo necessário tempo longo para adaptação e desenvolvimento de organismos capazes de degradá-los (MUDA *et al.*, 2010). No entanto, FRANCA *et al.* (2015), estudando o efeito de um corante azo (Red Acid 14) presente em um efluente sintético no desempenho de um reator com lodo granular, observaram que a biomassa se adaptou rapidamente às condições impostas, atingindo remoção desse corante superiores a 85% com apenas 7 dias de operação. MATA *et al.* (2015) avaliaram o desempenho de um reator com lodo granular no tratamento de um efluente têxtil contendo o mesmo corante azo, obtendo remoção de 80-85% ao longo de todo o período experimental, com um bom rendimento mesmo no primeiro dia de operação. KOLEKAR *et al.* (2012) também reportaram degradação completa do corante reactive blue 59 em um reator de lodo granular aeróbio com tempos de ciclos de 8 a 12 horas.

É importante ressaltar que apesar da ineficiência do LGA na descoloração do corante azo RR239 com tempo de ciclos de 3 horas, o mesmo não causou impacto adverso na remoção de matéria orgânica e nutrientes, tampouco na estabilidade dos grânulos, como provado pelo baixo SST no efluente e pelos excelentes valores de IVL das amostras de biomassa. Já nos sistemas biológicos convencionais, como no caso dos processos de lodo ativado, estudos comprovam que esses sistemas são sensíveis à maioria dos corantes presentes nos efluentes têxteis, os quais afetam o desempenho do tratamento biológico (DELEE *et al.*, 1998, LOTITO *et al.*, 2012).

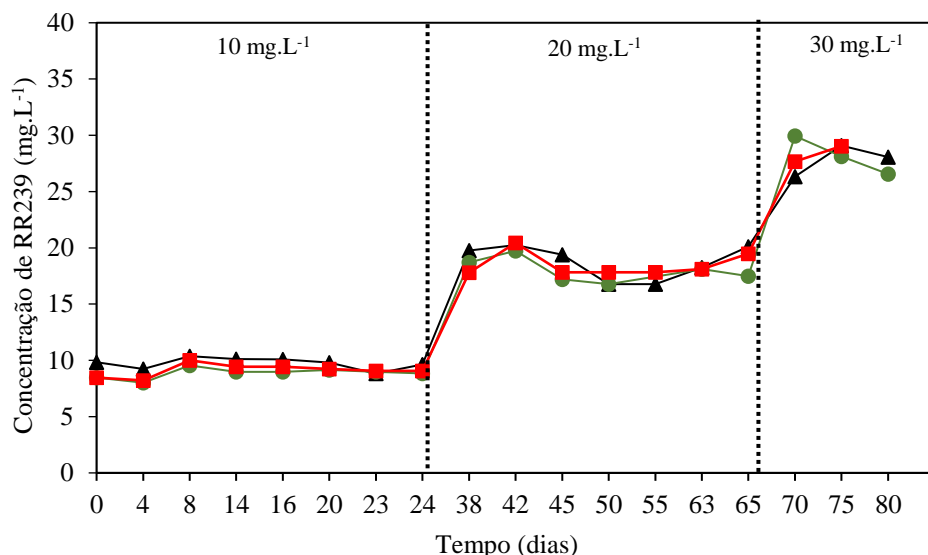


Figura 69: Concentrações de RR 239: Afluente (▲); ao final da alimentação anaeróbia (●) e no efluente (■).

### 5.3.3.2. Testes adicionais de degradação anaeróbia de corante em batelada

Os resultados do teste de degradação anaeróbia com duração de 20 h e diferentes cargas orgânicas aplicadas são apresentados na Figura 70. O consumo de DQO foi maior nos primeiros 60 min (1 h), durante o qual foi removido 53, 74 e 85% da DQO dos meios presentes nos frascos 1 (DQO inicial de 200 mgL<sup>-1</sup>), frasco 2 (DQO inicial de 357 mgL<sup>-1</sup>), e frasco 3 (DQO inicial de 600 mgL<sup>-1</sup>), respectivamente. No final do teste, a eficiência de remoção de DQO alcançou 72%, 89% e 86%, para os meios dos frascos 1, 2 e 3, respectivamente. A DQO remanescente em cada frasco pode ser considerada não biodegradável pois esse parâmetro permaneceu constante durante a maior parte do experimento no valor mínimo. Vale mencionar que a remoção de DQO na forma de acetato em condições anaeróbias é acompanhada da produção de PHA pelos OAP e OAG (FANG *et al.* 2009; BASSIN *et al.*, 2019)

As reduções percentuais de cor foram de 38%, 40% e 43% para os frascos 1, 2 e 3, respectivamente. Apesar dos percentuais de remoção terem sido parecidos, os resultados sugerem que o acréscimo da DQO aumentou ligeiramente a taxa de remoção do corante azo com o aumento da carga orgânica aplicada. As taxas específicas (em função do teor de SSV) de degradação biológica de corante foram calculadas como sendo de 0,11; 0,13 e 0,134 mgRR239.gSSV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> para os frascos 1, 2 e 3, respectivamente. Se levar em conta a taxa volumétrica de remoção de corante, pode-se calcular o tempo necessário para sua remoção completa em anaerobiose. Para os frascos 1, 2, 3,

determinou-se que esse tempo seria 32, 30 e 28 h, respectivamente. Esses dados indicam que o período anaeróbio do RBS deveria ser em torno de 30 h para permitir completa biodegradação do corante azo. No entanto, em condições normais, de operação do reator, não há mistura completa na fase anaeróbia, durante a qual os grânulos estão estáticos (sedimentados). Nesse contexto, é possível que a duração dessa fase tenha que ser ainda mais longa do que o previsto pelo teste de degradação anaeróbia para descoloração total do afluente.

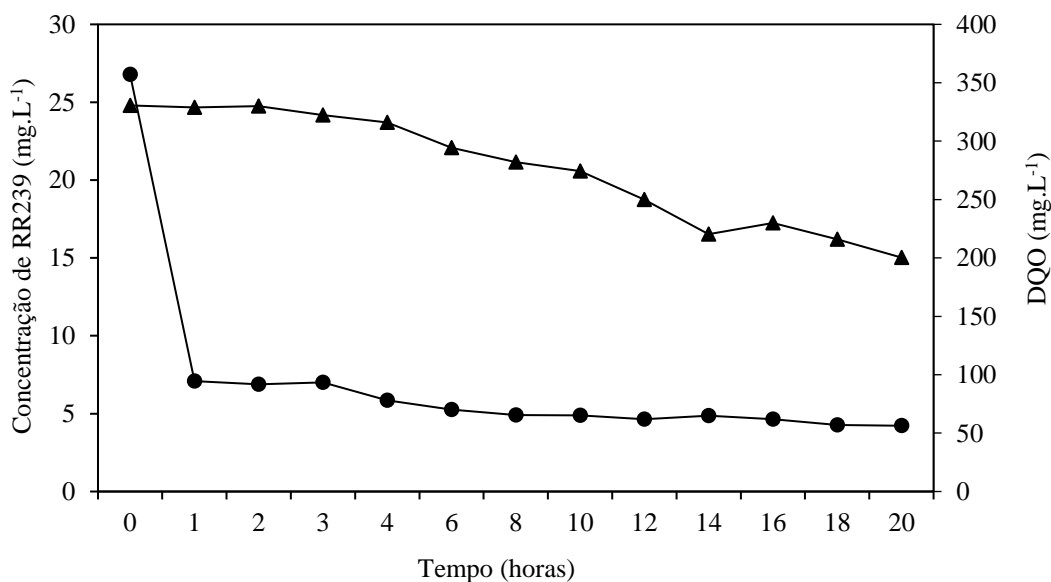
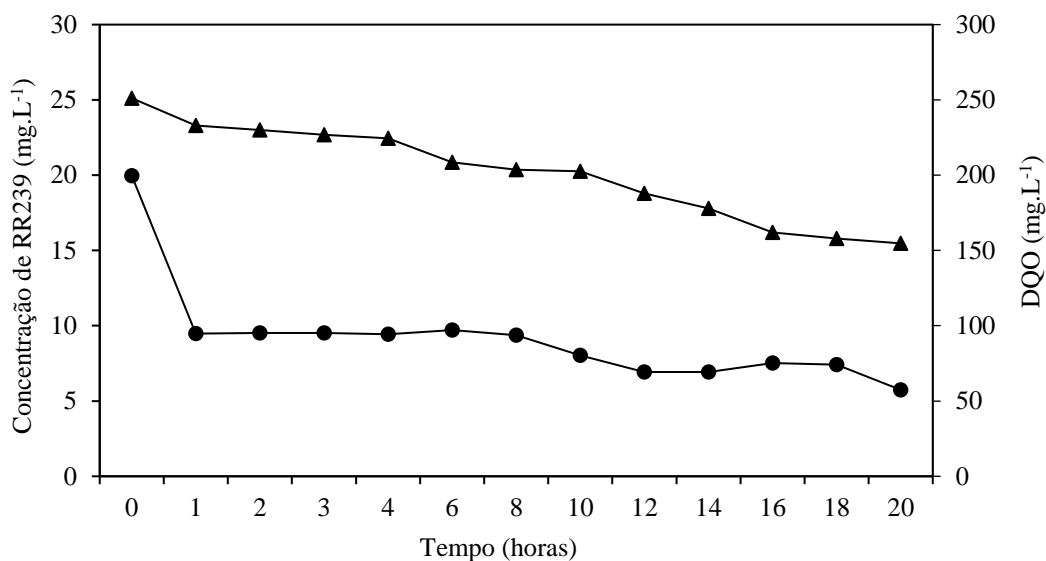
É válido mencionar que a taxa de remoção do corante permaneceu relativamente constante ao longo do teste, não sofrendo variação quando a DQO externa (acetato) foi consumida praticamente de forma integral após 1 h de teste. É possível que durante o período sem DQO externa, os PHA acumulados durante o período inicial de 60 min serviram como doador de elétrons para a redução do corante. PANDEY *et al.* (2007) relataram a necessidade de um substrato auxiliar (primário) que sirva como doador de elétrons durante a descoloração em condições anaeróbias, mesmo em baixa quantidade (32 mgO<sub>2</sub>/mmol de corante monoazo em termos de DQO). No entanto, esses autores também reportam que a necessidade do substrato é muito maior do que a descrita acima, devido à concorrência de outras reações para redução de equivalentes. Semelhante aos resultados obtidos nesse trabalho, FARABEGOLI *et al.* (2010), ao comparar a remoção de cor sob diferentes DQO afluente, percebeu que com DQO de 600 mg.L<sup>-1</sup>, a remoção do corante foi baixa nas primeiras 5 horas, enquanto em DQO maior (800 mg.L<sup>-1</sup>), a remoção de cor iniciou-se mais rapidamente, e estendeu-se por toda a extensão da fase anaeróbia do RBS, alcançando um valor final de cerca de 90%. KAPDAN *et al.* (2003) verificaram eficiência de descoloração de efluente têxtil simulado em condições anaeróbias de aproximadamente 90% para DQO inicial entre 3000 e 8000 mg.L<sup>-1</sup>. No entanto, a eficiência de remoção de cor reduziu para 72% quando a DQO passou de 3000 para 1360 mg.L<sup>-1</sup>. ALMAGUER (2018), trabalhando com um reator anaeróbio com DQO afluente em torno de 400 mg.L<sup>-1</sup>, obteve percentual de remoção de 41% do corante RR 239, resultado próximo ao encontrado no presente estudo.

O tempo de retenção hidráulica (TRH) é um parâmetro operacional que também pode influenciar na remoção do corante. JONSTRUP *et al.* (2011) relataram aumento na extensão da descoloração do corante *Remazol Red* RR (monoazo) (100 mg.L<sup>-1</sup>) de 85% para 98% quando a TRH do reator anaeróbio em batelada aumentou de 12 horas para 3 dias (POPLI e PATEL 2015). KAPDAN *et al.* (2003) verificaram que a eficiência de descoloração do corante têxtil Reactive Red 195 aumentou com o aumento do TRH. O



principal aumento na eficiência foi obtido quando o TRH aumentou de 12 para 18 horas, com aumento da eficiência de 60 para 85%.

Apesar do aumento da degradação do corante azo RR239 de 4% para 43%, quando o período anaeróbio passou de 1,5 h (tempo de alimentação do afluente no reator nas fases II, III e IV) para 20 h (testes adicionais em Frascos SHOTT), respectivamente, a ainda eficiência permaneceu baixa, o que mostra que o corante RR239 apresenta uma alta resistência à degradação em processos biológicos.



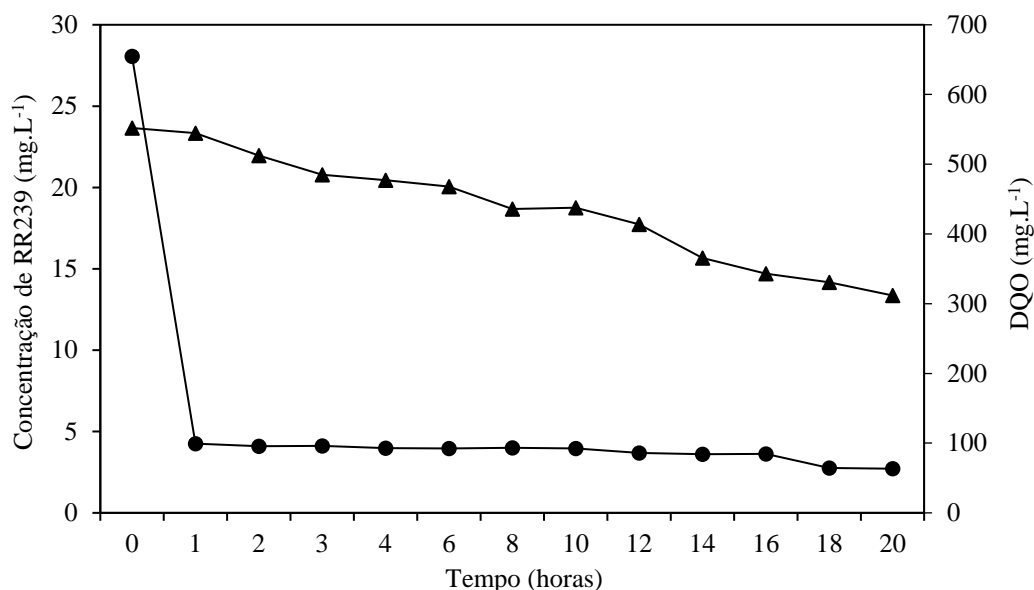


Figura 70: Perfis de concentrações de cor (▲) e DQO (●) durante ciclos de 20 h operados em fases anaeróbia. Concentrações de DQO (a) 200 mgL<sup>-1</sup>, (b) 357 mgL<sup>-1</sup> e (c) 655 mgL<sup>-1</sup>.

#### 5.3.3.3. Tratamento enzimático

O tratamento enzimático foi realizado como pós-tratamento para o processo de LGA visando a remoção de cor, que foi menor que 10%. Para as concentrações de 10 e 30 mgL<sup>-1</sup> de RR239, o percentual de remoção de corante foi dependente da concentração de enzima utilizada. Na primeira condição, a remoção de cor atingiu 52 e 65% para as concentrações de enzima de 0,3 μmol.L<sup>-1</sup> e 0,6 μmol.L<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 71). Já para a concentração de 20 mgL<sup>-1</sup> de RR239, a eficiência da degradação enzimática foi similar para ambas as concentrações de enzima testadas, com remoções de cor de 65,2% (0,3 μmol.L<sup>-1</sup>) e 69,3% (0,6 μmol.L<sup>-1</sup>) (Figura 72). Para a concentração de 30 mgL<sup>-1</sup> de corante, no teste com 0,3 μmol.L<sup>-1</sup> de enzima, houve uma remoção de 26%, e dobrando-se a concentração para 0,6 μmol.L<sup>-1</sup>, a remoção foi de aproximadamente 70%, conforme apresentado na Figura 73.

A cinética de degradação do corante RR239 por peroxidase do nabo foi mais rápida do que aquela obtida com LGA (Figura 70). A remoção da cor foi observada após os primeiros minutos de reação enzimática. Para a concentração de enzima igual a 0,6 μmol.L<sup>-1</sup>, a remoção de cor após 15 min foi de aproximadamente 38%, 41% e 48% para as concentrações de RR239 de 10 mgL<sup>-1</sup>, 20 mgL<sup>-1</sup> e 30 mgL<sup>-1</sup>, respectivamente. SILVA *et al.* (2012), trabalhando com a peroxidase de nabo na descoloração de um efluente sintético, obtiveram eficiência de 37% de remoção do corante Turqueza remazol GG 133% após 95 min de contato com a enzima, enquanto para o efluente contendo o corante

Remazol brilliant blue R, alcançou remoção de 58%, em 90 min. No presente estudo, a eficiência de remoção do RR 239 ( $30 \text{ mgL}^{-1}$ ) foi de aproximadamente 70% para o tempo de contato de 90 minutos com concentração enzimática de  $0,6 \text{ }\mu\text{molL}^{-1}$ .

A dificuldade em degradar o corante RR 239 por via enzimática também foi observada por outros autores (CRISTÓVÃO et al. 2009; ALMAGUER, 2018). ALMAGUER (2018), estudando a remoção de dois diferentes tipos de corante, o Crystal Ponceau 6R (CP6R) e Reactive Red 239 (RR239), com a mesma enzima usada nesse estudo e usando as mesmas condições de tratamento, observou que o corante CP6R alcançou maior percentual de remoção (acima de 95%) em menos tempo (menos de 1 min) quando comparado com o corante RR239 (remoção de 78% após aproximadamente 50 min). Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que a estrutura molecular deste último é mais complexa, fato que dificulta as reações de oxidação-redução enzimáticas (ALMAGUER, 2018). CRISTÓVÃO et al. (2009), utilizando uma lacase comercial para descoloração de alguns corantes reativos (Reactive Yellow 15, Reactive Red 239 e Reactive Black 5), observou que a menor remoção (41%) foi para o corante RR 239, já para os corantes RB5 e RY15 a remoção foi de 86% e 63%, respectivamente.

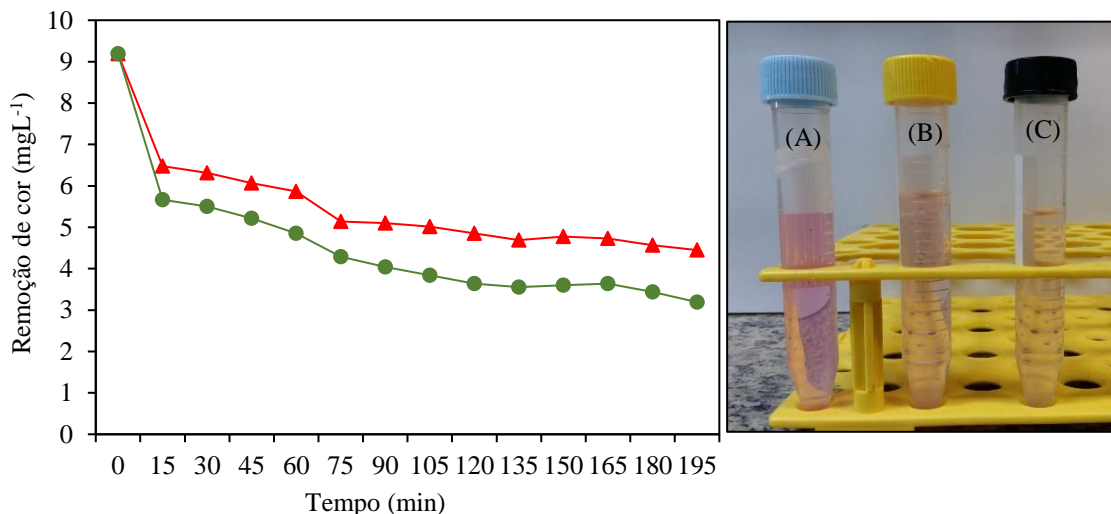


Figura 71: Remoção do azo RR239 ao longo do tempo do tratamento enzimático para a concentração de  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de corante:  $0,3 \text{ }\mu\text{molL}^{-1}$  (▲) e  $0,6 \text{ }\mu\text{molL}^{-1}$  (●). (A) amostra pós-tratamento no RBS com LGA, (B) amostra pós-tratamento enzimático com concentração  $0,3 \text{ }\mu\text{molL}^{-1}$  peroxidase de *Brassica* (C), amostra pós-tratamento enzimático com concentração  $0,6 \text{ }\mu\text{molL}^{-1}$  peroxidase de *Brassica* (D).

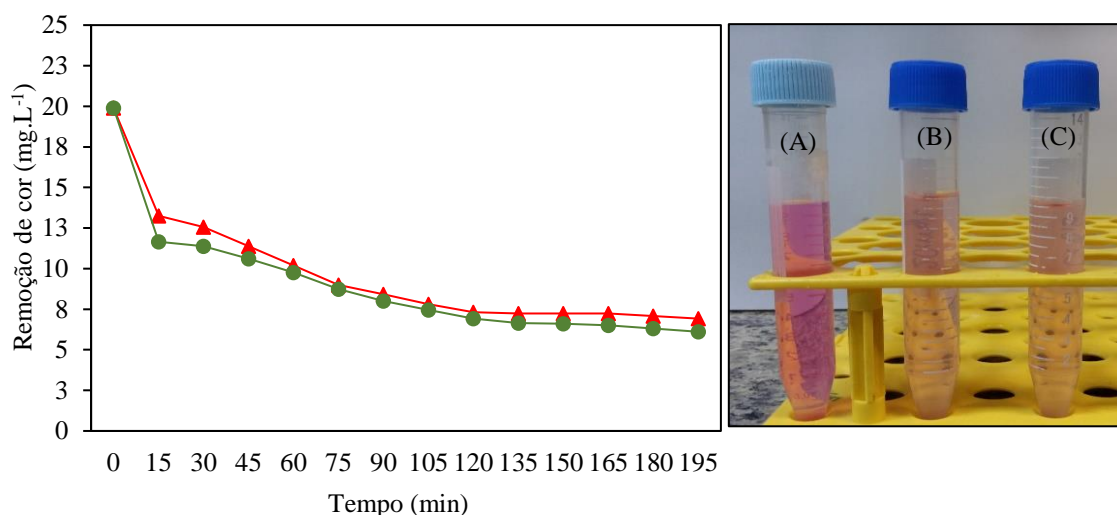


Figura 72: Remoção do azo RR239 ao longo do tempo do tratamento enzimático para a concentrações de 20 mgL<sup>-1</sup> de corante: 0,3 μmolL<sup>-1</sup> (▲) e 0,6 μmolL<sup>-1</sup> (●). (A) amostra pós-tratamento no RBS com LGA, (B) amostra pós-tratamento enzimático com concentração 0,3 μmolL<sup>-1</sup> *peroxidase de Brassica* (C), amostra pós-tratamento enzimático com concentração 0,6 μmolL<sup>-1</sup> *peroxidase de Brassica* (D).

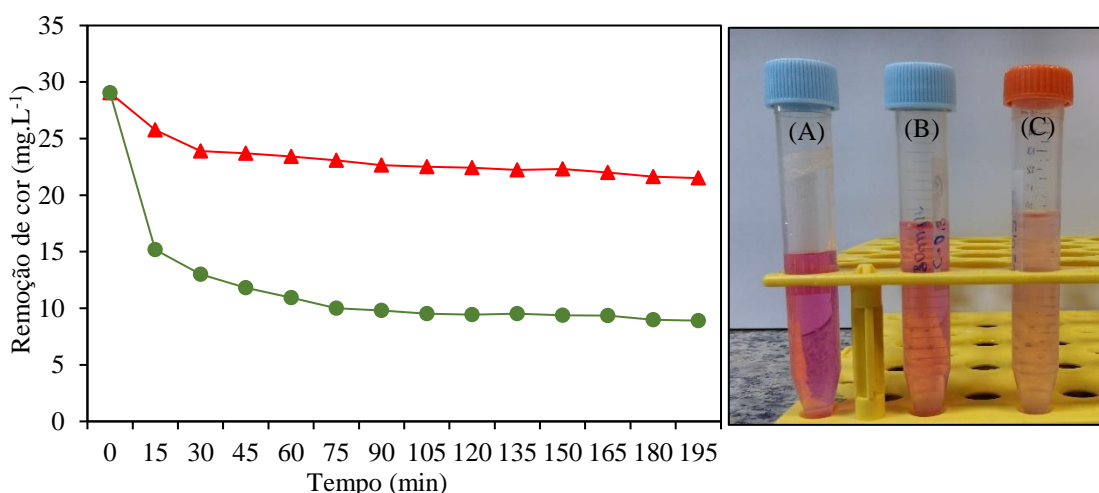


Figura 73: Remoção do azo RR239 ao longo do tempo do tratamento enzimático para a concentrações de 30 mgL<sup>-1</sup> de corante: 0,3 μmolL<sup>-1</sup> (▲) e 0,6 μmolL<sup>-1</sup> (●). (A) amostra pós-tratamento no RBS com LGA, (B) amostra pós-tratamento enzimático com concentração 0,3 μmolL<sup>-1</sup> *peroxidase de Brassica* (C), amostra pós-tratamento enzimático com concentração 0,6 μmolL<sup>-1</sup> *peroxidase de Brassica* (D).

#### 5.4. Conclusões

Os resultados mostraram que a presença do corante azo RR239 no afluente do RBS não afetou a estrutura da biomassa granular, apesar da diminuição do conteúdo de proteínas totais do LGA. Além disso, não houve situações de arraste substancial de

biomassa do reator, de modo que a concentração de lodo permaneceu elevada (em torno de 10 g.L<sup>-1</sup>) até o final do experimento.

O RBS com LGA alimentado com corante RR239 mostrou ser um processo eficiente na remoção de matéria orgânica, amônio e fósforo, mantendo a estabilidade dos grânulos e não sendo afetado pela presença do corante azo. O RBS alcançou desempenho estável e elevadas eficiências de remoção de DQO (88%), amônio (97%) e fósforo (92%) durante todo o período de operação.

A enzima peroxidase de nabo (*Brassica rapa*) foi eficiente na degradação do corante Reactive Red 239 (RR239), apesar de sua estrutura complexa e maior resistência à degradação. No entanto, a remoção de cor por meio do LGA não apresentou valores significativos do efluente no RBS com fase anaeróbia de 1,5 h. Testes complementares de degradação anaeróbia em batelada durante períodos mais extensos (20 h) permitiram alcançar remoção máxima do corante RR239 de 43%, sugerindo que a fase anaeróbia do ciclo do reator deve ser estendida para potencializar a quebra das ligações azo e consequente descoloração do efluente.

## **Referências**

ALMAGUER, M. A.; CARPIO, R. R.; ALVES, T. L. M.; BASSIN, J. P. Experimental study and kinetic modelling of the enzymatic degradation of the azo dye Crystal Ponceau 6R by turnip (*Brassica rapa*) peroxidase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 1, p. 610–615, 2018.

ALMAGUER, M. A. 2018. Degradação de corantes azo por processo enzimático (*peroxidase de brassica rapa*) e biofiltro anaeróbio-aeróbio. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, UFRJ, Rio de Janeiro -RJ.

ANOUZLA, A.; ABROUKI, Y.; SOUABI, S.; SAFI, M.; RHBAL, H. Colour and COD removal of disperse dye solution by a novel coagulant: Application of statistical design for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2–3, p. 1302–1306, 2009.

ANSELMO, A. M. ALMEIDA-VARA, E., SENA-MARTINS, G., FERREIRA-LEITÃO, V. S. Enzimas em Catálise. In BON, E. P. S.; FERRARA, M. A.; CORVO, M. L.; VERMELHO, A. B.; PAIVA, C. L. A.; ALENCASTRO, R. B.; COELHO, R. R. R. *Enzimas em Biotecnologia: Produção, Aplicação e Mercado*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.

BASSIN, J. P.; TAVARES, D. C.; BORGES, R. C.; DEZOTTI, M. Development of aerobic granular sludge under tropical climate conditions: The key role of inoculum adaptation under reduced sludge washout for stable granulation. *Journal of Environmental Management*, v. 230, n. August 2018, p. 168–182, 2019.

BAUMER, J. D. 2015. 192f. Remoção de cor e determinação da toxicidade de soluções de corantes têxteis degradados pela enzima *horseradish peroxidase* (HRP). Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, UFSC, Florianópolis - SC.

BRADFORD. M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding, *Analytical biochemistry*. 72 (1976) 248-254.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução N°430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n°357, de 17 de março de 2005 do CONAMA. CONAMA, 2011.

CALUWÉ, M.; DOBBELEERS, T.; D'AES, J.; et al. Formation of aerobic granular sludge during the treatment of petrochemical wastewater. *Bioresource Technology*, 2017.

CHEN, K; WU, J. Y; HUANG, C. C; LIANG, Y. M; HWANG, S. C. J. Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms. *Journal of Biotechnology*. v. 101. n3, p 241-252, 2003.

ÇINAR, Ö.; YAŞAR, S.; KERTMEN, M.; et al. Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 86, n. 6, p. 455–460, 2008.

CRISTÓVÃO, R. O.; TAVARES, A. P. M.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. R.; MACEDO, E. A. Treatment and kinetic modelling of a simulated dye house effluent by enzymatic catalysis. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 24, p. 6236–6242, 2009.

DATA, A. J. C. E. Comments & Replies Comments on “ Adsorption Equilibrium and Kinetics of Reactive Black 5 and Reactive Red 239 in Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Zeolite ”. , , n. Table 2, p. 322–323, 2008.

DE KREUK, M.K., PRONK, M., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2005b, “Formation of aerobic granules and conversion processes in an aerobic granular sludge reactor at moderate and low temperatures”, *Water Research*, v. 39, p. 4476-4484.

DE KREUK, M. K. DE; C. P. M. H. J. B. X. M. C. M. VAN L. Kinetic Model of a Granular Sludge SBR: Influences on Nutrient Removal. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 97, p. 15, 2007.

DELEE, W., O'NEILL, C., HAWKES, F. R., PINHEIRO, H. M., 1998. Anaerobic treatment of textile effluents: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* v. 73, p. 323-335.

FARIAS, S. 2013, Reúso do efluente do processo de tingimento e utilização da enzima *horseradish peroxidase* livre e imobilizada para a remoção de corantes reativos utilizados na indústria têxtil. Tese de Doutorado, Engenharia Química, UFSC, Florianópolis - SC.

FANG, F.; LIU, X. W.; XU, J.; YU, H. Q.; LI, Y. M. Formation of aerobic granules and their PHB production at various substrate and ammonium concentrations. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 1, p. 59–63, 2009.

FARABEGOLI, G.; CHIAVOLA, A.; ROLLE, E.; NASO, M. Decolorization of Reactive Red 195 by a mixed culture in an alternating anaerobic-aerobic Sequencing Batch Reactor. *Biochemical Engineering Journal*, v. 52, n. 2–3, p. 220–226, 2010.

FONGSATITKUL, P.; WAREHAM, D. G.; ELEFSINIOTIS, P. Treatment of four industrial wastewaters by sequencing batch reactors: Evaluation of COD, TKN and TP removal. *Environmental Technology*, v. 29, n. 11, p. 1257–1264, 2008.

FORGIARINI, E. Degradação de Corantes e Efluentes Têxteis Pela Enzima Horseradish Peroxidase (HRP). 2006. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

FRANCA, R. D. G.; VIEIRA, A.; MATA, A. M. T.; et al. Effect of an azo dye on the performance of an aerobic granular sludge sequencing batch reactor treating a simulated textile wastewater. *Water Research*, v. 85, p. 327–336, 2015.

GIESEN, A.; DE BRUIN, L. M. M.; NIERMANS, R. P.; VAN DER ROEST, H. F. Advancements in the application of aerobic granular biomass technology for sustainable treatment of wastewater. *Water Practice and Technology*, v. 8, n. 1, p. 47–54, 2013.

GUADIE, A.; TIZAZU, S.; MELESE, M.; et al. Biodecolorization of textile azo dye using *Bacillus* sp. strain CH12 isolated from alkaline lake. *Biotechnology Reports*, v. 15, n. January, p. 92–100, 2017.

GUARATINI, C. C., ZANONI, M. V. B., 2000, \_Corantes têxteis\_, Química nova, v. 23, n. 1, pp. 71\_78.

GUPTA, V. K.; KHAMPARIA, S.; TYAGI, I.; JASPA, D. & Malviya, A. Decolorization of mixture of dyes : A critical review. *Global J. Environ. Sci. Manage*, v. 1, n. 1, p. 71–94, 2015.

JONSTRUP, M.; KUMAR, N.; MURTO, M.; MATTIASSON, B. Sequential anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability. *Desalination*, v. 280, n. 1–3, p. 339–346, 2011.

KAPDAN, I. K.; TEKOL, M.; SENGUL, F. Decolorization of simulated textile wastewater in an anaerobic-aerobic sequential treatment system. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 7, p. 1031–1037, 2003.

KARADAG, D., TURAN, M., AKGUL, E., et al., 2007. Adsorption equilibrium and kinetics of reactive black 5 and reactive red 239 in aqueous solution onto surfactant-modified zeolite, *Journal of Chemical and Engineering. Data*, v. 52, n. 5, pp. 1615-1620.

KOLEKAR, Y. M.; NEMADE, H. N.; MARKAD, V. L.; et al. Decolorization and biodegradation of azo dye, reactive blue 59 by aerobic granules. *Bioresource Technology*, v. 104, p. 818–822, 2012.

LALNUNHLIMI, S., KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, p. 39-46, 2016.

LI, A. J.; LI, X. Y.; YU, H. Q. Effect of the food-to-microorganism (F/M) ratio on the formation and size of aerobic sludge granules. *Process Biochemistry*, v. 46, n. 12, p. 2269–2276, 2011.

LIU, H. L.; CHIOU, Y. R. Optimal decolorization efficiency of RR 239 by UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic process coupled with response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, v. 112, n. 3, p. 173-179, 2005.

LOBOS, J.; WISNIEWSKI, C.; HERAN, M.; GRASMICK, A. Sequencing versus continuous membrane bioreactors: Effect of substrate to biomass ratio (F/M) on process performance. *Journal of Membrane Science*, v. 317, n. 1–2, p. 71–77, 2008.

LOTITO, A. M.; FRATINO, U.; MANCINI, A.; BERGNA, G.; DI IACONI, C. Effective aerobic granular sludge treatment of a real dyeing textile wastewater. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 69, p. 62–68, 2012.

LOTITO, A. M.; DE SANCTIS, M.; DI IACONI, C.; BERGNA, G. Textile wastewater treatment: Aerobic granular sludge vs activated sludge systems. *Water Research*, v. 54, p. 337–346, 2014.

LOURENÇO, N. D.; FRANCA, R. D. G.; MOREIRA, M. A.; et al. Comparing aerobic granular sludge and flocculent sequencing batch reactor technologies for textile wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, v. 104, 2015.

MARGOT, J.; LOCHMATTER, S.; BARRY, D. A.; HOLLIGER, C. Role of ammonia-oxidizing bacteria in micropollutant removal from wastewater with aerobic granular sludge. *Water Science and Technology*, v. 73, n. 3, p. 564–575, 2016.

MATA, A. M. T.; PINHEIRO, H. M.; LOURENÇO, N. D. Effect of sequencing batch cycle strategy on the treatment of a simulated textile wastewater with aerobic granular sludge. *Biochemical Engineering Journal*, v. 104, 2015.

MOOSVI, S.; MADAMWAR, D. An integrated process for the treatment of CETP wastewater using coagulation, anaerobic and aerobic process. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 17, p. 3384–3392, 2007.

MUDA, K.; ARIS, A.; SALIM, M. R.; et al. Development of granular sludge for textile wastewater treatment. *Water Research*, v. 44, n. 15, p. 4341–4350, 2010.

NICELL, J. A., WRIGHT, H., 1997, \_A model of peroxidase activity with inhibition by hydrogen peroxide\_, *Enzyme and Microbial Technology*, v. 21, n. 4, pp. 302\_310.

POPLI, S.; PATEL, U. D. Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 12, n. 1, p. 405–420, 2015.



RIO DE JANEIRO. Secretaria de Estado do Ambiente. Instituto Estadual do Ambiente. Comissão Estadual de Controle ambiental – CECA. Norma Técnica INEA NT 202.R-10. Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos. Aprovada pela Deliberação CECA nº 1007, de 04 de dezembro de 1986. Diário oficial do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1986.

RIO DE JANEIRO. Secretaria de Estado do Ambiente. Instituto Estadual do Ambiente. Comissão Estadual de Controle ambiental – CECA. Diretriz INEA DZ 205. R6. Diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem Industrial. Aprovada pela Deliberação CECA nº 4887, de 25 de setembro de 2007. Diário oficial do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

SADRI MOGHADDAM, S.; ALAVI MOGHADDAM, M. R. Aerobic Granular Sludge for Dye Biodegradation in a Sequencing Batch Reactor With Anaerobic/Aerobic Cycles. *Clean - Soil, Air, Water*, v. 44, n. 4, p. 438–443, 2016.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007.

SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater-A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 167, n. 3, p. 645–661, 2012.

SARKAR, S.; BANERJEE, A.; HALDER, U.; BISWAS, R.; BANDOPADHYAY, R. Degradation of Synthetic Azo Dyes of Textile Industry: a Sustainable Approach Using Microbial Enzymes. *Water Conservation Science and Engineering*, v. 2, n. 4, p. 121–131, 2017.

SARMA, S. J.; TAY, J. H.; CHU, A. Finding Knowledge Gaps in Aerobic Granulation Technology. *Trends in Biotechnology*, v. xx, p. 1–13, 2016.

SENTHILKUMAR, M.; GNANAPRAGASAM, G.; ARUTCHELVAN, V.; NAGARAJAN, S. Treatment of textile dyeing wastewater using two-phase pilot plant UASB reactor with sago wastewater as co-substrate. *Chemical Engineering Journal*, v. 166, n. 1, p. 10–14, 2011.

SHAUL, G. M., HOLDSWORTH, T. J., DEMPSEY, C. R., DOSTAL, K. A. Fate of water-soluble azo dyes in the activated-sludge process, *Chemosphere*. v. 22 (1991) p. 107–119.

SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; TORRES, J. A.; AMORIM, M. T. S. P. Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestris*). *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 889–894, 2012.

SOLÍS, M.; SOLÍS, A.; PÉREZ, H. I.; MANJARREZ, N.; FLORES, M. Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochemistry*, v. 47, n. 12, p. 1723–1748, 2012.

SONG, Z.; REN, N.; ZHANG, K.; TONG, L. Influence of temperature on the characteristics of aerobic granulation in sequencing batch airlift reactors. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, n. 3, p. 273–278, 2009.

VANDEVIVERE, P.C., BIANCHI, R., VERSTRAETE, W., 1998. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. V. 72, 289 e 302.

WANG, F.; LU, S.; WEI, Y.; JI, M. Characteristics of aerobic granule and nitrogen and phosphorus removal in a SBR. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2–3, p. 1223–1227, 2009.

WEI, Y.; JI, M.; LI, R.; QIN, F. Organic and nitrogen removal from landfill leachate in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. *Waste Management*, v. 32, n. 3, p. 448–455, 2012.

WIJANNARONG, S.; AROONSRIMORAKOT, S.; THAVIPOKE, P.; KUMSOPA, CHARAPORN; SANGJAN, S. Removal of Reactive Dyes from Textile Dyeing Industrial Effluent by Ozonation Process. *APCBEE Procedia*, v. 5, p. 279–282, 2013.

WORTHINGTON, K. Worthington Enzyme Manual, Peroxidase Assay Worthington Biochemical Corporation, 1993.

YAN, L. K. Q.; FUNG, K. Y.; NG, K. M. Aerobic sludge granulation for simultaneous anaerobic decolorization and aerobic aromatic amines mineralization for azo dye wastewater treatment. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 39, n. 11, p. 1368–1375, 2018.

ZHU, L.; QI, H. YING; LV, M. LE; et al. Component analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during aerobic sludge granulation using FTIR and 3D-EEM technologies. *Bioresource Technology*, v. 124, p. 455–459, 2012.

ZHU, L.; ZHOU, J.; LV, M.; et al. Specific component comparison of extracellular polymeric substances (EPS) in flocs and granular sludge using EEM and SDS-PAGE. *Chemosphere*, v. 121, p. 26–32, 2015.

**Considerações Finais e Sugestões**

## **6. Considerações finais**

Esta tese reporta diferentes estudos acerca do desempenho de reatores de lodo granular aeróbio (LGA) no tratamento de efluentes complexos e o impacto de diversas condições (tempo de armazenamento dos grânulos, composição do afluente e operação do reator) na biomassa granular. Algumas conclusões gerais da presente pesquisa estão sumarizadas a seguir:

### ***6.1. Estabilidade do lodo granular aeróbio***

Nesta pesquisa, estudou-se os efeitos de diversas condições na estabilidade do LGA. Os resultados obtidos levaram a uma melhor compreensão dos fatores responsáveis pela integridade estrutural dos grânulos. Alguns eventos de instabilidade ocorreram durante os experimentos, indicando que, apesar das inúmeras vantagens associadas ao processo de LGA, essa tecnologia requer maiores cuidados para a manutenção de uma biomassa estável dentro do reator. De qualquer modo, a tecnologia de LGA se mostrou robusta no que se refere à estabilidade granular mesmo no tratamento de efluentes complexos

A partir do estudo de reativação da biomassa granular armazenada por diferentes períodos, ficou demonstrado que o tempo de estocagem dos grânulos influencia diretamente no seu processo de reativação. Além disso, a carga orgânica específica (relação alimento/microrganismo) aplicada ao reator durante os primeiros dias de reativação é um fator crítico para manutenção de grânulos estáveis, principalmente para a biomassa estocada por maiores períodos de tempo. Portanto, esse parâmetro deve ser bem controlado durante a partida do reator com grânulos armazenados.

O experimento com lixiviado e esgoto sintético mostrou que o modo de alimentação do afluente no reator e a eficiência de remoção da DQO biodegradável na fase anaeróbia exercem grande influência na estabilidade da biomassa. Em geral, quando há DQO remanescente do período anaeróbio, observou-se instabilidade da biomassa granular e deterioração das propriedades de sedimentação. Com adição de lixiviado à alimentação do reator, não foi observada instabilidade da biomassa e as bactérias filamentosas presentes na superfície dos grânulos foram suprimidas. Adicionalmente, as propriedades do lodo em termos de sedimentabilidade melhoraram gradualmente. No entanto, é importante determinar a máxima proporção de lixiviado na alimentação para

não provocar impacto adverso ao tratamento biológico e garantir um efluente final de boa qualidade.

O estudo de remoção do corante azo Reactive Red 239 (RR239) por meio de LGA permitiu verificar que a estabilidade da biomassa granular não foi afetada pela presença desse corante, diante dos bons resultados de sedimentação dos grânulos obtidos até o final do experimento. No entanto, foi observado um decréscimo substancial do conteúdo de proteínas totais do LGA, o que pode levar à diminuição da resistência dos grânulos e quebra das partículas a longo prazo, tendo em vista a função das proteínas na estabilidade da biomassa.

## ***6.2. Remoção de matéria orgânica e nutrientes***

A pesquisa permitiu observar que o modo de operação dos reatores de LGA deve ser adaptado de acordo com o tipo de efluente a ser tratado no intuito de alcançar maiores eficiências de remoção dos poluentes no menor tempo possível de tratamento.

O consumo completo de matéria orgânica (DQO) ao longo dos experimentos ocorreu praticamente durante a fase anaeróbia (período de alimentação), o que garantiu a formação de grânulos estáveis sem filamentos durante a maior parte dos experimentos, com boa capacidade de sedimentação e alta eficiência de remoção de nutrientes.

Diante dos resultados obtidos nos estudos de co-tratamento de lixiviado com esgoto sintético e remoção do corante azo Reactive Red 239 por LGA, pode-se concluir que é possível obter elevadas eficiências de remoção de nitrogênio e fósforo no tratamento de efluentes complexos mesmo sob baixo TRH.

Constatou-se que em todas as fases experimentais do co-tratamento de lixiviado e esgoto sintético, a remoção de amônio alcançou alta eficiência, mesmo em elevada carga nitrogenada aplicada. O mesmo foi verificado no meio sintético com o corante, sendo observada máxima remoção de amônio praticamente durante todo o experimento. No entanto, o produto final da nitrificação, isto é, o nitrato, não foi removido totalmente, apesar do processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas ser característico de sistemas de LGA. A remoção incompleta de nitrogênio total está possivelmente relacionada ao tamanho dos grânulos e à concentração de oxigênio dissolvido, que foi bastante elevada (acima de  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em todos os estudos realizados. Dessa forma, é importante estabelecer a melhor condição de oxigênio dissolvido e o tamanho dos grânulos, afim de favorecer a nitrificação e desnitrificação simultâneas.

A remoção de fósforo ao longo dos estudos foi satisfatória, porém, foi observado alguns momentos de instabilidade do processo de EBPR, com exceção do experimento com corante, onde a atividade dos OAP foi elevada durante toda operação do reator. A adição de 1 e 2% de lixiviado na mistura Lixiviado/Esgoto também propiciou boa atividade dos OAP, sendo observada alta liberação e absorção de fosfato. Contudo, na proporção de 5 e 10% de lixiviado, a atividade de biodesfosfatação foi drasticamente afetada, problema também verificado durante a reativação dos grânulos armazenados por longos períodos (180 dias), na qual a liberação e absorção de fosfato foram praticamente nulas. Portanto, o processo de remoção biológica de fósforo irá depender das condições de alimentação e do período durante o qual os mesmos foram armazenados previamente ao seu uso para a partida de reatores de LGA.

### **6.3. Recomendações**

Tendo em vista os resultados obtidos na presente pesquisa, sugere-se as seguintes recomendações para futuros trabalhos:

- Avaliar o efeito de outros tempos de armazenamento da biomassa na atividade da biomassa granular;
- Verificar a influência da temperatura na atividade dos OAP em reatores operados com LGA em testes de longa duração;
- Avaliar o efeito de diferentes proporções volumétricas de lixiviado no co-tratamento de lixiviado com esgoto doméstico no processo de EBPR;
- Estabelecer a melhor condição de oxigênio dissolvido, intensidade de aeração e tamanho dos grânulos afim de obter uma ótima relação entre nitrificação e desnitrificação;
- Aplicar novos modos de operação do RBS de modo que possa obter uma fase anaeróbia com mistura para intensificar a remoção do corante Reactive Red 239 (RR239);
- Avaliar a remoção de um outro tipo de corante azo nas mesmas condições de operação do reator da presente pesquisa de modo a comparar com aquela obtida com o corante RR239;
- Investigar a comunidade microbiana da biomassa granular presente nos reatores estudados.