



Avaliação do desempenho e estabilidade de um sistema de lodo granular aeróbio com adição de diferentes concentrações de fenol

**Juliana de Souza Santos
Victor Ramos da Silva**

Projeto de Final de Curso

Orientadores

**João Paulo Bassin, D. Sc.
Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes, M. Sc.**

Fevereiro de 2023

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E ESTABILIDADE DE UM SISTEMA DE LODO GRANULAR AERÓBIO COM ADIÇÃO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE FENOL

Juliana de Souza Santos

Victor Ramos da Silva

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial e Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Isabelli Dias Bassin, D.Sc.

Paula Resende Vieira, M.Sc.

Orientado por:

João Paulo Bassin, D.Sc.

Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2023

Santos, Juliana. Silva, Victor.

Avaliação do desempenho e estabilidade de um sistema de lodo granular aeróbio com adição de diferentes concentrações de fenol / Juliana de Souza Santos e Victor Ramos da Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2023.

x, 57 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2023. Orientadores: João Paulo Bassin e Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes.

1. LGA. 2. Fenol. 3. Remoção. 4. Monografia. (Graduação –UFRJ/EQ). 5. João Paulo Bassin e Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes I. Título.

AGRADECIMENTOS – Juliana de Souza Santos

Primeiramente agradeço a Deus por ter chegado até aqui e por todas as bênçãos recebidas. Agradeço também imensamente aos meus pais por toda educação, apoio, incentivo e força que me deram ao longo desses anos, sem eles nada disso seria possível.

Agradeço aos meus orientadores João Paulo Bassin e Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes por todo aprendizado e suporte que me concederam. Sou grata também aos colegas do LabPol por toda ajuda que sempre estiveram dispostos a me fornecer.

Obrigada a todos os meus professores e a Escola de Química UFRJ por todo o conhecimento que me proporcionou ao longo desses anos.

Agradeço ao Carlos, Bruno e Gabriel por todos esses anos ajudando a tornar o peso dessa faculdade mais leve com conversas, risadas, jogo de cartas e ajudas nos estudos diários, assim como também fez a minha dupla desse trabalho Victor Ramos da Silva que sempre acreditou no meu potencial e me ajudou a chegar onde estou hoje, meu muito obrigada.

AGRADECIMENTOS - Victor Ramos da Silva

Inicialmente, agradeço a Deus por todas as glórias e aprendizados provenientes dessa longa trajetória. Em seguida, não poderia deixar de agradecer aos meus pais Carlos Alberto e Janice e minha avó Maria José por toda a educação, suporte e broncas que me deram (e ainda dão) ao longo de toda minha vida. Sem todos os ensinamentos, carinho, aprendizados e incentivos a buscar os meus sonhos, muito provavelmente eu não conseguiria a minha graduação em uma das melhores universidades do país. Não haveria palavras o suficiente para demonstrar toda a minha gratidão ao três.

Agradeço aos meus orientadores João Paulo Bassin e Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes por toda a ajuda técnica e atenção durante a elaboração desse trabalho.

Agradeço demais a minha dupla Juliana de Souza Santos na elaboração desse longo trabalho. As longas manhãs estudando e longas conversas sobre os assuntos mais variáveis e aleatórios possíveis valeram a pena. Espero que a nossa parceria perdure até o fim de nossas vidas

Meu obrigado mais que especial a todos os meus amigos do Cap UFRJ, o apoio de vocês desde a época do ensino médio foi essencial para me tornar o profissional e ser humano que sou hoje. Tenho certeza de que esse companheirismo continuará com o passar dos anos.

Obrigado aos meus grandes amigos Eduardo, Matheus e Pedro, que fizeram desta jornada de desafios e abstenções, que é a faculdade, algo muito mais leve e divertido. Espero que continuemos a realizar intermináveis churrascos com muitas cervejas mesmo após o término da graduação.

Agradeço ao meu grande amigo e professor Roberto Pimentel pelas mentorias realizadas dentro do núcleo de atividades de física (NAF). Todos os ensinamentos, valores e amigos que obtive graças nessas mentorias ficarão para sempre.

Obrigado a todos os meus professores e a Escola de Química da UFRJ, por todos os ensinamentos transmitidos nesses últimos anos.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico industrial e Engenheiro químico.

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E ESTABILIDADE DE UM SISTEMA DE LODO GRANULAR AERÓBIO COM ADIÇÃO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE FENOL

Juliana de Souza Santos
Victor Ramos da Silva

Fevereiro, 2023

Orientadores: Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.
Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes, M.Sc.

O presente trabalho avaliou o desempenho e estabilidade de um reator em batelada sequenciais contendo lodo granular aeróbio. A esse sistema foi adicionado um efluente sintético com carga fixa de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, e concentrações variáveis de fenol, aumentando gradativamente de 0 a 100 mg.L⁻¹. Apesar da concentração de fenol aumentar, a remoção desse composto continuou sendo de 100%, mostrando uma boa adaptabilidade da biomassa ao composto tóxico. Já a remoção de matéria orgânica foi no geral acima de 75%, a de nitrogênio a cima de 60% e a de fósforo de 50%. Além disso, a biomassa teve uma ótima sedimentabilidade independente da concentração de fenol inserida. Porém, em maiores concentrações de fenol, mais sólidos foram encontrados no efluente mostrando que parte dos grânulos se rompia, sendo carreados juntamente com o descarte. Vale comentar que a falta de aeração fez com que fosse necessário um retrocesso do regime de 100 mg.L⁻¹ para o de 50 mg.L⁻¹ de fenol, buscando a recuperação da biomassa.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1- Objetivo	1
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	3
2.1- Tecnologias mais comuns de tratamentos de efluentes	3
2.2- Legislação	4
2.3- Lodo granulas aeróbio (LGA)	4
2.3.1- Introdução	4
2.3.2- Diversidade de organismos	5
2.4- Remoção de nutrientes	7
2.4.1- Fósforo	7
2.4.2- Nitrogênio	8
2.4.3- Nitrificação e desnitrificação simultâneas (SND)	9
2.4.4- Fenol	10
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	12
3.1- Sistema operacional	12
3.2- Inserção de fenol	14
3.3- Monitoramento	16
3.4- Análises	16
3.4.1- Análises físico-químicas	16
3.4.1.1- Fósforo	17
3.4.1.2- Nitrogênio	18
3.4.2- Característica da biomassa	21
3.4.3- Índice volumétrico de lodo (IVL)	22
3.4.4- Concentração de sólidos no reator	22
3.4.5- Concentração de sólidos no efluente	24
Capítulo 4 – Resultados e discussão	26
4.1- Breve histórico	26
4.2- Remoção de matéria orgânica	26
4.2.1- Demanda química de oxigênio (DQO)	26
4.2.2- Fenol	29
4.3- Remoção de nutrientes	34
4.3.1- Fósforo	34
4.3.2- Nitrogênio	36
4.4- Índice volumétrico de lodo (IVL)	44
4.5- Sólidos no reator	45
4.6- Sólidos no efluente	47
Capítulo 5 – Conclusões	50
Referência Bibliográficas	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Processo de formação dos grânulos aeróbios	5
Figura 2.2	Esquema representativo dos processos envolvidos no metabolismo dos organismos acumuladores de polifosfato (OAP)	8
Figura 2.3	Modelo conceitual dos principais processos biológicos envolvidos na remoção de carbono e nitrogênio em lodo granular aeróbio	10
Figura 3.1	RBS utilizado nos experimentos. Em destaque, as bombas de alimentação e de descarte, os temporizadores e as soluções que alimentam o reator, água, A, B e fenol	14
Figura 3.2	Aparato experimental com adição do tanque da solução C (fenol + cloreto)	15
Figura 3.3	Lodo granular aeróbio	21
Figura 4.1	Perfis temporais de matéria orgânica (DQO) e eficiência de remoção de DQO ao longo dos regimes aplicados	27
Figura 4.2	Remoção de DQO durante a alimentação anaeróbia e durante a fase aerada ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	28
Figura 4.3	Cargas orgânicas volumétricas aplicadas e removidas ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	29
Figura 4.4	Perfis temporais de concentração de fenol e sua remoção global ao longo dos regimes estudados	30
Figura 4.5	Remoção de fenol durante a alimentação e durante a aeração ao longo dos regimes estudados	31

Figura 4.6	Contribuição da DQO proveniente do fenol na DQO total após a alimentação anaeróbia ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	32
Figura 4.7	Cargas aplicadas e removidas de fenol ao longo dos regimes	33
Figura 4.8	DQO do fenol e de outras fontes no afluente, após alimentação e no efluente ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	34
Figura 4.9	Perfis temporais de fosfato ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	35
Figura 4.10	Perfis temporais de liberação específica de fosfato ao longo dos regimes por grama de biomassa e por mg de DQO consumida	36
Figura 4.11	Perfis temporais de nitrogênio amoniacal ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	37
Figura 4.12	Conteúdo de NO_x^- no efluente ao longo dos regimes de inserção e fenol estudados	38
Figura 4.13	Espécies nitrogenadas ao longo da operação do reator e eficiência de remoção de nitrogênio total ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	39
Figura 4.14	Nitrificação e desnitrificação ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	40
Figura 4.15	NO_x^- formado a partir da nitrificação do amônio, NO_x^- no efluente e eficiência de desnitrificação ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	41
Figura 4.16	NO_x^- no início do ciclo após alimentação anaeróbia e remoção de NO_x^- durante alimentação ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	42

Figura 4.17	NO_x⁻ no início da aeração (após alimentação), após aeração e remoção de NO_x⁻ durante a fase de aeração ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	42
Figura 4.18	Desnitrificação durante a alimentação e durante a aeração ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	43
Figura 4.19	Remoção de nitrogênio total por assimilação e por desnitrificação ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	44
Figura 4.20	Índice volumétrico de lodo em 5 e em 30 minutos ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	45
Figura 4.21	Perfil temporal dos sólidos suspensos dentro do reator. SST: sólidos suspensos totais, SSV: sólidos suspensos voláteis, SSF: sólidos suspensos fixos ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	46
Figura 4.22	Concentração média de sólidos suspensos no reator em função da concentração de fenol aplicada	47
Figura 4.23	Perfil temporal dos sólidos suspensos no efluente. SST: sólidos suspensos totais, SSV: sólidos suspensos voláteis, SSF: sólidos suspensos fixos ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados	48
Figura 4.24	Concentração média de sólidos suspensos no reator em função da concentração de fenol aplicada	49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1	Composição das soluções A e B	13
Tabela 3.2	Composição da solução de micronutrientes	13
Tabela 3.3	Concentrações de fenol, DQO proveniente do acetato e do fenol e duração dos regimes	16
Tabela 3.4	Parâmetros físico-químicos avaliados no monitoramento do reator, métodos empregados e sua frequência analítica	17

1. Introdução

A quantidade de água no planeta permanece praticamente constante nos últimos 500 milhões de anos. Todavia, 97,5% da água na Terra é salgada, enquanto 2,5% corresponde à água doce. Grande parte dessa água doce está presente em geleiras, fazendo com que apenas 0,3% da água do mundo esteja disponível diretamente para consumo (FELIX et al., 2005).

Dessa forma, conclui-se que a água potável no planeta Terra é um recurso bastante escasso. Tendo em vista o aumento populacional e o conseqüente crescimento industrial, a necessidade desse recurso torna-se cada vez maior (SAUTCHÚK et al., 2009). Nesse contexto, observa-se um aumento nas taxas de poluição de recursos hídricos, bem como aumento na quantidade de efluentes descartados diariamente (MOUSSAVI; BARIKBIN; MAHMOUDI, 2010). Logo, torna-se evidente que o tratamento de efluentes de origem sanitária e industrial é bastante importante para a preservação desse importante recurso natural, que é essencial para a manutenção da vida.

Um dos efeitos notórios evidenciados pelo descarte indevido de efluentes é a eutrofização, considerada uma das maiores ameaças para a vida marinha nos últimos 30 anos (BACHMANN et al., 2006). Esse processo pode ser definido como um enriquecimento excessivo de nutrientes em meios aquáticos, especialmente com nitrogênio e fósforo, o que gera a proliferação de algas e fitoplâncton. As altas taxas de crescimento desses organismos acarretam um desequilíbrio na passagem de luz para o meio fazendo com que haja decréscimo nas taxas de fotossíntese. Assim, como esse processo é responsável pela manutenção de oxigênio do meio, tem-se que bactérias heterotróficas disputam pelo oxigênio remanescente, levando à mortalidade de outros organismos aquáticos, como os peixes (OSPAR, 2003).

Outros trabalhos estudam a presença de compostos tóxicos em efluentes industriais, bem como os seus perigos. Por exemplo, efluentes provenientes de refinarias caracterizam-se por apresentarem uma composição variável de substâncias tóxicas, como o fenol, que é um composto cancerígeno (MILIA; MALLOCI; CARUCCI, 2016), sulfetos, sais metálicos, nitrogênio e fósforo (ZHANG et al., 2011). Essa composição variável de compostos nesses efluentes, somada ao aumento no volume de efluentes produzidos pelo crescente incremento na produção de insumos e das indústrias de refinarias, acarreta a necessidade de utilizar tecnologias capazes de realizar de forma apropriada o tratamento desses efluentes (MOUSSAVI; BARIKBIN; MAHMOUDI, 2010).

Comumente, se utilizam processos de tratamento químico uma vez que, devido à sua elevada eficiência, há a possibilidade de tratamento de compostos de difícil degradação. Todavia, a possibilidade de aumento da toxicidade da corrente de descarte com a adição de outras substâncias químicas e o aumento de custos com aquisição de reagentes tornam difícil o escalonamento desses processos (CAMPO e DI BELLA, 2019). Outra forma de tratamento de efluentes é o uso de membranas. Contudo, a baixa vida útil dessas membranas, bem como seus custos elevados, também torna difícil a sua adoção em massa (WANG et al., 2017).

Nesse contexto, os processos de tratamento de origem biológica surgem como possíveis alternativas, uma vez que são menos agressivos do ponto de vista ecológico. Dentre esses, o processo de lodos ativados é amplamente utilizado. Todavia, apresentam desvantagens como altas perdas de eficiência em ambientes desfavoráveis para o crescimento microbiano, ocupação de grandes espaços para a implantação do sedimentador secundário para separação da biomassa do efluente tratado e a necessidade de reciclo de lodo, que aumenta o custo de operação da planta de tratamento (NANCHARAIAH e REDDY, 2018).

Nessa conjuntura, outros processos mais avançados foram desenvolvidos para o tratamento de efluentes. Uma possível alternativa aos problemas mencionados no sistema de lodos ativados é o processo de lodo granular aeróbio (LGA). Esta tecnologia de tratamento faz uso de grânulos compactos em forma de biofilme auto-imobilizado, que apresentam diferentes zonas redox (aeróbia, anóxica e anaeróbia) (WINKLER et al., 2018). Em virtude dessa configuração, os sistemas de LGA apresentam vantagens em comparação ao processo tradicional citado anteriormente, como capacidade de remover matéria orgânica, fósforo e nitrogênio no mesmo reator, maior retenção da biomassa no reator, não obrigatoriedade do uso do decantador secundário e proteção dos microrganismos frente à toxicidade do meio (MILIA; MALLOCI; CARUCCI, 2016; GHOSH e CHAKRABORTY, 2019; CHEN et al., 2019).

1.1 Objetivo

Esse trabalho apresenta como objetivo avaliar a operação de um reator de LGA para o tratamento de efluente sintético contendo fenol, estudando os efeitos do aumento da concentração de fenol na capacidade de remoção simultânea de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo e na sedimentação dos grânulos aeróbios, fatores que tornam esta tecnologia bastante atrativa.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Tecnologias mais comuns de tratamento de efluentes

Há diversas rotas possíveis para que os efluentes sejam tratados. Uma possível forma é através de tratamentos físico-químicos, onde estes visam alterar suas características químicas, estado ou estrutura, dentre eles tem-se a incineração, adsorção com carvão ativo, oxidação química e a coagulação/floculação (HO et al., 2009). Todavia, essas rotas apresentam desvantagens, como elevados volumes de reagentes empregados, o que pode onerar significativamente os custos operacionais da planta industrial (CAMPO e DI BELLA, 2019). Além disso, a interação desses reagentes químicos com a substância a ser abatida é capaz de gerar subprodutos ainda mais nocivos. Por exemplo, a cloração de efluentes que contenham substâncias fenólicas pode gerar o aparecimento de clorofenóis, que são mais tóxicos que os fenóis tradicionais pela presença do grupamento cloro (DAVID & HOOS, 1975).

Para contornar as adversidades dos tratamentos químicos, há a possibilidade do uso de processos de tratamento com membranas, como a ultrafiltração e a osmose inversa para tratamento das correntes de descarte. Entretanto, o alto custo dessas membranas somado à incrustações que se formam na superfície da membrana que reduzem seu tempo de vida, e a formação da corrente de concentrado que gera um novo resíduo necessitando assim de um outro tratamento, também acabam elevando consideravelmente os custos operacionais (WANG et al., 2017).

Visando uma otimização na eliminação de substâncias tóxicas dos efluentes, bem como a redução de custos operacionais, os processos envolvendo tratamentos de origem biológica surgem como alternativas interessantes. Esses processos se caracterizam por apresentar como agentes ativos organismos capazes de metabolizar as substâncias alvo. Embora esses processos não apresentem as desvantagens descritas anteriormente, devido ao uso de organismos vivos, tem-se que fatores físicos e químicos que inibem o metabolismo desses organismos são capazes de reduzir a eficiência do processo, tais como temperatura, pH e salinidade do meio. Além disso, a própria toxicidade do meio é um fator capaz de reduzir a vida útil desses agentes ativos (CAMPO e DI BELLA, 2019).

Dentre os processos de tratamento biológico, o mais utilizado para tratamento de efluentes é o de lodos ativados. Nesse processo, a comunidade microbiana se encontra suspensa na água residuária em crescimento na forma de flocos. Há o uso de um tanque de aeração onde ocorrem as reações, como o abatimento de carbono orgânico e a nitrificação,

bem como o uso de um sedimentador para a recuperação da biomassa (NANCHARAI AH e REDDY, 2018).

Dessa forma, devido a essa configuração, esses sistemas biológicos apresentam algumas desvantagens: a biomassa encontra-se suspensa no formato de flocos, assim se encontra em baixas concentrações no tanque de aeração quando comparada com processos que utilizam biofilme. Pela necessidade dos equipamentos de separação do efluente tratado da biomassa e de realizar o reciclo de lodo, um outro problema é a grande área necessária para a operação e alto gasto com energia. Por fim, é necessário também um maior tempo de sedimentação quando comparada com outras formas de aglomeração microbiana (como exemplo o lodo granular aeróbio) (NICOLELLA; VAN LOOSDRECHT; HEIJNEN, 2000).

2.2 Legislação

Na legislação brasileira, o conjunto de leis que determina as regras e condições a serem adotadas sobre o descarte de efluentes industriais é a CONAMA 430 (CONAMA, 2011). Nela, há a determinação das concentrações permitidas de diversas substâncias, remoção mínima de 60% da DBO, 20 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal e 0,5 mg.L⁻¹ para o fenol.

A lei federal Conama n° 357/2005 determina que a concentração máxima de compostos fenólicos presentes em água para consumo humano é de 0,003 mg.L⁻¹ (CONAMA, 2005). Todavia, o limite sugerido pela Organização Mundial da Saúde em tais condições é de apenas 0,001 mg.L⁻¹. Já para o descarte de efluentes industriais, as concentrações de fenol não podem ultrapassar 0,5 mg/L (CONAMA, 2011).

A legislação estadual do Rio de Janeiro, NT 202 - R10, determina que em corpos d'água contribuintes de lagoas tenham o máximo de 1 mg.L⁻¹ de fósforo total e 10 mg.L⁻¹ de nitrogênio total (DOERJ, 1986). Já o nível de remoção da carga orgânica varia de 30 a 85%, conforme as variáveis dispostas na DZ 215 - R4 (DOERJ, 2007).

2.3 Lodo granular aeróbio (LGA)

2.3.1 Introdução

Para contornar as adversidades conhecidas do sistema de lodos ativados, uma alternativa é o processo de LGA formado por microrganismos que se encontram autoimobilizados em agregados densos (WINKLER et al., 2018).

Para emprego dessa técnica, usualmente utiliza-se a configuração de reatores em bateladas sequenciais (RBS), uma vez que há a possibilidade de controle da alimentação,

aeração e descarte gerando grânulos mais densos e resistentes (GAO et al., 2010; NANCHARAI AH e REDDY, 2018).

Para a ocorrência de um processo LGA eficiente, tem-se que um dos principais protagonistas é o processo de granulação. Nele, há um processo de autoimobilização das células, em virtude de interações de natureza física, química e biológica. A partir disso, forma-se um agregado, que graças às forças hidrodinâmicas, adesão de novas células e formação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), geram uma estrutura densa, compacta e bastante diversa em espécies de microrganismos (Figura 2.1) (SARMA; TAY; CHU, 2017).

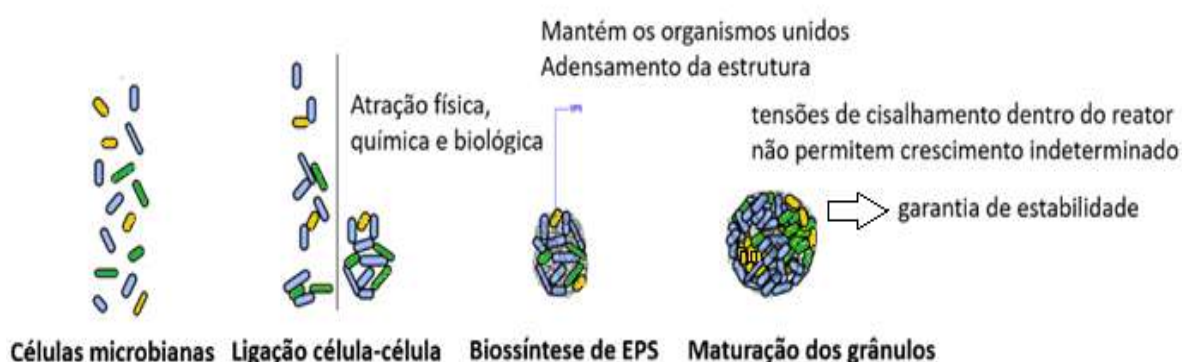


Figura 2.1: Processo de formação dos grânulos aeróbios

Fonte: Adaptado de Sarma, Tay e Chu (2017).

Torna-se imprescindível a seleção de microrganismos que favoreçam a formação de grânulos através da manipulação das condições de operação do RBS. Uma dessas condições é o uso de tempos de sedimentação reduzidos, uma vez que essa redução temporal seleciona a biomassa mais densa, permitindo a eliminação de partículas leves, organismos filamentosos e flocos microbianos (ROLLEMBERG et al., 2020). Além disso, também há a necessidade do uso de altas tensões de cisalhamento através da aeração do sistema, uma vez que essas atuam na superfície do grânulo, gerando agregados mais densos e estáveis, e melhoram a transferência de massa de oxigênio através dos grânulos (FILALI et al. 2012).

2.3.2 Diversidade de Organismos

De acordo com Rollembert et al. (2020) os principais microrganismos presentes no sistema de LGA são:

Organismos heterotróficos ordinários (OHO): agentes da oxidação da matéria orgânica em ambientes aeróbios, utilizam oxigênio como aceptor final de elétrons.

Organismos desnitrificantes heterotróficos ordinários (ODHO): Responsáveis pela oxidação da matéria orgânica em ambientes anóxicos, utilizam nitrito e nitrato como aceptores finais de elétrons.

Bactérias oxidadoras de amônia (BOA): Transformam a amônia em nitrito em ambientes aeróbios.

Bactérias oxidadoras de nitrito (BON): Realizam o processo de oxidação do nitrito em nitrato, em ambientes aeróbios.

Organismos acumuladores de polifosfato (OAP): Esses organismos são os principais responsáveis pelas variações nas concentrações de fósforo no meio, uma vez que em ambientes anaeróbios convertem matéria carbonácea do meio em polihidroxialcanoatos (PHA), para isso quebram suas cadeias internas de polifosfato. Já em condições aeróbias, realizam a reação inversa, absorvem fósforo do meio e quebram a cadeia de PHA para conseguir energia, gerar novas células e recuperar as cadeias interna de polifosfato através da retirada de fósforo do meio externo.

Organismos acumuladores de glicogênio (OAG): Competem diretamente com os OAP descritos anteriormente, pois também consomem matéria orgânica e se desenvolvem nas mesmas condições de anaerobiose, utilizam o glicogênio como fonte primária de energia para absorver os ácidos graxos voláteis e estocar PHA.

Essa diversidade de organismos presente nos grânulos deve-se sobretudo à formação de zonas de diferentes taxas de oxigenação (ROLLEMBERG et al., 2018), o que permite a existência de microrganismos aeróbios, anaeróbios e aeróbios facultativos (GAO et al., 2010; BASSIN et al., 2012).

Dessa maneira, o LGA torna-se capaz de realizar a degradação do fenol e de uma grande gama de outros compostos, como: substâncias orgânicas, nitrato, nitrito, amônio e fósforo (GAO et al., 2010). Ademais, também pela diversidade da comunidade de microrganismos, uma outra vantagem relevante desse processo é a possibilidade de realizar os processos de nitrificação e desnitrificação simultaneamente (FILALI et al. 2012).

Em virtude da distribuição de oxigênio no meio, tem-se que a distribuição de organismos anaeróbios e anaeróbios facultativos ocorre predominantemente nas camadas mais internas dos grânulos, uma vez que essas têm contato dificultado com o oxigênio enquanto os organismos aeróbios permanecem nas áreas superficiais do grânulo, onde o contato com o oxigênio é favorecido (SARMA; TAY; CHU, 2017)

2.4 Remoção de nutrientes

2.4.1 Fósforo

Embora a CONAMA 430 não apresente valores limites para as quantidades de fósforo a serem descartadas em efluentes, tem-se que sua eliminação é bastante relevante, uma vez que ele é um importante agente do processo de eutrofização, bastante nocivo para a vida marinha (SILVA et al., 2019).

A remoção biológica de fósforo ocorre através da ação dos organismos acumuladores de polifosfato (OAP), reguladas através da variação das zonas de regiões aeróbias e anaeróbias presentes no reator de LGA, sendo assim, essa remoção ocorre através da retirada da biomassa rica em fósforo do reator (VAN LOOSDRECHT et al., 1997; BASSIN et al., 2012a; ZENG; YUAN; KELLER, 2004; CARVALHO et al., 2007).

Em condições anaeróbias os OAP transformam uma fonte de carbono, preferencialmente ácidos graxos voláteis, em polímeros intracelulares (polihidroxialcanoatos – PHA) através da quebra das cadeias de polifosfato, liberando fósforo no meio líquido no processo. Já na fase aeróbia, há o consumo do PHA armazenado para a geração de energia, o que permite o crescimento celular e renovação da biomassa do meio, e a recomposição das cadeias internas de polifosfato, o crescimento de novas células gera a remoção de fósforo líquida (OEHMEN et al., 2007; SMOLDERS et al., 1995; ZENG; YUAN; KELLER, 2004; CARVALHO et al., 2007; VAN LOOSDRECHT et al., 1997; LU et al., 2006).

O metabolismo dos OAP demanda a presença de glicogênio em fase anaeróbia uma vez que essa substância fornece NADH_2 , que realiza a redução dos ácidos graxos voláteis em PHA (Figura 2.2) (VAN LOOSDRECHT et al., 1997; SMOLDERS et al., 1995).

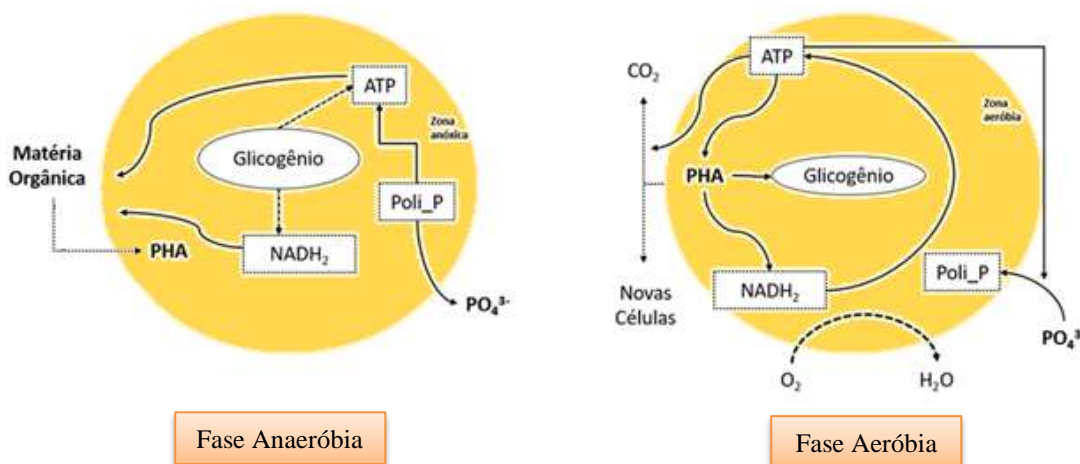


Figura 2.2: Esquema representativo dos processos envolvidos no metabolismo dos organismos acumuladores de polifosfato (OAP).

Fonte: Adaptado de Barros (2020) e Nunes (2021).

A fase de alimentação em condição anaeróbia favorece os OAP, uma vez que a matéria orgânica, majoritariamente, é consumida nessa etapa, reduzindo a proliferação dos organismos heterotróficos de crescimento rápido durante a fase de aeração, os quais prejudicariam as características dos grânulos aeróbios por formarem estruturas filamentosas, de pior característica de sedimentação (VAN LOOSDRECHT et al., 1997; BASSIN et al., 2012b).

Já o processo de remoção é favorecido ao adotar-se como fonte de carbono os ácidos graxos voláteis, como o acetato, pois a sua simplicidade molecular estrutural facilita sua metabolização (VON SPERLING, 2007).

Conforme descrito anteriormente, os OAG constituem um importante concorrente dos OAP, uma vez que ambos os grupos se desenvolvem nas mesmas condições alternantes anaeróbia e aeróbia, competindo pelo consumo do mesmo substrato. Eles utilizam o glicogênio como fonte de energia para transformar os ácidos graxos voláteis em PHA. Já na fase de aeração esse polímero é oxidado, o que induz o crescimento celular e o acúmulo de glicogênio (OEHMEN et al., 2007; ROLLEMBERG et al., 2018; YAGCI et al., 2007).

2.4.2 Nitrogênio

A remoção biológica de nitrogênio ocorre em duas etapas. A primeira é a oxidação de nitrogênio na forma amoniacal, conhecida como nitrificação, e que é dividida em duas etapas, sendo a primeira a nitritação, em que as bactérias oxidadoras de amônia (BOA) na fase da aeração, realizam a conversão da amônia em nitrito (Reação 2.1) para que posteriormente as bactérias oxidadoras de nitrito (BON) realizem a nitratação (segunda etapa da nitrificação), convertendo o nitrito a nitrato (Reação 2.2).

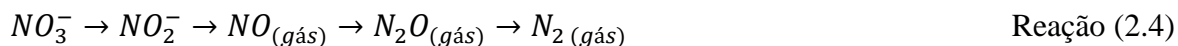


Somando ambas as reações, a reação global da nitrificação (Reação 2.3).



Para completar o processo de remoção biológica de nitrogênio a segunda etapa é a desnitrificação, em que há a redução de espécies nitrogenadas em nitrogênio gasoso, sob

condições de anaerobiose, com a matéria orgânica atuando como agente redutor (Reação 2.4) (ZENG; YUAN; KELLER, 2004; BASSIN et al., 2012b).



Essa reação pode ocorrer de forma incompleta, com a conversão parcial das espécies nitrogenadas em óxidos, como o N_2O , um dos gases responsáveis pelo grave problema do efeito estufa (SARMA; TAY; CHU, 2017).

Ambas as etapas da remoção do nitrogênio apresentam fatores que podem interferir em seus desempenhos. Por exemplo, a concentração de oxigênio dissolvido (OD), o pH e a temperatura (BASSIN & DEZOTTI, 2018; VON SPERLING, 2007). Na nitrificação é necessária a presença de, no mínimo, 2 mg.L^{-1} de oxigênio dissolvido. Já para a desnitrificação adota-se baixas quantidades de OD, uma vez que o processo ocorre na ausência de oxigênio (VON SPERLING, 2007).

Já a temperatura afeta o crescimento, a cinética de ambas as reações, sendo a temperatura ótima aproximadamente entre 25 e 36°C para a nitrificação e entre 35 e 50°C para a desnitrificação. Em temperaturas superiores, há a desnaturação das proteínas dos organismos envolvidos, enquanto que em temperaturas inferiores, há a inibição do metabolismo destes (VON SPERLING, 2007). Por fim, o pH ótimo para a nitrificação é entre $7,2$ e 8 , porém como visto na reação 2.1, nesse processo há a liberação da espécie H^+ para o meio, o que leva a uma redução gradual do pH do meio. Dessa maneira, torna-se de extrema importância a capacidade de tamponamento do meio. Já para a desnitrificação o pH ideal encontra-se na faixa de 6 a 8 , e nesse caso o controle do pH é natural, visto que esta reação tende a alcalinizar o meio e procede a etapa de nitrificação (VON SPERLING, 2007).

2.4.3 Nitrificação e desnitrificação simultâneas (SND)

Uma das principais vantagens do LGA é a possibilidade de ocorrência do processo de nitrificação e desnitrificação simultaneamente (SND do inglês *Simultaneous nitrification and denitrification*). Esse processo só é possível, pois nos grânulos há regiões de diferentes taxas de oxigenação, permitindo que a nitrificação ocorra nas zonas oxigenadas, enquanto a desnitrificação ocorra nas zonas de menores taxas de oxigênio (Figura 2.3) (NANCHARAI AH e REDDY, 2018).

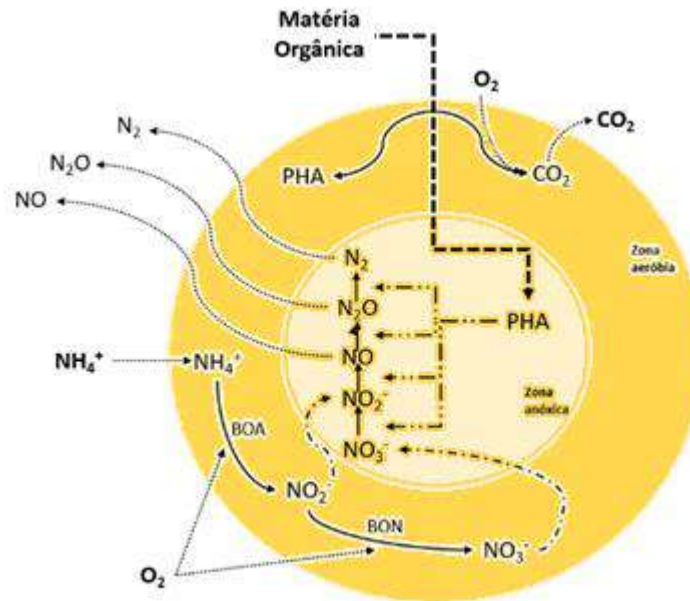


Figura 2.3: Modelo conceitual dos principais processos biológicos envolvidos na remoção de carbono e nitrogênio em lodo granular aeróbio.

Fonte: Adaptado de Guimarães (2017), Nancharaiah e Reddy (2018) e Nunes (2021).

Há parâmetros que devem ser ajustados para permitir uma melhor ocorrência da SND, sendo o principal a concentração de OD. É ideal que esta permaneça próxima a 2,5 mg/L, uma vez que para esse valor, as condições de oxigenação da nitrificação são preservadas, bem como garante a manutenção das zonas anóxicas. Ao adotar-se valores superiores a essa referência as quantidades de nitrogênio sofrem redução em virtude do favorecimento do processo de desnitrificação. (WANG et al.,2020)

2.4.4 Fenol

O fenol é um composto orgânico aromático usualmente presente em resíduos industriais. Este caracteriza-se por ser um resíduo tóxico de alta estabilidade, com baixa volatilidade e alta afinidade com a água, tornando sua degradação difícil (PRPICH & DAUGULIS, 2005). Dessa forma, seu tratamento torna-se uma preocupação mundial (JIANG et al. 2006; MICHALOWICZ & DUDA, 2007; BUTTINO & FELLIPI, 1975).

Em organismos vivos o fenol é capaz de afetar o sistema nervoso e sanguíneo, através da redução do número e tamanho de hemácias (HOFTMAN & VINK, 1970). Ademais, observou-se uma queda no número de eritrócitos, proteínas e colesterol em plasma sanguíneo (KARNOVIC & ORZETIC, 1988) e também há evidências de que compostos

fenólicos são capazes de reduzir as taxas de reprodução dos organismos marinhos (HOFTMAN & VINK, 1970).

Embora, existam agentes naturais capazes de produzir compostos fenólicos nesses meios aquáticos, como algas vermelhas (FENICEL, 1975), a principal fonte desses compostos continua sendo através do descarte indevido de efluentes contaminados (NIIMI & MC FADDEN, 1982). Nesse contexto, torna-se imprescindível o uso de técnicas eficientes para eliminação dessa substância.

Notórias fontes de descarte de grandes quantidades de efluentes contendo fenol são as refinarias, sendo a principal fonte desse contaminante provinda do craqueamento catalítico em leito fluidizado, enquanto que em estações de tratamento, as principais fontes são os resíduos cáusticos neutralizados, o tanque de drenagem de água e o efluente do dessalinizador (ALJUBOURY et al., 2017).

Somado a isso, é comprovado que o descarte dessa substância em ecossistemas aquáticos gera danos às populações marinhas, em concentrações já na faixa de ppm (BUTTINO & FELLIPI, 1975). Por exemplo, nesses meios, o fenol é relevante no processo de magnificação trófica em diversas cadeias alimentares, sendo capaz até mesmo de gerar danos à saúde humana devido ao consumo de organismos marinhos contaminados (BUIKEMA et al., 1979)

Diversos estudos demonstraram que os reatores realizando o processo de lodo granular aeróbio foram capazes de suportar altas cargas de fenol. Por exemplo, Ho et al. (2009) avaliaram a remoção de fenol tanto em lodos ativados, quanto em sistemas de LGA em concentrações variando entre 500 a 5000 mg.L⁻¹. Observou-se que o sistema com lodos ativados apresentou eficiência de remoção até 3000 mg.L⁻¹, enquanto que o sistema com LGA conseguiu remover concentrações até de 5000 mg.L⁻¹. Liu et al. (2009) demonstraram que o uso de uma distribuição de grânulos de menores diâmetros faz com que a atividade biológica de eliminação do fenol reduza a menores taxas com o tempo de exposição, uma vez que os organismos responsáveis por esse processo se encontram distribuídos na parte mais externa dos grânulos. Zhang e Tay (2016) observou a importância do co-metabolismo para a biodegradação do fenol, visto que o reator operando somente com fenol como fonte de carbono teve seus grânulos desfeitos com o passar do tempo, já o reator contendo tricloroetileno manteve sua estrutura estável durante semanas de operação. Ademais, Tomar e Chakraborty (2018) obtiveram uma remoção de 99% de fenol, contendo 400 mg.L⁻¹ afluente, e 94-96% de DQO em um reator de LGA, observando que o melhor tempo de ciclo para a granulação foi de 6 horas.

3. Materiais e Métodos

3.1 Sistema operacional

Os experimentos foram realizados em um reator em bateladas sequenciais (RBS), que consistia em um cilindro de acrílico. Junto a ele tanques de armazenamento de líquidos, bombas de alimentação e de descarte, rotâmetro, compressor de ar e temporizadores completavam o sistema utilizado (Figura 3.1).

O reator apresentava diâmetro interno (D) de 5 cm e altura útil (H) de 79 cm, tendo assim uma razão H/D de aproximadamente 15 cm. O volume de trabalho foi de 1,5 L, com o descarte do efluente tratado realizado a 30 cm da base do reator, sendo assim, a troca volumétrica foi de 63%.

O ciclo utilizado foi de 3h, sendo 60 min de alimentação anaeróbia realizada pela base do reator, 112 min de aeração feita por um compressor de ar ligado a um difusor poroso localizado na base do reator, 3 min de sedimentação e 5 min de descarte. A cada ciclo, 0,95 L de afluente era alimentado ao reator, sendo o volume descartado o mesmo que o alimentado, sobrando 0,55 L no reator de volume fixo. O tempo de retenção hidráulica (TRH) foi de 4,7 h.

A vazão de ar insuflado no reator foi controlada por um rotâmetro, fazendo com que a concentração de oxigênio dissolvido (OD) permanecesse entre 4 e 6 mg.L⁻¹. A temperatura foi mantida em torno de 26°C e o pH variou conforme os processos biológicos foram acontecendo no reator, porém se mantendo entre 7 e 8.

Os temporizadores automatizaram as bombas e o compressor de ar fazendo-os ligarem e desligarem, visando controlar o tempo de cada etapa do ciclo do RBS.

Semanalmente, foram preparadas soluções para a alimentação do reator em 2 tanques de 10 L. Um tanque continha a solução A, fonte carbonácea, e o outro tanque continha a solução B, fonte de nitrogênio e fósforo e uma solução de micronutrientes (Tabela 3.2). As composições das soluções A e B estão na Tabela 3.1. O efluente sintético visou simular um esgoto doméstico, dessa forma eram alimentados 158,3 mL das soluções A e B, misturados a 633,4 mL de água da torneira, ao reator, para obter uma concentração de 400 mgL⁻¹ de DQO, 50 mgL⁻¹ de NH₄⁺-N e 16 mgL⁻¹ de PO₄³⁻-P (METCALF e EDDY, 1991). Com o TRH de 4,7 h e essas concentrações, a carga orgânica foi de 2,0 kgDQO.m⁻³dia⁻¹, a nitrogenada foi de 0,25 kgNH₄⁺-N m⁻³dia⁻¹, e a de fósforo foi de 0,08 kgPO₄³⁻-P.m⁻³dia⁻¹.

Tabela 3.1: Composição das soluções A e B.

Solução A		Solução B	
Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)	Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)
Acetato de Sódio (C ₂ H ₂ NaO ₂ .3H ₂ O)	5200	Cloreto de Amônio (NH ₄ Cl)	1150
Sulfato de Magnésio (MgSO ₄ .7H ₂ O)	445	Fosfato de Potássio Dibásico (K ₂ HPO ₄)	368
Cloreto de Potássio (KCl)	175	Fosfato de Potássio Monobásico (KH ₂ PO ₄)	143,5
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂)	364	Solução de micronutrientes	

*A solução de micronutrientes foi adicionada na proporção de 0,5 mL.L⁻¹.

Tabela 3.2: Composição da solução de micronutrientes.

Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)	Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)
Cloreto de Manganês II (MnCl ₂)	3220	Molibdato de Amônio ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄)	1036
Cloreto de Cobalto II (CoCl ₂)	880	Sulfato de Cobre (CuSO ₄)	1004
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂)	5540	Sulfato ferroso (FeSO ₄)	2728
Sulfato de Zinco (ZnSO ₄)	12354	Ácido etileno diamino tetracético (EDTA)	5000

Fonte: Bassin (2008); Vishniac e Santer (1957).

Uma foto do sistema operacional pode ser observada na Figura 3.1.

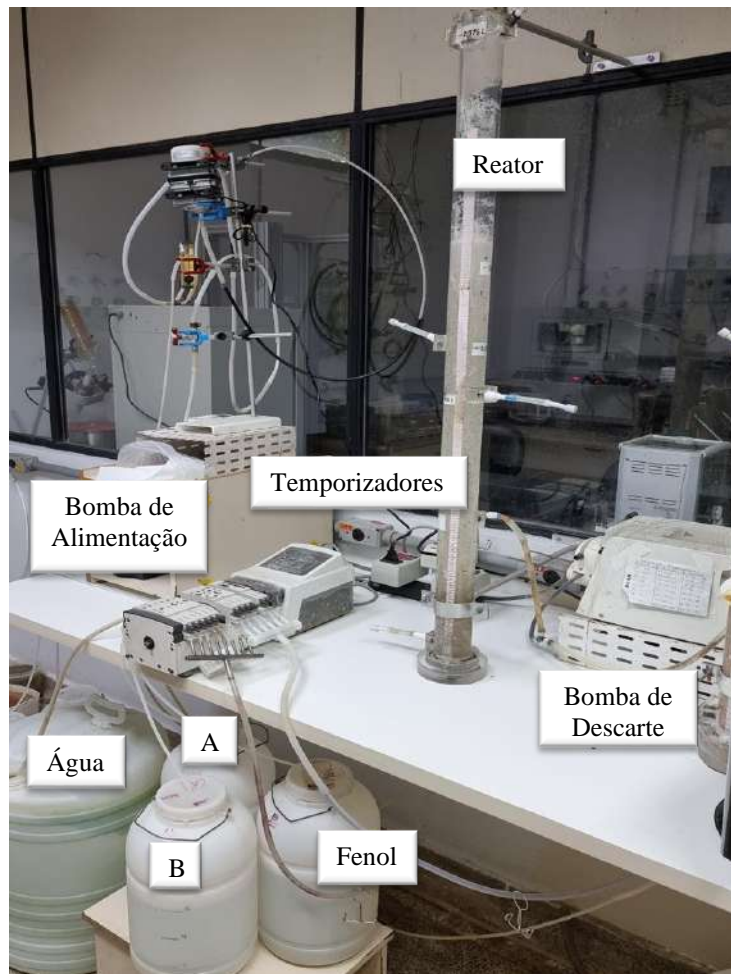


Figura 3.1: RBS utilizado nos experimentos. Em destaque, as bombas de alimentação e de descarte, os temporizadores e as soluções que alimentam o reator, água, A, B e fenol.

3.2 Inserção de fenol

Inicialmente o reator operou sem a alimentação de fenol, a fim de ter uma base de comparação para os regimes seguintes. Fenol foi inserido em concentrações encontradas em efluentes industriais, especialmente os de refinaria. Com isso, um terceiro tanque de 10 L foi adicionado ao sistema, contendo solução de fenol em diferentes concentrações, dependendo do regime, e NaCl suficiente para que a concentração de cloreto fosse de $1.500 \text{ mgCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$. Este último tanque adicionado, contendo a solução C, foi misturado juntamente com as soluções A e B, e a 158,3 mL dessas soluções, foi acrescido 474,9 mL de água da torneira antes de adentrar o reator, como observado na Figura 3.2.

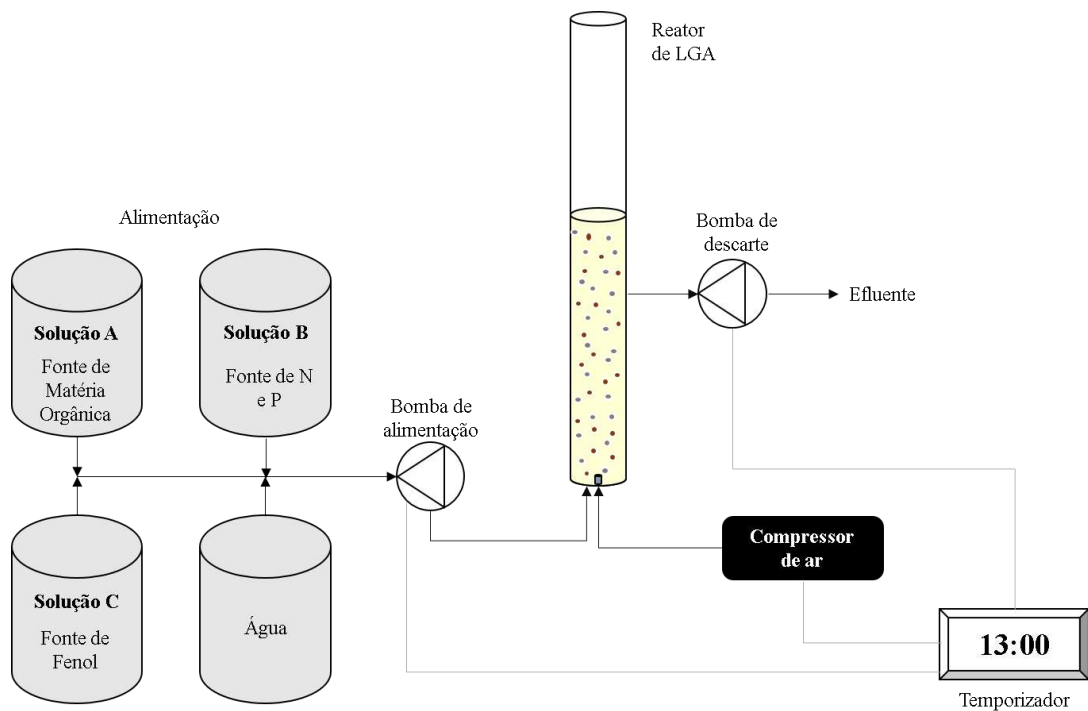


Figura 3.2: Aparato experimental com adição do tanque da solução C (fenol + cloreto).

O reator operou em 4 regimes diferentes, nos quais a concentração de fenol foi aumentada gradualmente (0, 20, 50, 100 mg.L⁻¹), conforme mostrado na Tabela 3.3. A ideia inicial era operar também com um regime de 200 mg.L⁻¹, que não foi realizado devido à problemas operacionais (falta de aeração) e o curto tempo para a recuperação da biomassa. Esse problema prejudicou a biomassa, para sua recuperação foi necessário diminuir a concentração de fenol de 100 mg.L⁻¹ para 50 mg.L⁻¹, para que, em seguida fosse aumentada para 100 e, por fim, 200 mg.L⁻¹, não houve tempo hábil de estudar a última concentração. Vale comentar que esse período de recuperação da biomassa é chamado de período de transição.

Uma solução mãe de concentração 10.000 mg.L⁻¹ de fenol foi preparada, pesando 20 g de fenol avolumado com água destilada em um balão volumétrico de 2 L. A partir desta solução mãe foi coletado certo volume e diluído em 10 L de modo a ter a concentração de fenol pré-estabelecida, gerando uma DQO de aproximadamente 2,3 vezes maior que a concentração de fenol inserida no sistema.

Tabela 3.3: Concentrações de fenol, DQO proveniente do acetato e do fenol e duração dos regimes.

Regime	Fenol (mg.L ⁻¹)	DQO teórica Acetato (mg.L ⁻¹)	DQO teórica Fenol (mg.L ⁻¹)	Dias
1	0	400	0	0 – 160
2	20	400	46	161 – 187
3	50	400	113	188 – 229
4	100	400	226	230 – 342
Transição (recuperação dos grânulos)	50	400	113	343 – 369
Transição (recuperação dos grânulos)	100	400	226	370 – 425

A concentração de acetato foi mantida constante visto que é de extrema importância para o bom funcionamento do reator, pois os OAPs absorvem a matéria orgânica (ácidos graxos voláteis) na fase de alimentação anaeróbia. Com a ausência de acetato e somente fenol como fonte carbonácea, a remoção se dá majoritariamente na fase de aeração, o que favorece o crescimento de organismos filamentosos e prejudica a estabilidade dos grânulos (NUNES, 2021).

3.3 Monitoramento

Amostras do afluente (t_0), após a alimentação anaeróbia (t_{60}) e do efluente no final do ciclo (t_{180}) foram coletadas, semanalmente, durante o período de operação do reator para a determinação de parâmetros físico-químicos, assim como amostras da biomassa também foram coletadas para a caracterização.

3.4 Análises

3.4.1 Análises físico-químicas

Primeiramente, todas as amostras (t_0 , t_{60} e t_{180}) foram filtradas em membrana de nitrato de celulose de porosidade de 0,45 μm para retenção de sólidos. As análises e os métodos utilizados encontram-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros físico-químicos avaliados no monitoramento do reator, métodos empregados e sua frequência analítica.

Parâmetro	Metodologia empregada	Frequência
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Digestão em refluxo fechado. Leitura em espectrofotômetro HACH [®] , modelo DR-2000 (5220 D – APHA, 1992)	Semanalmente
Fosfato (PO ₄ ³⁻ -P)	Método colorimétrico do Vanadomolibdato (4500 C – P – APHA, 1992) Espectrofotômetro HACH [®] , modelo DR-2000	Semanalmente
Nitrogênio Amoniacal (NH ₄ ⁺ -N)	Método colorimétrico do reagente de Nessler (4500 C - NH ₃ - APHA, 1992) Espectrofotômetro HACH [®] , modelo DR-2000	Semanalmente
Nitrato (NO ₃ ⁻)	Método colorimétrico Brucina (352.1 -APHA, 1976) Espectrofotômetro HACH [®] , modelo DR-2000	Semanalmente
Nitrito (NO ₂ ⁻)	Método colorimétrico do reagente NED (4500 - NO ₂ B - APHA, 1992) Espectrofotômetro HACH [®] , modelo DR-2000	Semanalmente
Fenol	Método colorimétrico da 4-aminoantipirina (5530 D – APHA, 1998) Espectrofotômetro HACH [®] , modelo DR-2000	Semanalmente

As eficiências de remoção foram calculadas através da Equação (3.1).

$$Ef. Remoção_i (\%) = \frac{(T_{0,i} - T_{180,i})}{T_{0,i}} * 100 \quad \text{Equação (3.1)}$$

Sendo:

i: parâmetros (DQO, NH₄⁺-N, PO₄³⁻-P e fenol);

Ef. Remoção: eficiência de remoção dos parâmetros mencionados (%);

T₀: concentração do parâmetro na alimentação do reator (mg.L⁻¹);

T₁₈₀: concentração do parâmetro no efluente do reator (mg.L⁻¹).

3.4.1.1 Fósforo

A Equação (3.2) observada por Nunes (2021) descreve a liberação de fósforo por parte dos OAPs.

$$LP = P_{t60} * 1,5 - (P_{t0} * 0,95 + P_{t180} * 0,55) \quad \text{Equação (3.2)}$$

Sendo:

LP : liberação de fósforo (mgP);

P_{t60} : concentração de fósforo no T_{60} (após alimentação anaeróbia) (mgP.L⁻¹);

P_{t0} : concentração de fósforo no T_0 (alimentação) (mgP.L⁻¹);

P_{t180} : concentração de fósforo no T_{180} (efluente) (mgP.L⁻¹);

0,95: volume alimentado no reator (L);

0,55: volume que permanece no reator após descarte do efluente (L);

1,5: volume do reator após alimentação completa (L).

A liberação de fósforo é correlacionada com a quantidade de matéria orgânica consumida na alimentação, visto que, como já mencionado, os OAPs consomem DQO quebrando a cadeia de polifosfato liberando assim o fósforo no meio. A Equação (3.3) descreve essa relação, conforme observado por Nunes (2021).

$$LP \left(\frac{mgP}{mgDQO_{consumida}} \right) = \frac{LP (mgP)}{DQO_{t0} * 0,95 + DQO_{t180} * 0,55 - DQO_{t60} * 1,5} \quad \text{Equação (3.3)}$$

Sendo:

DQO_{t0} : concentração de DQO no T_0 (alimentação) (mgO₂.L⁻¹);

DQO_{t60} : concentração de DQO no T_{60} (após alimentação anaeróbia) (mgO₂.L⁻¹);

DQO_{t180} : concentração de DQO no T_{180} (efluente) (mgO₂.L⁻¹).

3.4.1.2 Nitrogênio

O nitrogênio está presente no sistema de lodo granular aeróbio na forma de amônia, nitrito e nitrato. Esses compostos são transformados através do metabolismo encontrado nos grânulos, sendo eles, os nitrificantes, que realizam a oxidação da amônia em nitrito e posteriormente em nitrato, e os desnitrificantes, que reduzem o nitrato e o nitrito a nitrogênio gasoso. O nitrogênio amoniacal também pode servir para o crescimento da biomassa através da assimilação. Para os cálculos, foi admitido que todo nitrogênio amoniacal removido, subtraído do nitrogênio assimilado, corresponde ao nitrogênio amoniacal convertido a compostos nitrogenados oxidados pela nitrificação.

A concentração de nitrogênio amoniacal utilizada para crescimento microbiano pode ser determinada através da modificação da equação de Wan, Bessière e Sperândio (2009) (Equação 3.4).

$$N_{ass} = f_N \left(\frac{\Delta SSV}{\Delta t} + SSV_{efl} * Q \right) * 1000$$

Equação (3.4)

Sendo:

f_N : fração de nitrogênio presente no lodo (0,12389 mgN.mg⁻¹ SSV) (WAN; BESSIERE; SPERÁNDIO, 2009);

Q : vazão de alimentação que é igual à vazão de saída (7,6 L.dia⁻¹);

SSV_{efl} : concentração de sólidos no efluente descartado (gSSV.L⁻¹);

1000: fator de conversão de g para mg.

ΔSSV : sólidos voláteis referentes ao crescimento da biomassa dentro do reator (gSSV);

Δt : diferença de tempo entre o dia em questão e o dia anterior (dias).

As equações propostas por Nunes (2021) permitiram calcular o nitrogênio que é removido por assimilação (Equação 3.5), convertido pela nitrificação (Equação 3.6) e a eficiência de remoção total de nitrogênio (Equação 3.7).

$$\eta_{ass}(\%) = \frac{N_{ass}}{(NH_4^+ - N_{t0}) * Q} \quad \text{Equação (3.5)}$$

Sendo:

η_{ass} : remoção de nitrogênio por assimilação;

N_{ass} : quantidade de nitrogênio amoniacal que foi utilizada pelos organismos para seu crescimento (mgN.d⁻¹);

$NH_4^+ - N_{t0}$: concentração de nitrogênio amoniacal no afluente (mgN.L⁻¹).

$$\eta_{nitri}(\%) = \frac{(NH_4^+ - N_{t0}) - (NH_4^+ - N_{t180}) - N_{ass}}{(NH_4^+ - N_{t0}) - N_{ass}} \quad \text{Equação (3.6)}$$

Sendo:

- $NH_4^+ - N_{t180}$: concentração de nitrogênio amoniacal no efluente (mgN.L⁻¹).

$$\eta_{total}(\%) = \frac{(NH_4^+ - N_{t0}) + (NO_3^- - N_{t0}) - (NH_4^+ - N_{t180}) - (NO_3^- - N_{t180})}{(NH_4^+ - N_{t0}) + (NO_3^- - N_{t0})} \quad \text{Equação (3.7)}$$

Sendo:

$NO_X^- - N_{t0}$: concentração de nitrito e nitrato somadas no afluente ($mgN.L^{-1}$);

$NO_X^- - N_{t180}$: concentração de nitrito e nitrato somadas no efluente ($mgN.L^{-1}$).

O percentual de nitrogênio removido por desnitrificação foi calculado pela Equação (3.8).

$$\eta_{Desnitri\text{f}}(\%) = \frac{(NH_4^+ - N_{t0}) + (NO_X^- - N_{t0}) - N_{ass} - (NH_4^+ - N_{t180}) - (NO_X^- - N_{t180})}{(NH_4^+ - N_{t0}) + (NO_X^- - N_{t0}) - (NH_4^+ - N_{t180}) - N_{ass}} \quad \text{Equação (3.8)}$$

A desnitrificação, além de ocorrer nas camadas anóxicas dos grânulos na fase de aeração, simultaneamente à nitrificação, também pode ocorrer na fase de alimentação, visto que durante essa etapa há matéria orgânica presente e há nitrito e nitrato remanescente do ciclo anterior, estabelecendo assim uma condição anóxica. A Equação (3.9) determina a eficiência de remoção de nitrogênio pela desnitrificação na fase de alimentação, enquanto a Equação (3.10) contabiliza a desnitrificação ocorrida na fase de aeração.

$$\eta_{desni.alimentação}(\%) = \frac{(NO_X^- - N_{t180} * 0,55) + (NO_X^- - N_{t0} * 0,95) - (NO_X^- - N_{t60} * 1,5)}{(NO_X^- - N_{t180} * 0,55) + (NO_X^- - N_{t0} * 0,95)} \quad \text{Equação (3.9)}$$

Sendo:

$NO_X^- - N_{t60}$: concentração de nitrito e nitrato após a alimentação anaeróbia ($mgN.L^{-1}$);

$$\eta_{desni.aeração}(\%) = \frac{(NO_X^- - N_{t60}) * 1,5 + [(NH_4^+ - N_{t0}) * 0,95 - (NH_4^+ - N_{t180}) * 0,95 - (N_{ass}/8)] - (NO_X^- - N_{t180}) * 0,95}{(NO_X^- - N_{t60}) * 1,5 + (NH_4^+ - N_{t0}) * 0,95 - (NH_4^+ - N_{t180}) * 0,95 - (N_{ass}/8)} \quad \text{Equação (3.10)}$$

Sendo:

$NH_4^+ - N_{t180}$: concentração de nitrogênio amoniacal no efluente ($mgN.L^{-1}$);

$NH_4^+ - N_{t0} - NH_4^+ - N_{t180} - N_{ass}$: representa a fração de nitrogênio amoniacal convertida a $NO_X^- - N$;

8: número de ciclos por dia.

A quantidade de $NO_x - N$ gerado que foi transformado em nitrogênio gasoso é calculada pela Equação (3.11), sendo esta a eficiência de desnitrificação.

$$Ef. desn. (\%) = \frac{(NO_X^- - N_{formado}) - (NO_X^- - N_{t180})}{(NO_X^- - N_{formado})} * 100 \quad \text{Equação (3.11)}$$

As Equações (3.12) e (3.13) especificam os termos contidos na equação (3.11).

Sendo:

$$(NO_X^- - N_{formado}) (mgN/ciclo) = (NH_4^+ - N_{removido}) - \frac{N_{ass}}{8} \quad \text{Equação (3.12)}$$

$$(NO_x^- - N_{t180}) \left(\frac{mgN}{ciclo} \right) = (NO_x^- - N_{t180}) * 0,95 \quad \text{Equação (3.13)}$$

A Equação (3.14) calcula a quantidade de amônia removida necessária para o cálculo do $NO_x^- - N_{formado}$.

$$(NH_4^+ - N_{removida}) \left(\frac{mgN}{ciclo} \right) = [(NH_4^+ - N_{t0}) - (NH_4^+ - N_{t180})] * 0,95 \quad \text{Equação (3.14)}$$

3.4.2 Características da biomassa

O lodo granular aeróbio utilizado no reator de batelada sequenciais pode ser observado na Figura 3.3. Eles consistem em estruturas esféricas, rugosas e como já mencionado possuem uma zona aeróbia e uma zona anaeróbia, com diversas culturas de microrganismos presentes, sendo os principais, selecionados nesse caso, os OAPs.



Figura 3.3: Lodo granular aeróbio

3.4.3 Índice volumétrico de lodo (IVL)

Esse parâmetro foi determinado seguindo o método SM 2710 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), sendo calculado nos tempos de 5 min (IVL₅) e 30 min (IVL₃₀). Para a execução do método, foi necessário a retirada do licor misto durante a fase de aeração do reator, sendo colocado 250 mL deste em uma proveta e anotou-se o volume sedimentado em 5 e 30 min. O IVL foi obtido através da Equação (3.15).

$$IVL_t = \frac{V_t * 10^6}{V_0 * SST} \quad \text{Equação (3.15)}$$

Sendo:

t : tempo de sedimentação em min;

V_t : volume de lodo sedimentado após 5 e 30 min de sedimentação (mL);

V_0 : volume da proveta quando cheia (250 mL);

SST é a concentração de sólidos totais da amostra em mL.g⁻¹;

10⁶: fator de conversão de L para mL e de mg para g.

A razão IVL₃₀/IVL₅ também é calculada pois é um indicador do processo de granulação. Quanto mais próxima a 1, mais a granulação é completa e estável, e melhor é a sedimentabilidade do lodo.

3.4.4 Concentração de sólidos no reator

O método de Pronk *et al.* (2014) foi utilizado para a determinação da concentração de sólidos no reator de lodo granular, sendo eles sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV). Esse método consiste em registrar o volume de lodo sedimentado no reator durante a fase de alimentação, e conforme a Equação (3.16), é determinado através do volume cilíndrico do reator.

$$V_L = \pi * \frac{D^2}{4} * h_L * 0,001 \quad \text{Equação (3.16)}$$

Sendo:

V_L : volume de lodo (L);

D : diâmetro do reator (5 cm);

h_L : altura de lodo observada no reator (cm);

0,001: fator de conversão de cm³ para L.

Uma alíquota de 5 mL de grânulos foi colocada em uma proveta e vertida em um cadinho, previamente seco, durante 1 hora, colocado em uma mufla à temperatura de 560 °C e resfriado à temperatura ambiente em dessecador com sílica como o agente dessecante. Após resfriado, o cadinho foi pesado (P1) em balança analítica e sua massa anotada. O cadinho contendo os grânulos foi levado à estufa durante 24 horas a uma temperatura de 105 °C, tendo o seu peso novamente medido (P2) depois de resfriado em dessecador. Por fim, o cadinho foi colocado na mufla por 1 hora, tendo um novo peso aferido (P3) após ser resfriado.

Para determinar os SST e SSF presentes nessa alíquota, foram utilizadas as Equações (3.17) e (3.18), respectivamente.

$$SST_{proveta} = P_2 - P_1 \quad \text{Equação (3.17)}$$

Sendo:

$SST_{proveta}$: sólidos totais na proveta (gSST);

P_1 : peso do cadinho após 1 h na mufla à temperatura de 560°C (g);

P_2 : peso do cadinho contendo a biomassa após 24 h em estufa à temperatura de 105°C (g).

$$SSF_{proveta} = P_3 - P_1 \quad \text{Equação (3.18)}$$

Sendo:

$SSF_{proveta}$: sólidos fixos na proveta (gSSF);

P_3 : peso do cadinho contendo a biomassa após 1 h em mufla à temperatura de 560°C (g).

Os SSV foram calculados subtraindo os SSF dos SST.

Os resultados obtidos são dos sólidos presentes na amostra de 5 mL, sendo assim, a extrapolação deve ser realizada para a determinação da concentração de sólidos presentes no reator, sendo ela obtida considerando volume de biomassa presente no interior do mesmo.

Os sólidos totais (SST) e fixos (SSF) no reator foram calculados, respectivamente, pelas Equações (3.19) e (3.20).

$$SST_{reator} = \frac{SST_{proveta} * V_L * 1000}{V_{proveta}} \quad \text{Equação (3.19)}$$

Sendo:

SST_{reator} : sólidos totais no reator (gSST);

$V_{proveta}$: volume da proveta (5 mL);

1000: fator de conversão de mL para L.

$$SSF_{reator} = \frac{SSF_{proveta} * V_L * 1000}{V_{proveta}} \quad \text{Equação (3.20)}$$

Sendo:

SSF_{reator} : sólidos fixos no reator (gSSF);

1000: fator de conversão de mL para L.

Para o cálculo dos sólidos suspensos voláteis no reator, o cálculo realizado para a determinação dos SSV na proveta também é válido.

Após a obtenção da massa de SST, SSF e SSV no reator, a concentração desses podem ser calculadas pela Equação (3.21).

$$SST, SSF, SSV \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{SST, SSF, SSV (g)}{V_{reator}} \quad \text{Equação (3.21)}$$

Sendo:

V_{reator} : volume do reator (1,5 L).

3.4.5 Concentração de sólidos no efluente

A metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) foi a utilizada para quantificar os sólidos suspensos (totais, fixos e voláteis) no efluente.

Uma membrana de fibra de vidro, previamente lavada com água destilada e disposta em um cadinho, é levada à mufla com temperatura de 560°C durante 1 hora e tem suas etapas seguintes iguais às realizadas para sólidos no reator. No efluente descartado são coletados 100 mL e esse volume é filtrado na membrana previamente pesada com o cadinho (P1). O cadinho com a membrana contendo os sólidos suspensos é levado à estufa com temperatura de 105°C por 24 horas e pesado após resfriamento no dessecador (P2). Novamente o conjunto é levado a mufla à 560°C por 1 hora e aferido o seu peso após ser resfriado (P3).

Os SST e SSF foram calculados pelas Equações (3.22) e (3.23), respectivamente.

$$SST_{efluente} = P_2 - P_1 \quad \text{Equação (3.22)}$$

Sendo:

$SST_{efluente}$: sólidos suspensos totais no efluente (gSST);

P_1 : peso do cadinho com a membrana após 1 h na mufla à 560°C (g);

P_2 : peso do cadinho com a membrana contendo a biomassa em suspensão após 24 h na estufa à 105°C (g).

$$SSF_{efluente} = P_3 - P_1 \quad \text{Equação (3.23)}$$

Sendo:

- $SSF_{efluente}$: sólidos suspensos fixos no efluente (gSSF);

- P_3 : peso do cadinho com a membrana contendo a biomassa em suspensão após 1h na mufla à 560°C (g).

Assim como para os sólidos no reator, os SSV foram calculados pela subtração dos sólidos suspensos totais dos sólidos suspensos fixos.

O cálculo das concentrações de SST, SSF e SSV (g.L^{-1}) foi realizado pela Equação (3.24).

$$SST, SSF, SSV \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = \left(\frac{SST, SSF, SSV (\text{g})}{V_{amostra}} \right) * 1000 \quad \text{Equação (3.24)}$$

Sendo:

$V_{amostra}$: volume de efluente coletado para análise de sólidos (100 mL);

1000: fator de conversão de mL para L.

4. Resultados e Discussão

4.1 Breve histórico

No período de operação do reator alguns problemas operacionais aconteceram, como a falta de energia no laboratório e de aeração para o sistema. Como o processo é dependente de oxigênio dissolvido, a falta de aeração acarretou na perda da maior parte dos grânulos, fazendo com que fosse necessário um retrocesso para o regime de 50 mg.L⁻¹ e posteriormente para o de 100 mg.L⁻¹, novamente, para a recuperação desses grânulos. Essa recuperação teve como objetivo continuar a operação para a adição de 200 mg.L⁻¹ de fenol, concentração essa não realizada nesse estudo por questões de tempo.

4.2 Remoção de matéria orgânica

4.2.1 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO afluyente média dos regimes 1, 2, 3 e 4 foi de 396 mg.L⁻¹, 475 mg.L⁻¹, 420 mg.L⁻¹ e 699 mg.L⁻¹, respectivamente. O perfil de remoção de DQO ao longo dos regimes está demonstrado na Figura 4.1, onde pode-se observar uma eficiência de remoção majoritariamente acima de 75%. A DQO efluente esteve dentro dos padrões da legislação brasileira (CONAMA, 2011). É observado uma maior remoção na fase de alimentação anaeróbia nos regimes 1, 2 e 3, conforme o esperado, visto que nessa fase os OAPs consomem a matéria orgânica. Porém, no regime 4, uma boa parte é removida durante a fase de aeração, pois o fenol é degradado na fase de alimentação por co-metabolismo por conta da presença de acetato, fazendo com que em 100 mg.L⁻¹ uma parte desse composto fosse carregada para a fase de aeração sem ser biodegradado. É possível observar também um decréscimo da eficiência de remoção no dia 411, sendo este causado pela desestabilização dos grânulos devido à falta de aeração. Vale ressaltar que após o dia 278 foi realizado um regime de transição para a recuperação dos grânulos, que foram perdidos por problemas na aeração, diminuindo a concentração afluyente de fenol para 50 mg.L⁻¹, explicando assim a diminuição brusca de DQO afluyente.

No geral, a remoção de DQO em reatores de LGA é de 80 a 90% na ausência de fenol, já na sua presença não foram observadas alterações significativas no desempenho (MUÑOZ-PALAZON *et al.*, 2019).

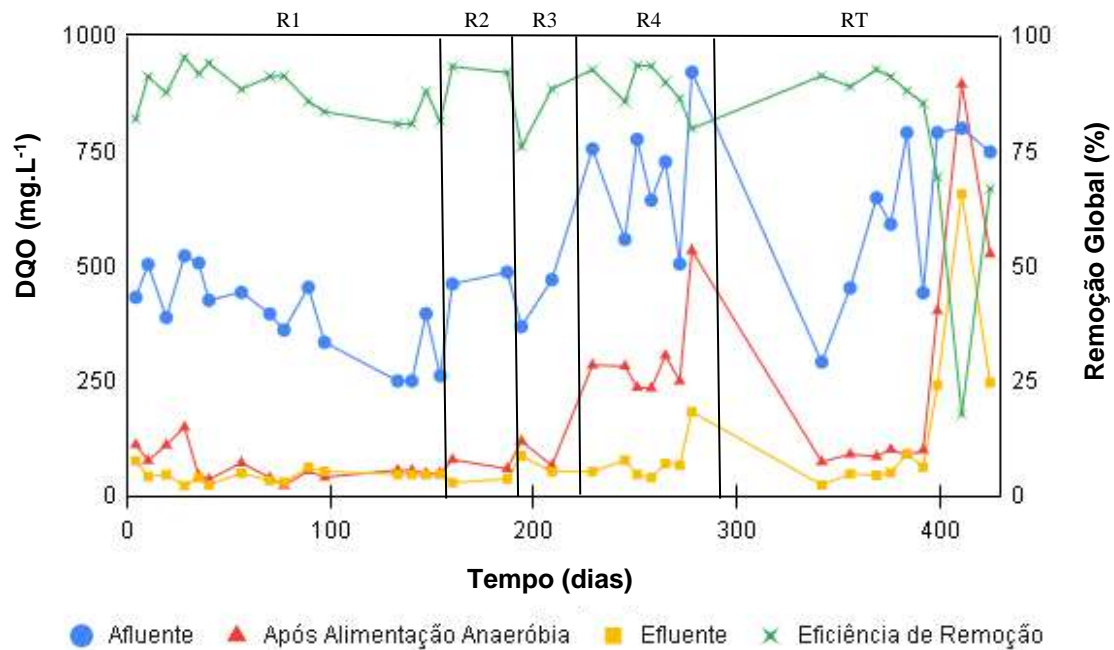


Figura 0.1: Perfis temporais de matéria orgânica (DQO) e eficiência de remoção de DQO ao longo dos regimes aplicados. (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

Na Figura 4.2 é mostrada a remoção de DQO durante a fase de alimentação anaeróbia e durante a fase de aeração. No regime 1, 2 e 3 (0, 20 e 50 mg.L⁻¹ de fenol, respectivamente) a maior parte da DQO foi removida durante a fase de alimentação e no regime 4 o inverso ocorre, sendo a maior parte removida durante a aeração. Percebe-se assim uma tendência de diminuição da remoção de matéria orgânica durante a fase de alimentação conforme a concentração de fenol foi aumentando. Essa tendência se dá pois em maiores concentrações de fenol este não é completamente biodegradado, pois a preferência é do acetato, visto que é um AGV, logo o fenol resta para ser consumido durante a fase de aeração. Após o dia 278, com a redução da concentração de fenol para 50 mg.L⁻¹, foi possível observar, novamente, uma maior remoção durante a fase de alimentação, confirmando assim a tendência descrita anteriormente.

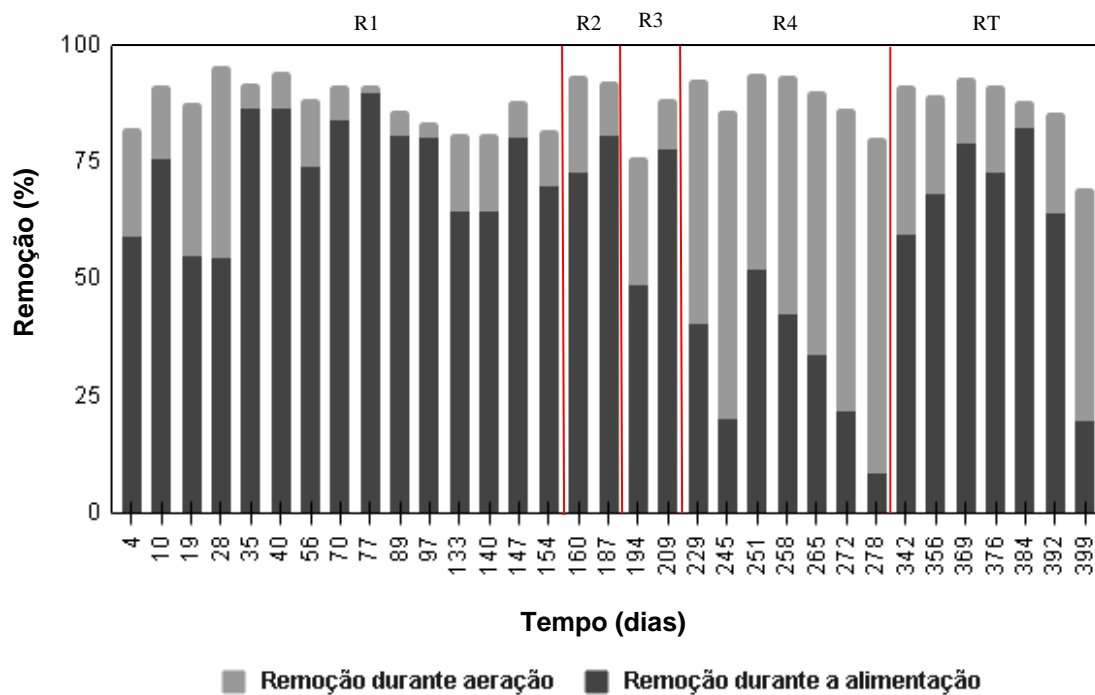


Figura 0.2: Remoção de DQO durante a alimentação anaeróbica e durante a fase aerada ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados. (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

As cargas orgânicas volumétricas aplicadas e removidas ao longo dos regimes estão expostas na Figura 4.3, corroborando com os dados mostrados anteriormente. Em menores concentrações de fenol, a carga aplicada de DQO é majoritariamente removida durante a alimentação. No regime 1 é observado que 84% da DQO é removida na fase de alimentação anaeróbica, no regime 2 é removida 82%, no regime 3 um decaimento dessa porcentagem já pode ser visto com 78% sendo removido na fase anaeróbica e por fim no regime 4 o contrário acontece, com 65% sendo removido na fase de aeração. Os resultados revelam que, conforme a concentração de fenol aumenta, esse composto é carregado para a fase de aeração, por conta dos OAPs preferirem os AGV, visto que estes são compostos de mais fácil assimilação.

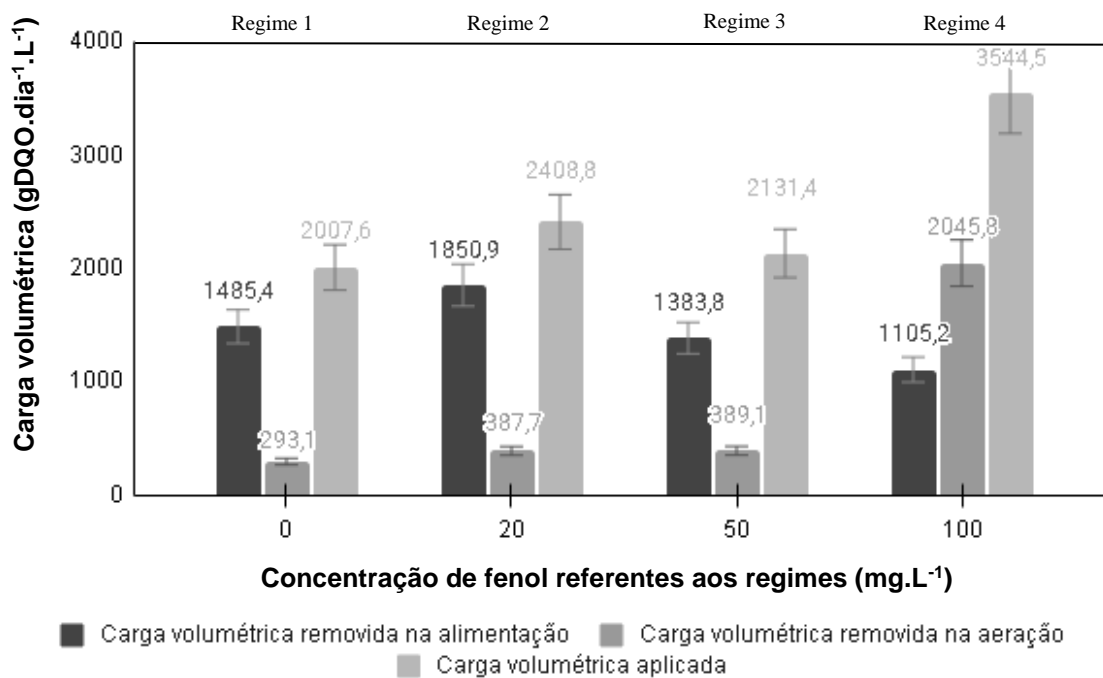


Figura 0.3: Cargas orgânicas volumétricas aplicadas e removidas ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (RT = regime de transição).

4.2.2 Fenol

O fenol foi adicionado gradativamente para uma boa adaptação da biomassa e o perfil temporal de fenol para cada regime estudado está mostrado na Figura 4.4. Nos regimes 2, 3 e 4 foi alimentado ao reator em média 20 mg.L⁻¹, 59 mg.L⁻¹, 161 mg.L⁻¹ de fenol, respectivamente. No regime 1 não foi adicionado fenol ao afluente. O sistema de LGA foi capaz de biodegradar, aproximadamente, 100% do fenol em todas as concentrações adicionadas (20 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹). Isso mostra uma boa adaptabilidade da biomassa ao composto tóxico.

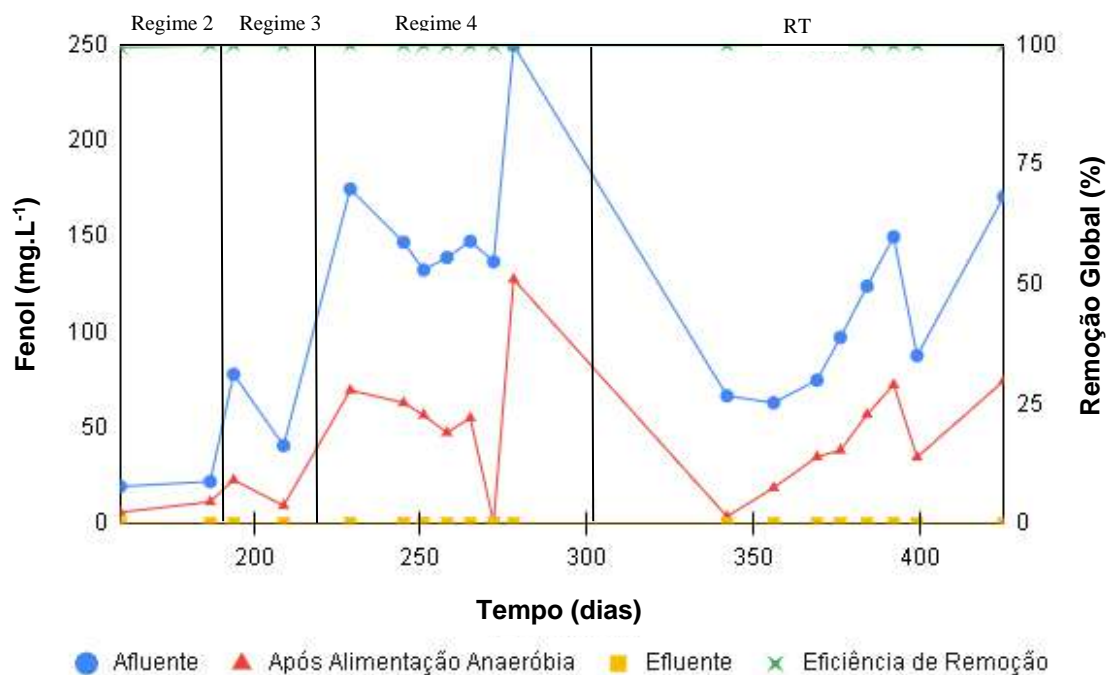


Figura 0.4: Perfis temporais de concentração de fenol e sua remoção global ao longo dos regimes estudados. (RT = regime de transição)

A Figura 4.5 mostra a remoção do fenol nas fases de alimentação anaeróbia e aeração durante o ciclo de operação do RBS. Maior parte do fenol foi removida durante a fase de aeração nos regimes 2 e 4, já no regime 3 a remoção aconteceu majoritariamente na alimentação, sem uma tendência clara observada. Vale ressaltar que a degradação do fenol é realizada na fase de alimentação por co-metabolismo através de enzimas produzidas pelos microrganismos que assimilam o acetato (CAMPO e DI BELLA, 2019). Já na fase de aeração, o fenol é consumido preferencialmente pelos OHO, visto que os OAP consomem matéria orgânica em anaerobiose. O fenol é o substrato secundário em comparação com o acetato de sódio, este último por ser de mais fácil assimilação é o substrato preferencial dos OAP e OAG.

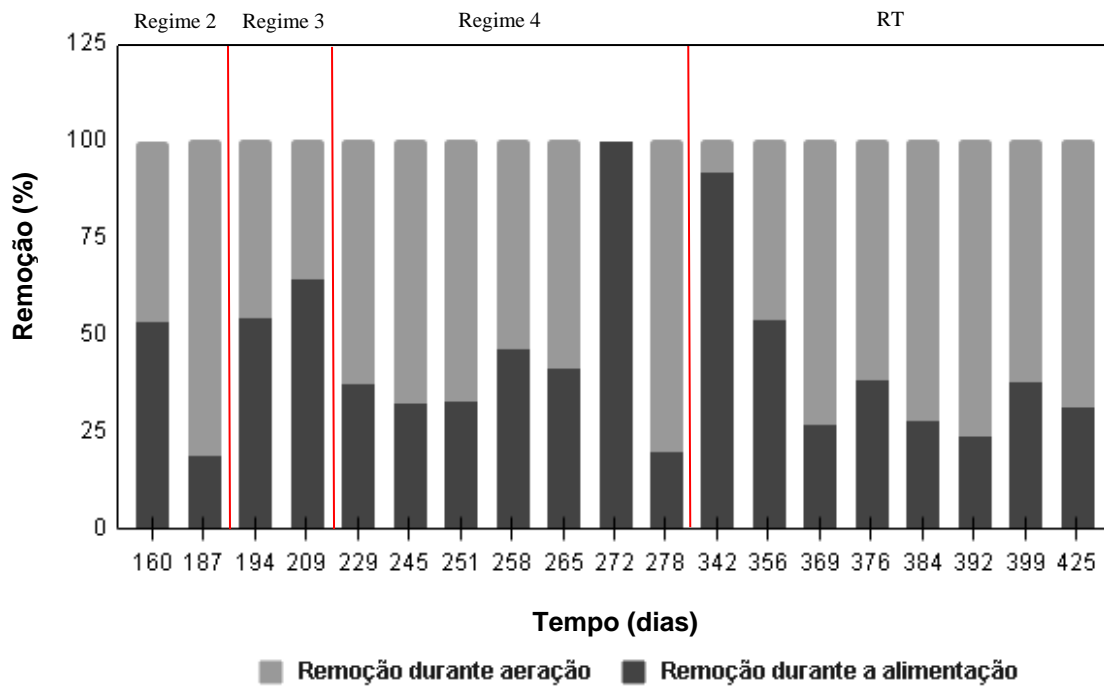


Figura 0.5: Remoção de fenol durante a alimentação e durante a aeração ao longo dos regimes estudados (RT = regime de transição).

A contribuição do fenol na DQO total após alimentação é mostrada na Figura 4.6, a qual ilustra que aproximadamente 50% da DQO na fase de aeração vem do fenol. No dia 272, nenhuma fração da DQO total veio do fenol, isso porque nesse dia todo o fenol foi removido na fase de alimentação. Entre os dias 369 e 392, o comportamento observado foi diferente, sendo uma fração mais significativa de DQO vinda do fenol, chegando a aproximadamente 100% nos dias 356 e 369. Esse ocorrido deve-se por conta do período de transição em que os grânulos ainda não estavam estabilizados, voltando ao normal nos dias posteriores.

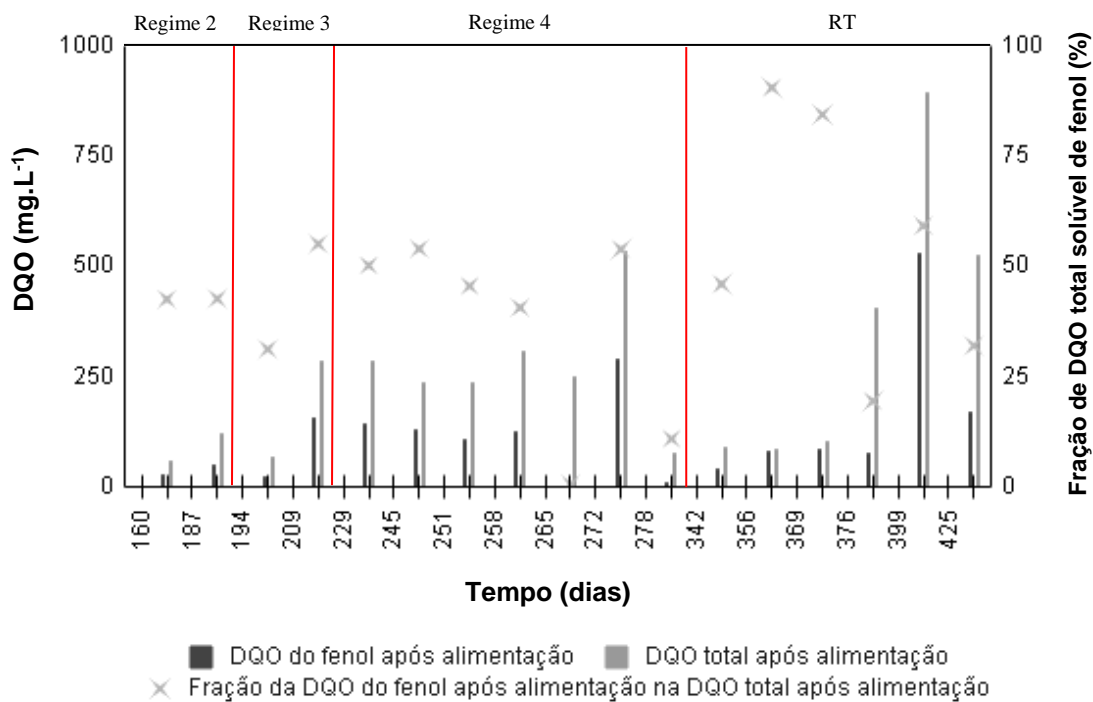


Figura 0.6: Contribuição da DQO proveniente do fenol na DQO total após a alimentação anaeróbia ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (RT = regime de transição).

As cargas volumétricas de fenol aplicadas e removidas durante a alimentação e a aeração podem ser vistas na Figura 4.7. No regime 2, 65% da carga aplicada de fenol foi removida durante a fase de aeração, já no regime 3 a maior parte foi removida durante a fase de alimentação, contabilizando 58%, e no regime 4, 59% desse composto foi removido na fase de aeração, corroborando assim os dados apresentados anteriormente. Em linhas gerais, em maiores concentrações de fenol, há a tendência de consumo de matéria orgânica proveniente da degradação do fenol, na fase de aeração.

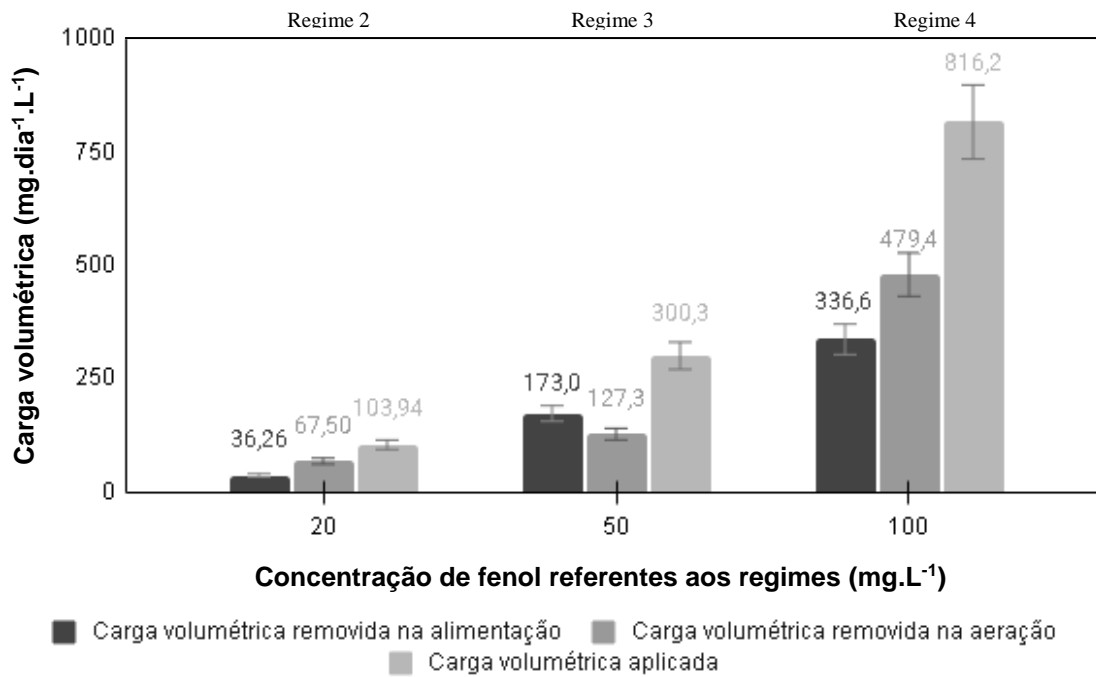


Figura 0.7: Cargas aplicadas e removidas de fenol ao longo dos regimes.

Corroborando também os dados apresentados acima, a Figura 4.8 mostra que no regime 2, o fenol contribuiu com aproximadamente 10% na DQO alimentada e 27% para a DQO após a alimentação, no regime 3 essa contribuição aumentou chegando a 32% na alimentação e 38% após a alimentação, e no regime 4 esse valor chegou a 52% na alimentação e 44% após a alimentação. Esses resultados confirmam que, conforme a concentração de fenol aumenta, a DQO proveniente desse composto após a alimentação é maior do que a do acetato, concluindo assim que esse ácido graxo volátil está sendo removido em maior proporção do que o fenol na fase de alimentação por ser um composto de fácil assimilação pelos OAPs. Vale mencionar também que a DQO de outras fontes no efluente são os produtos da biodegradação do acetato e do fenol que também contabilizam como matéria orgânica.

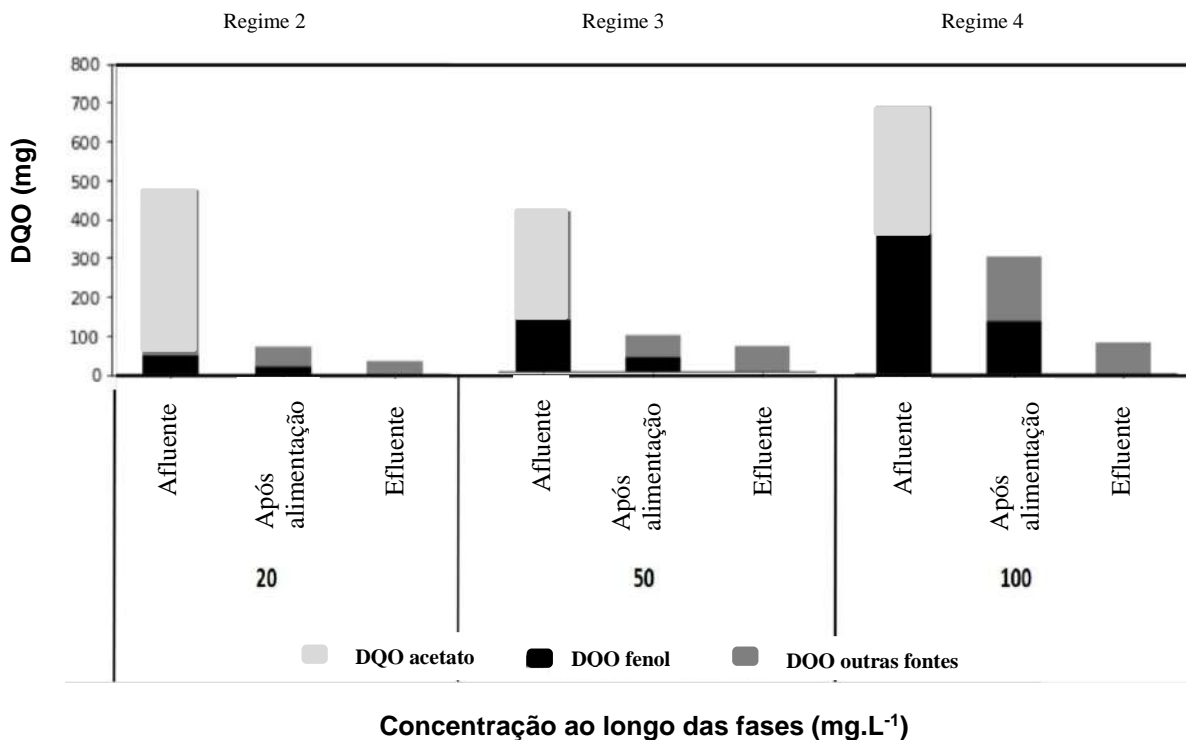


Figura 0.8: DQO do fenol e de outras fontes no afluente, após alimentação e no efluente ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados.

4.3 Remoção de nutrientes

4.3.1 Fósforo

O fósforo foi adicionado com concentrações médias de 15 mg.L⁻¹ nos regimes 1 e 2, 17 mg.L⁻¹ no regime 3 e 18 mg.L⁻¹ no regime 4. Vale ressaltar que de acordo com van Loosdrecht et al. (1997), o aumento da concentração de fósforo na alimentação acontece por conta do metabolismo dos OAPs que consomem a matéria orgânica para transformar em PHA liberando assim fósforo no meio. Na Figura 4.9, é observado o perfil temporal da remoção de fósforo, tendo sua eficiência média no regime 1 de 72%, no regime 2 de 75%, no regime 3 de 81% e no regime 4 houve uma diminuição para 40%. Estudos realizados por Uygur e Kargi (2004) tiveram resultados de eficiência de remoção maior que 65% para um RBS contendo uma cultura mista de bactérias com concentrações de fenol menores que 400 mg.L⁻¹. Nos dias em que a remoção se encontrou baixa foi por conta da comunidade de OAPs não estarem totalmente desenvolvidas, sendo este ocorrido no início ou após o dia 278, quando a transição para a recuperação dos grânulos começou. Já no regime 4, essa diminuição ocorreu por conta da alta concentração de fenol que afetou a comunidade dos OAPs.

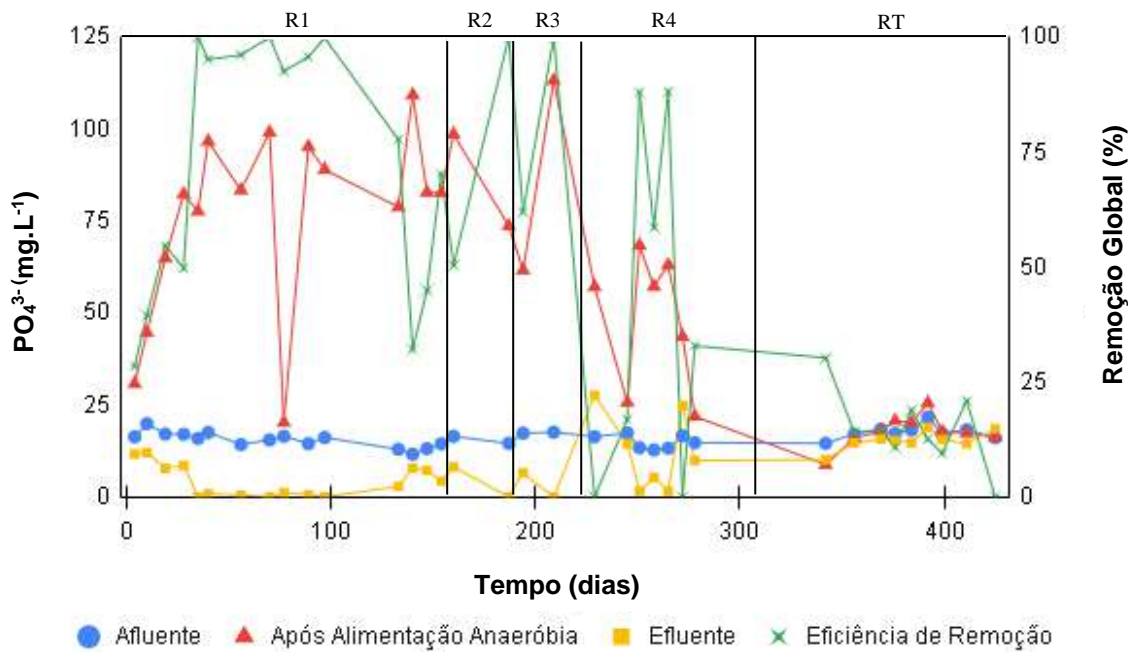


Figura 0.9: Perfis temporais de fósforo ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

Na Figura 4.10 tem-se o perfil de liberação específica de fósforo por biomassa e por matéria orgânica consumida. A liberação de $PO_4^{3-}\text{-P}/DQO_{\text{consumida}}$ teve seus maiores valores de 11,1 $mgP.mg^{-1}DQO$, 12,5 $mgP.mg^{-1}DQO$, 10,07 $mgP.mg^{-1}DQO$ e 7,09 $mgP.mg^{-1}$ nos regimes 1, 2, 3 e 4, respectivamente, os menores valores dessa liberação foram de 1,03 $mgP.mg^{-1}DQO$ no regime 1, 11,1 $mgP.mg^{-1}DQO$ no regime 2, 5,07 $mgP.mg^{-1}DQO$ no regime 3 e de 0,86 $mgP.mg^{-1}DQO$ no regime 4. Já a liberação de $PO_4^{3-}\text{-P}/gSSV$ teve os maiores valores de 0,83 $mgP.g^{-1}SSV$ no regime 1, 0,38 $mgP.g^{-1}SSV$ nos regimes 2 e 3, e 0,30 $mgP.g^{-1}SSV$ no regime 4. Por fim, os menores valores dessa liberação foram de 0,043 $mgP.g^{-1}SSV$, 0,24 $mgP.g^{-1}SSV$, 0,33 $mgP.g^{-1}SSV$ e de 0,076 $mgP.g^{-1}SSV$ para os regimes 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Já os valores médios da liberação de $PO_4^{3-}\text{-P}/gSSV$ foram de 0,35, 0,31, 0,37 e 0,19, para os regimes 1, 2, 3 e 4, respectivamente. As médias para a liberação de $PO_4^{3-}\text{-P}/DQO_{\text{consumida}}$ foram de 7,40, 11,81, 7,90 e 4,05, respectivamente, para os regimes 1, 2, 3 e 4. Sabe-se que quanto maior a liberação de fósforo no meio maior é a atividade dos OAPs e/ou maior a abundância deles, sendo esse metabolismo diminuído em concentrações maiores de fenol, tornando-se praticamente nulo nos regimes de transição. Isso mostra efetivamente que os grânulos foram prejudicados após os problemas na aeração, diminuindo não somente a liberação/remoção de fósforo como a remoção de nitrogênio total, visto que essa comunidade (particularmente os organismos acumuladores de polifosfato

desnitrificantes (OAPDs)) são responsáveis pela desnitrificação também, usando o PHA armazenado intracelularmente como fonte de carbono.

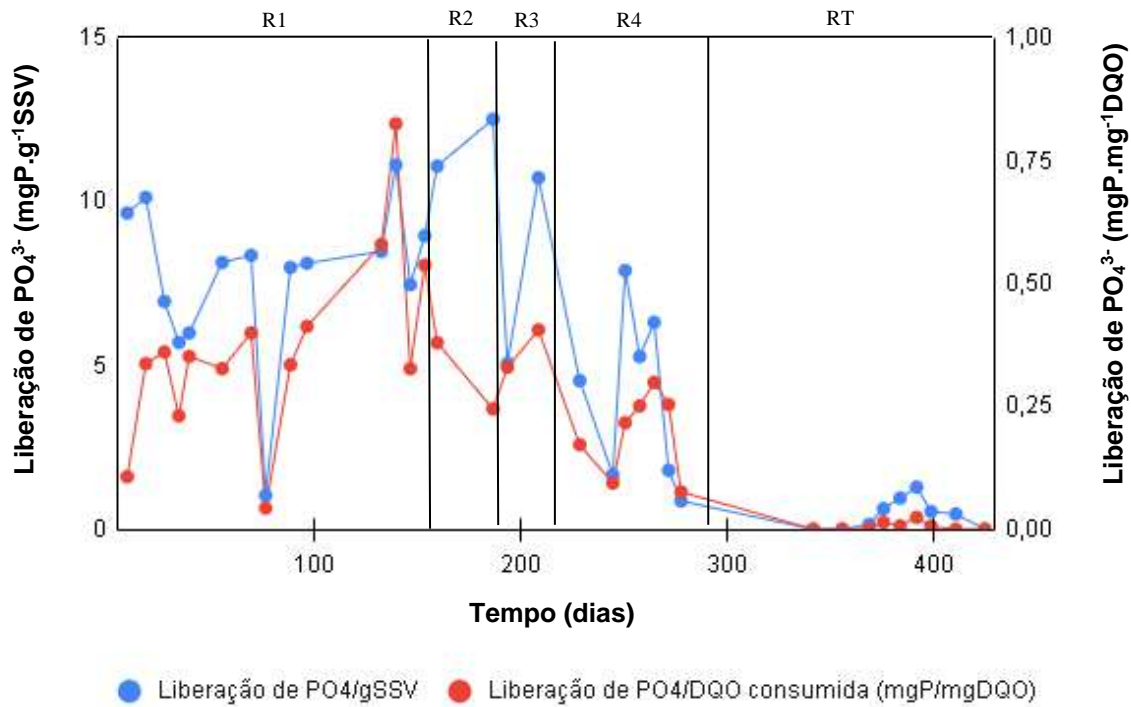


Figura 0.10: Perfis temporais de liberação específica de fosfato ao longo dos regimes por grama de biomassa e por mg de DQO consumida (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

4.3.2 Nitrogênio

O reator foi alimentado com efluente contendo a concentração teórica de 50 mg.L^{-1} de nitrogênio amoniacal, sendo as médias afluentes nos regimes 1, 2, 3 e 4 de, respectivamente, 54 mg.L^{-1} , 52 mg.L^{-1} , 59 mg.L^{-1} e 51 mg.L^{-1} . A Figura 4.11 mostra o perfil temporal de nitrogênio amoniacal ao longo dos regimes estudados. A capacidade de absorção do amônio pelo sistema de LGA chega a ser 8 vezes maior quando comparado com lodo ativado (BASSIN et al., 2011), assim é esperado que após a alimentação haja um decréscimo na concentração de nitrogênio amoniacal. Além disso, ocorre a diluição do amônio afluente com o líquido remanescente do ciclo anterior do RBS. Nos regimes 1 e 2, a remoção média de nitrogênio amoniacal chegou a 87% e no regime 3 e 4 a remoção caiu para 86% e 84%, respectivamente. Os valores de concentração de nitrogênio amoniacal no efluente se encontram dentro da legislação brasileira (CONAMA, 2011). As quedas na eficiência de remoção aconteceram a cada inserção de uma nova concentração de fenol, por conta de sua toxicidade, mas logo a biomassa se adaptou e a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal retornou a valores próximos a 100%.

No regime de transição para recuperação dos grânulos, a eficiência de remoção global de nitrogênio amoniacal caiu bruscamente para, aproximadamente, 50%, mostrando uma desestabilização nos organismos presentes no sistema, em especial, nesse caso, os nitrificantes, que são responsáveis pela oxidação da amônia em nitrito e posteriormente em nitrato.

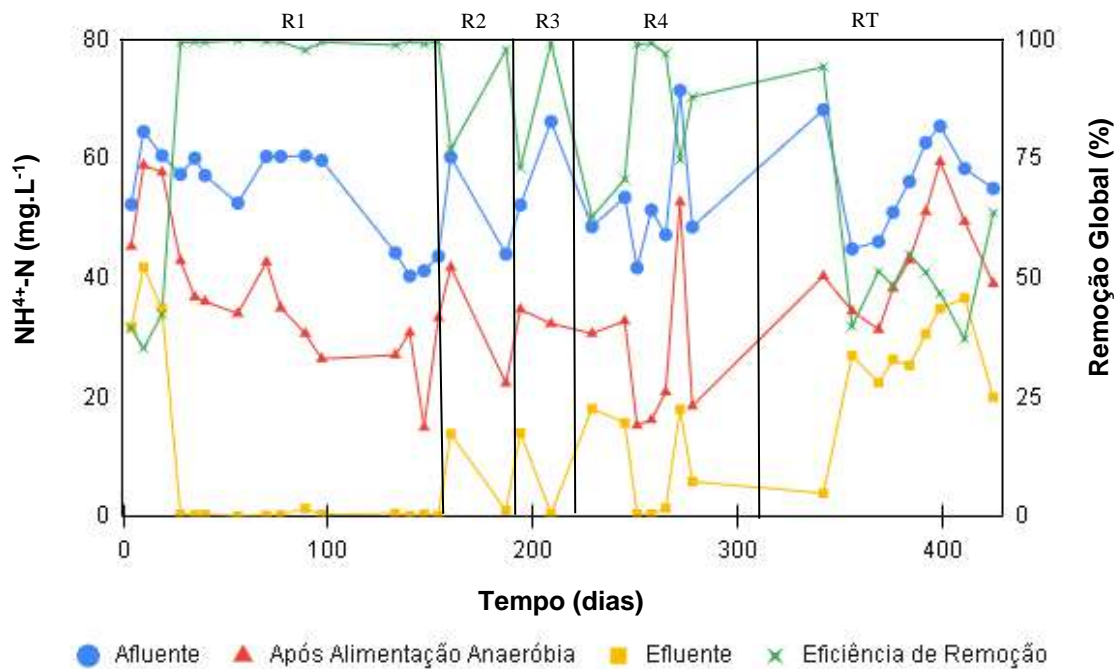


Figura 0.11: Perfis temporais de nitrogênio amoniacal ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

A Figura 4.12 demonstra mais claramente como a comunidade dos nitrificantes foi atingida, visto que no regime 1 a concentração de NO_x^- foi crescendo conforme os grânulos foram se desenvolvendo, porém já no regime 2, com a inserção de 20 mg.L^{-1} , houve um decaimento que é ainda mais perceptível nos regimes 3 e 4. O aumento da concentração de fenol fez com que pouco nitrito e nitrato fosse formado através da oxidação da amônia, reação essa realizada pelos nitrificantes, com isso infere-se que estes foram afetados, chegando a ser inibidos no regime de transição.

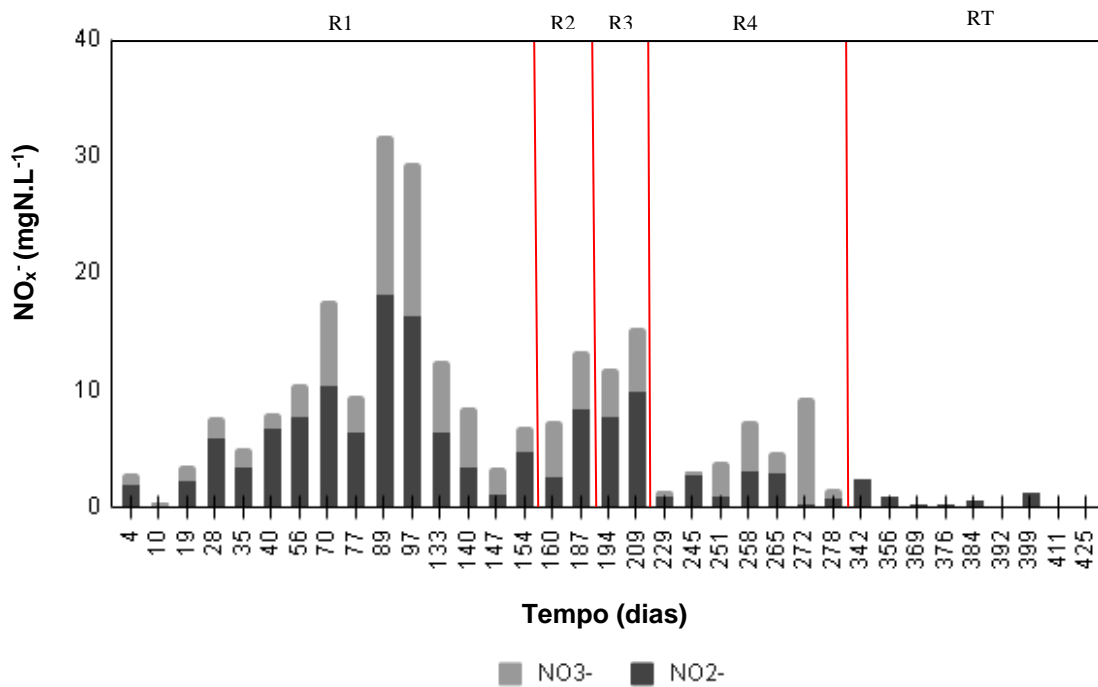


Figura 0.12: Conteúdo de NO_x^- no efluente ao longo dos regimes de inserção e fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

A remoção de nitrogênio total (NT) foi avaliada e está mostrada na Figura 4.13, levando em conta dessa vez não só a amônia no afluente e no efluente, como também o nitrito e o nitrato presentes no efluente. A remoção de NT foi majoritariamente acima de 60%, tendo seu valor máximo de 91%. A nitrificação parcial esteve presente desde o início, visto que pode ser observada a presença de NO_2^- no efluente. No início do regime 1, os nitrificantes presentes no sistema de LGA ainda estavam se desenvolvendo, por isso é observado uma alta concentração de amônia no efluente, que no dia 28 começou a ser oxidada a nitrito e nitrato. O mesmo aconteceu no início de cada novo regime, por conta do impacto que o fenol causou ao sistema, porém a biomassa mostrou uma boa adaptabilidade voltando a remover quase que totalmente o amônio do meio, corroborando os dados apresentados acima.

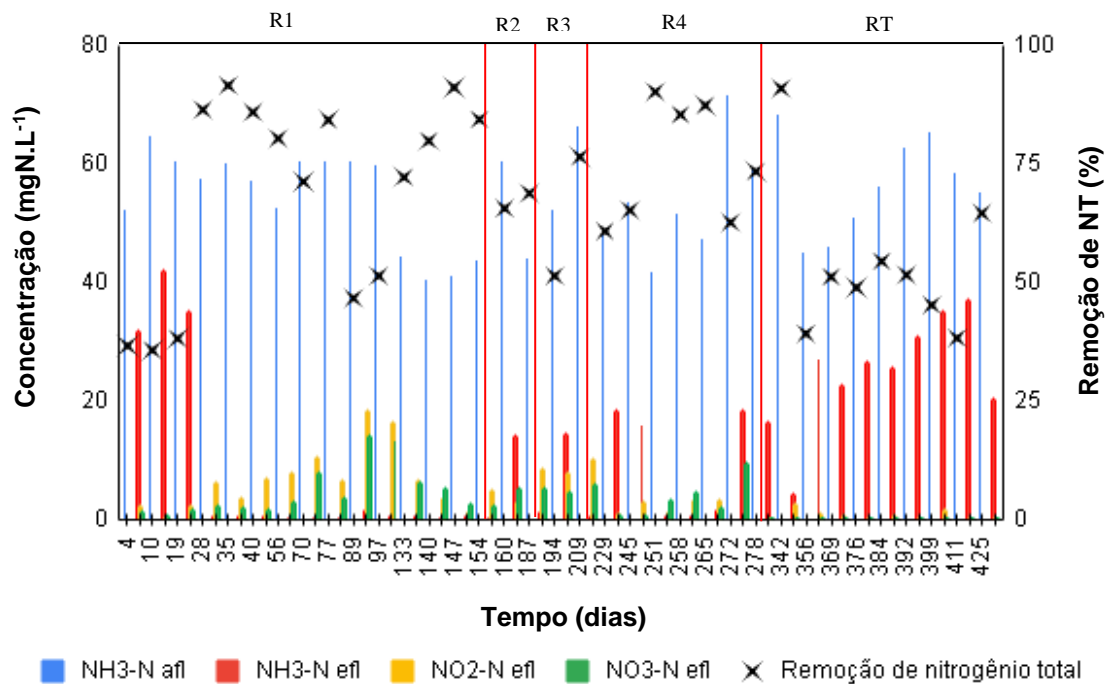


Figura 0.13: Espécies nitrogenadas ao longo da operação do reator e eficiência de remoção de nitrogênio total ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

O percentual de desnitrificação e de nitrificação pode ser observado na Figura 4.14, sendo a primeira sempre menor pois reduz parcialmente o nitrito e nitrato formados através da nitrificação a nitrogênio gasoso. É observado um comportamento de diminuição e posterior aumento no início do regime 1, mostrando com mais clareza que nos dias 4, 10 e 19, a comunidade de nitrificantes ainda não estava totalmente desenvolvida. Nos regimes 2, 3 e 4, houve uma oscilação da atividade nitrificante, atingindo valores médios de nitrificação de 85%, 58% e 73%, respectivamente. Já em relação à desnitrificação, esse valor chegou a 52%, 39% e 30%, respectivamente. Do dia 356 em diante, foi o período de recuperação dos grânulos e por isso atividade de nitrificantes e desnitrificantes estava baixa, levando assim a uma menor remoção de nitrogênio nesse período.

Vale ressaltar que houve uma diminuição da porcentagem de desnitrificação com o aumento da concentração de fenol, e isso aconteceu, pois, essa reação ocorre durante a fase de aeração pelos OAPs que contêm PHA acumulado, e encontram-se na camada anóxica dos grânulos. Com a atividade dessa comunidade diminuindo, a desnitrificação também tende a diminuir. Esses dados vão de acordo com os encontrados para a liberação de fósforo, visto que essa também diminuiu.

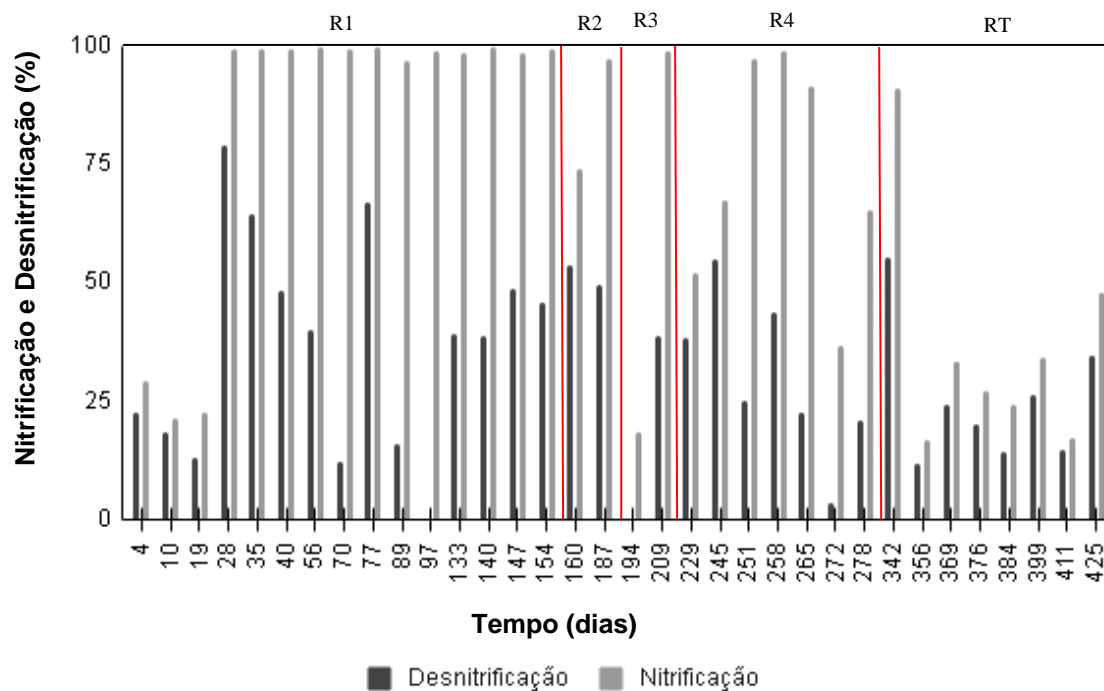


Figura 0.14: Nitrificação e desnitrificação ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

A eficiência de desnitrificação é mostrada na Figura 4.15, onde observa-se que no regime 1 essa eficiência média foi de 67%, no regime 2 de 73%, no regime 3 de 31% e no regime 4 de 80%, chegando próximo de 100% no período de transição. Essa alta eficiência pode ser explicada pois a desnitrificação ocorre geralmente pelos OAPDs, porém como não houve liberação de fósforo no período de transição, ou esses organismos não estavam presentes ou tiveram sua atividade diminuída. Devido à remoção de matéria orgânica observada durante a fase anaeróbia, infere-se a presença de OAGDs na comunidade microbiana, que também são capazes de realizar a desnitrificação usando o PHA acumulado na fase anaeróbia. Outro motivo também é que pode ser observado que a desnitrificação durante a fase de aeração foi alta e houve remoção de matéria orgânica nessa fase sem o desenvolvimento de filamentos. Esse resultado sugere que a desnitrificação também pode ter sido realizada por organismos heterotróficos, pois estes consomem a matéria orgânica oriunda do afluente e utilizam como aceptor final de elétrons o nitrato e o nitrito.

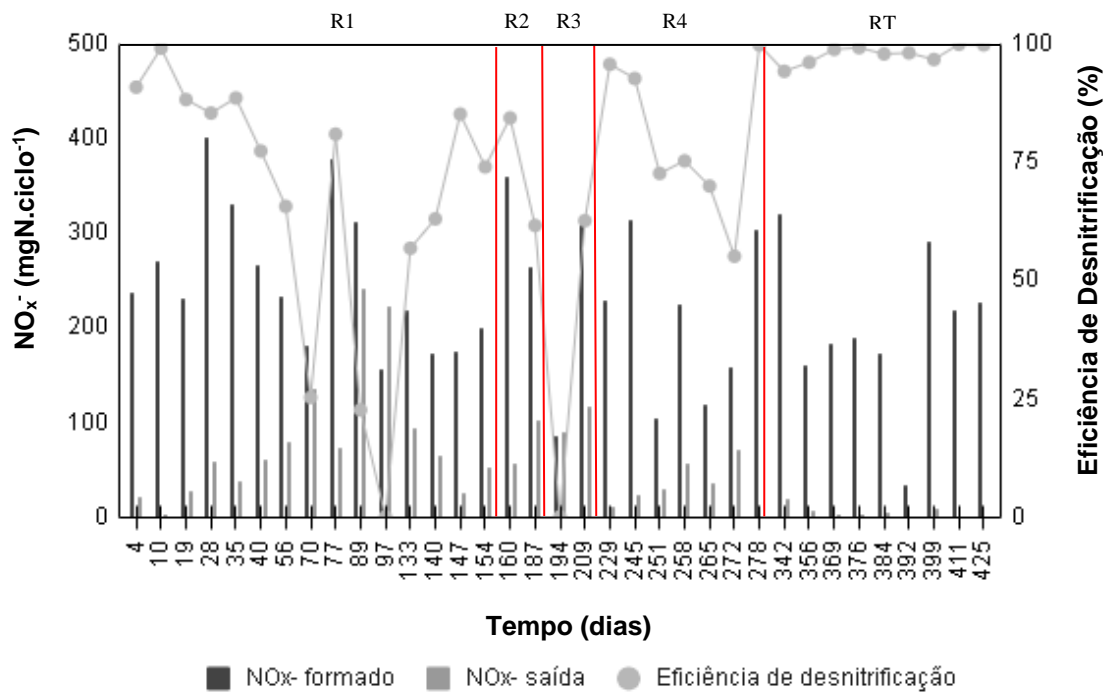


Figura 0.15: NO_x^- formado a partir da nitrificação do amônio, NO_x^- no efluente e eficiência de desnitrificação ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

As Figuras 4.16 e 4.17 se complementam mostrando a presença e remoção de NO_x^- na alimentação e na aeração. No geral, o NO_x^- está presente em maior quantidade na fase de aeração por serem gerados pelos nitrificantes, visto que o sistema não é alimentado com NO_2^- e nem NO_3^- , mas sim com nitrogênio amoniacal. Porém, na alimentação, também é percebida a presença de NO_2^- e NO_3^- , esses vindos de ciclos anteriores, além de que uma pequena quantidade desses compostos nitrogenados oxidados pode ter sido gerada devido à atividade nitrificante nas mangueiras do reator. Em todos os regimes, cerca de 75% da remoção de NO_x^- ocorreu durante a fase de aeração.

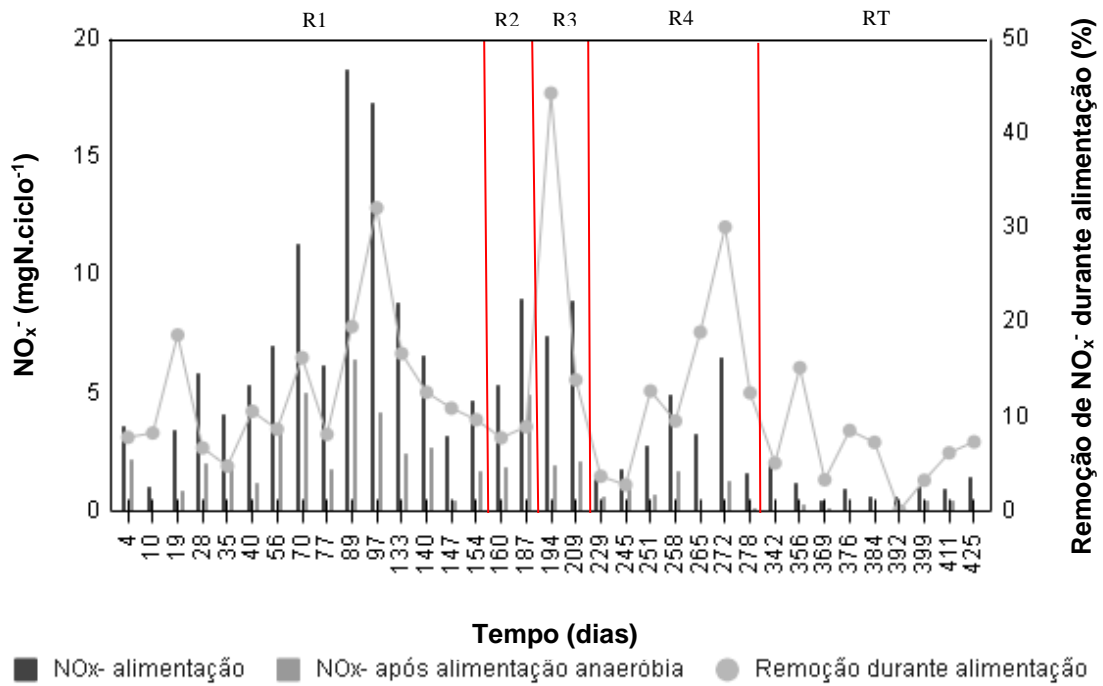


Figura 0.16: NO_x^- no início do ciclo após alimentação anaeróbia e remoção de NO_x^- durante alimentação ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

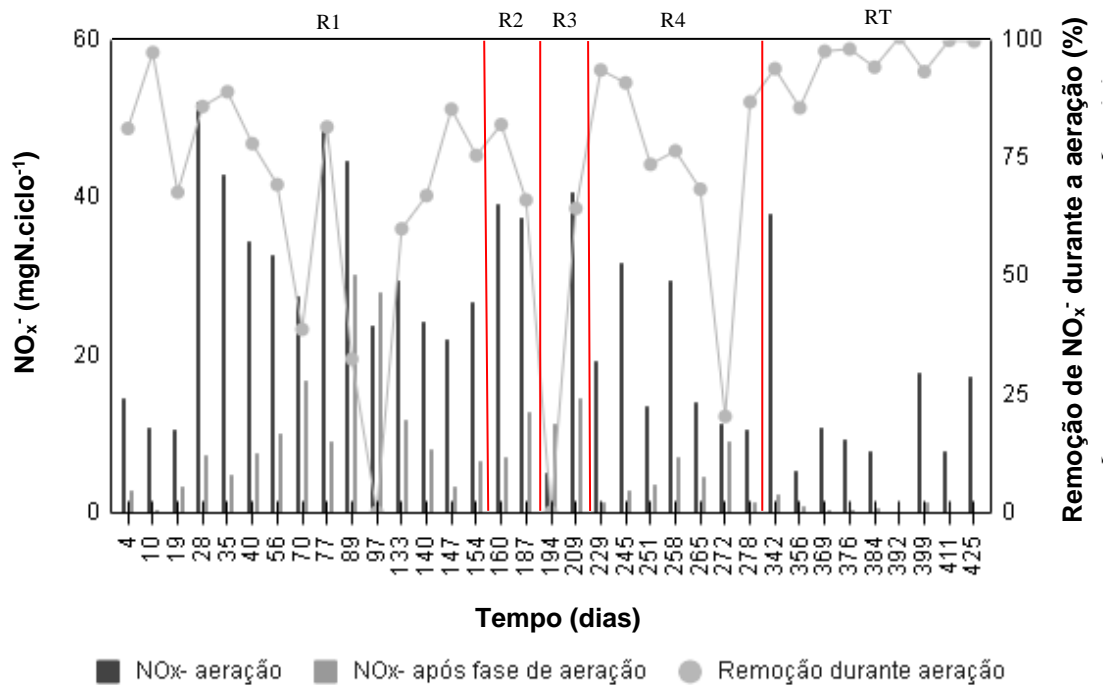


Figura 0.17: NO_x^- no início da aeração (após alimentação), após aeração e remoção de NO_x^- durante a fase de aeração ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

A Figura 4.18 compara a desnitrificação na fase de aeração e na fase de alimentação,

e é perceptível que em todos os regimes a desnitrificação ocorreu majoritariamente na fase de aeração, conforme o esperado visto que os OAPs realizam a desnitrificação nessa fase. Já os OHO desnitrificantes são os responsáveis pela desnitrificação ocorrida na fase de alimentação. No entanto, a atividade desses organismos é pequena nessa fase, pois seu desenvolvimento é desfavorecido com a operação do reator em condições anaeróbias-aeróbias alternadas. De fato, durante a fase de alimentação anaeróbia, o substrato é consumido pelos OAPs e OAG, a desnitrificação foi ínfima. Já durante a fase de aeração, na qual esses organismos poderiam crescer, a escassez de substrato orgânico impede que os mesmos se desenvolvam.

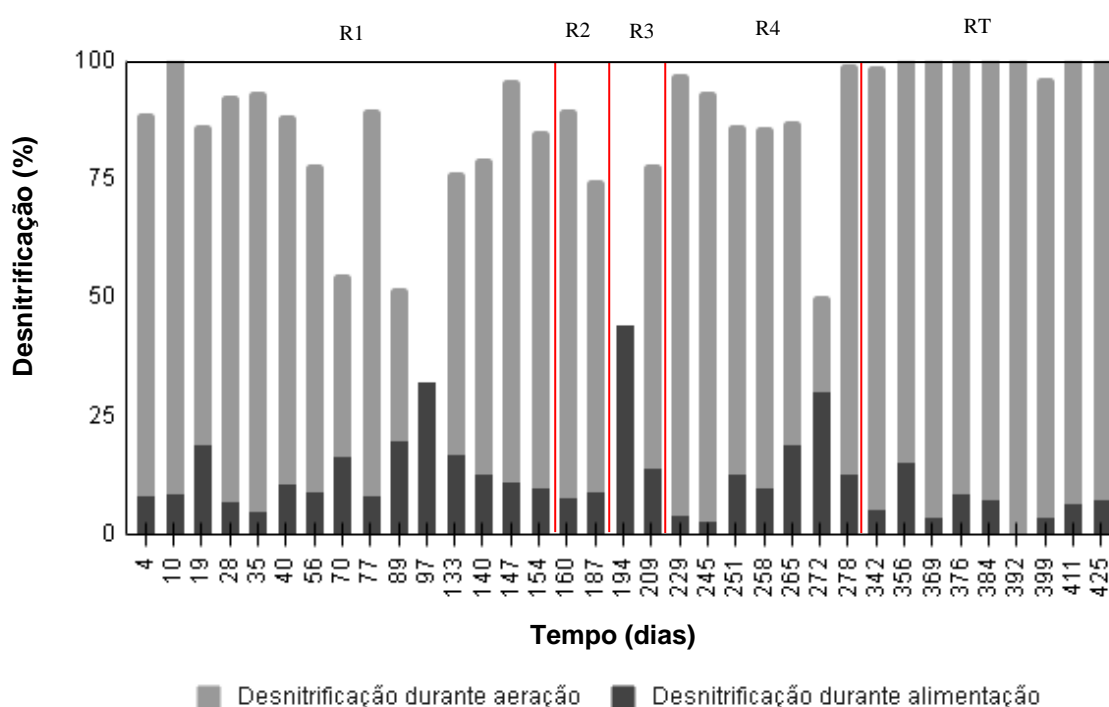


Figura 0.18: Desnitrificação durante a alimentação e durante a aeração ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

A Figura 4.19 mostra a contribuição da assimilação e desnitrificação para a remoção de nitrogênio, assim como a remoção de nitrogênio total ao longo dos regimes de inserção de diferentes concentrações de fenol. Nos dias 97 e 194, é possível observar que quase toda a remoção foi realizada pela assimilação, sendo a desnitrificação ínfima nesses dias. No regime 1 a assimilação e a desnitrificação tiveram contribuição de 32% e 39% na remoção total, respectivamente. Já no regime 2, com o começo da inserção de fenol, houve um aumento da contribuição da desnitrificação, totalizando uma média de 51%. No regime 3 e

4, esse perfil mudou tendo um percentual maior de assimilação de 45% e 47%, respectivamente. A remoção média total de nitrogênio foi de 87% para o regime 1 e 2, 86% para o regime 3 e 84% para o regime 4, diminuindo consideravelmente nos regimes de transição, chegando a 50% em média.

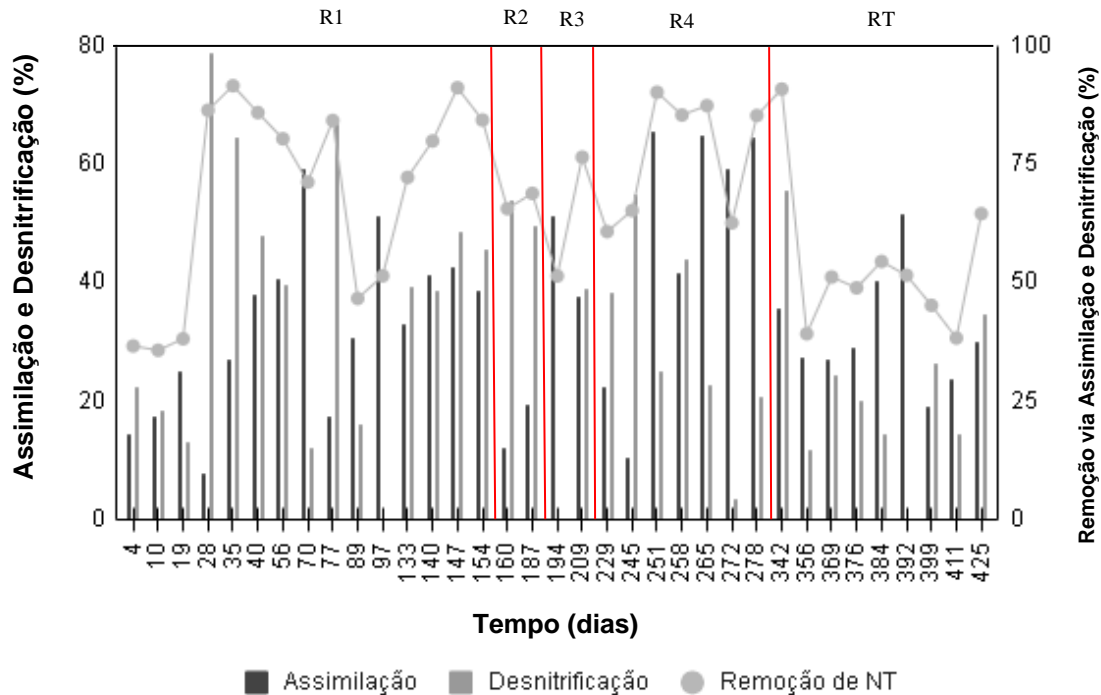


Figura 0.19: Remoção de nitrogênio total por assimilação e por desnitrificação ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

4.4 Índice volumétrico de lodo (IVL)

A capacidade de sedimentação e adensamento dos grânulos, presentes no sistema de LGA, é avaliada através do parâmetro de IVL (CHEN et al., 2019). Esse índice está representado na Figura 4.20, mostrando que a razão IVL_{30}/IVL_5 foi sempre próxima a 1 com seu menor valor sendo 0,9, significando que em 5 minutos os grânulos já sedimentaram o mesmo que em 30 minutos, indicando uma boa sedimentabilidade da biomassa granular em todos os regimes.

De acordo com Adav et al. (2008), o IVL de lodo granular aeróbio é geralmente abaixo de $80 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$, o que em sua maioria pode ser observado nos regimes estudados. Nos dias 347, 405 e 433, esse índice passou de $100 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$, mostrando uma piora na sedimentabilidade dos grânulos, apesar disso o IVL_5 e IVL_{30} se mantiveram iguais, o que ocorreu foi que os sólidos no reator decresceram, se tornando mais leves e gelatinosos,

aumentando assim o IVL.

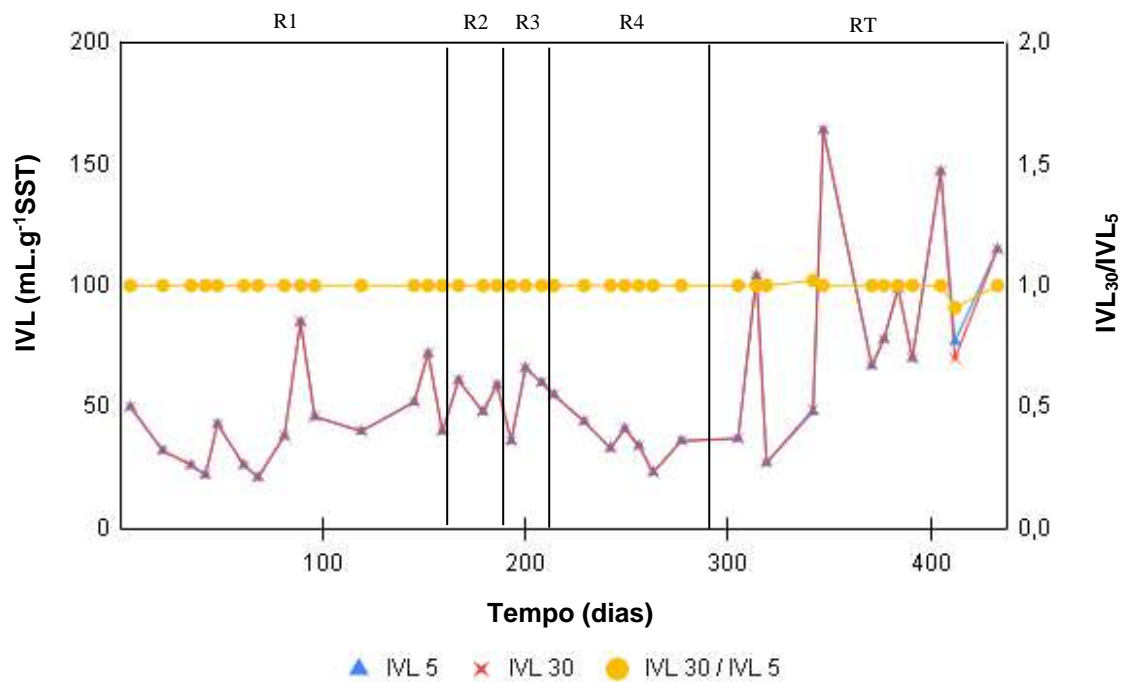


Figura 0.20: Índice volumétrico de lodo em 5 e em 30 minutos ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

4.5 Sólidos no reator

O perfil temporal dos sólidos suspensos voláteis, fixos e totais no reator pode ser observado na Figura 4.21. No regime 1 houve inicialmente um decréscimo dos sólidos totais e posterior aumento, tendo média de 11,80 mgSST.L⁻¹. Os regimes 2, 3 e 4 tiveram média de sólidos totais de 8,7 mgSST.L⁻¹, 12,10 mgSST.L⁻¹ e 10,29 mgSST.L⁻¹, respectivamente.

Os SSV contribuíram em grande parte para os SST, cerca de 80% desses, como mostra a relação SSV/SST. Essa relação permite saber o teor de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nos sólidos e é possível observar um aumento e queda constante dessa razão de um regime para outro. Esse resultado está relacionado com a comunidade de OAP, visto que estes são responsáveis por aumentar o conteúdo inorgânico dos sólidos pois acumulam uma grande quantidade de polifosfato, aumentando assim os SSF (Castellanos et al. 2020).

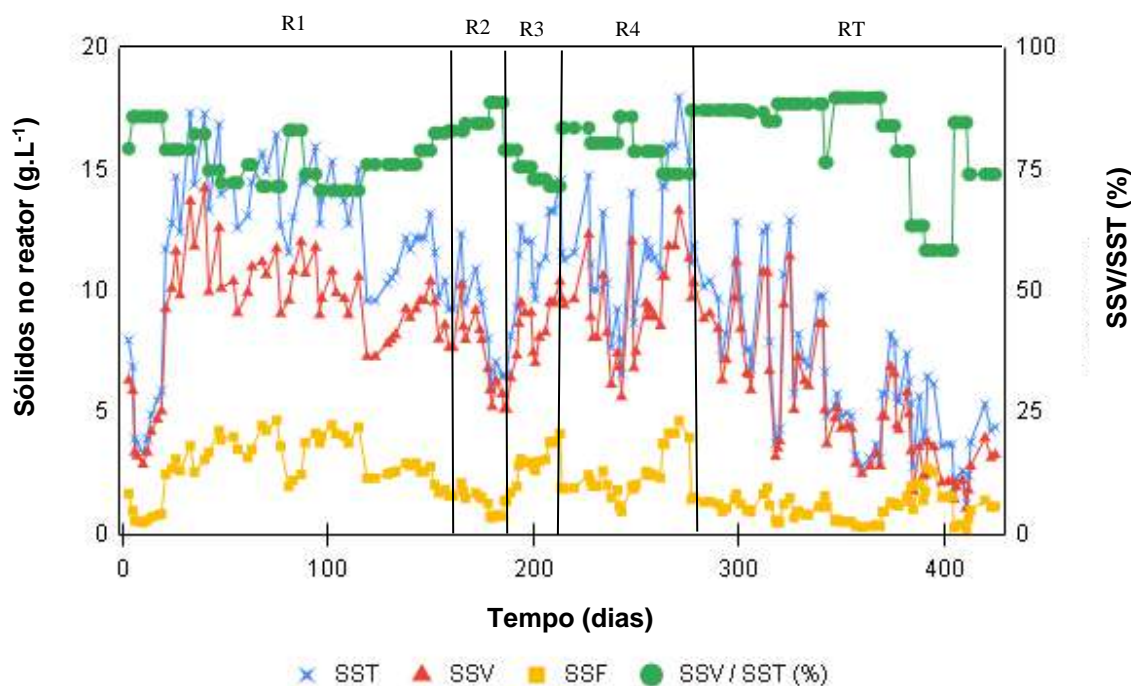


Figura 0.21: Perfil temporal dos sólidos suspensos dentro do reator. SST: sólidos suspensos totais, SSV: sólidos suspensos voláteis, SSF: sólidos suspensos fixos ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

A Figura 4.22 apresenta as médias de SST, SSV e SSF ao longo dos regimes e corrobora os dados reportados anteriormente, mostrando que inicialmente a proporção SSV/SST foi de 78% no regime 1, já no regime 2 houve um aumento dessa proporção para 83%, que por sua vez indica uma redução no teor de SSF e provável diminuição da concentração de OAP quando comparado com o regime anterior. O regime 3 teve uma diminuição dessa proporção para 76%, e o regime 4 teve novamente um aumento para 84%.

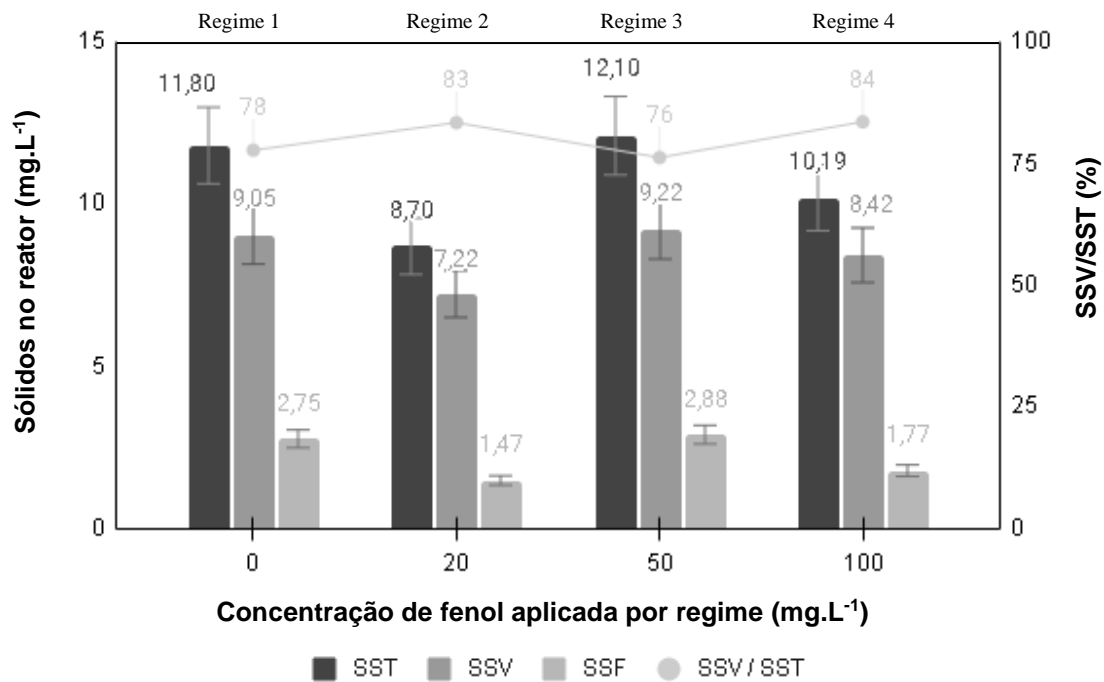


Figura 0.22: Concentração média de sólidos suspensos no reator em função da concentração de fenol aplicada.

4.6 Sólidos no efluente

O perfil temporal dos sólidos suspensos totais, voláteis e fixos no efluente do reator pode ser observado na Figura 4.23. Nos regimes 1, 2, 3 e 4 as médias das concentrações de SST no efluente foram de 0,07 g.L⁻¹, 0,045 g.L⁻¹, 0,064 g.L⁻¹ e 0,090 g.L⁻¹, respectivamente. É possível observar uma diminuição de SST no efluente quando adicionado 20 mg.L⁻¹ de fenol, isso ocorre por conta do aumento das EPS tornando a biomassa aglutinada, todavia os valores voltaram a crescer com o tempo e mostrou um aumento com a inserção de 50 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹ de fenol. Esse aumento de sólidos no efluente acontece por conta do aumento da concentração de fenol que favorece os OHO, visto que esses consomem a matéria orgânica que foi carregada para a fase de aeração usando oxigênio como receptor de elétrons. Os OHOs formam estruturas filamentosas que são levadas juntamente com o descarte, contudo a biomassa granular não foi transformada em flocos. Então, um outro motivo seria os efeitos tóxicos do fenol que desprenderam parte da biomassa atingida.

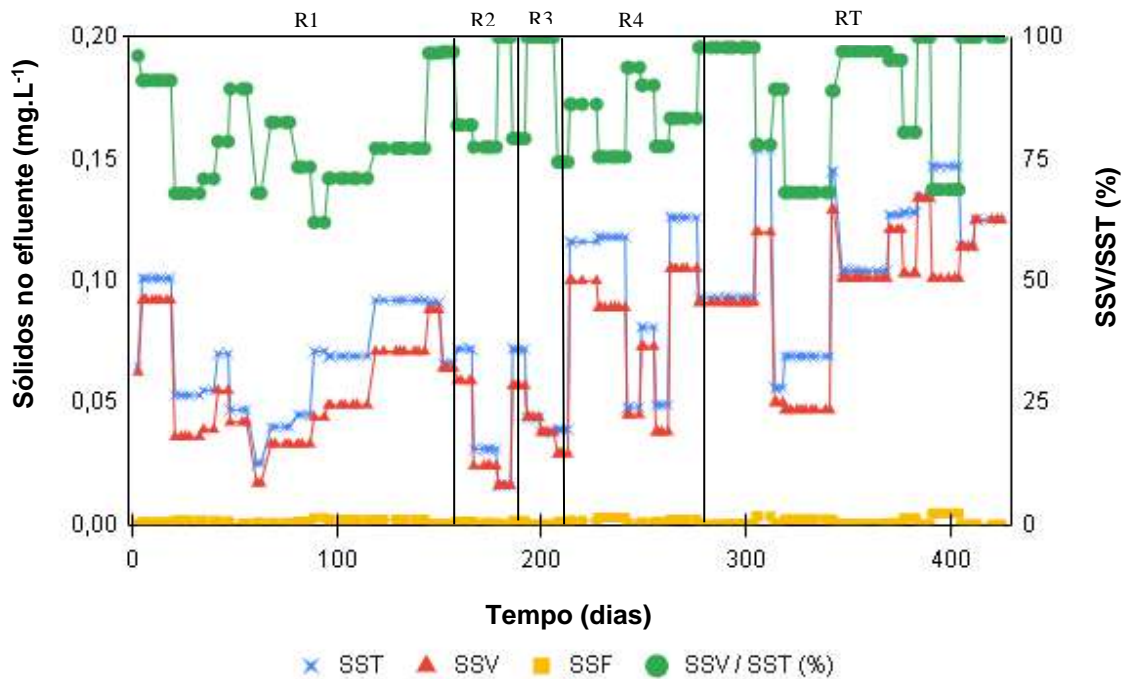


Figura 0.23: Perfil temporal dos sólidos suspensos no efluente. SST: sólidos suspensos totais, SSV: sólidos suspensos voláteis, SSF: sólidos suspensos fixos ao longo dos regimes de inserção de fenol estudados (R1 = regime 1; R2 = regime 2; R3 = regime 3; R4 = regime 4; RT = regime de transição).

As médias de SST, SSV e SSF no efluente estão apresentadas na Figura 4.24. Observa-se um aumento e posterior diminuição da razão SSV/SST, sendo no regime 1 essa relação igual a 80%, no regime 2 aumentou para 85%, no regime 3 essa razão atingiu o valor máximo de 88% e posteriormente, no regime 4, houve um decréscimo para 83%. É possível observar uma tendência de aumento dos sólidos no efluente conforme a concentração de fenol foi aumentada, mesmo que no regime de 100 mg.L⁻¹ essa tendência não tenha ocorrido, ainda assim continuou maior que no regime sem a presença de fenol. O aumento da relação SSV/SST e a consequente diminuição dos SSF mostram que a atividade dos OAPs foi diminuída, visto que estes carregam grande quantidade de polifosfato inorgânico acumulada.

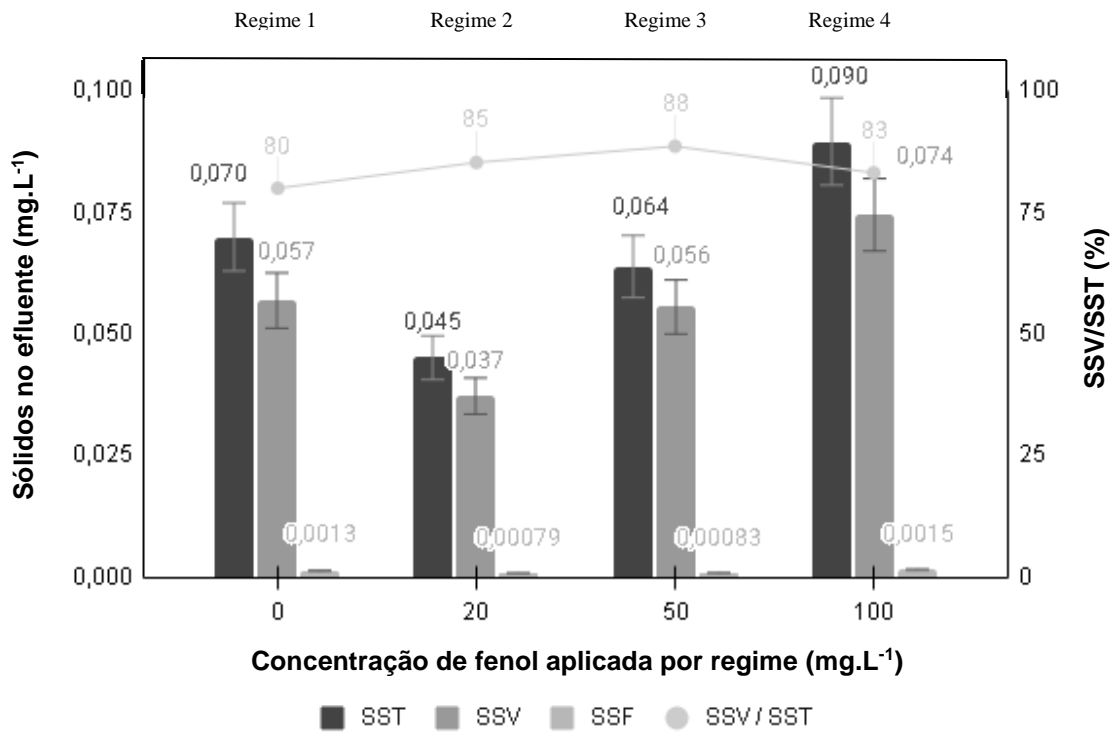


Figura 0.24: Concentração média de sólidos suspensos no reator em função da concentração de fenol aplicada.

5. Conclusões

A matéria orgânica, medida em termos de demanda química de oxigênio (DQO), teve sua remoção dentro da legislação brasileira, sendo ela acima de 75%, e a maior parte foi removida durante a fase de alimentação anaeróbia, exceto pelo regime 4, com 100 mg.L⁻¹ de fenol inserido. Nessa condição, houve mudança do perfil tendo sua maior parte removida na aeração. Foi observado que conforme a concentração de fenol foi aumentando, a remoção na fase de aeração também aumentou.

O fenol, apesar de inserido em diferentes concentrações, teve sua remoção total com o menor valor obtido de 99%, o que mostrou que a biomassa conseguiu se adaptar a esse composto tóxico para as concentrações de 20 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹. Porém, no último regime, boa parte desse composto foi removido na fase de aeração, desfavorecendo a comunidade de OAPs, que absorvem a matéria orgânica em condições anaeróbias.

A concentração de fósforo após a alimentação anaeróbia é o principal indicador de um bom funcionamento do metabolismo dos OAPs, visto que esses liberam fósforo no meio durante essa fase. A remoção do fósforo durante a aeração, bem como a sua liberação na fase de alimentação, tiveram a tendência de diminuir conforme aumentou-se a concentração do fenol, chegando remoção e liberação nulas na fase de transição, confirmando a ausência da atividade de OAPs na biomassa granular. Apesar disso, nos regimes 1, 2, 3 e 4, a porcentagem de remoção foi, em sua maioria, acima de 50%.

A remoção do nitrogênio amoniacal se manteve acima de 80% em todos os regimes, ficando assim dentro das especificações da legislação brasileira. Já o nitrogênio total teve sua remoção majoritariamente acima de 60% em todas as concentrações de fenol aplicadas. Um decréscimo na comunidade dos desnitrificantes pode ser observado conforme a concentração de fenol foi aumentando, visto que os OAPs consumiram menos AGV na fase de alimentação formando assim menos PHA, reduzindo a sua contribuição na desnitrificação.

O índice volumétrico de lodo (IVL) mostrou que os grânulos apresentaram uma ótima sedimentabilidade independente da concentração de fenol inserida, porém diferentemente dos regimes 1, 2 e 3 no regime 4 o adensamento dos grânulos foi menor.

Por fim, a análise dos sólidos presentes no reator e no efluente permitem concluir que, conforme a concentração de fenol foi aumentando, houve um aumento na concentração de sólidos no reator devido à maior quantidade de matéria orgânica afluyente. Já a concentração de sólidos no efluente também teve um aumento por conta do favorecimento,

em menor quantidade, da comunidade dos OHO, e da toxicidade do fenol, que desgranulou parte da biomassa que foi carregada juntamente com o descarte.

O reator de lodo granular aeróbio se mostrou efetivo na remoção geral dos compostos orgânicos e inorgânicos, mesmo em concentrações de fenol que chegam a 100 mg.L^{-1} . Mais estudos devem ser realizados para testar o comportamento do sistema em maiores concentração desse composto, compatíveis com sua presença em diversos efluentes industriais.

6. Referências

ADAV, S. S.; LEE, D-J.; SHOW, K-Y.; TAY, J-H.. Aerobic granular sludge: Recent advances. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 5, p.411-423, set. 2008.

ALJUBOURY, D. D A.; PALANIANDY, P.; AZIZ, H. B. A.; FERROZ, S.. Treatment of petroleum wastewater by conventional and new technologies - A review. **Global NEST Journal**, v. 19, n. 3, p.439-452, out. 2017.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005, “**Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.**”, 21^a ed, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C..

BARROS, A. R. M.. **Lodo Granular Aeróbio (LGA):** Efeito de Cátions Divalentes e Micropoluentes Emergentes na Formação, Remoção, Microbiologia e Estabilidade Operacional. 2020. 185 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Centro de Tecnologia - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

BASSIN, J. P.. Aerobic Granular Sludge Technology. In: DEZOTTI, M.; LIPPEL, G.; BASSIN, J. P.. **Advanced Biological Processes for Wastewater Treatment:** Emerging, Consolidated Technologies and Introducing to Molecular Techniques. Rio de Janeiro: Springer, 2018. p. 75-142.

BASSIN, J. P.; KLEEREBEZEM, R.; DEZOTTI, M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.. Measuring biomass specific ammonium, nitrite and phosphate uptake rates in aerobic granular sludge. **Chemosphere**, v. 89, n. 10, p. 1161-1168, nov. 2012.

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, ago. 2012b.

BASSIN, J. P.; PRONK, M.; KRAAN, R.; KLEEREBEZEM, R.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.. Ammonium adsorption in aerobic granular sludge, activated sludge and anammox

granules. **Water Research**, v. 45, n. 16, p.5257-5265, out. 2011.

BASSIN, J. P.; WINKLER, M.-K. H.; KLEEREBEZEM, R.; DEZOTTI, M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.. Improved phosphate removal by selective sludge discharge in aerobic granular sludge reactors. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, n. 8, p.1919-1928, 22 fev. 2012a.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº 357 de 18 de março de 2005*. Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011*. Brasília, DF, 2011.

CAMPO, R.; DI BELLA, G.. Petrochemical slop wastewater treatment by means of aerobic granular sludge: effect of granulation process on bio-adsorption and hydrocarbons removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, dez. 2019.

CARVALHO, G.; LEMOS, P. C.; OEHMEN, A.; REIS, M. A. M.. Denitrifying phosphorus removal: Linking the process performance with the microbial community structure. **Water Research**, v. 41, n. 19, p.4383-4396, nov. 2007.

CASTELLANOS, R. M.; DIAS, J. M. R.; BASSIN, I. D.; DEZOTTI, M.; BASSIN, J. P.. Effect of sludge age on aerobic granular sludge: addressing nutrient removal performance and biomass stability. **Process Safety And Environmental Protection**, v. 149, p. 212-222, out. 2020.

CHEN, C.; MING, J.; YOZA, B. A.; LIANG, J.; LI, Q. X.; GUO, H.; LIU, Z.; DENG, J.; WANG, Q.. Characterization of aerobic granular sludge used for the treatment of petroleum wastewater. **Bioresource Technology**, v. 271, p.353-359, jan. 2019.

FILALI, A.; MAÑAS, A.; MERCADE, M.; BESSIÈRE, Y.; BISCANS, B.; SPÉRANDIO, M.. Stability and performance of two GSBR operated in alternating anoxic/aerobic or anaerobic/aerobic conditions for nutrient removal. **Biochemical Engineering Journal**, v. 67, p.10-19, ago. 2012.

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.137-152, 4 out. 2010.

GHOSH, S.; CHAKRABORTY, S.. Influence of inoculum variation on formation and stability of aerobic granules in oily wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 248, out. 2019.

GUIMARÃES, L. B.. **Caracterização Microbiológica do lodo granular na remoção de nutrientes e potencial de recuperação de exopolímeros de efluentes em reatores em bateladas sequenciais**. 2017. 261 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

HO, K.-L.; CEN, Y.-Y.; LIN, B.; LEE, D.-J.. Degrading high-strength phenol using aerobic granular sludge. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 6, p.2009-2015, 10 nov. 2009.

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, p.439-445, ago. 2002.

INEA. **NT-202.R-10 - Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro, 1986. 2 p. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/wp-content/uploads/2018/12/NT-202-R-10.pdf>. Acesso em: 15/01/2023.

INEA. **DZ-215.R-4 – Diretriz de controle de carga orgânica biodegradável em efluentes líquidos de origem sanitária**. Rio de Janeiro, 2007. 17 p. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/wp-content/uploads/2018/12/DZ-215-R-4.pdf>. Acesso em: 15/01/2023.

LIU, Q. S.; LIU, Y.; SHOW, K. Y.; TAY, J. H.. Toxicity effect of phenol on aerobic granules. **Environmental Technology**, v. 30, n. 1, p.69-74, jan. 2009.

LU, H.; OEHMEN, A.; VIRDIS, B.; KELLER, J.; YUAN, Z.. Obtaining highly enriched cultures of *Candidatus Accumulibacter* phosphates through alternating carbon sources. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3838-3848, dez. 2006.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 1. ed. New York: McGraw-Hill International Editions, 1991.

MILIA, S.; MALLOCI, E.; CARUCCI, A.. Aerobic granulation with petrochemical wastewater in a sequencing batch reactor under different operating conditions. **Desalination and Water Treatment**, p.1-10, 20 jun. 2016.

MOUSSAVI, G.; BARIKBIN, B.; MAHMOUDI, M.. The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p.498-504, abr. 2010.

MUÑOZ-PALAZON, B.; RODRIGUEZ-SANCHEZ, A.; HURTADO-MARTINEZ, M.; CASTRO, I. M.; JUAREZ-JIMENEZ, B.; GONZALEZ-MARTINEZ, A.; GONZALEZ-LOPEZ, J.. Performance and microbial community structure of an aerobic granular sludge system at different phenolic acid concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 376, p.58-67, ago. 2019.

NANCHARAI AH, Y.V.; REDDY, G. K. K.. Aerobic granular sludge technology: mechanisms of granulation and biotechnological applications. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1128-1143, jan. 2018.

NICOLELLA, C.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J.. Wastewater treatment with particulate biofilm reactors. **Journal of Biotechnology**, v. 80, p.1-33, fev. 2000.

NUNES, Alan Douglas Lopes dos Santos. **Impacto do fenol no desempenho e estabilidade de um reator de lodo granular aeróbio**. Orientador: João Paulo Bassin. 2021. 188 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química, Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

OEHMEN, A. ; LEMOS, P.; CARVALHO, G.; YUAN, Z.; KELLER, J.; BLACKALL, L.; REIS, M. A. M.. Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. **Water Research**, v. 41, n. 11, p.2271-2300, jun. 2007.

PRONK, M. BASSIN, J. P.; DE KREUK, M. K.; KLEEREBEZEM, R.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.. Evaluating the main and side effects of high salinity on aerobic granular sludge. **Applied Microbiology And Biotechnology**, v. 98, n. 3, p.1339-1348, 30 maio 2014.

ROLLEMBERG, S. L. S.; BARROS, A. R. M.; FIRMINO, P. I. M.; SANTOS, A. B.. Aerobic granular sludge: cultivation parameters and removal mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 678-688, dez. 2018.

ROLLEMBERG, S. L. S.; OLIVEIRA, L. Q.; FIRMINO, P. I. M.; SANTOS, A. B.. Tecnologia de lodo granular aeróbio no tratamento de esgoto doméstico: oportunidades e desafios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 25, n. 3, p. 439-449, jun. 2020.

SARMA, S. J.; TAY, J. H.; CHU, A.. Finding Knowledge Gaps in Aerobic Granulation Technology. **Trends in Biotechnology**, v. 35, n. 1, p.66-78, jan. 2017.

SILVA, R. L. A.; NASCIMENTO, J. C. S.; FILHO, L. B. F.; PASTICH, E. A.. Reatores Biológicos em Bateladas Sequenciais com e sem Material Suporte para Remoção Simultânea de Nitrogênio e Fósforo de Esgoto Sanitário. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 12, n. 3, p.51-61, 10 jan. 2019.

SMOLDERS, G. J. F.; VAN DER MEIJ, J.; VAN LOSSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J.. A structured metabolic model for anaerobic and aerobic stoichiometry and kinetics of the biological phosphorus removal process. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 47, n. 3, ago. 1995.

TOMAR, S. K.; CHAKRABORTY, S.. Characteristics of aerobic granules treating phenol and ammonium at different cycle time and up flow liquid velocity. **International**

Biodeterioration & Biodegradation, v. 127, p.113-123, fev. 2018.

UYGUR, A.; KARGI, F.. Phenol inhibition of biological nutrient removal in a four-step sequencing batch reactor. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 12, p. 2123-2128, out. 2004.

VAN LOOSDRECHT, M., SMOLDERS, G., KUBA, T.; HEIJNEN, J. J.. Metabolism of micro-organisms responsible for enhanced biological phosphorus removal from wastewater, Use of dynamic enrichment cultures. **Antonie Van Leeuwenhoek**, v. 71, p.109-116, 1997.

VON SPERLING, M.. **Biological Wastewater Treatment Series: Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors – Volume 5**, 1^a ed. IWA Publishing, Londres. 2007.

WAGNER, J.; GUIMARÃES, L. B.; AKABOCI, T. R. V.; COSTA, R. H. R.. Aerobic granular sludge technology and nitrogen removal for domestic wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 71, n. 7, p.1040-1046, 11 fev. 2015.

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**, v. 43, n. 20, p. 5097–5108, 2009.

WANG, J.; RONG, H.; CAO, Y.; ZHANG, C.. Factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND) in a moving bed sequencing batch reactor (MBSBR) system as revealed by microbial community structures. **Bioprocess And Biosystems Engineering**, v. 43, n. 10, p. 1833-1846, 20 maio 2020.

WANG, S.; YANG, Q. Q.; SHI, W. X.; YU, S. L.; LV, J. Z.; LI, J.. Performance and evaluation of aerobic granular sludge in oily wastewater treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 72, p.112-118, 2017.

WINKLER, M.-K. H.; MEUNIER, C.; HENRIET, O.; MAHILLON, J.; SUÁREZ-OJEDA, M. E.; MORO, G. D.; DE SANCTIS, M.; DI IACONI, C.; WEISSBRODT, D. G.. An integrative review of granular sludge for the biological removal of nutrients and recalcitrant organic matter from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p.489-502, mar. 2018.

YAGCI, N.; COKGOR, E. U.; ARTAN, N.; RANDALL, C.; ORHON, D.. The effect of substrate on the composition of polyhydroxyalkanoates in enhanced biological phosphorus removal. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 82, n. 3, p.295-303, 2007.

ZENG, R. J.; YUAN, Z.; KELLER, J.. Improved understanding of the interactions and complexities of biological nitrogen and phosphorus removal processes. **Reviews in Environmental Science & Biotechnology**, v. 3, , p.265-272, dez. 2004.

ZHANG, H.; HE, Y.; JIANG, T.; YANG, F.. Research on characteristics of aerobic granules treating petrochemical wastewater by acclimation and co-metabolism methods. **Desalination**, v. 279, n. 1-3, p.69-74, set. 2011.

ZHANG, Y.; TAY, J. H.. Alternated phenol and trichloroethylene biodegradation in an aerobic granular sludge reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 106, p. 1-10, fev. 2016.