



IMPACTO DO FENOL NO DESEMPENHO E ESTABILIDADE DE UM REATOR DE
LODO GRANULAR AERÓBIO

Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes

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

Orientadores: Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti
João Paulo Bassin

Rio de Janeiro
Agosto de 2021

IMPACTO DO FENOL NO DESEMPENHO E ESTABILIDADE DE UM REATOR DE
LODO GRANULAR AERÓBIO

Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes

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

Orientadores: Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Aprovada por: Prof.^a Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti

Prof. João Paulo Bassin

Prof. Edson Aparecido Abdul Nour

Prof.^a Paula Maria Lima e Castro

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2021

Nunes, Alan Douglas Lopes dos Santos

Impacto do Fenol no Desempenho e Estabilidade de um Reator de Lodo Granular Aeróbio/ Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2021.

XXIV, 162 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2021.

Referências Bibliográficas: p. 163-185.

1. Lodo granular aeróbio. 2. Fenol. 3. Remoção combinada de nutrientes e matéria orgânica. I. Dezotti, Marcia Walquiria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Ninguém é suficientemente perfeito, que não possa aprender com o outro e, ninguém é totalmente destituído de valores que não possa ensinar algo ao seu irmão.”

São Francisco de Assis

*Dedico este trabalho aos meus pais Débora e
Marcio, à minha vó Neuza e tia Fátima e a
todos que sempre olharam por mim.*

AGRADECIMENTOS

Dizer que foi um longo caminho não parece ser suficiente para descrever a jornada até aqui: mais de dois anos se passaram, olhando para trás parece que muito mais tempo se passou. E se hoje aqui estou apresentando este trabalho foi porque tive ajuda de muitas pessoas, que contribuíram enormemente no meu crescimento profissional e pessoal. Esta dissertação tem meu pensamento e consideração a cada uma delas.

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me conceder saúde e forças para concluir este trabalho, bastante árduo e cansativo. Mesmo que nos últimos tempos eu tenho me afastado Dele, nunca me desamparou, me manteve no caminho e me ajudou a seguir, me mostrou o melhor lado das coisas e das pessoas. Deus é bom o tempo todo, cabe a nós termos olhos para perceber.

Agradeço aos meus pais, Débora e Marcio, pelo incentivo aos meus estudos e por proporcionarem sempre o melhor que podiam. Estiveram comigo em todos os passos deste caminho, nunca me deixaram desanimar, pelo contrário: meu pai me levou de carro para o laboratório diversas vezes durante a pandemia e me esperava lá para não me deixar sozinho, mesmo que isso durasse 4-5h. Minha mãe sempre foi meu maior modelo de estudos, enfrentou sozinha um árduo caminho para se graduar e sempre me deu total e incondicional apoio, impossível ter pessoa melhor para me animar e não me deixar abater pelo cansaço e problemas do dia-a-dia. Sem eles eu não teria nem passado da fase das disciplinas, indo mais além, eu não teria nem entrado no IFRJ, lá atrás, onde tudo começou.

À minha família, em especial minha vó Neuza e tia Fátima que sempre me apoiaram e cuidaram de mim desde pequeno até os dias de hoje, sempre com o mesmo afinho e disposição.

Agradeço imensamente à Professora Marcia Dezotti e ao Professor João Paulo Bassin, por toda ajuda e conselhos, pelos ensinamentos e principalmente pelo apoio nesse momento difícil que temos vivido, vocês foram mais que orientadores.

Um agradecimento especial a todos os professores que passaram pela minha vida começando no IFRJ, especialmente professora Karla Pinto e Professor Marco Aurélio, que suscitaram em mim o amor pela ciência sobretudo ao tratamento de efluentes. Aos professores da graduação, particularmente Professora Amanda Neves e Professora Roberta

Helena, que me mostraram o caminho para a pesquisa e me levaram a buscar o Ciência sem Fronteiras e a Pós-Graduação, respectivamente.

Sou muito grato aos meus amigos que me ouviram reclamar e me animaram sempre que podiam, da Paróquia São Francisco de Assis em Anchieta – Pâmela, Larissa, Breno, Paulinho e de toda Quadriha São Francisco Contagia pelos momentos de descontração, é sempre bom dançar com vocês. Aos meus amigos do mestrado que me acompanharam durante a fase das disciplinas, passar por elas sem amigos é muito mais difícil. Aos amigos do LabPol, Cyntia, Nicolay, Renato, Juliana, Mariana, Yan, Fernanda que sempre foram solícitos em ajudar e pelos momentos de risadas.

Agradeço aos professores da banca Edson Aparecido Abdul Nour e Paula Castro que se dispuseram a avaliar este trabalho, desde já agradeço pelas contribuições.

E um agradecimento aos funcionários do PEQ/COPPE e do LabPol pelo acolhimento e ajuda sempre que possível.

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

IMPACTO DO FENOL NO DESEMPENHO E ESTABILIDADE DE UM REATOR DE LODO GRANULAR AERÓBIO

Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes

Agosto/2021

Orientadores: Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti
João Paulo Bassin

Programa: Engenharia Química

Este trabalho avaliou a influência do fenol no desempenho e estabilidade de um reator de lodo granular aeróbio operado em bateladas sequenciais com alternância de condições anaeróbias-aeróbias para remoção combinada de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. O reator foi alimentado com efluente sintético cuja concentração de fenol foi gradualmente aumentada de 2 a 200 mg.L⁻¹, enquanto a outra fonte de carbono (acetato) foi reduzida. Até a concentração de 20 mg.L⁻¹ de fenol, a remoção média de DQO foi acima de 90%, enquanto a remoção de amônio, fósforo e fenol foi de aproximadamente 100%. A inserção de maiores concentrações de fenol associada a problemas na manutenção do reator (como controle da idade do lodo) afetaram a atividade dos organismos acumuladores de polifosfato e nitrificantes, levando à redução drástica da remoção de fósforo e amônio, além de nitrificação parcial. Apesar da remoção global de DQO não ter sido afetada com o acréscimo de fenol, grande parte dela passou a ser removida na fase de aeração e não mais anaerobiamente durante a alimentação, especialmente em 200 mg.L⁻¹ de fenol, o que levou à proliferação de organismos filamentosos que mudaram as características da biomassa granular.

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

PHENOL IMPACT ON THE PERFORMANCE AND STABILITY OF AN AEROBIC GRANULAR SLUDGE REACTOR

Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes

August/2021

Advisors: Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Department: Chemical Engineering

This work evaluated the impact of phenol on the performance and stability of an aerobic granular sludge reactor operated in sequencing batch mode with alternating anaerobic-aerobic conditions for combined organic matter, nitrogen and phosphorus removal. The reactor was fed with synthetic wastewater whose phenol concentration was gradually increased from 2 to 200 mg.L⁻¹, while the other carbon source (acetate) was reduced. Up to 20 mg.L⁻¹ of phenol, the mean COD removal was above 90%, while the removal of ammonium, phosphorus and phenol was approximately 100%. The incorporation of higher concentrations of phenol into the influent associated with problems in reactor maintenance (e.g., sludge age control) affected the activity of polyphosphate-accumulating organisms and nitrifiers, leading to a drastic reduction in phosphorus and ammonium removal, in addition to partial nitrification. Although the overall COD removal was not affected by the addition of phenol, most of it was removed in the aeration phase of the cycle and no longer anaerobically during feeding, especially at 200 mg.L⁻¹ of phenol, which led to proliferation of filamentous organisms that changed the characteristics of granular biomass.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivações	7
1.2 Objetivos	7
1.2.1 Objetivos Específicos	7
CAPÍTULO II	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Indústria de Petróleo e seus efluentes	8
2.2 Legislações	12
2.3 REDUC	13
2.3.1 Estação de tratamento de efluentes da REDUC	14
2.4 Tratamento de Efluentes	14
2.4.1 Reatores com Biofilmes	15
2.4.2 Lodo Granular	18
2.4.2.1 Introdução	18
2.4.2.2 Diversidade de Organismos	19
2.4.2.3 Vantagens lodo granular aeróbio	22
2.4.2.4 Fatores para granulação	23
2.4.2.4.1 Reatores em Bateladas Sequenciais	27
2.4.2.4.2 Tempo de sedimentação	28
2.4.2.4.3 EPS	28
2.4.2.4.4 Tensão de cisalhamento	29
2.4.2.5 Remoção biológica de Nutrientes	30
2.4.2.5.1 Remoção de fósforo	30

2.4.2.5.2	Remoção de nitrogênio _____	35
2.4.2.5.3	Nitrificação e desnitrificação simultâneas (SND) _____	38
2.4.2.5.4	Remoção simultânea de nitrogênio e fósforo _____	41
2.4.2.6	Remoção de fenol com foco na aplicação do LGA _____	43
2.4.2.7	Lodo Granular aeróbio aplicado ao tratamento de diversos efluentes _____	51
2.4.2.8	Tratamento de efluente de refinaria com lodo granular aeróbio _____	58
CAPÍTULO III _____		64
3 MATERIAIS E MÉTODOS _____		64
3.1	Sistema Operacional _____	64
3.2	Inserção de Fenol no reator _____	67
3.3	Monitoramento do reator _____	69
3.3.1	Caracterização da biomassa _____	70
3.3.1.1	Índice volumétrico de lodo (IVL) _____	70
3.3.1.2	Densidade do lodo _____	71
3.3.1.3	Velocidade de sedimentação _____	72
3.3.1.4	Extração das substâncias poliméricas extracelulares (EPS) _____	73
3.3.1.5	Diâmetro médio, distribuição de tamanho dos grânulos, esfericidade e fator de forma _____	74
3.3.1.6	Concentração de sólidos no reator _____	75
3.3.1.7	Sólidos no efluente _____	78
3.3.1.8	Tempo de retenção de sólidos (TRS) – Idade do lodo _____	79
3.3.1.9	Produção de Lodo _____	80
3.3.1.10	Coefficiente de rendimento substrato em células (Y) _____	80
3.3.2	Análises físico-químicas _____	81
3.4	Procedimentos de cálculo _____	82

3.4.1	Eficiência de remoção	82
3.4.2	Fósforo	83
3.4.2.1	Liberação de fósforo	83
3.4.2.2	Fósforo na biomassa	84
3.4.3	Nitrogênio	84
3.4.3.1	Balço de nitrogênio	84
3.4.4	Taxas específicas	87
CAPÍTULO IV		88
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO		88
4.1	Breve histórico	88
4.2	Remoção de matéria orgânica	88
4.2.1	DQO	89
4.2.2	Fenol	93
4.3	Remoção de Nutrientes	100
4.3.1	Fósforo	100
4.3.1.1	Avaliação do conteúdo de fósforo na biomassa	105
4.3.2	Nitrogênio	108
4.4	Atendimento à legislação	119
4.5	Teste de ciclo	120
4.5.1	Taxas específicas de conversão ao longo do ciclo	127
4.6	Características da Biomassa	130
4.6.1	Distribuição de tamanho e diâmetro médio dos grânulos	134
4.6.2	Esfericidade e Fator de Forma	138
4.6.3	Densidade	140
4.6.4	IVL	143

4.6.5	Velocidade de Sedimentação _____	145
4.6.6	Proteínas e polissacarídeos _____	147
4.6.7	Sólidos no Reator _____	149
4.6.8	Sólidos no efluente _____	152
4.6.9	Idade do Lodo _____	155
4.6.10	Produção de Lodo _____	156
4.6.11	Fator de rendimento substrato em células ($Y_{X/S}$) _____	158
CAPÍTULO V _____		160
5 CONCLUSÕES _____		160
5.1	Matéria Orgânica _____	160
5.2	Fósforo _____	161
5.3	Nitrogênio _____	161
5.4	Características da biomassa granular _____	162
5.5	Sugestões para trabalhos futuros _____	162
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____		164
APÊNDICE A – Perfis de pH e oxigênio dissolvido durante um ciclo operacional com inserção de fenol _____		186

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Participação no PIB nacional: 10 principais setores da indústria em 2018.	2
Figura 1.2: Matriz energética Brasileira em 2017.....	3
Figura 1.3: Perspectiva de Investimento na Indústria Brasileira 2018-2021.	4
Figura 2.1: Esquema da planta de tratamento de efluentes da REDUC.....	14
Figura 2.2: Diferença estrutural e na comunidade microbiana entre flocos e grânulos.	22
Figura 2.3: Processo de formação dos grânulos aeróbios.....	25
Figura 2.4: Esquema representativo dos processos envolvidos no metabolismo dos organismos acumuladores de polifosfato (OAP).....	32
Figura 2.5: Modelo conceitual dos principais processos biológicos envolvidos na remoção de carbono e nitrogênio em lodo granular aeróbio.	40
Figura 2.6: Esquema representativo dos processos envolvidos no metabolismo dos organismos acumuladores de polifosfato desnitrificantes (OAPD).	43
Figura 3.1: Esquema do aparato experimental contendo o reator, as soluções de alimentação do reator, as bombas de alimentação e de descarte, o compressor de ar e o painel de controle.	66
Figura 3.2: RBS utilizado nos experimentos. Em destaque, as bombas de alimentação e de descarte, o Controlador Lógico Programável (CLP) e as soluções que alimentam o reator, água, A e B.	67
Figura 3.3: Aparato experimental com adição do tanque da solução C (fenol + cloreto)...	68
Figura 3.4: Exemplo de registro fotográfico obtido para análise de imagem no software ImageJ.....	75
Figura 4.1: Perfis temporais de matéria orgânica (DQO). As eficiências de remoção de DQO ao longo dos regimes aplicados também é mostrada. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	90
Figura 4.2: Remoção de DQO durante a alimentação anaeróbia e durante a fase aerada. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde	

demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	91
Figura 4.3: Cargas orgânicas volumétricas aplicadas e removidas ao longo dos regimes. .	92
Figura 4.4: Média da massa de DQO utilizada para a desnitrificação e para a formação de PHA durante a alimentação ao longo dos regimes.	93
Figura 4.5: Perfis temporais de concentração de fenol e sua remoção global. A eficiência de remoção para cada regime aplicado também está mostrada. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	95
Figura 4.6: Cargas aplicadas e removidas de fenol ao longo dos regimes.	97
Figura 4.7: Remoção de fenol durante a alimentação e durante a aeração ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.....	98
Figura 4.8: Contribuição da DQO proveniente do fenol na DQO total após a alimentação anaeróbia. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	99
Figura 4.9: DQO do fenol e de outras fontes no afluente, após alimentação e no efluente ao longo dos regimes.	100
Figura 4.10: Perfis temporais de fosfato. A eficiência de remoção do fosfato durante os regimes aplicados também está mostrada. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.....	101
Figura 4.11: Perfis temporais de liberação específica de fosfato ao longo dos regimes por grama de biomassa e por mg de DQO consumida. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.....	105

Figura 4.12: Conteúdo de fósforo (mgP) por grama de SSV ao longo dos regimes operacionais. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia e as linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação..... 107

Figura 4.13: Conteúdo de fósforo (mgP) por grama de SST ao longo dos regimes operacionais. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia e as linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação..... 107

Figura 4.14: Perfis temporais de nitrogênio amoniacal. A eficiência de remoção ao longo dos regimes aplicados está mostrada no eixo y secundário. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação. 109

Figura 4.15: Conteúdo de NO_x^- no efluente ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação..... 111

Figura 4.16: Espécies nitrogenadas ao longo da operação do reator e eficiência de remoção de nitrogênio total. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação. 112

Figura 4.17: Nitrificação e desnitrificação ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação..... 113

Figura 4.18: NO_x^- formado a partir da nitrificação do amônio, NO_x^- no efluente e eficiência de desnitrificação. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou

concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	114
Figura 4.19: NO_x^- na entrada do reator, após alimentação anaeróbia e remoção de NO_x^- durante alimentação. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L^{-1}). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.....	116
Figura 4.20: NO_x^- no início da fase aerada do reator (após alimentação), após aeração e remoção de NO_x^- durante a fase de aeração. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L^{-1}). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	116
Figura 4.21: Desnitrificação durante a alimentação e durante a aeração ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L^{-1}). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	118
Figura 4.22: Remoção de nitrogênio total por assimilação e por desnitrificação ao longo dos regimes. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L^{-1}). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.....	119
Figura 4.23: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 1, antes da adição de fenol.	121
Figura 4.24: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 1 (com adição de fenol na concentração de 10 mg.L^{-1}).	122
Figura 4.25: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 2 (com adição de fenol na concentração de 20 mg.L^{-1} antes da pandemia).	123
Figura 4.26: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 2 (com adição de fenol na concentração de 20 mg.L^{-1} após início da pandemia).	124
Figura 4.27: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 3 (com adição de fenol na concentração de 50 mg.L^{-1}).	125

Figura 4.28: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 4 (com adição de fenol na concentração de 100 mg.L ⁻¹).	126
Figura 4.29: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 5 (com adição de fenol na concentração de 200 mg.L ⁻¹).	127
Figura 4.30: Fotografias dos grânulos capturadas com o estereomicroscópio: A1 e A2 correspondem aos grânulos presentes no reator sem adição de fenol; B1 e B2 em 2 mg.L ⁻¹ de fenol; C1 e C2 em 5 mg.L ⁻¹ de fenol.	132
Figura 4.31: Fotografias dos grânulos capturadas com o estereomicroscópio: D1 e D2 em 100 mg.L ⁻¹ de fenol e E1 e E2 em 200 mg.L ⁻¹	133
Figura 4.32: Fotos dos grânulos abertos mostrando o interior escuro: a - foto registrada em 50 mg.L ⁻¹ de fenol; b - imagem capturada com estereomicroscópio em 100 mg.L ⁻¹ de fenol; c - início da aplicação de 200 mg.L ⁻¹ de fenol e d - final da aplicação de 200 mg.L ⁻¹	134
Figura 4.33: Distribuição de diâmetro dos grânulos ao longo dos regimes. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.....	136
Figura 4.34: Diâmetro médio dos grânulos para cada concentração de fenol aplicada. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.....	138
Figura 4.35: Esfericidade e fator de forma dos grânulos ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	139
Figura 4.36: Valores médios de esfericidade e de fator de forma para cada concentração de fenol aplicada. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	140
Figura 4.37: Densidade dos grânulos e da água utilizando o Método do Picnômetro ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou	

concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.....	141
Figura 4.38: Densidade dos grânulos utilizando o Método do deslocamento de volume ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.....	143
Figura 4.39: Índice volumétrico de lodo ao longo dos regimes. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	145
Figura 4.40: Velocidade de sedimentação experimental e teórica dos grânulos ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.....	147
Figura 4.41: Conteúdo de proteínas e polissacarídeos e relação PN/PS ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	149
Figura 4.42: Perfil temporal dos sólidos suspensos dentro do reator. SST: sólidos suspensos totais, SSV: sólidos suspensos voláteis, SSF: sólidos suspensos fixos. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	151
Figura 4.43: Concentração média de sólidos suspensos no reator em função da concentração de fenol aplicada. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L ⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.	152

Figura 4.44: Perfil temporal dos sólidos suspensos no efluente. SST: sólidos suspensos totais, SSV: sólidos suspensos voláteis, SSF: sólidos suspensos fixos. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação..... 154

Figura 4.45: Concentração média de sólidos suspensos no reator em função da concentração de fenol aplicada. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação. 155

Figura 4.46: Idade do lodo ou tempo de retenção dos sólidos (TRS) ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação. 156

Figura 4.47: Produção de lodo ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação..... 158

Figura 4.48: Fator de rendimento substrato-célula ($Y_{X/S}$) ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação. 159

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Capacidade de refino das refinarias brasileiras em 2018.	9
Tabela 2.2: Principais unidades de uma refinaria de petróleo e efluentes produzidos.....	10
Tabela 3.1: Composição das soluções A e B que compõem o meio sintético afluyente do RBS.	65
Tabela 3.2: Composição da solução de micronutrientes.	66
Tabela 3.3: Concentrações de fenol, DQO proveniente do acetato e do fenol durante os regimes e duração dos regimes (em dias). Em todos os regimes a concentração de cloreto foi de 1.500 mg.L ⁻¹	69
Tabela 3.4: Parâmetros físico-químicos avaliados no monitoramento do reator e métodos empregados, bem como a frequência analítica.	82
Tabela 4.1: Limites máximos de lançamento segundo as legislações nacional e estadual.	120
Tabela 4.2: Taxas específicas de consumo de NH ₄ ⁺ -N, PO ₄ ³⁻ -P, de desnitrificação (NO _x ⁻ -N) e de consumo de fenol durante a alimentação e durante a aeração.	130

LISTA DE SIGLAS

AGV	Ácidos Graxos Voláteis
ANAMMOX	Oxidação Anaeróbia de Amônia, do inglês <i>Anaerobic Ammonium Oxidation</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ATP	Adenosina Trifosfato
BOA	Bactérias Oxidadoras de Amônia
BON	Bactérias Oxidadoras de Nitrito
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
C/N	Relação Carbono/Nitrogênio
CLP	Controlador Lógico Programável
CO ₂	Dióxido de Carbono
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EBPR	Remoção Biológica de Fósforo, do inglês <i>Enhanced Biological Phosphorus Removal</i>
EPS	Substâncias Poliméricas Extracelulares, do inglês <i>Extracellular Polymeric Substances</i>
ETDI	Estação de Tratamento de Despejos Industriais
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
H ₂ O	Água
IVL	Índice Volumétrico de Lodo
LGA	Lodo Granular Aeróbio
MBBR	Reator de Leito Móvel com Biofilme, do inglês <i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>
N	Nitrogênio
N ₂	Nitrogênio Gasoso
N ₂ O	Óxido Nitroso

NaCl	Cloreto de Sódio
NADH ₂	Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo
NH ₄ ⁺	Amônio
NH ₄ ⁺ -N	Nitrogênio Amoniacal
NO	Óxido Nítrico
NO ₂ ⁻	Nitrito
NO ₃ ⁻	Nitrato
NT	Nitrogênio Total
O ₂	Oxigênio Gasoso
OAG	Organismos Acumuladores de Glicogênio
OAGD	Organismos Acumuladores de Glicogênio Desnitrificantes
OAP	Organismos Acumuladores de Polifosfato
OAPD	Organismos Acumuladores de Polifosfato Desnitrificantes
OD	Oxigênio dissolvido
ODHO	Organismos Desnitrificantes Heterotróficos Ordinários
OHO	Organismos Heterotróficos Ordinários
P	Fósforo
PHA	Poli-Hidroxialcanoatos
PHB	Poli-Hidroxibutirato
PHV	Poli-Hidroxivalerato
PN	Proteínas
Poli-P	Polifosfato
PS	Polissacarídeos
QAV	Querosene de Aviação
RBC	Contactores Biológicos Rotativos, do inglês <i>Rotating Biological Contactors</i>
RBS	Reator em Bateladas Sequenciais
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
SND	Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas, do inglês <i>Simultaneous Nitrification and Denitrification</i>

SNDPR	Nitrificação, Desnitrificação e Remoção de Fósforo simultâneas, do inglês <i>Simultaneous Nitrification, Denitrification and Phosphorus Removal</i>
SSF	Sólidos Suspenso Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
TRS	Tempo de Retenção de Sólidos
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente, do inglês <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor</i>
$Y_{X/S}$	Coefficiente de rendimento de substrato em célula
AGV	Ácidos Graxos Voláteis

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

No mundo, a importância da água é extrema, seja para atividades industriais ou para manutenção da vida. Portanto, garantir a sua qualidade no ambiente é excepcionalmente mandatória (SILVA *et al.*, 2019). Com a crescente demanda mundial por produtos industrializados, as indústrias acabaram por se multiplicar e aumentar suas demandas por recursos básicos, em especial pela água. Paralelamente a isso, houve o aumento da poluição dos corpos hídricos devido à maior geração de efluentes (MOUSSAVI; BARIKBIN; MAHMOUDI, 2010). O agravamento da demanda por água em padrões de qualidade requeridos ocorre, especialmente, devido a utilização dos recursos hídricos e o seu tratamento inadequado ou inexistente que acaba por retornar aos mananciais água com qualidade deteriorada. (SILVA *et al.*, 2019).

Um dos principais impactos causados pelo despejo de efluentes é a eutrofização, causada pelo aporte excessivo de nutrientes, especialmente nitrogênio e fósforo, que favorece o crescimento exacerbado de microrganismos, especialmente fitoplanctônicos, no ambiente aquático. Esses se multiplicam e, conseqüentemente, devido a sua alta concentração no meio, impedem a passagem de luz, reduzindo a taxa de fotossíntese que outrora introduzia oxigênio no meio. Durante a decomposição do fitoplâncton, bactérias heterotróficas consomem o oxigênio dissolvido do ambiente, levando à mortandade de organismos aquáticos superiores (SILVA *et al.*, 2019).

Devido ao aumento das restrições ambientais por parte das organizações reguladoras, além da necessidade de tecnologias capazes de tratar eficientemente efluentes com características cada vez mais recalcitrantes, técnicas mais avançadas são requeridas para manter a qualidade da água dos corpos hídricos (LEYVA-DÍAZ; MARTÍN-PASCUAL; POYATOS, 2016).

O tratamento de efluentes industriais, seja para a remoção de matéria orgânica, óleos e graxas, nutrientes (nitrogênio e fósforo), sólidos suspensos, metais, e outros constituintes, é de extrema importância, pois apesar da abundância de água no planeta, apenas 0,4% desta

água está na forma de água doce. Assim, a maior demanda por essa última devido ao aumento da população e das atividades agrícolas e industriais, aliada ao despejo de efluentes não tratados ou com tratamentos ineficientes, acabam por agravar a escassez de água, além dos danos causados ao ambiente e a saúde humana (SWAIN *et al.*, 2018).

As refinarias de petróleo são um importante grupo de indústrias que transformam o óleo bruto, obtido nos poços de petróleo *onshore* e/ou *offshore*, em produtos essenciais como gasolina, diesel e etanol. Este setor é responsável por 7,1% do PIB nacional, como apresentado na Figura 1.1.

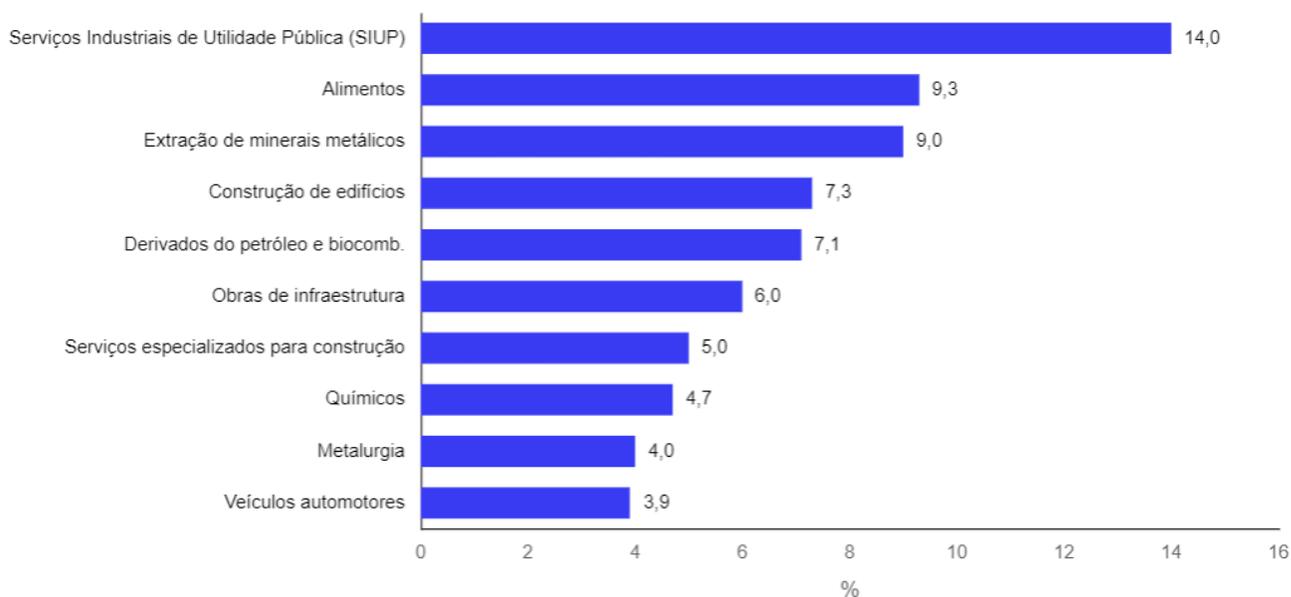


Figura 1.1: Participação no PIB nacional: 10 principais setores da indústria em 2018.

Fonte: Adaptado de Portal da indústria (2020).

Os derivados do petróleo como gasolina, etanol, diesel, querosene de aviação, gás natural, que possuem alto coeficiente energético, são a matriz prioritária na produção da energia brasileira (Figura 1.2).

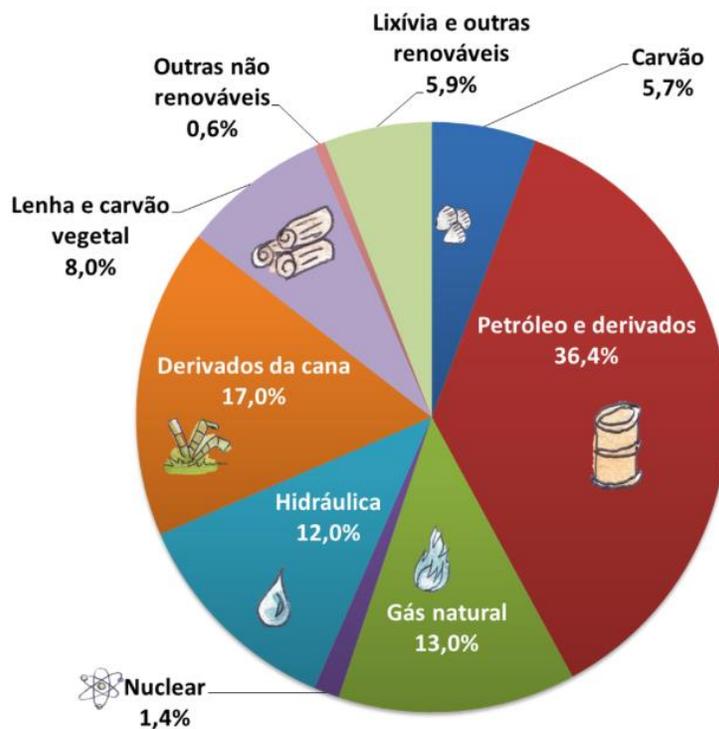


Figura 1.2: Matriz energética Brasileira em 2017.

Fonte: Adaptado de Empresa de Pesquisa Energética (2019).

Este ramo tende a crescer nos próximos anos graças ao enorme investimento recebido (Figura 1.3). Assim, com a grande necessidade de derivados do petróleo, também cresce o número de refinarias e a capacidade das já existentes. Com isso, a necessidade de água para a realização dos processos de refino é ampliada, e, por conseguinte, maior volume de efluentes é gerado e que necessita ser tratado.

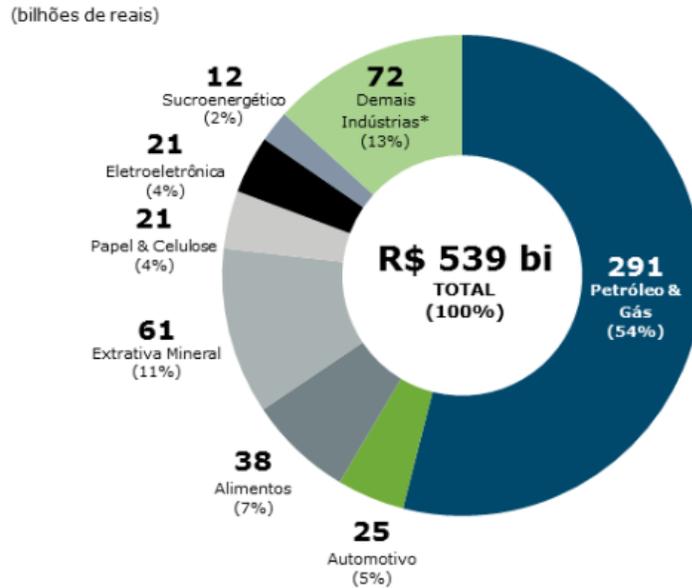


Figura 1.3: Perspectiva de Investimento na Indústria Brasileira 2018-2021.

Fonte: Adaptado de Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (2019).

Os efluentes de refinarias possuem composição variável devido às diferenças nos processos de refino utilizados. A presença de compostos tóxicos, como o fenol (MILIA; MALLOCI; CARUCCI, 2016), sulfetos, óleo, sais metálicos e outras substâncias contendo nitrogênio e fósforo podem tornar esse efluente de difícil biodegradabilidade (ZHANG *et al.*, 2011). Efluentes oleosos são especialmente perigosos para os organismos aquáticos (WANG *et al.*, 2017). Além disso, o óleo emulsionado pode causar diversos danos negativos ao ambiente aquático, como o aumento de sua toxicidade e o impedimento de penetração de luz, reduzindo a atividade fotossintética, além do aumento da resistência à transferência de oxigênio do ar para o corpo hídrico (GHOSH e CHAKRABORTY, 2019). Assim, o custo para o tratamento destas águas residuárias é alto. Os processos físicos e físico-químicos conseguem remover os constituintes orgânicos e inorgânicos particulados e hidrocarbonetos livres, entretanto, os compostos dissolvidos geralmente são abatidos com a utilização de processos biológicos (CHEN *et al.*, 2019).

O tratamento químico de efluentes é comumente utilizado para efluentes de difícil degradação, possuindo alta eficiência de remoção. No entanto, a aquisição dos reagentes utilizados leva a um custo elevado, sem contar que há adição de novos compostos químicos no efluente que também podem causar toxicidade (CAMPO e DI BELLA, 2019). Por outro

lado, os processos com membranas (ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa) para o tratamento de efluentes oleosos apresentam um bom desempenho. Contudo, apresentam custos relativamente elevados, e há a formação de incrustações na membrana, levando a um tempo de vida mais curto. Nesse contexto, este tipo de processo de separação não é o preferível para remoção de emulsões oleosas (WANG *et al.*, 2017).

Os processos biológicos são uma alternativa aos tratamentos químicos e separação por membranas. Estes são ambientalmente amigáveis, entretanto, possuem a desvantagem de baixa eficiência frente a efluentes com toxicidade e/ou com alta salinidade devido à inibição do crescimento microbiano (CAMPO e DI BELLA, 2019). O sistema de lodos ativados, apesar de ser amplamente utilizado, possui algumas desvantagens como: necessidade de um sedimentador secundário para separar a biomassa do efluente tratado e permitir o reciclo de lodo ao reator biológico, necessidade de grandes áreas para instalação (NANCHARAI AH e REDDY, 2018).

O lodo granular aeróbio (LGA) é um processo relativamente recente, desenvolvido na década de 1990 e implementado em escala plena pela primeira vez em 2011 (GIESEN *et al.*, 2013). Consiste em uma forma de biofilme autoimobilizado na forma de pequenos aglomerados microbianos, chamados grânulos, que não necessitam de material suporte. Os grânulos aeróbios são constituídos por uma estrutura de camadas compactas de microrganismos. De forma geral, possuem três zonas distintas: a zona aeróbia, seguida por uma zona de baixa oxigenação e uma camada interior anóxica (ou anaeróbia). A variação de oxigênio ao longo da estrutura do grânulo permite a criação de microambientes (WEI *et al.*, 2015), possibilitando remover simultaneamente matéria orgânica, fósforo e nitrogênio em um único reator.

A tecnologia de LGA possui algumas vantagens sobre o sistema de lodos ativados convencional. A autoagregação das células devido às interações químicas, físicas e biológicas são responsáveis pelo seu maior adensamento, gerando benefícios como melhor sedimentabilidade e maior retenção de biomassa, o que permite a degradação de maior quantidade de matéria orgânica e de nutrientes em sistemas compactos. Além disso, caso operados em regime de batelada sequencial, repercutem em menor gasto de energia, pois não há necessidade de reciclo de lodo a partir de um decantador secundário (CALUWÉ *et al.*, 2017). O uso dos RBS ainda traz flexibilidade ao processo, visto que a planta pode ser

operada seguindo uma sequência temporal de eventos, diferente do tratamento convencional por lodo ativado, diminuindo a dependência em relação ao desempenho do decantador secundário (MILIA; MALLOCI; CARUCCI, 2016; GHOSH e CHAKRABORTY, 2019; ZHANG *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2019)

A estrutura do lodo granular aeróbios também fornece certa resistência a compostos tóxicos e choques de carga. Os grânulos podem adsorver parte do substrato, aumentando o tempo de contato com os microrganismos, o que acaba por facilitar a hidrólise e a biodegradação de compostos mais recalcitrantes. Este fenômeno ocorre, em parte, devido à existência de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), que ficam sobre a superfície dos grânulos (CAMPO e DI BELLA, 2019). Tais características também permitem o seu emprego no tratamento de diversos tipos de efluentes, como os ricos em nutrientes e os que contêm compostos tóxicos e de baixa biodegradabilidade (LIU *et al.*, 2009). Por exemplo, foi reportado que os grânulos aeróbios são capazes de degradar altas concentrações de fenol (LEE; HO; CHEN, 2011; HO *et al.*, 2009).

Apesar disso, a complexidade e toxicidade de efluentes contendo compostos tóxicos podem gerar efeitos inibitórios na formação e estabilidade da biomassa granular. Estudos avaliando o efeito de fenol no processo de granulação aeróbia. Como o de Tomar e Chakraborty (2018) que evidenciaram o papel do tiocianato na degradação de fenol e os impactos de ambos os compostos na nitrificação. Já Zhang e Tay (2016) apontaram a importância do co-metabolismo na remoção de compostos, no trabalho deles, tricloroetileno foi removido mediando o co-metabolismo com fenol. Jiang, Tay e Tay (2002) realizaram o primeiro estudo acerca da utilização de LGA para a biodegradação de fenol. Apesar de vários estudos terem sido realizados nenhum deles se atentou a importância do fósforo e sua remoção, visto que ele também é responsável pelo processo de eutrofização. Portanto, uma das principais características do LGA que é a SNDPR não foi abordada em nenhum trabalho. Logo o presente estudo torna-se singular neste meio.

Este trabalho visou avaliar a operação de um reator de LGA submetido ao tratamento de efluente sintético contendo fenol, poluente encontrado em diversos tipos de efluentes, incluindo os oriundos de refinaria de petróleo. Nesse estudo, o impacto de diferentes concentrações fenólicas no desempenho do tratamento em relação à remoção de matéria orgânica e nutrientes, bem como nas propriedades físicas e atividade da biomassa granular,

foi avaliado e também os impactos ocasionados pela modificação da fonte de carbono de acetato, que é um substrato preferencial dos organismos formadores de LGA, para o fenol, que é um composto tóxico. Este trabalho se torna especial visto a

1.1 Motivações

A tecnologia de LGA, além de poder ser usada para efluentes diversos, apresenta inúmeras vantagens em relação ao processo de lodo ativado.

Nesse contexto, mais informações precisam ser obtidas acerca da utilização do LGA com efluentes contendo compostos tóxicos e usualmente encontrados em efluentes industriais.

Um outro ponto a ser considerado é que o volume de efluentes contendo fenol, especialmente proveniente de refinarias, tende a aumentar. Portanto, tecnologias compactas e eficientes serão cada vez mais necessárias.

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste em investigar a aplicação da tecnologia de LGA para a remoção combinada de matéria orgânica e de nutrientes (nitrogênio e fósforo), avaliando o impacto de diferentes concentrações de fenol alimentadas ao reator.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Estudar a eficiência de remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo em um sistema de LGA usando efluente sintético contendo fenol;
- Avaliar o impacto da mudança da fonte de carbono de alimentação do reator e de diferentes concentrações de fenol no desempenho do reator e nas propriedades dos grânulos aeróbios;
- Observar a adaptação do LGA a diferentes concentrações de fenol e sua influência na atividade de grupos microbianos específicos.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria de Petróleo e seus efluentes

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos (90%) e outros contaminantes (tais como compostos contendo enxofre, íons metálicos, oxigênio e nitrogênio). Em seu estado bruto, o petróleo não possui muitas aplicações e para ser utilizado de forma integral, deve passar por um processo de refino ANP (2020a).

O refino do petróleo, por sua vez, é um conjunto de processos que visam a transformação do óleo bruto (petróleo) em derivados de maior valor comercial, como o óleo diesel, gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP), querosene, entre outros (ANP, 2020b). A produção de derivados a partir do petróleo envolve, basicamente, três processos principais (PETROBRAS, 2020a):

1. Destilação – etapa em que ocorre a separação dos derivados do petróleo: o óleo bruto é levado à evaporação através do aumento de temperatura. O vapor volta ao estado líquido e é resfriado em diferentes níveis dentro da torre de destilação. Este processo se baseia na diferença de pontos de ebulição dos compostos presentes no óleo bruto.
2. Conversão – é o processo que transforma compostos provenientes de outras etapas e que possuem baixo valor agregado. O objetivo é quebrar estas moléculas, geralmente grandes, em menores, que comumente possuem maior valor agregado.
3. Tratamentos – são os processos que objetivam adequar os produtos às regulamentações vigentes.

Nos processos de refino de petróleo, a água tem uma relevância extrema, uma vez que dela depende a qualidade da maioria dos processos, como a refrigeração e a geração de vapor (JERÔNIMO *et al.*, 2012). As refinarias de petróleo utilizam 48% da água para as unidades de resfriamento, 20% para as caldeiras e o restante para o sistema de combate a incêndio, água potável e outros usos (SCHOR, 2006). Com o aumento do rigor nas legislações ambientais, especialmente referente ao despejo de efluentes, as indústrias têm buscado

estratégias para minimizar a geração de efluentes, especialmente através do reuso (HIGA *et al.*, 2007). Na Tabela 2.1 tem-se as 18 refinarias brasileiras e suas capacidades nominais de produção.

Tabela 2.1: Capacidade de refino das refinarias brasileiras em 2018.

REFINARIA (MUNICÍPIO/UF)	INÍCIO DE OPERAÇÃO	CAPACIDADE NOMINAL (M ³ DIA ⁻¹)
TOTAL	-	382.418
REPLAN – Refinaria de Paulínea (PAULÍNEA/SP)	1972	69.000
RLAM – Refinaria Landulpho Alves (SÃO FRANCISCO DO CONDE/BA)	1950	60.000
REVAP – Refinaria Henrique Lage (SÃO JOSÉ DOS CAMPOS/SP)	1980	40.000
REDUC – Refinaria Duque de Caxias (DUQUE DE CAXIAS/RJ)	1961	40.000
REPAR – Refinaria Presidente Getúlio Vargas (ARAUCÁRIA/PR)	1977	34.000
REFAP – Refinaria Alberto Pasqualini S.A. (CANOAS/RS)	1968	35.000
RPBC – Refinaria Presidente Bernardes (CUBATÃO/SP)	1955	27.000
REGAP – Refinaria Gabriel Passos (BETIM/MG)	1968	26.400
RECAP – Refinaria De Capuava (MAUÁ/SP)	1954	10.000
REMAN – Refinaria Isaac Sabiá (MANAUS/AM)	1956	7.300
RPCC – Refinaria Potiguar Clara Camaleão (GUAMARÉ/RN)	2000	7.100
RNEST – Refinaria Abreu E Lima (IPOJUCA/PE)	2014	18.285
FASF – Refinaria Landulpho Alves Fábrica de Asfalto (MADRE DE DEUS/BA)	1950	600
RIOGRANDENSE – Refinaria de Petróleo Riograndense S.A. (RIO GRANDE/RS)	1937	2.705
MANGUINHOS – Refinaria de Petróleo de Manguinhos S.A. (RIO DE JANEIRO/RJ)	1954	2.226
UNIVEN – Univen Refinaria de Petróleo LTDA. (ITUPEVA/SP)	2007	820
LUBNOR – Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (FORTALEZA/CE)	1966	1.650
DAX OIL – Dax Oil Refino S.A. (CAMAÇARI/BA)	2008	333

Fonte: Adaptado de ANP (2019).

Durante o refino do petróleo, são utilizados em média 246 a 340 litros de água por barril de óleo cru (1 barril=158,987 L) o que acaba por produzir um volume de efluente de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado (SANTAELLA *et al.*, 2014; ALVA-ARGÁEZ; KOKOSSIS; SMITH, 2007).

A Petrobras afirma que sua produção de efluentes em 2018 foi de 289,1 milhões de m³, sendo: 5,7 mil toneladas de óleos e graxas; 6,0 mil toneladas de demanda química de oxigênio

(DQO) e 0,8 mil toneladas de amônia. Na Tabela 2.2 estão dispostas as unidades de uma refinaria, assim como seus efluentes e contaminantes principais.

Tabela 2.2: Principais unidades de uma refinaria de petróleo e efluentes produzidos.

UNIDADE	ORIGEM DO EFLUENTE	POLUENTES PRINCIPAIS	OBSERVAÇÕES
Dessalgação do Cru	Água fresca ou poluída	Óleo livre, amônia, sulfetos e sólidos em suspensão	3 a 10% em volume na carga do cru
Destilação de Óleo Cru	Vapor do processo de <i>stripping</i>	Sulfetos, amônia, fenóis, óleo, cloreto e mercaptanos	Linhas de amostragem de petróleo produzem fluxos significantes
Craqueamento Térmico	Acumuladores superiores	H ₂ S, amônia, fenóis	-
Craqueamento Catalítico	Vapor do processo de <i>stripping</i>	Óleo, sulfetos, fenóis, cianeto e amônia	Efluentes alcalinos
Hidrocraqueamento	Vapor do processo de <i>stripping</i>	Alta concentração de sulfetos	-
Polimerização	Pré-tratamento para remoção de H ₂ S	Sulfetos, mercaptanos e amônia	Rejeito de baixo volume e alta resistência
Alquilação	Lavagem cáustica/água	Solução cáustica gasta, óleo e sulfetos	-
Isomerização	Baixa demanda	Baixo nível de fenóis	Nenhum sulfeto, amônia presente
Reforma	Baixa demanda	Sulfetos	Processo relativamente limpo
Hidrotratamento	Vapor do processo de <i>stripping</i>	Amônia, sulfetos e fenol	Efluente depende fortemente da matéria-prima de alimentação

Fonte: Adaptado de ALVA-ARGÁEZ; KOKOSSIS; SMITH (2007).

A composição do efluente de uma refinaria é bastante variável, dependendo do tipo de óleo bruto a ser processado, da configuração da planta de refino e dos processos de operação. Os rejeitos líquidos das refinarias dependem do número de unidades que ela possui, o que

impossibilita a uniformidade do efluente a ser descartado (DIYA'UDDEEN; DAUD; AZIZ, 2011; ALJUBOURY *et al.*, 2017).

O efluente de uma refinaria possui compostos orgânicos e inorgânicos, como nitrogênio, fósforo, amônia, metais pesados (ALJUBOURY *et al.*, 2017), sulfetos, cianetos, entre outros. Grande parte destes compostos, mesmo quando em concentração menor que a letal, podem causar efeitos adversos severos na fauna e na flora (SANTAELLA *et al.*, 2014). Os efluentes provindos de uma refinaria possuem três grupos principais de hidrocarbonetos: gasosos (metano, etano e propano), os naftenos (cicloalcanos) e os aromáticos (benzeno, tolueno e xileno). Os contaminantes dominantes no efluente são os alcanos (C₁₀-C₂₁), aromáticos e hidrocarbonetos policíclicos (ALJUBOURY *et al.*, 2017).

Santaella *et al.* (2014) reportaram que a DQO dos efluentes de refinaria apresenta uma enorme variação (de 270 a 1591 mgO₂.L⁻¹). Já Aljouboury *et al.* (2017), ao avaliar dados da literatura buscando características de efluentes de refinaria, observaram que a DQO varia de 80 a 7896 mgO₂.L⁻¹ e fenol de 8 a 20 mg.L⁻¹. Os efluentes de refinaria também apresentam concentrações variáveis de amônia, nitrito e nitrato.

As principais fontes de fenóis totais em uma estação de tratamento de efluentes de refinaria são os fluxos de resíduos cáusticos neutralizados (média de 234 mg.L⁻¹), o tanque de drenagem de água (média de 11,8 mg.L⁻¹) e o efluente do dessalinizador (média de 1,4 mg.L⁻¹) (ALJUBOURY *et al.*, 2017). Em refinarias, o fenol é gerado na etapa de craqueamento catalítico em leito fluidizado, que produz um efluente com fenol na faixa de 50 – 260 mg.L⁻¹. Além do efluente gerado nas refinarias, a água de produção que é retirada juntamente ao óleo na extração do petróleo contém fenol em sua composição, além da alta salinidade (ALJUBOURY *et al.*, 2017).

O despejo de efluentes provenientes da indústria do petróleo não tratados inadequadamente pode causar um dano ambiental considerando a sua composição complexa (hidrocarbonetos, fenóis, amônia, entre outros). Os hidrocarbonetos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) são tóxicos e carcinogênicos. Os compostos fenólicos e minerais também são deletérios para a vida marinha e, no homem, causam danos a diversos órgãos (ISHAK; MALAKAHMAD; ISA, 2012). A presença de fenóis na água ainda afeta suas características organolépticas, além disso, durante a cloração, podem formar clorofenóis e policlorofenóis que são carcinogênicos (BRITO e RANGEL, 2008).

Para o tratamento de efluente de refinaria, faz-se necessário o uso de múltiplas etapas para que se alcance os padrões ambientais determinados na legislação vigente (ALJUBOURY *et al.*, 2017). O tratamento costuma incluir processos primários e secundários e muitas vezes um tratamento terciário (DIYA'UDDEEN; DAUD; AZIZ, 2011). No tratamento primário são empregados processos físicos e físico-químicos, como separadores água-óleo e coagulação/floculação e flotação (SANTAELLA *et al.*, 2014), que removem os sólidos e principalmente separam o óleo livre da água (CHEN *et al.*, 2019).

No tratamento primário de efluentes, comumente são empregados produtos químicos que também podem causar toxicidade e levar à produção de lodo químico, que deverá ser disposto adequadamente. Os processos biológicos são utilizados para remover a matéria orgânica dissolvida (CAMPO e DI BELLA, 2019; ISHAK; MALAKAHMAD; ISA, 2012). Lagoas aeradas, lodos ativados e filtros biológicos são processos comumente utilizados para tal finalidade (SANTAELLA *et al.*, 2014).

O processo de lodos ativados é o processo mais comum e tradicional para o tratamento de efluentes industriais e domésticos, inclusive para refinarias de petróleo. Porém, sua maior inconveniência é a grande produção de lodo, que requer um tratamento posterior e disposição final, comumente feita em aterros industriais. Isto agrega custos à planta na faixa de 60% dos custos totais. Além disso, com a implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (2010), a prevenção e redução da geração de resíduos se tornaram premissas básicas (ALEXANDRE *et al.*, 2014).

2.2 Legislações

No Brasil a legislação federal acerca do despejo de efluentes é a CONAMA 430 (BRASIL, 2011), que complementa a CONAMA 357 (BRASIL, 2005). Já a nível estadual, onde as regulamentações devem ser iguais ou mais restritivas tem-se a NT-202.R-10 (INEA, 1986) e DZ-205.R-6 (INEA, 2007).

A CONAMA 430 (BRASIL, 2011) versa sobre valores máximos permitidos para alguns parâmetros para o despejo de efluentes como: fenóis $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, óleos minerais até 20 mg L^{-1} , remoção mínima de DBO de 60%, nitrogênio amoniacal 20 mg L^{-1} , benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, $0,84 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,6 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Contudo não há menção sobre remoção de DQO, além disso 60% de remoção de DBO é bastante subjetivo, efluentes com elevada carga orgânica, acabam por despejarem alta concentração de matéria orgânica nos corpos hídricos. Assim, se faz necessário uma legislação local, mais restritiva, no caso da NT-202.R-10 (1986), o limite para fenóis e amônia é menor, $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, e, caso o lançamento do efluente seja em corpo hídrico contribuinte de lagoas, o limite máximo para fósforo total é de 1 mg P.L^{-1} . A DZ-205.R-6 (2007) que complementa a supracitada norma, versando sobre os limites de carga orgânica que o efluente pode conter, a saber indústrias com vazão superior a $3,5 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$, como químicas, petroquímicas e refinarias de petróleo só podem emitir efluentes com DQO menor que 250 mg L^{-1} ou 5 kg dia^{-1} .

2.3 REDUC

A Refinaria Duque de Caxias (REDUC) é uma das maiores do Brasil em capacidade instalada de refino de petróleo, responsável por 80% da produção de lubrificantes e pelo maior processamento de gás natural do Brasil. Sendo seus principais produtos óleo diesel, gasolina, querosene de aviação (QAV), asfalto, nafta petroquímica, gases petroquímicos (etano, propano e propeno), parafinas, lubrificantes, GLP, coque e enxofre (PETROBRAS, 2020b).

A REDUC é o polo onde se produz 100% do etano, 95% de propano, 26,2% de GLP (maior entre as refinarias), é o segundo maior na produção de C_5 (19,5%), maior produtora de derivados não energéticos (24,4%), com destaque para a nafta, óleo lubrificante e outros derivados não energéticos (ANP, 2019).

O complexo Petroquímico de Duque de Caxias (REDUC) encontra-se situada na porção noroeste da Baía de Guanabara (RJ), ocupando aproximadamente 13 km^2 . Os efluentes líquidos após tratamentos são descarregados no rio Iguaçu, que se conflui ao rio Sarapuí e desemboca na Baía de Guanabara (BIDONE *et al.*, 2008). A fonte de água que abastece a REDUC é o Rio Guandu e o reservatório do Rio Saracuruna (DIAS, 2011).

Em 2019, o volume de petróleo refinado no Brasil foi de $101.604.853 \text{ m}^3$. No Rio de Janeiro, o valor foi de $11.783.216 \text{ m}^3$, sendo a REDUC responsável por $11.152.958 \text{ m}^3$ (ANP,

2020c). Assim em 2019, o efluente gerado pela REDUC foi de no mínimo 4.461.183,2 m³ (COELHO *et al.*, 2006).

2.3.1 Estação de tratamento de efluentes da REDUC

Atualmente, a Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI) da REDUC trata até 800 m³.h⁻¹ de efluentes oleosos. O efluente oleoso passa pelos separadores API (*American Petroleum Institute*) que servem para separar a água do óleo, flotação por ar dissolvido e filtração em cascas de nozes, seguindo para um processo de tratamento biológico em bacias de equalização e aeração. Na sequência o efluente do processo biológico, já isento de óleos, graxas e outras substâncias, e enviado para um Reator Biológico com Membranas (MBR) (Figura 2.1) (ENFIL, 2018).

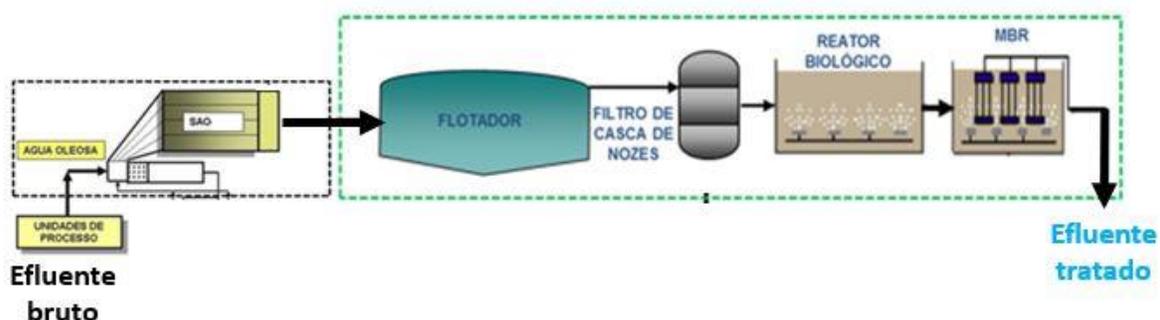


Figura 2.1: Esquema da planta de tratamento de efluentes da REDUC.

2.4 Tratamento de Efluentes

As técnicas de tratamento de efluentes geralmente são classificadas em primárias, secundárias e terciárias, e envolvem processos químicos, físicos e biológicos. Dentre estes, o tratamento secundário se destaca por utilizar a atividade natural dos microrganismos para remover sólidos suspensos, partículas finas, compostos orgânicos na forma coloidal e solúvel (SWAIN *et al.*, 2018).

O sistema de lodos ativados tem sido o processo de tratamento biológico mais utilizado ao redor do mundo. Sua eficiência depende do desempenho do decantador secundário e da sedimentabilidade dos flocos microbianos. Como desvantagens, há a exigência de uma grande área para implantação dos tanques de aeração e decantadores secundários em

comparação com processos com biofilme (BARWAL e CHAUDHARY, 2014; LEYVA-DÍAZ; MARTÍN-PASCUAL; POYATOS, 2016).

Nos flocos de lodo ativado, o transporte de substratos no floco não é limitado por processos difusivos devido ao seu pequeno tamanho e maior porosidade, sendo esta uma vantagem sobre os biofilmes. Contudo, sua capacidade de sedimentação, quando comparada a outras formas de aglomeração microbiana (como lodo granular), é muito menor, requerendo maior tempo de residência no decantador secundário (NICOLELLA; VAN LOOSDRECHT; HEIJNEN, 2000).

2.4.1 Reatores com Biofilmes

Segundo Nicolella, Van Loosdrecht e Heijnen (2000), o biofilme é uma estrutura complexa formada por células e produtos celulares, envolta por uma matriz de EPS que garante a adesão do biofilme à superfície sólida (DI BIASE *et al.*, 2019). Os canais hidrodinâmicos existentes entre as células permitem a difusão de substratos ao longo do biofilme, sendo que as EPS são os principais constituintes do biofilme (JACOBS; CORREA; PRATES, 2015). Os biofilmes podem crescer em um meio suporte sólido estático (biofilme estático), em suportes móveis ou ainda na forma de grânulos densos, sem a necessidade de suporte. Essa configuração permite que uma grande variedade de microrganismos esteja presente, favorecendo a remoção de diferentes substâncias químicas (BUENO; RIVERA; LENI, 2015). O biofilme é um microecossistema complexo e heterogêneo no qual comunidades microbianas se desenvolvem sinergicamente (DI BIASE *et al.*, 2019).

As bactérias formadoras de biofilme produzem as EPS, que são compostas, em sua maioria, por proteínas (PN) e polissacarídeos (PS), e garantem a adesão das células umas às outras e ao substrato. Além disso, as EPS agem como uma camada protetora, tornando os biofilmes mais resistentes a substratos tóxicos, predação e perda de umidade (ONTIVEROS-VALENCIA *et al.*, 2018; DI BIASE *et al.*, 2019). Maior razão entre PN/PS, ou seja, maior conteúdo de proteínas nas EPS, promove agregação celular pela maior capacidade de adesão das células. Maior abundância de proteínas do que de polissacarídeos gera biofilmes mais maduros e definidos (DI BIASE *et al.*, 2019).

A biomassa na forma de biofilme se difere fenotípica e genotipicamente da biomassa em suspensão devido ao gradiente de substratos ao longo da profundidade do biofilme e ao ambiente rico em EPS que influenciam no metabolismo e fisiologia dos organismos (DI BIASE *et al.*, 2019). O fato de a biomassa crescer sobre suportes gera camadas, sendo as mais externas aeróbias e mais internas anóxicas/anaeróbias (LEYVA-DÍAZ; MARTÍN-PASCUAL; POYATOS, 2016).

A formação do biofilme ocorre em fases: inicialmente há a adsorção de macromoléculas na superfície do sólido; em seguida os organismos colonizadores se aderem à camada formada e então o ambiente se torna propício para a agregação de mais microrganismos; a produção de EPS e a formação de microcolônias garantem o desenvolvimento do biofilme. O biofilme não cresce sem limites, uma vez que ocorrem abrasões devido à colisão dos suportes (quando se tem os suportes em suspensão) e erosão pelo cisalhamento, além da predação por parte de protozoários (DI BIASE *et al.*, 2019).

O crescimento microbiano na forma de um agregado microbiano (biofilme) gera algumas consequências ao processo de tratamento: 1) O tempo de retenção da biomassa dentro do reator é maior, o que aumenta a sua capacidade de conversão volumétrica; 2) Os biofilmes, formando grânulos ou aderidos a um suporte móvel, podem ser facilmente separados do meio líquido; 3) Os substratos precisam atravessar o meio líquido e serem transportados para a superfície dos agregados microbianos e então adentrar até as camadas mais profundas; este transporte é realizado por difusão e é formado um gradiente de concentração dentro dos biofilmes. A difusão dos compostos nos biofilmes depende, primordialmente, de sua porosidade, da concentração do substrato no meio líquido, da transferência de massa na interface biofilme-líquido e da taxa de reação dentro do biofilme; 4) Graças ao gradiente de concentração de substratos, ocorre um gradiente de taxa de crescimento microbiano dentro dos biofilmes, gerando uma estrutura em camadas, na qual os organismos com maior velocidade de crescimento encontram-se na parte externa do biofilme, enquanto os microrganismos com menor velocidade de crescimento estão dentro do biofilme. Esta organização favorece a proteção dos organismos de menor velocidade de crescimento (NICOLELLA; VAN LOOSDRECHT; HEIJNEN, 2000).

A espessura do biofilme influencia a taxa de remoção de compostos presentes no meio, de forma que, quanto mais espesso, maior a dificuldade de difusão dos substratos e oxigênio

para dentro do biofilme. Portanto, a espessura do agregado microbiano deve estar dentro do limite difusional compatível para não limitar os processos metabólicos dos microrganismos (SWAIN *et al.*, 2018). Um dos fatores que garantem maior estabilidade aos biofilmes quando comparados aos flocos microbianos é a estabilização das relações funcionais entre os diferentes tipos de organismos presentes nas diferentes camadas (ONTIVEROS-VALENCIA *et al.*, 2018; BUENO; RIVERA; LENI, 2015).

Os reatores que utilizam biomassa aderida possuem algumas vantagens sobre o sistema de lodos ativados convencional, como a possibilidade de unidades mais compactas, menor gasto de energia e, em especial, a possibilidade de nitrificação e desnitrificação simultâneas (SND), graças à formação de camadas anóxicas e anaeróbias no interior do agregado microbiano, com a presença de organismos desnitrificantes e nitrificantes (JACOBS; CORREA; PRATES, 2015; LEYVA-DÍAZ; MARTÍN-PASCUAL; POYATOS, 2016). Essa tecnologia pode tratar efluentes com baixa concentração de matéria orgânica, apresenta boa resistência à temperatura e à presença de substâncias tóxicas e apresentam maiores taxas de degradação (SWAIN *et al.*, 2018).

Alguns sistemas que fazem uso de biofilmes são: os filtros de percolação, os contactores biológicos rotativos (RBC – *Rotating biological contactors*), os reatores de leito fixo submerso aerados e os reatores de leito fluidizado. Estes possuem restrições, tais como: inexistência de um volume de trabalho efetivo (filtros de percolação); ocorrência de falhas mecânicas (RBC); instabilidades hidráulicas e má distribuição do biofilme nos suportes devido a gradientes de concentração (reatores de leito fixo submerso aerados). Essas limitações foram superadas pelo desenvolvimento do MBBR (*Moving Bed Biofilm Reactor* – Reator de Leito Móvel com Biofilme), que agrega vantagens dos processos com biomassa suspensa e biomassa fixa (SILVA *et al.*, 2019).

A tecnologia MBBR é uma alternativa interessante à utilização de lodos ativados, pois requer menor área para sua implantação, gera menor quantidade de sólidos suspensos do efluente tratado e apresenta excelente estabilidade (BARWAL e CHAUDHARY, 2014). Pode ser usado para uma infinidade de efluentes: industriais e municipais, com vazões variando de 10.000 a 150.000 m³.dia⁻¹. Além disso, não possui perda de carga, uma vez que não ocorre entupimento (como nos filtros de percolação), não há necessidade de reciclo de lodo (como no lodo ativado), o que é uma das grandes vantagens sobre os sistemas de lodos

ativados convencionais. Os organismos de crescimento lento, como as bactérias nitrificantes, são retidos no interior do biofilme, permitindo a nitrificação e desnitrificação. São de fácil operação, e há pequena perda de biomassa no efluente tratado (BARWAL e CHAUDHARY, 2014; LEYVA-DÍAZ; MARTÍN-PASCUAL; POYATOS, 2016).

A tecnologia de MBBR possui como grande desvantagem, além da limitação difusional no biofilme, alto custo referente à aeração, necessária não somente para oxigenação do meio, mas, principalmente, para manter os suportes em movimento dentro do reator (DI BIASE *et al.*, 2019). Além disso, a aquisição de suportes patenteados pode aumentar os custos de implantação do processo de tratamento. Outro fator é que a concentração de biomassa no reator não é muito diferente da dos processos de lodos ativados, ficando na faixa de 2 a 8 g/L (ØDEGAARD, 2006).

Nesse contexto, o emprego de biofilmes autoimobilizados, sem a necessidade de uso de material suporte, se torna relevante. Uma forma especial de biofilme auto-agregado são os grânulos aeróbios, descritos a seguir.

2.4.2 Lodo Granular

2.4.2.1 Introdução

O lodo granular aeróbio (LGA) é formado por um consórcio de organismos que se auto-imobilizam formando um agregado denso e compacto (ADAV *et al.*, 2008; GAO *et al.*, 2010; WINKLER *et al.*, 2018). O desafio neste processo é a formação dos grânulos, pois requer que os organismos se aglutinem para iniciar a nucleação (WINKLER *et al.*, 2018).

O lodo granular foi primeiramente descrito em um reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) para o tratamento de um efluente industrial no final dos anos 70 (LETTINGA *et al.*, 1980). Este grânulo era composto basicamente por bactérias fermentativas hidrolíticas, acidogênicas e acetogênicas, e arqueas metanogênicas (HICKEY *et al.*, 1991).

O primeiro relato na literatura acerca da formação de lodo granular aeróbio foi feita por Mishima e Nakamura (1991) utilizando um reator aeróbio com manta de lodo de fluxo ascendente para o tratamento de efluente sanitário municipal. Os grânulos surgiram na terceira semana de experimento e as eficiências de remoção de nitrogênio e fósforo foram de 20,4 e 33,3%, respectivamente. Os autores atribuíram a ocorrência da granulação à redução

da tensão de cisalhamento, assim os coágulos de lodo não colapsariam. Além disso, o uso de oxigênio puro produziria organismos com maior capacidade de agregação. Os autores observaram a presença de microrganismos filamentosos e ciliados na superfície dos grânulos, que, segundo os autores, favoreciam a aglutinação dos agregados microbianos. Eles apontaram que estes três fatores eram apenas hipóteses. Seis anos depois, Morgenroth *et al.* (1997) utilizaram um RBS e observaram a formação de grânulos em 40 dias., sendo esta configuração de reator considerada como a apropriada para a obtenção de lodo granular. No RBS, o tempo de sedimentação pode ser reduzido gradativamente, de forma a selecionar a biomassa de maior velocidade de decantação, enquanto os flocos mais leves são removidos do reator. Além disso, um período *feast* (abundância de substrato) e outro *famine* (escassez de substrato) pode ser estabelecido nessa configuração de processo, o que favorece a geração de grânulos.

Em 2005, a parceria da empresa de consultoria Royal HaskoningDHV e a Universidade Tecnológica de Delft resultou na patente Nereda[®] acerca da utilização de LGA para o tratamento de efluentes. A partir de então, diversas plantas foram instaladas ao redor do mundo, como na África do Sul, Portugal, Holanda, Brasil e outros países. O sucesso desta tecnologia se deve ao monitoramento constante e em tempo real do reator que tem alto nível de automação (ROLLEMBERG *et al.*, 2020).

O lodo granular aeróbio é utilizado principalmente para a degradação de compostos orgânicos, remoção de nitrogênio e fósforo em condições aeróbias e anóxicas (GAO *et al.*, 2010). A formação de múltiplas camadas permite a ocorrência simultânea de nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo (FILALI *et al.* 2012). Em geral, os grânulos possuem forma esférica e seu diâmetro pode variar de 0,2 a 6 mm (ROLLEMBERG *et al.*, 2020).

2.4.2.2 Diversidade de Organismos

Os grânulos aeróbios podem ser considerados miniecosistemas devido à variedade da comunidade microbiana ali presente (BASSIN, 2018). Alguns organismos presentes nos grânulos são de extrema importância para a remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo e a manutenção da sua estrutura, enquanto outros podem atrapalhar o processo e

ajudar na desintegração dos grânulos. Segundo Rollemberg *et al.* (2020), os principais organismos encontrados no LGA são:

- Organismos heterotróficos ordinários (OHO): oxidam a matéria orgânica em condições aeróbias e possuem coeficiente de produção celular (Y) na faixa de 0,45 g SSV.g⁻¹DQO_{consumida}.
- Organismos desnitrificantes heterotróficos ordinários (ODHO): oxidam a matéria orgânica em meio anóxico, utilizando nitrito e/ou nitrato como acceptor final de elétrons, tendo como Y médio 0,30 gSSV.g⁻¹DQO_{consumida}.
- Bactérias nitrificantes: bactérias oxidantes de amônia (BOA), convertem a amônia em nitrito na presença de oxigênio e as bactérias oxidantes de nitrito (BON), que transformam o nitrito em nitrato utilizando o oxigênio como fonte de elétrons. Os organismos nitrificantes têm o Y na faixa de 0,07 a 0,28 gSSV.g⁻¹N_{oxidado} e possuem baixa taxa de crescimento. Existe ainda um grupo de bactérias que oxidam a amônia diretamente a nitrogênio, usando o nitrito como acceptor de elétrons, elas são chamadas de Anammox e possuem a menor taxa de crescimento entre os organismos que podem estar presentes nos grânulos.
- Organismos acumuladores de polifosfato (OAP): em anaerobiose, absorvem ácidos graxos voláteis (AGV) e os armazenam na forma de polihidroxialcanoatos (PHA), liberando fósforo no meio através da quebra das cadeias de polifosfato intracelulares; em condições aeróbias/anóxicas, absorvem o fósforo liberado e oxidam o PHA. O acceptor final de elétrons pode ser o oxigênio (OAP), nitrito ou o nitrato (OAP desnitrificantes).
- Organismos acumuladores de glicogênio (OAG): competem diretamente com os OAP pela absorção da matéria carbonácea durante a fase anaeróbia, porém não capazes de remover fósforo. Na presença de nitrito e nitrato (OAG desnitrificantes), são capazes de desnitrificar, oxidando o PHA armazenado durante a alimentação anaeróbia.

Dentro dos grânulos aeróbios existe um gradiente da concentração de oxigênio dissolvido que forma um perfil redox, o qual pode ser dividido em três zonas dentro do grânulo: uma zona aeróbia, seguida por uma camada micro-oxigenada e uma região

anóxica/anaeróbia. Estes microambientes permitem o desenvolvimento de diferentes populações bacterianas que possuem diferentes funções metabólicas, como nitrificantes e desnitrificantes (GAO *et al.*, 2010; BASSIN *et al.*, 2012b).

Com o crescimento da biomassa na forma de biofilmes e/ou auto-agregados granulares, há o aumento da resistência à transferência de massa do substrato do meio líquido para o interior da biomassa (WINKLER *et al.*, 2018) em comparação com a biomassa crescida em suspensão. Além disso, a forma de operação do reator favorece o desenvolvimento de organismos de crescimento lento, ou seja, que possuem baixo coeficiente de rendimento substrato-célula ($Y_{X/S}$), como a comunidade nitrificante (BASSIN, 2018). A grande diversidade microbiana encontrada nos grânulos aeróbios se deve à existência de zonas aeróbias, anóxicas e anaeróbias, causadas pelo gradiente de penetração de oxigênio e nutrientes nos grânulos (ROLLEMBERG *et al.*, 2018).

Os grânulos são diferentes dos flocos, se assemelhando mais aos biofilmes. Ainda, a resistência à transferência de massa de substratos, seja em biofilme planar ou granular, são pontos chave dessa diferença (WINKLER *et al.*, 2018). Organismos anaeróbios e anaeróbios facultativos colonizam as camadas mais internas dos grânulos, enquanto os aeróbios se mantêm na superfície (SARMA; TAY; CHU, 2017). Organismos de crescimento lento (como os nitrificantes) são benéficos para os grânulos, melhorando a densidade e estabilidade. Além destes, os OAP e OAG também contribuem para a formação e estabilização do LGA (ROLLEMBERG *et al.*, 2018).

Grânulos maiores que 0,5 mm têm limitações na difusão do oxigênio dissolvido e de nutrientes, assim quanto menor o grânulo, maior a taxa de transferência de massa da superfície para o interior do grânulo. A porosidade dos grânulos também influencia no transporte de substratos e na penetração de oxigênio dissolvido nos grânulos. Grânulos maiores possuem maior porosidade, contudo, a porosidade dos flocos de lodos ativados é ainda maior (GAO *et al.*, 2010).

Na Figura 2.2 está mostrado esquematicamente as diferenças entre as estruturas dos flocos de lodos ativados e dos grânulos aeróbios.

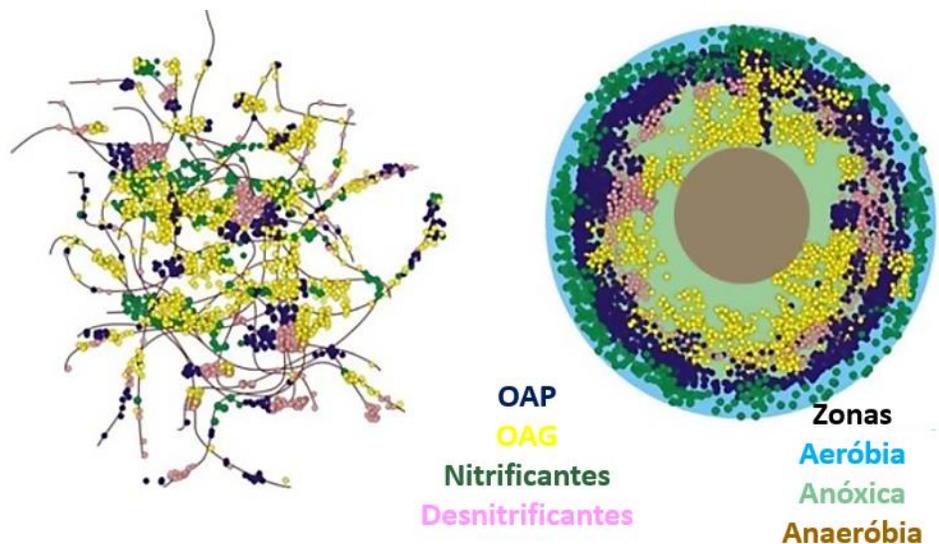


Figura 2.2: Diferença estrutural e na comunidade microbiana entre flocos e grânulos.

Fonte: Adaptado de Winkler *et al.* (2018).

2.4.2.3 Vantagens lodo granular aeróbio

O lodo granular possui algumas vantagens sobre o sistema convencional de lodos ativados: maior retenção da biomassa, propiciando maior concentração celular no reator; ótima sedimentabilidade, chegando a possuir velocidade de sedimentação na ordem de 50-90 m/h; maior tempo de retenção de sólidos (idade do lodo), permitindo o desenvolvimento de organismos de crescimento lento, como bactérias nitrificantes. Em relação a outros processos com biofilme, o uso de suportes é dispensável.

O sistema de lodo granular aeróbio pode ser usado para tratar uma infinidade de tipos de efluentes, especialmente devido a sua elevada tolerância a choques de carga e substâncias tóxicas. Essas características se devem à sua estrutura e alta concentração microbiana no reator (BASSIN, 2018; ADAV *et al.*, 2008; GAO *et al.*, 2010).

Uma das grandes vantagens da tecnologia de lodo granular aeróbia é a possibilidade de nitrificação, desnitrificação e remoção de fósforo simultâneas (em inglês *SNDPR - simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal*) no mesmo reator, graças à existência de zonas aeróbias e anóxicas dentro dos grânulos (WEI *et al.*, 2014; NANCHARAI AH e REDDY, 2018). O processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas só ocorre devido à limitação da penetração do oxigênio através das camadas dos grânulos, o

que permite a existência de camadas aeróbias externas e camadas anóxicas mais internas (WAGNER *et al.*, 2015).

A atratividade desta tecnologia é especialmente devido a sua capacidade de tratar grandes volumes de efluentes em uma área menor (JUNGLES; CAMPOS; COSTA, 2014). Além disso, a alta diversidade de microrganismos nas diversas camadas dos grânulos aliada à sua menor sensibilidade a compostos tóxicos permite a biodegradação de uma infinidade de efluentes complexos. Mais ainda, a melhor sedimentabilidade dos grânulos permite a redução da área do decantador secundário (ou sua exclusão), facilitada pela rápida e visível separação da biomassa do líquido (BASSIN, 2018).

Os grânulos conseguem remover poluentes através de biodegradação, bioacumulação e biosorção, o mecanismo dominante depende do tipo de substância. Devido à existência de zonas aeróbia e anóxica/anaeróbia no mesmo grânulo, há a ocorrência de degradação aeróbia e anaeróbia, o que consiste em uma vantagem, pois um produto de degradação gerado por um organismo pode ser utilizado por outro, podendo-se assim atingir a mineralização dos compostos (SARMA; TAY; CHU, 2017). Os grânulos têm uma grande área superficial e juntamente com a porosidade que pode ser acentuada, são capazes de bioadsorver alguns compostos, como corantes e metais pesados (GAO *et al.*, 2010).

É inegável que o uso de lodo granular traz diversas vantagens, contudo, a formação dos grânulos é fonte de incertezas acerca desta tecnologia (SARMA; TAY; CHU, 2017). Muitos fatores afetam a granulação, sendo esse tópico discutido a seguir.

2.4.2.4 Fatores para granulação

Uma seleção dos microrganismos se faz necessária para o cultivo e desenvolvimento dos grânulos aeróbios. Segundo Rollemberg *et al.* (2019), esta pode ser definida como um estresse no meio que induz uma mudança no comportamento de uma população microbiana (ROLLEMBERG *et al.*, 2018).

O estresse seletivo é essencial para a granulação aeróbia e inclui a tensão de cisalhamento hidráulica e o tempo de sedimentação dos sólidos, que serão abordados mais à frente (GAO *et al.*, 2010).

A granulação é um processo microbiano que envolve aspectos químicos, físicos e biológicos (WINKLER *et al.*, 2018). Os grânulos são formados por uma auto-imobilização das células, resultando em um agregado denso que possui grande diversidade microbiana. Esta aglutinação pode ser de dois tipos: 1) aglomeração célula-a-célula de organismos geneticamente idênticos; 2) associação de organismos diferentes (WINKLER *et al.*, 2018).

Existem diversas hipóteses acerca do mecanismo de formação dos grânulos, Liu e Tay (2002) e Winkler *et al.* (2018) propuseram um processo que depende principalmente da partida do reator e das condições de operação impostas; quatro etapas são necessárias para o desenvolvimento e manutenção dos grânulos e estão representadas na Figura 2.3.

1. Contato inicial entre os microrganismos que leva a formação de pequenos agregados microbianos;
2. Estabilização do agregado formado por forças físicas (van der Waals, atração por cargas opostas, tensão superficial, hidrofobicidade), químicas (forças iônicas, ligações entre partículas), e bioquímicas (fusão em membranas celulares, atração de receptores celulares);
3. Amadurecimento do biofilme granulado através da produção de polímeros extracelulares (EPS) e melhor agrupamento das células e interações metabólicas, que tornam a estrutura mais organizada e densa;
4. Consolidação da estrutura tridimensional devido à tensão de cisalhamento ocasionada pelas forças hidráulicas, que faz com que o grânulo não cresça indefinidamente, estabilizando assim sua estrutura.

A carga negativa na superfície das células bacterianas impede a adesão de mais organismos devido à repulsão eletrostática. Assim, a neutralização destas cargas contribui para a agregação de biomassa. A translocação de prótons pode promover benefícios para a agregação microbiana: o consumo de substrato por parte dos microrganismos ativa a bomba de prótons, o qual garante a produção de energia, através da translocação de prótons através da membrana celular, gerando um gradiente. Isto pode favorecer a protonação da superfície celular, neutralizando as cargas negativas existentes. Após a neutralização das cargas negativas na superfície das células bacterianas, as células que se aderiram gradualmente se aglutinam a outras células formando microagregados. Os microrganismos presentes nestes

agregados produzem EPS que juntamente com as forças hidrodinâmicas, pressão seletiva e adesão de novas células, geram o grânulo maduro, compacto e denso (SARMA; TAY; CHU, 2017).

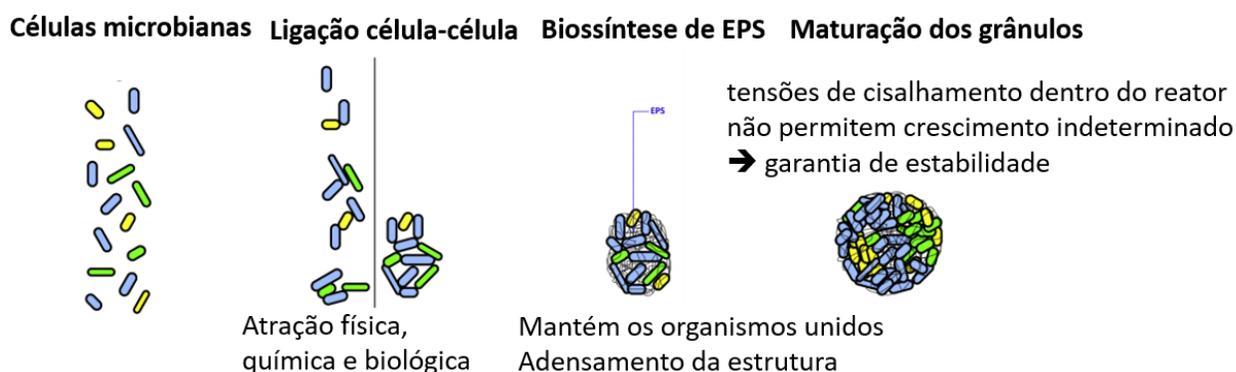


Figura 2.3: Processo de formação dos grânulos aeróbios

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

Outros fatores também podem contribuir para a formação dos grânulos aeróbios. Os grânulos possuem forma esférica ou elíptica, esta pode ser afetada pelas condições operacionais, carga orgânica, tipo de substrato na alimentação e comunidade microbiana. O diâmetro médio dos grânulos varia de 0,2 a 16 mm e sua distribuição de tamanho depende da estratégia operacional, sendo que maiores cargas orgânicas favorecem a geração de grânulos de maior tamanho, enquanto grânulos menores surgem quando há longos períodos sem substrato e maior tensão de cisalhamento é aplicada (GAO *et al.*, 2010). A auto imobilização das células para formar os grânulos é diretamente dependente da hidrofobicidade celular. O aumento da hidrofobicidade diminui a energia livre de Gibbs, promovendo a adesão das células (GAO *et al.*, 2010). Diversos fatores fazem com que a hidrofobicidade da superfície dos organismos aumente, o que leva à maior auto-agregação (CASSIDY e BELIA, 2005).

A presença de metais bivalentes (especialmente cálcio e magnésio) favorece a granulação. Os cátions podem neutralizar as cargas negativas da superfície das células, reduzindo a repulsão eletrostática, e favorecendo a agregação celular. Os cátions de cálcio, principalmente, podem precipitar e servir como núcleo para a agregação de organismos. Os ânions também podem formar uma ligação iônica na superfície das células, aumentando a granulação. Além disso, após a formação dos grânulos, o cálcio forma uma ligação cruzada

com polissacarídeos aniônicos presentes no EPS (ex.: alginato), que aumenta a estabilidade estrutural do grânulo (GAO *et al.*, 2010). Entretanto, a presença de agentes quelantes, como íons fosfato, podem desestabilizar os grânulos pela captura dos cátions envolvidos na ligação das cadeias de polissacarídeos. Uma hipótese é que a presença de fosfato solúvel, proveniente de diversas fontes, desestabilize os grânulos.

O controle do tempo de inanição aeróbia também pode propiciar a agregação. Tempos maiores de ausência de substrato selecionam microrganismos que produzem mais EPS, o qual melhora a agregação das células (GAO *et al.*, 2010). Sob cargas orgânicas variando de 2,5 a 15 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹ foi possível obter a formação de grânulos. No entanto, quando acetato foi usado como fonte de carbono principal, cargas orgânicas acima de 21 kg DQO m⁻³ dia⁻¹ causaram a desestabilização dos grânulos e sua posterior desgranulação. Maiores cargas orgânicas geram grânulos maiores e menos compactos em pouco tempo, ao passo que menores cargas orgânicas produzem grânulos menores e mais compactos em maior tempo (GAO *et al.*, 2010). O uso de agentes nucleantes, como carvão ativado granular, acelera a formação dos grânulos, pois age como uma superfície para a adesão das células (SARMA; TAY; CHU, 2017).

A formação dos grânulos aeróbios depende de diversos fatores, entretanto não foi descoberto quais destes regem a formação do biofilme, o que o torna um processo complexo (WINKLER *et al.*, 2018). Alguns fatores operacionais influenciam no processo de granulação aeróbia e mais, esses mesmos fatores podem estar interrelacionados (BASSIN, 2018).

Dentre os fatores que afetam a estabilidade e performance dos grânulos aeróbios, sem dúvida, a fonte de carbono é muito importante, pois é responsável pela diversidade da comunidade microbiana, morfologia dos grânulos e estruturas internas. Devido a isso, Rollemberg *et al.* em 2019, resolveram investigar o uso de acetato, etanol e glicose na formação e performance dos grânulos aeróbios.

O aparecimento de grânulos utilizando acetato se deu em 14 dias, enquanto para etanol e glicose, eles surgiram após 40 e 60 dias, respectivamente. Os autores atribuíram este fato ao crescimento de organismos filamentosos no meio de glicose, enquanto o meio de acetato favoreceu o desenvolvimento de organismos com melhor capacidade de sedimentação. A desintegração dos grânulos foi observada somente no meio de acetato, pois devido à

formação de grânulos de maiores tamanhos, a penetração de oxigênio, carbono e nutrientes para dentro dos grânulos foi dificultada. No caso do acetato, próximo ao centro dos grânulos ocorreu fermentação e respiração endógena, de forma que os produtos da fermentação romperam as células, que antes mantinham as bactérias dos grânulos unidas, acarretando a fragmentação dos grânulos (ROLLEMBERG *et al.*, 2019).

Os grânulos formados no meio de acetato apresentaram as melhores capacidades de sedimentação, porém, os grânulos produzidos no meio de glicose foram os mais resistentes. A produção de EPS também foi afetada pela mudança de fonte de carbono, na presença de acetato maiores concentrações de EPS foram observadas (107,4 mgEPS.g⁻¹MLSSV) em comparação à concentração de EPS presente nos grânulos cultivados no meio de etanol (96,6 mgEPS.g⁻¹MLSSV) e no meio de glicose (47,5 mgEPS.g⁻¹MLSSV). A razão PN/PS foi de 1,6; 1,0 e 0,6 para o meio de acetato, de etanol e de glicose, respectivamente (ROLLEMBERG *et al.*, 2019).

2.4.2.4.1 Reatores em Bateladas Sequenciais

A formação de grânulos é altamente dependente da configuração do reator. Reatores em batelada sequencial (RBS) são os melhores para a geração de grânulos. Em geral, o reator é inoculado com flocos de lodo ativado, o ar é inserido na forma de bolhas e o tempo de sedimentação é reduzido (entre 2 e 10 min). Esse procedimento favorece a formação de grânulos compactos e densos (GAO *et al.*, 2010; NANCHARAI AH e REDDY, 2018).

O RBS é uma boa opção na seleção de organismos formadores de grânulos devido à sua forma de operação em diferentes fases que compõe um ciclo (WINKLER *et al.*, 2018). As fases são: alimentação (enchimento), aeração, sedimentação e descarte do efluente tratado, podendo haver um tempo de repouso ou não. Isto permite a retenção da biomassa dentro do reator, não sendo necessário o decantador secundário e nem o reciclo do lodo biológico a partir desse último (BASSIN, 2018; NANCHARAI AH e REDDY, 2018; ROLLEMBERG *et al.*, 2020).

RBS contendo lodos ativados podem ser convertidos em RBS de lodo granular aeróbio de forma a aumentar a capacidade de abate de carga orgânica, através da redução do tempo de sedimentação e suficiente tensão de cisalhamento. A redução no tempo de sedimentação

aumenta, temporariamente, a concentração de sólidos no efluente tratado, contudo, a biomassa que granula possui melhores propriedades de sedimentação devido à maior densidade e, portanto, menores tempos de sedimentação são necessários (CASSIDY e BELIA, 2005). Uma maior razão altura/diâmetro do reator também favorece a rápida produção de grânulos, uma vez que facilita o contato entre os grânulos e a formação de estruturas arredondadas.

2.4.2.4.2 Tempo de sedimentação

O tempo de sedimentação curto é um dos principais fatores que controlam a granulação (GAO *et al.*, 2010). Com um tempo curto de sedimentação, há favorecimento de organismos de maior capacidade de sedimentação removendo os organismos filamentosos, que demoram mais a sedimentar (ROLLEMBERG *et al.*, 2020). Apenas a biomassa densa o suficiente para sedimentar num curto intervalo de tempo é mantida no reator, flocos microbianos e partículas leves são removidas no descarte do efluente. Assim, a biomassa que resta no reator consegue progredir com o desenvolvimento dos grânulos aeróbios. Este processo é considerado uma “pressão de seleção” (CASSIDY e BELIA, 2005; BASSIN, 2018; NANCHARAI AH e REDDY, 2018).

A capacidade de sedimentação do lodo é um fator extremamente importante pois está diretamente relacionada ao tempo de retenção da biomassa e a separação sólido-líquido. A velocidade de sedimentação dos grânulos varia de 18 a 90 m.h⁻¹, enquanto a dos flocos de lodos ativados varia de 7 a 10 m.h⁻¹ (ADAV *et al.*, 2008). Quanto maior a velocidade de sedimentação, menor a área requerida e menor tempo para a decantação é requerido. Outro fator que deve ser levado em consideração é o Índice Volumétrico de Lodo (IVL), que nos grânulos aeróbios é geralmente abaixo de 80 mL.g⁻¹ (GAO *et al.*, 2010).

A densidade dos grânulos é alta devido à estrutura compacta, o que beneficia a sua retenção e a separação sólido-líquido. Esta varia de 1,004 a 1,1 kg_{massa seca}.m⁻³, que é maior que a densidade do lodo floculento (1,002-1,006 g.m⁻³) (GAO *et al.*, 2010).

2.4.2.4.3 EPS

Substâncias poliméricas extracelulares (EPS) são polímeros formados por macromoléculas orgânicas secretadas por microrganismos, em sua maioria bactérias, em certas condições ambientais, e formam uma matriz tridimensional na qual as bactérias ficam inseridas. São compostas em sua maioria por proteínas, polissacarídeos, ácidos húmicos, ácidos nucleicos, lipídeos (GAO *et al.*, 2010) e outras substâncias, sendo as proteínas e os polissacarídeos os compostos majoritários (SARMA; TAY; CHU, 2017; BASSIN, 2018; WINKLER *et al.*, 2018),

As EPS possuem papel fundamental na formação dos grânulos, pois contribuem para a sua hidrofobicidade. Qs EPS presentes na superfície das células reduzem sua carga superficial, diminuindo a repulsão eletrostática. as EPS servem como adesivos que ligam as células bacterianas umas às outras formando uma microcolônia, e se ligam a outros agregados para formar grânulos de maior tamanho (GAO *et al.*, 2010; SARMA; TAY; CHU, 2017). O conteúdo de EPS nos grânulos é maior que nos flocos de lodos ativados e em biofilmes suportados (GAO *et al.*, 2010). Nos grânulos, as EPS se encontram em sua maioria na parte superficial enquanto as proteínas ficam mais internas, devido a isto é conferida às proteínas a capacidade de formação e estabilidade dos grânulos e aos polissacarídeos as forças coesivas. (NANCHARAI AH e REDDY, 2018).

Nos grânulos aeróbios, as EPS são constituídas por duas frações: uma biodegradável, encontrada geralmente no núcleo dos grânulos, e outra não biodegradável, presente na parte externa dos grânulos, além disso, o núcleo dos grânulos possui 5 vezes mais EPS que a superfície (GAO *et al.*, 2010). As proteínas encontram-se em maior quantidade na constituição das EPS e estão relacionadas com a estabilidade estrutural dos grânulos. Zhang *et al.* (2007) observou que o conteúdo de proteínas nos grânulos foi de 148,3 mg.gSSV⁻¹, enquanto que no floco de lodos ativados que foi usado como inoculo era de 49,4 mg.gSSV⁻¹ (GAO *et al.*, 2010).

2.4.2.4.4 Tensão de cisalhamento

Diversos fatores influenciam na granulação do sistema. Rollemberg *et al.* (2020), evidenciaram a importância da tensão de cisalhamento que é ocasionada pela aeração do

sistema. Ela é responsável pelo aumento na produção de EPS, contudo, altas taxas de aeração podem necessitar de maiores custos.

A taxa de aeração tem duas implicações principais: no cisalhamento entre os grânulos dentro do reator e na influência direta na transferência de massa do oxigênio para dentro dos agregados microbianos (FILALI *et al.* 2012).

A tensão de cisalhamento afeta diretamente a estrutura funcional do biofilme. Maiores tensões causam erosão da superfície dos grânulos, gerando agregados mais lisos, densos e estáveis. Isso é devido ao favorecimento da produção de EPS e aumento da hidrofobicidade da superfície das células. Maiores tensões cisalhantes ocasionadas pela aeração melhoram a mistura do meio líquido e fornecem oxigênio suficiente para a degradação aeróbia nas camadas mais externas do biofilme (FILALI *et al.* 2012; NANCHARAI AH e REDDY, 2018). Os grânulos aeróbios mantem sua integridade física mesmo sofrendo abrasão devido à tensão de cisalhamento proveniente da aeração (GAO *et al.*, 2010).

2.4.2.5 Remoção biológica de Nutrientes

2.4.2.5.1 Remoção de fósforo

A remoção biológica de fósforo (em inglês EBPR - *enhanced biological phosphorus removal*) é um método mais econômico para remoção de fosforo de efluentes em comparação aos processos físico-químicos. Para tal, a seleção dos organismos acumuladores de polifosfato (OAP) é necessária, o que é conseguido através da alternância de condições anaeróbias e aeróbias/anóxicas impostas ao reator. Estes organismos são capazes de armazenar o fósforo no seu interior na forma de cadeias de polifosfato. A remoção de fósforo do sistema se dá, portanto, através do descarte da biomassa rica em fósforo (VAN LOOSDRECHT *et al.*, 1997; BASSIN *et al.*, 2012a; ZENG; YUAN; KELLER, 2004; CARVALHO *et al.*, 2007).

A remoção biológica de fósforo é um processo extremamente complexo, pois grande parte das reações metabólicas dos organismos responsáveis por este processo se dá através de produtos e substratos armazenados internamente (SMOLDERS *et al.*, 1995). O metabolismo destes organismos é baseado em uma fase anaeróbia e outra aerada. Estes,

quando em condições anaeróbias, transformam uma fonte de carbono, de preferência ácidos graxos voláteis (AGV), em polímeros intracelulares (polihidroxialcanoatos – PHA). Para tanto, quebram as cadeias de polifosfato (armazenadas em etapa anterior) para liberar energia e, conseqüentemente, liberam fosfato no meio. Esses microrganismos precisam de uma fonte redutora, a qual provém da glicólise do glicogênio internamente armazenado. Na fase aeróbia subsequente, utilizam o PHA armazenado como fonte de energia para o crescimento da biomassa, recomposição do glicogênio e renovação da cadeia de polifosfato. A remoção de fósforo do meio ocorre devido à geração de novas células, que absorvem o fósforo presente no meio líquido, e a biomassa é retirada aos poucos do meio, levando consigo o fosfato armazenado (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 glicogênio é essencial para o metabolismo dos OAP na fase anaeróbia, sendo a fonte de NADH₂, que é responsável pela redução dos AGV a PHA. Além disso, sua conversão também é necessária para a produção de ATP (Figura 2.4) (VAN LOOSDRECHT *et al.*, 1997; SMOLDERS *et al.*, 1995).

O PHA produzido na fase anaeróbia deve ser consumido completamente, caso contrário, ele vai se acumular nas células reduzindo sua capacidade de absorver matéria orgânica, limitando a eficiência da remoção de fósforo (BRDJANOVIC *et al.*, 1998). O PHA consiste em quatro monômeros: poli-β-hidroxibutirato (PHB), polihidroxivalerato (PHV), 3-hidroxi-2-metilvalerato (que é um isômero do PHV) e 3-hidroxi-2-metilbutirato (YAGCI *et al.*, 2007). O maior constituinte do PHA em sistemas EBPR é o PHB, correspondendo a 80%, enquanto o PHV representa somente 20% (Bassin *et al.*, 2012b).

A alimentação de forma anaeróbia permite a seleção dos OAP, que estabilizam os grânulos aeróbios e são essenciais para a remoção de matéria carbonácea e nutrientes (DE KREUK; HEIJNEN; VAN LOOSDRECHT, 2005). Durante a fase de alimentação do reator em condições anaeróbias, grande parte da matéria orgânica é consumida (acima de 80%). Este processo favorece os OAP devido ao consumo de substrato na fase não aerada, pois os organismos heterotróficos de crescimento rápido têm seu desenvolvimento reduzido na presença de oxigênio (VAN LOOSDRECHT *et al.*, 1997; BASSIN *et al.*, 2012b).

As bactérias acumuladoras de fósforo possuem maior taxa de crescimento e absorção de fósforo na presença de acetato ou outros ácidos graxos de baixo peso molecular (VAN

LOOSDRECHT *et al.*, 1997; BRDJANOVIC *et al.*, 1998). A remoção biológica de fósforo é favorecida quando se utilizam como fonte de carbono os AGV, que são produtos de pré-fermentação, especialmente o acetato (YAGCI *et al.*, 2007; LU *et al.*, 2006).

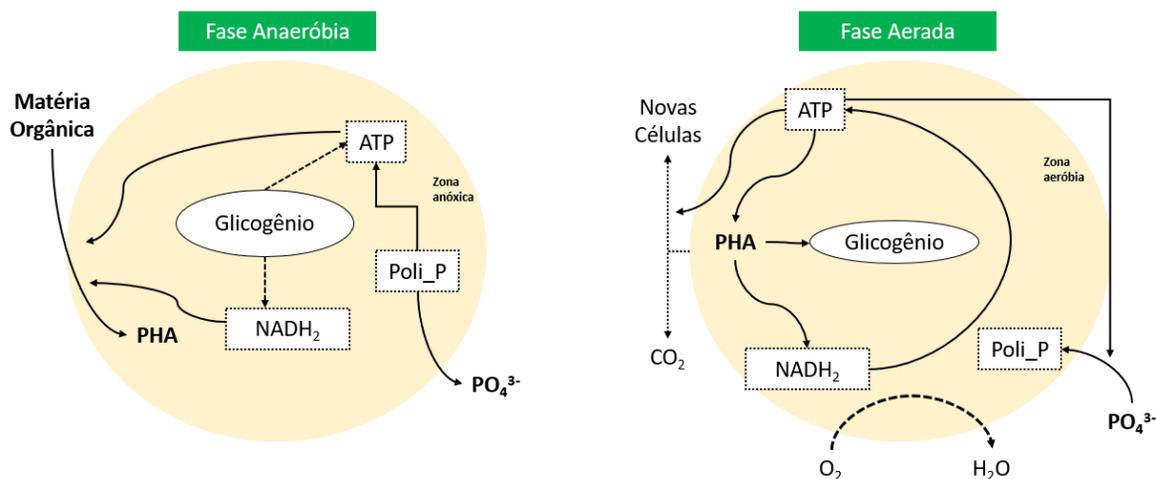


Figura 2.4: Esquema representativo dos processos envolvidos no metabolismo dos organismos acumuladores de polifosfato (OAP).

Fonte: Adaptado de Barros (2020).

Os organismos acumuladores de glicogênio (OAG) competem diretamente com os OAP, pois se desenvolvem nas mesmas condições de anaerobiose seguida de aeração e consomem o mesmo substrato. Eles utilizam o glicogênio armazenado como fonte primária de energia para absorver os ácidos graxos voláteis e estocar PHA. Na fase aerada, o PHA é oxidado, levando ao crescimento celular e recuperação do glicogênio (OEHMEN *et al.*, 2007; ROLLEMBERG *et al.*, 2018; YAGCI *et al.*, 2007). Os OAG comprometem o processo EBPR, acarretando em menor eficiência do processo (ZENG; YUAN; KELLER, 2004; ROLLEMBERG *et al.*, 2018).

A razão $P_{\text{liberado}}/DQO_{\text{consumida}}$ pode ser usada para verificar a contribuição dos OAP na biomassa granular. Brdjanovic *et al.* (1997), usando uma cultura enriquecida em OAP, obteve uma relação de 0,5 P-mol/C-mol. Assim, quanto mais próximo for desse valor, maior a parcela de OAP nos grânulos. Por outro lado, quanto mais próximo a 0, mais enriquecida a biomassa estará em OAG (BASSIN *et al.*, 2012b). O conteúdo máximo de polifosfato nos OAP é de 0,35 mgP.mg⁻¹ SSV (SMOLDERS *et al.*, 1995).

De Kreuk, Heijnen e Van Loosdrecht (2005) observaram em seus experimentos um conteúdo de fósforo de $0,20 \text{ gP.gSS}^{-1}$. Assim, inferiram que parte da remoção de fósforo que ocorria em seu sistema era devido à precipitação de fósforo dentro dos grânulos na forma de fosfato de cálcio, fato corroborado pela quantidade de cinzas encontrada nos grânulos. Esta característica é vantajosa, pois melhora a remoção de fósforo e torna os grânulos mais pesados, beneficiando a sedimentação.

Bassin *et al.* (2012a) observaram uma segregação de biomassa um RBS de lodo granular aeróbio. Grânulos enriquecidos em OAP se aglomeraram na parte inferior do reator, enquanto grânulos ricos em OAG se mantiveram na parte superior da coluna de lodo. Tal fato ocorreu devido à diferença nas velocidades de sedimentação, os grânulos compostos em sua maioria por OAP são mais densos e pesados, pois estes organismos possuem em seu interior cadeias de polifosfato, diferentes dos OAG. Assim, durante a alimentação a partir da base do reator, os OAP são favorecidos, pois entram em contato com a matéria orgânica primeiro, favorecendo sua seleção sobre os OAG. Filali *et al.* (2012) reportaram que cerca de 60-70% do fósforo removido pela biomassa granular encontra-se na forma de fosfato de cálcio precipitado dentro dos grânulos.

Um dos principais fatores para a ocorrência do EBPR é a alternância de condições aeróbias e anaeróbias/anóxicas. Para o favorecimento dos OAP, que são responsáveis pelo EBPR. Durante a condição anaeróbia os OAP acumulam AGV, para isso quebram suas cadeias internas de polifosfato para conseguir energia para transformar os ácidos graxos em polímeros internos. Já em aerobiose ocorre o consumo do polímero interno para reconstrução das cadeias de polifosfato e produção de novas células. A remoção de fósforo se dá pela retirada de lodo em excesso. Durante a fase anaeróbia/anóxica a presença de oxigênio deve ser mínima, este reduz o EBPR e permite o crescimento de organismos filamentosos (VON SPERLING, 2007). Von Sperling (2007) evidencia que deve-se ter um período em aerobiose suficiente para a ocorrência dos processos, ainda o OD deve ser mantido em $1,5 \text{ a } 3 \text{ mg.L}^{-1}$ para que os outros processos, como a nitrificação e a desnitrificação não sejam afetados.

Os OAP utilizam como substrato preferencial AGV, pois são melhor assimilados e acumulados internamente, devido a sua simplicidade molecular (VON SPERLING, 2007), especialmente acetato e propionato, outros AGV como butirato, valerato, iso-valerato e lactato precisam ser quebrados em cadeias menores (IZADI; IZADI; ELDYASTI, 2020). A

presença de nitrato na fase anaeróbia/anóxica é prejudicial para o EBPR, pois favorece o desenvolvimento dos organismos desnitrificantes, que competem diretamente com os OAP pelo substrato (VON SPERLING, 2007). Se o substrato for composto de AGV os OAP podem se sobrepor aos OHO (ZHENG *et al.*, 2014).

O pH para o EBPR deve estar entre 7,5 e 8, em valores menores que 6,5 a atividade é reduzida e abaixo de 5 não há atividade dos OAP (VON SPERLING, 2007). O aumento de pH resulta em uma maior liberação de fósforo por parte dos OAP devido à maior necessidade de energia para a transformação do acetato em PHA e subsequente maior degradação das cadeias de polifosfato e pH maior que 7,25 favorece os OAP em detrimento dos OAG, que absorvem substrato de forma inferior (IZADI; IZADI; ELDYASTI, 2020).

Temperaturas acima de 20°C favorecem o crescimento dos OAG, que são mesófilos, enquanto os OAP são psicrófilos, de modo que a instabilidade do EBPR pode ocorrer em climas quentes (ZHENG *et al.*, 2014; LÓPEZ-VÁZQUEZ *et al.*, 2008).

A presença de nitrito inibe a atividade dos OAP, concentrações acima de 6 mg.L⁻¹ resultam em completa inibição. Além do nitrito, sua forma protonada, o ácido nitroso, também causa inibição (ZHENG *et al.*, 2014; OEHMEN *et al.*, 2007). O nitrito inibe mais os OAP que não conseguem desnitrificar em comparação aos organismos acumuladores de polifosfato desnitrificantes (OAPD), que possuem certa tolerância ao nitrito e ácido nitroso (IZADI; IZADI; ELDYASTI, 2020).

Alguns autores apontam a importância da manutenção da idade de lodo para o processo EBPR. HENRY *et al.* (2016) indicam que acima de 30 dias a remoção de fósforo é impactada negativamente. De Kreuk *et al.* (2006) apontaram que idades de lodo maiores implicam em uma remoção insuficiente de fósforo do sistema, visto que o fósforo só pode ser removido a partir do descarte do lodo, seja manual ou natural com o efluente. Assim, a concentração de polifosfato se acumula na biomassa, reduzindo a taxa de armazenamento do fósforo externo, o que reduz a capacidade dos OAP de remover fósforo do efluente, resultando no acúmulo de fósforo no reator. Whang e Park (2006) corroboram os autores acima evidenciando que é necessária a manutenção da idade do lodo abaixo de 10 dias para o bom funcionamento do EBPR.

2.4.2.5.2 Remoção de nitrogênio

A amônia é a forma de nitrogênio mais encontrada nos efluentes, e, por conseguinte, nos corpos hídricos. A remoção de nitrogênio é feita em duas etapas: nitrificação e desnitrificação. Na nitrificação, as bactérias oxidadoras de amônia (BOA) oxidam a amônia aerobiamente a nitrito e depois as bactérias oxidadoras de nitrito (BON) o oxidam a nitrato.

A nitrificação ocorre em duas etapas, sendo elas a nitritação (reação (2.1)) e a nitratação (reação (2.1)).



Somando-se as reações (2.1) e (2.2), tem-se a reação (2.3).



Bassin e Dezotti (2018) e Von Sperling (2007) apontam que os principais fatores que influenciam na nitrificação são a temperatura, alcalinidade e pH, relação carbono/nitrogênio e concentração de oxigênio dissolvido (OD).

Oxigênio dissolvido: a nitrificação é extremamente dependente do OD, concentrações menores que 2 mg.L⁻¹ pode inibir parcial ou totalmente a atividade deste grupo microbiano (HIDAKA *et al.*, 2002 *apud* ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016). Concentrações de OD menores que 0,2 mg.L⁻¹ representam uma condição crítica, abaixo desta não ocorre nitrificação. A concentração recomendada de OD é acima de 2 mg.L⁻¹, visto a importância do OD para este processo é altamente recomendável que se mantenha altos valores de OD no reator para garantir o acesso de OD em todo o tanque, pois o processo para no momento que a concentração de OD se igual ao valor limite (VON SPERLING, 2007);

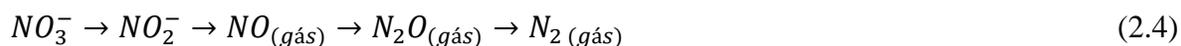
Temperatura: afeta a taxa de crescimento dos organismos nitrificantes, há ocorrência de nitrificação em faixas de temperatura de 5 a 50 °C, contudo a temperatura ótima se encontra entre 25 e 36°C (VON SPERLING, 2007); em temperaturas menores que 10°C a atividade nitrificante é drasticamente reduzida, já entre 28 e 30°C o desenvolvimento das

BOA e BON é favorecido (KIM, LEE, KELLER, 2006 *apud* ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016).

pH: o pH ótimo é entre 7,2 e 8, contudo durante a nitrificação ocorre a liberação de H⁺, logo a capacidade de tamponamento do meio, ou seja, a alcalinidade, é extremamente importante para a manutenção do meio sem alteração significativa de pH e redução da taxa de nitrificação (VON SPERLING, 2007). Em pH menor que 6 ambos as BOA e BON têm sua atividade reduzida (ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016). A concentração de amônio só é limitante em baixas concentrações (<1 a 3 mg NH₄⁺-N.L⁻¹), acima de 3 mg NH₄⁺-N a nitrificação depende somente do OD e da carga orgânica (ØDEGAARD, 2006). O fato de poucos gêneros de bactérias realizarem nitrificação torna este processo facilmente suscetível à inibição, especialmente por metais pesados, alta salinidade e concentrações inibitórias de amônia livre e nitrito (e sua forma não iônica, isto é, ácido nitroso) (BASSIN e DEZOTTI, 2018).

Tempo de residência de sólidos: este deve permitir o desenvolvimento dos organismos nitrificantes sem que os mesmos sejam removidos do reator (VON SPERLING, 2007). A carga orgânica aportada no sistema deve ser minimizada para a manutenção de boa atividade nitrificante. Maior carga orgânica requer maior concentração de oxigênio (ØDEGAARD, 2006).

A desnitrificação ocorre na ausência de oxigênio, usando matéria orgânica como doadora de elétrons para a redução das espécies nitrogenadas (ZENG; YUAN; KELLER, 2004; BASSIN *et al.*, 2012b). O processo consiste na redução do nitrato (NO₃⁻) a nitrito (NO₂⁻), com posterior redução a óxido nítrico (NO), que é reduzido a óxido nitroso (N₂O) e posteriormente convertido em nitrogênio gasoso (N₂) (representado na reação (2.4)). Vale ressaltar que este processo nem sempre é completo, podendo haver liberação dos óxidos no ambiente, sendo o N₂O um dos gases responsáveis pelo efeito estufa. A desnitrificação é de 1,5 a 2 vezes mais rápida que a conversão de amônia a nitrato (SARMA; TAY; CHU, 2017).



O processo de desnitrificação remedia a acidificação causada pela liberação de H⁺ na nitrificação (BASSIN e DEZOTTI, 2018). A desnitrificação seguida da nitrificação agrega

algumas vantagens como a manutenção da alcalinidade, já que para desnitrificar 1 mol de H^+ é consumido, enquanto durante a nitrificação 2 mols de H^+ são formados, assim uma economia de 50% no consumo de alcalinidade no meio ocorre (VON SPERLING, 2007).

Von Sperling (2007) assinala os fatores que afetam a desnitrificação:

Oxigênio dissolvido: diferente da nitrificação, a ausência de OD (concentração igual ou próximo a 0) é requerida neste processo e um microambiente anóxico deve existir em torno dos organismos desnitrificantes (VON SPERLING, 2007). A presença de OD inibe a atividade dos organismos desnitrificantes além de permitir o consumo da matéria orgânica via respiração aeróbia (ØDEGAARD, 2006; ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016).

Temperatura: afeta a taxa de crescimento dos organismos desnitrificantes, podendo ocorrer entre 0 e 50°C, sendo a temperatura ótima entre 35 e 50°C (VON SPERLING, 2007).

pH: deve estar entre 6 e 8. O controle de pH é natural visto que a reação que precede a desnitrificação é a nitrificação e esta última tende a acidificar o meio, enquanto a desnitrificação tende a alcalinizá-lo (VON SPERLING, 2007).

A desnitrificação depende da relação C/N, quando esta é menor que 2,5 a desnitrificação é prejudicada, sendo necessário o aporte de matéria orgânica externa. Razões C/N maiores que 4 favorecem a desnitrificação. Existe na literatura uma ampla faixa de C/N que foi possível obter remoção de nitrogênio satisfatória, assim, é importante salientar que a maior razão C/N favorece o crescimento dos OHO, que sobrepujam os organismos autotróficos, reduzindo a nitrificação (ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016).

A concentração de nitrato deixa de influenciar a desnitrificação em concentrações acima de 3 mg NO_3^- -N.L⁻¹, sendo este processo governado pela presença ou ausência de fonte carbonácea de fácil degradação (ØDEGAARD, 2006).

O nitrogênio pode ser removido através da desnitrificação via rota do nitrito, sem a necessidade de sua conversão a nitrato para posterior desnitrificação. Este processo requer menos oxigênio (25% a menos) e menor concentração do doador de elétrons (matéria orgânica) (40% a menos). Assim, as BOA convertem a amônia em nitrito e este é convertido em nitrogênio gasoso pelos organismos desnitrificantes heterotróficos. Para tanto, as BON devem ser removidas do reator através, por exemplo, da utilização de baixas concentrações

de oxigênio dissolvido, pois as BOA tem maior afinidade por este do que as bom (NANCHARAI AH e REDDY, 2018).

Em estudos usando lodo granular aeróbio, Wagner *et al.* (2015), observaram que a desnitrificação ocorria via nitrito, pois a concentração de amônia livre inibia o crescimento das BON. Assim, ficou clara a capacidade dos grânulos aeróbios de nitrificarem parcialmente e serem capazes de reduzir o nitrito a nitrogênio gasoso. Para a nitrificação, a idade do lodo deve ser superior a 12 dias (JUNGLES; CAMPOS; COSTA, 2014). Wagner *et al.* (2015) apontaram que os compostos de nitrogênio podem ser assimilados, nitrificados e desnitrificados. A assimilação de amônia é mais acentuada no período de granulação, após isto contribuiu a apenas 5% para a remoção de nitrogênio (WAGNER *et al.*, 2015).

Em sistemas de LGA, os organismos autotróficos responsáveis pela nitrificação, que possuem crescimento lento, também são favorecidos pelo enriquecimento dos grânulos em OAP. Graças às suas taxas de crescimento similares (OAP e nitrificantes), ambos os tipos de bactérias conseguem ocupar as camadas mais externas dos grânulos (aeróbias), onde há disponibilidade de oxigênio. Ainda, alguns tipos de OAP, os OAP desnitrificantes (OAPD), conseguem utilizar nitrato como aceptor de elétrons, assim também ocupam a camada anóxica dos grânulos (DE KREUK; HEIJNEN; VAN LOOSDRECHT, 2005). Boas remoções de nitrogênio na fase aerada podem ser alcançadas especialmente quando grande parte da matéria orgânica é removida durante a fase anaeróbia (WANG *et al.*, 2009).

Em sistemas de LGA operados em condições anaeróbias-aeróbias alternadas, os doadores de elétrons necessários ao processo de desnitrificação são oriundos da matéria orgânica afluyente, contudo a maior parte da energia deriva de produtos intracelulares, tais como o PHA (ZENG; YUAN; KELLER, 2004).

2.4.2.5.3 Nitrificação e desnitrificação simultâneas (SND)

Para a nitrificação, o oxigênio é de suma importância, contudo, para a desnitrificação, esse deve estar ausente. Assim, para que os dois processos ocorram simultaneamente, algumas condições devem ser asseguradas. Os grânulos aeróbios, devido à presença de regiões aeróbias, anóxicas e anaeróbias em sua estrutura, conseguem nitrificar e desnitrificar simultaneamente durante o estágio aerado do reator, a chamada nitrificação e desnitrificação

simultâneas (em inglês *SND* – *simultaneous nitrification and denitrification*) (NANCHARAI AH e REDDY, 2018).

O processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas (*SND*) simplifica o tratamento e reduz custos (ZENG; YUAN; KELLER, 2004). Esse processo ocorre devido às limitações à transferência de massa do oxigênio para a parte interna dos grânulos. Quando o oxigênio passa da fase líquida para o grânulo, a nitrificação inicia, e caso o consumo de oxigênio nas camadas mais externas seja maior do que a difusão do mesmo para o centro do grânulo, há uma redução na penetração do oxigênio e estratificação dos grânulos, gerando uma camada mais externa que é aeróbia e outra mais interna que é anóxica/anaeróbia, onde a desnitrificação ocorre (ZENG; YUAN; KELLER, 2004).

Para a ocorrência da *SND*, o tamanho dos grânulos não pode ser pequeno, pois há redução da camada anóxica dentro dos mesmos devido à maior difusão de oxigênio; a alta concentração de oxigênio dissolvido, apesar de ser benéfica para a nitrificação, prejudica a desnitrificação à medida que favorece a penetração de oxigênio nas camadas mais internas da biomassa granular. O inverso também pode ocorrer, concentrações baixas de oxigênio reduzem a nitrificação, porém favorecem a desnitrificação (NANCHARAI AH e REDDY, 2018).

Na Figura 2.5 estão apresentados os processos metabólicos para a remoção do nitrogênio, com enfoque para a nitrificação e desnitrificação que ocorrem ao mesmo tempo nos grânulos aeróbios.

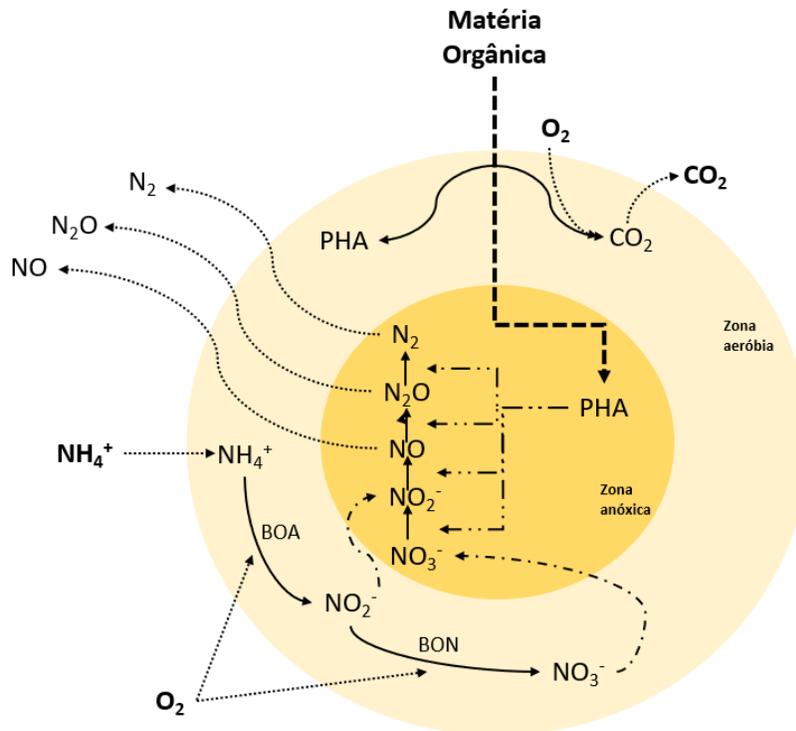


Figura 2.5: Modelo conceitual dos principais processos biológicos envolvidos na remoção de carbono e nitrogênio em lodo granular aeróbio.

Fonte: Adaptado de Guimarães (2017) e Nancharaiyah e Reddy (2018).

Feng *et al.* (2011) constataram que quando a razão C/N foi igual a 20, maior taxa de desnitrificação era obtida e quando esta razão era reduzida pela metade, a taxa de nitrificação aumentava. Quando a presença de matéria orgânica foi mais acentuada, os organismos heterotróficos dominaram os grânulos em detrimento dos autotróficos nitrificantes. Nessas condições, os organismos desnitrificantes se beneficiaram pois usam a matéria orgânica como doadora de elétrons. Já em reduzidas razões C/N, os organismos autotróficos, de crescimento lento, foram beneficiados, contudo as bactérias desnitrificantes tiveram sua atividade prejudicada. Mais ainda, em maior relação C/N, foi observado maior diâmetro médio de grânulos, logo com a redução dessa razão, o tamanho dos grânulos foi reduzido e, por conseguinte, a camada anóxica responsável por manter a comunidade desnitrificante diminuiu em razão da maior profundidade de penetração no interior dos grânulos.

No trabalho de Wang *et al.* (2020) ele avaliou fatores que influenciam na nitrificação e na SND. Eles verificaram que OD na concentração de 2,5 mg.L⁻¹ provê um nível de oxigênio satisfatório para a nitrificação e permite a permanência de microambientes

anóxicos, já concentração de OD acima de 2,5 mg.L⁻¹ reduziu a remoção de nitrogênio total através da desnitrificação. A relação C/N abaixo de 12 resultou em melhores resultados de nitrificação, com o aumento desta razão a desnitrificação foi favorecida e a nitrificação prejudicada, logo o melhor valor encontrado por eles foi de 12. Por fim, eles concluíram que o fato principal para a nitrificação e SND é a concentração de OD, em menor escala pH e razão C/N.

2.4.2.5.4 Remoção simultânea de nitrogênio e fósforo

A tecnologia de lodo granular aeróbio permite a remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo (do inglês *SNDPR – simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal*) (ROLLEMBERG *et al.*, 2019; ZENG; YUAN; KELLER, 2004).

Na fase de alimentação anaeróbia, o nitrito e nitrato restantes do ciclo anterior, ou que entraram junto a alimentação, são desnitrificados pelos organismos heterotróficos desnitrificantes, sendo a matéria orgânica a fonte de energia para este processo. Também ocorre a assimilação da matéria orgânica e sua conversão em PHA e liberação do fosfato por parte dos OAP, com consumo de glicogênio. Durante a aeração, diversos organismos começam a agir de forma a realizar a nitrificação, desnitrificação e remoção de fósforo simultâneas (*SNDPR*). As BOA oxidam a amônia a nitrito, as BON oxidam o nitrito a nitrato, ambos os processos na camada aeróbia, nitrito e nitrato se difundem para a camada anóxica dos grânulos e são desnitrificados pelos OAPD e OAG desnitrificantes (OAGD), que utilizam o nitrito e/ou nitrato como aceptor final de elétrons e o PHA armazenado como fonte de energia. O fósforo liberado pelos OAP em anaerobiose é reabsorvido, com consumo do PHA, há a criação de novas células, que acabam por absorver mais fósforo do que o que fora liberado durante a alimentação, gerando a remoção líquida de fósforo e regenerando o glicogênio (ROLLEMBERG *et al.*, 2018; BASSIN *et al.*, 2012a; BASSIN *et al.*, 2012b; CARVALHO *et al.*, 2007).

Rollemborg *et al.* (2019) apontam que o cultivo de grânulos aeróbios em acetato é ideal para a realização da remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo (*SNDPR*). Como grande parte da matéria orgânica é consumida na fase anaeróbia (*feast*), a limitação da fonte de carbono na fase aerada (*famine*) minimiza a presença de organismos desnitrificantes

heterotróficos, logo a desnitrificação que ocorre é devido à presença de OAPD e OAGD dentro dos grânulos que utilizam o polímero intracelular previamente acumulado como fonte de energia (BASSIN *et al.*, 2012a).

Para a desnitrificação, é necessário que haja uma fonte carbonácea, assim como para a remoção biológica de fósforo, sendo este o maior entrave para o processo SNDPR (BASSIN *et al.*, 2012b). A presença de nitrato na fase anaeróbia prejudica a liberação de fósforo e armazenamento de PHA pelos OAP, pois estes competem pelos AGV com os organismos desnitrificantes. Todavia, quando o nitrato está associado a OAP com PHA armazenado (fase aerada), é possível desnitrificar e remover fósforo. Os OAP desnitrificantes (OAPD) são bactérias anaeróbias facultativas, que conseguem utilizar como aceptor final de elétrons O_2 , NO_3^- e NO_2^- para liberar fósforo em condições anaeróbias e absorvê-lo em condições de aeração (Figura 2.6) (WAN; HE; XUE, 2017). Os OAPD exercem a mesma função dos OAP, diferindo somente no aceptor final de elétrons, que no caso dos primeiros é o nitrito e/ou nitrato e os outros utilizam oxigênio (ZENG; YUAN; KELLER, 2004). A taxa de absorção de fósforo é menor, devido ao menor rendimento de energia em comparação ao uso de oxigênio. Em compensação, menor quantidade de DQO é requerida em relação às remoções isoladas de nitrogênio e de fósforo. Além disso, menor quantidade de lodo é produzida (ZENG; YUAN; KELLER, 2004).

Alguns OAG também possuem a habilidade de usar nitrato e/ou nitrito como aceptor de elétrons, sendo, portanto, capazes de realizar a desnitrificação (OEHMEN *et al.*, 2007; BASSIN *et al.*, 2012b). Esses são conhecidos como organismos acumuladores de glicogênio desnitrificantes (OAGD). Apesar de prejudicarem o desempenho da remoção biológica de fósforo, os OAGD são úteis para a desnitrificação. Bassin *et al.* (2012b) evidenciaram que a desnitrificação ocorre predominantemente a partir do nitrato, seja através dos OAPD ou dos OAGD. E geral, a presença de ácidos graxos voláteis em pH 6,5-7,5 e temperaturas entre 15 e 30°C favorecem o desenvolvimento dos OAP em detrimento aos OAG.

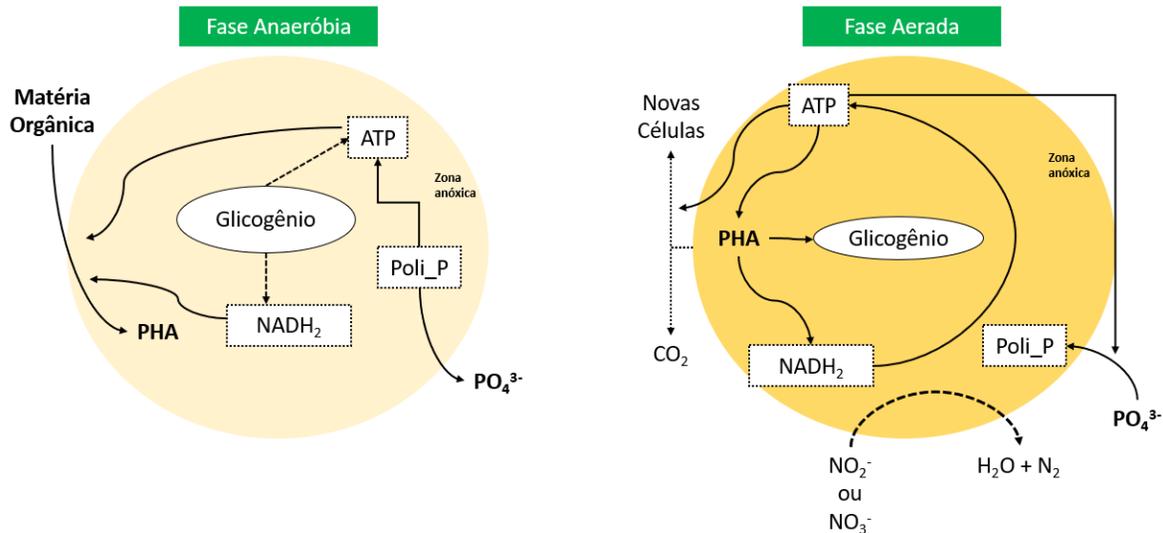


Figura 2.6: Esquema representativo dos processos envolvidos no metabolismo dos organismos acumuladores de polifosfato desnitrificantes (OAPD).

Fonte: Adaptado de Barros (2020).

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) no meio líquido é um fator determinante para a ocorrência da nitrificação, desnitrificação e remoção de fósforo. Quanto maior o teor de OD, maior é a camada aeróbia nos grânulos devido à maior penetração de oxigênio nas camadas internas dos grânulos, favorecendo a nitrificação e prejudicando a desnitrificação. De Kreuk, Heijnen e Van Loosdrecht (2005) observaram que na saturação de oxigênio de 20% se obtiveram as melhores remoções de DQO (100%), fósforo (94%), amônia (100%) e nitrogênio total (94%). Além disso, salientaram a importância da alimentação anaeróbia para a estabilidade dos grânulos, remoção biológica de fósforo e nitrificação/desnitrificação simultâneas, seguida por uma etapa aerada em baixas saturações de oxigênio devido ao enriquecimento dos grânulos em OAP.

2.4.2.6 Remoção de fenol com foco na aplicação do LGA

Diversos segmentos industriais geram efluentes com elevado grau de salinidade, como a indústria de petróleo, têxtil, de alimentos. Alguns efluentes oriundos desses segmentos contêm altas concentrações de compostos orgânicos, dentre estes compostos pode ser destacado o fenol. O fenol é usado em diversas aplicações industriais, especialmente na produção de resinas que são utilizadas como materiais automotivos, resinas epóxi, adesivos,

na produção de resinas de policarbonato, em explosivos, tintas, perfumes, conservantes de madeira (TAY *et al.*, 2005b). O fenol está presente no efluente de refinarias de petróleo, no de petroquímicas, na conversão do coque e na indústria farmacêutica (JIANG; TAY; TAY, 2002; HO *et al.*, 2009). Para se ter uma ideia, a concentração de fenol em efluentes de refinarias varia de 6 a 500 mg.L⁻¹ (MOUSSAVI; BARIKBIN; MAHMOUDI, 2010).

Devido ao seu amplo uso, os compostos fenólicos são uma grande fonte de poluição, além de causar odor e sabor desagradável na água (JIANG; TAY; TAY, 2002). Além disso, acredita-se ser carcinogênico para os humanos (HO *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2009).

O fenol pode ser nocivo e tóxico para microrganismos presentes nas plantas de tratamento biológico de efluentes, mesmo em baixas concentrações, da ordem de mg.L⁻¹. Isso pode ser superado empregando-se algumas estratégias operacionais, como adaptação da biomassa ao fenol, utilizando-se de um co-substrato de crescimento (MILIA *et al.*, 2013), bioaugmentação ou ainda imobilização da biomassa (TAY *et al.*, 2005a).

Apesar de poder ser removido de efluentes também por processos físico-químicos, dentre eles a adsorção com carvão ativo, coagulação/floculação, incineração e oxidação química (HO *et al.*, 2009), esses geralmente apresentam alto custo e não são capazes de degradar completamente alguns compostos, gerando algumas vezes substâncias mais tóxicas do que as suas precursoras (MILIA *et al.*, 2013).

O tratamento de efluentes contendo fenol por processos biológicos é preferível a tratamentos físico-químicos, pois além de serem de menor custo, podem levar à sua mineralização completa. Apesar do processo de lodos ativados ser o tratamento biológico mais utilizado, esse não suporta variações na carga de fenol aplicada, que podem causar ruptura nos flocos microbianos (TAY *et al.*, 2005a; JIANG; TAY; TAY, 2002).

Os grânulos aeróbios aclimatados com fenol apresentam maior taxa de degradação do mesmo quando comparado a outros tratamentos biológicos (LEE; HO; CHEN, 2011). Os agregados microbianos acabam por ficarem mais protegidos contra compostos tóxicos, devido à resistência à transferência de massa do composto, que forma um gradiente de concentração ao longo do grânulo. Isso reduz a concentração da substância tóxica abaixo de limites que não causam inibição aos microrganismos. Esta proteção também pode ser devida à adsorção dos compostos tóxicos na rede de EPS que ficam na superfície do grânulo aeróbio, protegendo as bactérias que vivem no seu interior (LIU *et al.*, 2009). O aumento da densidade

dos grânulos é uma estratégia para diminuir a penetração de compostos tóxicos para dentro dos grânulos, garantindo que a biomassa nas camadas interiores fique mais protegida dos possíveis efeitos inibitórios (MILIA *et al.*, 2016).

Jiang, Tay e Tay (2002) fizeram o primeiro estudo acerca da utilização de lodo granular para a biodegradação de fenol. Para tanto, utilizaram um reator em bateladas sequenciais de 2,0 L com ciclo de 4 h. O inóculo foi proveniente de um sistema de lodos ativados que primeiramente havia sido acondicionado por 2 meses a concentrações crescentes de fenol (de 50 mg.L⁻¹ até 500 mg.L⁻¹). O efluente, além de fenol, continha fonte de nitrogênio, fósforo e micronutrientes.

Os grânulos surgiram no 9º dia, quando atingiram estabilidade, e possuíam diâmetro de 0,35 mm a 0,60 mm. A biomassa foi capaz de reduzir a concentração de fenol de 500 mg.L⁻¹ para 0,2 mg.L⁻¹ em apenas 32 dias. A taxa de degradação específica do fenol aumentou com o aumento de sua concentração de 0 a 500 mg.L⁻¹, porém, acima de valor, efeitos inibitórios foram observados. A maior taxa de remoção observada pelos autores foi de 1,4 g_{fenol} gSSV⁻¹.dia⁻¹, o que levou os autores a concluírem que este pode ser um bom processo para tratar efluentes com altas concentrações de fenol (JIANG; TAY; TAY, 2002).

O trabalho realizado por Tay *et al.* (2005a) teve como objetivo avaliar a remoção de altas concentrações de fenol utilizando lodos ativados não aclimatado e grânulos aeróbios cultivados em acetato. Foram realizados experimentos em paralelo e o fenol foi mantido na concentração de 600 mg.L⁻¹. No reator de lodo ativado, no segundo dia de operação, não houve remoção efetiva de fenol e a biomassa desfloculou e foi removida do reator. No reator de lodo granular, inicialmente houve certa dificuldade de remoção de fenol, entretanto, após certo tempo, o sistema estabilizou e passou a remover o fenol.

Tay *et al.* (2005b) tinham como hipótese que o cultivo de grânulos aeróbios usando um substrato de fácil assimilação geraria rapidamente grânulos com capacidade de degradar fenol devido à estrutura compacta e densa que geraria uma proteção contra um possível efeito adverso desse composto. Assim, o experimento consistiu na utilização de quatro reatores em bateladas sequenciais de 2,4 L com 4 h de ciclo, sendo 4 min de enchimento, 229 min de aeração, 3 min de sedimentação e 4 min de descarte. O fenol foi adicionado nas concentrações de 0, 200, 400 e 800 mg L⁻¹, nos 4 reatores. Após o cultivo dos grânulos utilizando acetato

de sódio, os grânulos foram expostos às diferentes concentrações de fenol durante uma semana, mantendo-se as concentrações de acetato na alimentação.

Nas concentrações de 200 e 400 mg.L⁻¹ de fenol, não foram observados efeitos inibitórios na absorção do acetato, mas o fenol não foi completamente removido no primeiro ciclo. Porém, a adaptação da biomassa se deu de forma rápida, e a partir do sétimo ciclo, foi possível observar a completa remoção de fenol em 90 min de ciclo. Na presença de 800 mg.L⁻¹ de fenol, os microrganismos não foram capazes de degradar completamente esse composto, o que levou a um acúmulo do mesmo no meio e redução da taxa de consumo do acetato. No entanto, após vários ciclos, os grânulos recuperaram a taxa específica de consumo do acetato e a taxa de degradação do fenol aumentou, o que levou os pesquisadores a acreditarem que era necessário a adaptação da biomassa. Além disso, os resultados apontaram que os efeitos tóxicos causados pelo fenol não eram permanentes ou irreversíveis. Os autores observaram que, fruto da adaptação ao fenol, houve uma produção de maior quantidade de EPS, que contribuiu para manter a integridade dos grânulos formando uma barreira de proteção na superfície externa do agregado microbiano e aumentando a sua hidrofobicidade, promovendo assim maior agregação celular.

A partir dos anos 2000, muitos poluentes emergentes passaram a ser estudados devido ao seu alto impacto no ambiente, especialmente os que apresentavam atividade estrogênica, como alquilfenóis, dentre eles o nonilfenol e octilfenol. Este último foi pouco estudado em trabalhos anteriores. Liu *et al.* (2007) avaliaram a remoção do 4-t-octilfenol utilizando lodo granular em condições aeróbias e anaeróbias. Eles utilizaram o lodo já granulado e avaliaram o uso de 4 diferentes fontes de carbono: metanol, glicose, fenol e extrato de levedura, para avaliar quais deles propiciariam a melhor remoção do octilfenol em diferentes concentrações.

Em condições aeróbias, quase todo o octilfenol foi degradado em 30 dias, enquanto em condições anaeróbias, a mesma remoção foi obtida em 80 dias; quanto maior a concentração do octilfenol, menor a sua taxa de remoção. Em condições aeróbias, o aumento do pH (levemente alcalino) levou a um aumento da taxa de remoção. O pH ótimo foi em torno de 9,0, já em condições anaeróbias, o pH ótimo para a degradação foi 7,0. Em ambas as condições, aeróbia e anaeróbia, houve a remoção do octilfenol com as 4 fontes de carbono avaliadas. Em especial, quando o meio continha extrato de levedura e fenol, as taxas de remoção foram melhores. Os autores atribuíram os melhores resultados obtidos com extrato

de levedura devido ao fato dele disponibilizar não somente carbono, mas também outras substâncias importantes para o crescimento microbiano, como proteínas e microelementos (LIU *et al.*,2007).

Ho *et al.* (2009), avaliaram a remoção de fenol nas concentrações de 500 a 5000 mg.L⁻¹ utilizando lodos ativados e lodo granular aeróbio. Os autores observaram que, para o lodo ativado, houve uma fase de adaptação (fase lag) antes da remoção de fenol. O tempo da fase lag aumentou com o aumento da concentração de fenol. A degradação de fenol ocorreu até 3000 mg.L⁻¹, acima desta o sistema de lodo ativado apresentou uma eficiência de remoção mínima. Enquanto que, utilizando o lodo granular aeróbio, todas as concentrações de fenol aplicadas foram completamente removidas.

Liu *et al.* (2009) estudaram a toxicidade do fenol a grânulos aeróbios de diferentes tamanhos. Foram avaliados cinco faixas de tamanho de grânulos e quatro concentrações de fenol (500, 1000, 1500, 2000, 3000 mg L⁻¹). Os experimentos foram realizados da seguinte maneira: o lodo granular aeróbio foi cultivado em um reator com efluente sintético; certo volume desse foi transferido para tubos, aos quais foi adicionado o fenol sob agitação, e então o lodo foi separado da fase líquida. A atividade microbiana diminuiu com o aumento da concentração de fenol para todos os tamanhos de grânulos nos tempos de exposição de 4, 12 e 24 h, seguindo um padrão linear. Maiores tempos de exposição causaram maior inibição; além disso, grânulos de diâmetro maiores foram mais afetados pelo fenol pois os organismos mais ativos se encontravam na parte externa dos grânulos (LIU *et al.*, 2009).

Moussavi, Barikbin e Mahmoudi (2010) tiveram como objetivo avaliar o tratamento de um efluente salino contendo fenol usando um reator em bateladas sequenciais com lodo granular aeróbio. Os autores buscaram explorar parâmetros como a concentração de fenol afluente, tempo de aeração e outros, afim de avaliar a eficiência de remoção do fenol. As concentrações de fenol variaram de 100 a 2000 mg.L⁻¹ e a de sal de 30 a 80 g.L⁻¹. O fenol foi utilizado como única fonte de carbono e o lodo granular utilizado foi aclimatado a fenol e condições salinas.

Os autores observaram que a redução do tempo de aeração reduziu a remoção de fenol e de DQO e que mudanças no tempo de alimentação não influenciaram na eficiência de remoção de nenhum dos dois parâmetros. Os autores também avaliaram a resistência ao choque de carga de fenol. A eficiência de remoção de fenol e de DQO ficou acima de 95%.

A remoção de fenol com concentrações afluente de 100 a 1700 mg L⁻¹ foi acima de 99%, contudo ao aumentar sua concentração para 2000 mg L⁻¹, a eficiência decaiu para 98,6%, o que ainda é bastante significativa. Já a remoção de DQO foi acima de 96% até a concentração de fenol de 1500 mg L⁻¹, que correspondeu a 3400 mg.L⁻¹ de DQO (MOUSSAVI; BARIKBIN; MAHMOUDI, 2010).

Lee, Ho e Chen (2011) avaliaram a degradação de isômeros de cresol com lodo granular aeróbio aclimatado com fenol. A aclimação com 500 mg.L⁻¹ de fenol durou dois meses e foi aumentada para 3000 mg.L⁻¹ nos quatro meses subsequentes. Os grânulos tiveram diâmetro médio de 0,15 mm, apresentaram superfície lisa e estrutura compacta. Em concentrações altas de cresol os efeitos inibitórios foram maiores. O uso de lodo granular para a degradação de cresóis levou a melhores resultados do que os apresentados por sistemas de lodos ativados convencional. Além disso, o uso de lodo granular aclimatado a fenol tornou o processo de remoção de fenol mais viável.

Zhang e Tay (2013) tiveram como objetivo principal utilizar o lodo granular aeróbio para remover tricloroetileno através do co-metabolismo com fenol. Foi utilizado um reator em bateladas sequenciais de 500 mL e ciclo de 4 h, e utilizaram um lodo já granulado proveniente de um cultivo prévio de lodo ativado em fenol. O efluente foi alimentado com fenol como única fonte de carbono, em concentração de 500 mg.L⁻¹, além de nutrientes (N e P) e micronutrientes. O ciclo utilizado foi diferente do usual: nas primeiras duas horas ocorria a degradação do fenol durante uma fase de aeração, em seguida eram adicionados o tricloroetileno e uma mistura líquido/gás contendo oxigênio era recirculada para o reator. Isso foi feito porque a inserção direta de oxigênio causaria a volatilização do tricloroetileno. Após a degradação do tricloroetileno, um período curto de aeração era aplicado para garantir total remoção dos compostos, então procedia-se à sedimentação e retirada do efluente.

A degradação do fenol desde o primeiro dia foi alta. Apesar da toxicidade do tricloroetileno e sua capacidade biocida, a degradação de fenol não foi afetada. O tricloroetileno foi adicionado na concentração de 1,5 a 2,5 mg.L⁻¹ e, durante a maior parte do tempo da operação dos reatores, não foram observados traços de tricloroetileno no efluente. As enzimas não específicas sintetizadas na degradação da fonte de carbono primária (fenol) oxidaram o tricloroetileno de forma eficiente. Em conclusão, o co-metabolismo do tricloroetileno com o fenol se mostrou uma alternativa bastante para sua remoção. Os autores

ainda apontaram que poderia ser usada menor concentração de fenol para ativar esta mesma via metabólica (ZHANG; TAY, 2013).

Um outro trabalho de Zhang e Tay (2016) complementa o trabalho descrito anteriormente acerca do co-metabolismo do tricloroetileno pela degradação biológica do fenol. Nesse trabalho, os grânulos foram cultivados com fenol como única fonte de carbono. Foram usados 3 reatores, sendo um para o controle (sem adição de tricloroetileno), o fenol foi alimentado na concentração de 500 mg.L^{-1} , e foi inserido 2 mL de tricloroetileno contendo 2,2 mg dele. Os autores observaram que a completa degradação do fenol e a remoção do tricloroetileno foi de 90-95%. Em comparação com os grânulos do reator controle, os que tiveram contato com o tricloroetileno se mostraram mais estáveis e com maior diâmetro, sendo capazes de manter sua estrutura mesmo após semanas de operação, enquanto que os grânulos do reator controle se desfizeram com o passar do tempo.

Ramos *et al.* (2017) avaliaram a remoção simultânea de 2-fluorofenol e a nitrificação parcial em um reator com lodo granular aeróbio. O RBS era de 2,5 L e o inóculo utilizado foi oriundo de um reator de lodo granular que tratava efluente industrial contendo amônia e compostos aromáticos. O efluente sintético utilizado continha 100 mg.L^{-1} de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e $12,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de 2-fluorofenol. Na primeira etapa de experimentos, os grânulos foram alimentados com pulsos de amônia no dia 0 e dia 13 para que se alcançasse as concentrações de 150 e 220 mg.L^{-1} de $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Na segunda etapa, apenas com amônia na concentração do efluente sintético, 90% desta era oxidada a nitrito. Na terceira etapa, a biomassa foi bioaumentada com uma cepa bacteriana que possuía a habilidade de degradar o 2-fluorofenol como única fonte de carbono e energia. Procedeu-se à adição de 2-fluorofenol no reator com LGA juntamente com a amônia. No início não houve degradação do composto fenólico, de forma que seu acúmulo no reator levou à inibição da nitrificação. As concentrações de amônia e de 2-fluorofenol foram diminuídas e, após alguns dias, foi observado um princípio da remoção do fluorofenol e volta da atividade de oxidação de amônia, o que indicou que o fluorofenol teve um efeito inibitório à nitrificação. Apesar da ocorrência da nitrificação, nitrato não estava sendo formado devido à inibição das BON, especialmente devido à aeração insuficiente. No fim do experimento, a biomassa foi capaz de degradar completamente o 2-fluorofenol e oxidar a maior parte da amônia a nitrito.

A presença de tiocianato, amônia livre e fenol torna o ambiente extremamente nocivo para as bactérias nitrificantes. Assim, a remoção desses compostos é necessária para que haja o processo de remoção de nitrogênio. Mais ainda, a nitrificação é comumente a etapa limitante do processo de tratamento biológico devido ao crescimento lento dos organismos e sua sensibilidade a compostos nocivos. O lodo granular permite a proteção de tais organismos, pois os nitrificantes se alojam nas camadas inferiores do grânulo. Tomar e Chakraborty (2018) investigaram o efeito do tempo de ciclo e da carga orgânica afluyente no desempenho de um reator de LGA na remoção de fenol e tiocianato e seus efeitos na nitrificação. Foram utilizados 3 RBS com volume de 6 L e o efluente sintético para alimentação continha 400 mg.L^{-1} de fenol, 100 mg.L^{-1} de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e 100 mg.L^{-1} de tiocianato, fósforo e micronutrientes. Cada reator foi operado em tempos de ciclo diferentes, 6, 12 e 24 h. Devido a estes tempos, as cargas orgânica e nitrogenada foram diferentes, sendo maiores no ciclo de 6 h e menores no ciclo de 24 h. No período de aclimação, foi adicionado acetato de sódio (1000 mg.L^{-1}), e com o aumento da concentração dos compostos propostos para comporem o efluente sintético, esse composto foi sendo retirado gradualmente. O tamanho dos grânulos foi inversamente proporcional ao tempo de ciclo. No reator 1, no qual o ciclo era de 6 h, foram obtidos os maiores grânulos com tamanho de $1334,24 \mu\text{m}$, para 12 h o tamanho foi de $520,94 \mu\text{m}$ e para 24 h o tamanho alcançou $97,93 \mu\text{m}$. Os autores comentam que com o tempo de ciclo maior, a concentração de substrato no reator decresce e os grânulos se auto consomem (respiração endógena), resultando um tamanho menor. A melhor configuração para atingir a granulação, segundo este estudo foi: 6 h de ciclo, carga orgânica de $2,03 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ e carga nitrogenada de $0,20 \text{ kgNH}_4^+\text{-N. m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$. No entanto, devido à maior carga aplicada no reator com 6 h de ciclo, a concentração de sólidos foi maior. A remoção do fenol foi de 99% para os 3 tempos de ciclo, enquanto a remoção de DQO foi de 94-96%. Na aclimação do LGA, a remoção do tiocianato nos ciclos de 6 e 12 h diminuía conforme a concentração de tiocianato passava de 20 mg.L^{-1} . Provavelmente isso aconteceu devido à falta de tempo para os microrganismos se adaptarem, mas, logo após a adaptação ao tiocianato, a remoção desse composto passou a ser quase que completa. Em 24 h de tempo de ciclo, a remoção foi mais estável desde o início do experimento devido ao maior tempo de retenção hidráulica, contudo com o aumento da concentração para 100 mg.L^{-1} , não houve mais remoção devido à inibição das bactérias causada pelo tiocianato.

A remoção de amônia foi bastante elevada no início do processo, quando a concentração era de 20 mg.L⁻¹. Com o aumento para mais de 20 mg.L⁻¹, a eficiência de remoção caiu bruscamente, requerendo 20 dias para voltar a ocorrer a nitrificação. Quando o sistema estabilizou, a remoção de amônia ficou na faixa de 99%. Este estudo mostrou que a granulação está diretamente relacionada com as cargas orgânica e nitrogenada aplicadas e são inversamente proporcionais ao tempo de ciclo, contudo a remoção de fenol e a nitrificação são independentes da granulação no sistema de lodo granular aeróbio. Os autores observaram também que em 12 h de ciclo havia o acúmulo de nitrito no reator (indicando nitrificação incompleta), enquanto que para 6 e 24 h não. Logo, nos tempos de ciclo de 6 e 24 h havia a presença de BOA e BON. A literatura mostra que maiores tempos de retenção de sólidos favorecem o desenvolvimento destas comunidades, especialmente das BON. O tempo de retenção dos sólidos com o ciclo de 6 h foi o maior entre os 3 reatores, 14 dias, sendo 6 dias para o ciclo de 12 h e 10 dias para o ciclo de 24 h. Tomar e Chakraborty (2018) concluíram que o fenol e o tiocianato nas concentrações de 400 e 100 mg.L⁻¹, respectivamente, não causam inibição à nitrificação, mostrando que o sistema de LGA pode ser uma técnica viável para a remoção combinada de fenol e de nitrogênio mesmo na presença de tiocianato.

2.4.2.7 Lodo Granular aeróbio aplicado ao tratamento de diversos efluentes

Schwarzenbeck, Borges e Wilderer (2004), avaliaram o LGA para o tratamento de um efluente de uma indústria de laticínios. Para tanto, utilizaram um RBS de 12 L com ciclo de 8 h. O efluente tinha 2800 mgDQO.L⁻¹, 140 mg.L⁻¹ de nitrogênio total e 30 mg.L⁻¹ de fósforo total. Foram obtidas remoções de 90% de DQO, 80% de nitrogênio total e 67% de fósforo total. Os autores afirmam que substratos de degradação lenta são adsorvidos na superfície dos grânulos, sendo hidrolisados após o consumo da matéria orgânica facilmente degradável.

Cassidy e Belia (2005), notando a falta de trabalhos com a utilização de LGA em efluentes reais e ainda, com enfoque na remoção de nitrogênio e fósforo no mesmo reator, investigaram a formação e performance do lodo granular aeróbio para o tratamento de um efluente de abatedouro. O efluente continha 7685 mg.L⁻¹ de DQO, 50 mg.L⁻¹ de NH₄-N e 217 mg.L⁻¹ de fósforo total. Foi utilizado um RBS de 6 L, contendo um misturador, utilizado

tanto na alimentação quanto na aeração. O ciclo foi de 120 min de alimentação, 220 min de aeração e 15 min de descarte. O tempo de sedimentação foi de 1 h, inicialmente, e então foi reduzido até 2 min, sendo o tempo total do ciclo de 360 min. O tempo de retenção de sólidos foi de 20 dias. Foi utilizado um lodo flocculento como inóculo e os grânulos surgiram no quarto dia e se mantiveram estáveis até o fim dos experimentos. As remoções médias de DQO, amônia e fósforo foram, respectivamente de 98%, 100% e 98%. Nitrato foi observado no efluente na concentração de 26 mg.L⁻¹. A média da DQO após a alimentação foi de 370 mg.L⁻¹, portanto, grande parte da DQO era removida na alimentação anaeróbia pelos organismos acumuladores de polifosfato ou absorvida pelos grânulos e ainda, o misturador acabou por inserir oxigênio nesta fase, levando a alguma degradação aeróbia de DQO. Já a concentração de fósforo aferida após a alimentação foi de 78 mg.L⁻¹, mas após o ciclo completo era 22 mg.L⁻¹, logo ficou evidente a liberação de fósforo durante a alimentação por parte dos organismos acumuladores de polifosfato e sua rápida absorção na fase aerada (CASSIDY e BELIA, 2005).

O conteúdo de fósforo nos grânulos representou 5,7% do peso do SSV. O nitrogênio total após a alimentação foi de 80 mg.L⁻¹. No início da fase aerada a concentração de amônia aumentou para 42 mg.L⁻¹, visto a liberação de amônia por parte dos compostos orgânicos além disso, a liberação se deu mais rápido que a absorção de amônia por parte dos organismos para crescimento ou nitrificação. Isto ocorreu, pois, na fase aerada ainda havia altos níveis de DQO presente no meio, favorecendo os heterotróficos que competem com os nitrificantes pelo oxigênio. Contudo a taxa de crescimento dos nitrificantes é menor ocasionando a menor nitrificação no início da aeração e no fim da fase aerada, quando havia pouca matéria orgânica no meio, a nitrificação se deu de forma completa. O nitrato não acumulou no reator enquanto havia nitrificação (entre 150 e 180 min no ciclo), indicando a ocorrência de nitrificação e desnitrificação simultâneas (CASSIDY e BELIA, 2005).

Wang *et al.* (2007), utilizaram um efluente de cervejaria para o cultivo dos grânulos aeróbios e seu tratamento. À época, na China, milhares de cervejarias utilizavam processos de tratamento de efluentes ineficazes, gerando grande poluição ambiental, visto que para cada metro cúbico de cerveja produzida eram gerados de 20-30 m³ de rejeitos com DQO na faixa de 1500-3000 mg.L⁻¹. O efluente de cervejaria usado apresentava 212 mg.L⁻¹ de DQO, 14,4 mg.L⁻¹ de NH₄⁺-N e 3,2-4,3 mg.L⁻¹ de fósforo total. Os grânulos obtidos tinham diâmetro de

2,0-7,0 mm e possuíam cavidades grandes, que os autores acreditaram ser benéficas, pois facilitavam o transporte de oxigênio e nutrientes para camadas internas do grânulo e facilitava a liberação de subprodutos tóxicos. A eficiência de remoção de DQO foi de 88,7% e a de nitrogênio amoniacal 88,9%. O acúmulo de nitrato aconteceu nos primeiros dias, porém após 11 dias sua concentração passou a decrescer e no 31º dia era quase que completamente removido.

López-Palau, Dosta e Mata-Álvarez (2009), relataram que durante a produção de vinho, grande quantidade de efluente é gerada. Tal rejeito possui alta concentração de matéria orgânica biodegradável. Foi utilizado um RBS de 3,0 L com ciclos de 4 h. Inicialmente, foi utilizado um efluente sintético e gradualmente a carga orgânica inserida e a concentração de nutrientes foram aumentadas. Na segunda fase, foi utilizado um efluente real de uma vinícola que possuía DQO de 3.100 mg L⁻¹ e 6,26 mg L⁻¹ de NH₄⁺-NA alimentação com o efluente real causou uma diminuição no diâmetro médio dos grânulos (de 4 mm para 2 mm), contudo sua densidade aumentou (de 6,5 g L⁻¹ para 13,5 g L⁻¹). A remoção de DQO foi quase completa, restando apenas a matéria orgânica recalcitrante. Um problema notado pelos pesquisadores e que o suprimento de oxigênio não era suficiente para permitir a degradação de toda a matéria orgânica, especialmente devido ao rápido crescimento dos microrganismos. A remoção de amônia não foi estudada (LÓPEZ-PALAU; DOSTA; MATA-ÁLVAREZ, 2009).

Abdullah, Ujang e Yahya (2011), realizaram um estudo que teve como objetivo formar grânulos em um efluente real proveniente da produção de óleo de palma, que, na época, era uma indústria extremamente forte na Malásia. Essa indústria gerou 44 milhões de toneladas de efluentes em 2008, com uma DQO de 25.000 mg.L⁻¹. Os grânulos formados possuíam diâmetro médio de 5,0 mm. Remoções de DQO estáveis só foram obtidas a partir do 20º dia de experimento, obtendo remoção máxima de 91,1%. A remoção máxima de amônia foi de 97,6%. A remoção de cor foi de 38%. Os autores concluíram que o LGA é uma alternativa promissora para o tratamento biológico do efluente de produção de óleo de palma (ABDULLAH; UJANG; YAHYA, 2011).

Pronk *et al.* (2014), utilizaram um RBS de 2,7 L com um ciclo de 3 h para estudar o efeito da salinidade nos processos que ocorrem num reator utilizando LGA (nitrificação e desnitrificação simultâneas, remoção biológica de fósforo, remoção de DQO). Usaram um

efluente sintético com 409 mg.L^{-1} de DQO, 60 mg.L^{-1} de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e 20 mg.L^{-1} de PO_4^{3-}P , NaCl foi adicionado em certas proporções para atingir a salinidade requerida de 6,6, 13 e 20 g.L^{-1} de cloreto. Durante a fase de alimentação o acetato foi quase que completamente consumido, não houve oxidação da amônia e a mínima redução observada foi devido a adsorção que ocorreu na superfície dos grânulos. Com o início da aeração, um decréscimo gradual da amônia ocorre, à medida que é oxidada a nitrito e então a nitrato (nitrificação). Cerca de 70 mg.L^{-1} de P era liberado na fase anaeróbia, indicando que grande parte do acetato fora consumido pelos OAP. Este fósforo liberado foi reabsorvido pelos próprios OAP na fase aerada. Devido à alta concentração de oxigênio dissolvido durante o experimento a desnitrificação que ocorria era primordialmente na fase sem aeração, desnitrificação simultânea quase não foi observada. A salinidade não afetou a morfologia dos grânulos, contudo em 20 g.L^{-1} de Cl^- , turbidez foi notada no reator e a produção de biomassa foi reduzida, embora ainda houvesse consumo de grande parte do acetato na fase anaeróbia. Foi observado a presença de células soltas envoltas com polissacarídeos, como uma cápsula, apontando para uma certa instabilidade dos grânulos. O aumento da salinidade teve efeito adverso na nitrificação, em concentrações de 0,2, 6,6, 13 e 20 g.L^{-1} de Cl^- , foram observados acúmulos de nitrito de 0,8, 4,90, 13,0 e $47,4 \text{ mg.L}^{-1}$ $\text{NO}_2^-\text{-N}$, respectivamente. Indicando que o aumento da salinidade aumenta a inibição das bactérias oxidantes de nitrito (BON), porém a remoção da amônia foi quase que inalterada. As BON são mais sensíveis a estresses gerados por concentrações salinas. A redução de nitrato (desnitrificação) foi observada durante a alimentação e no período de aeração, tendo sua maior atividade em concentrações de cloreto medianas (6,6 e 13 g.L^{-1} de Cl^-). A maior emissão de óxido nitroso também foi observada nestas mesmas concentrações (PRONK *et al.*, 2014).

A liberação de fosfato aumentou de 50 para 70 mg.L^{-1} de PO_4^{3-}P em $6,6 \text{ g.L}^{-1}$ de Cl^- . Já em 13 g.L^{-1} de Cl^- , após algum tempo a liberação caiu de 70 para 42 mg.L^{-1} de PO_4^{3-}P . Em 20 g.L^{-1} de Cl^- a liberação de fosfato foi decrescendo, após 10 dias já não havia mais absorção nem liberação de fosfato. Esta estagnação da absorção de fosfato foi coincidente com o acúmulo de nitrito no reator, a absorção de fosfato caiu aproximadamente 40% quando a concentração de nitrito no reator foi de 13 mg.L^{-1} de $\text{NO}_2^-\text{-N}$. A maior taxa de absorção de fosfato foi observada justamente quando a concentração de nitrito no reator era pequena (4 mg.L^{-1} de $\text{NO}_2^-\text{-N}$). Para verificar a contribuição do nitrito e da salinidade na inibição dos

OAP foi adicionado um reagente que eliminou a nitrificação do reator, logo não houve formação de nitrito. Com o aumento de salinidade para 13 g.L⁻¹ de Cl⁻, a atividade dos OAP também aumentou, sendo liberado 60 mg.L⁻¹ de PO₄³⁻-P e a fração de OAP na biomassa era de 50%, já quando a salinidade foi aumentada para 20 g.L⁻¹ de Cl⁻, houve um decréscimo na atividade dos OAP. Contudo, eles ainda contabilizavam 16% da biomassa, com o aumento da salinidade os OAG predominaram na biomassa, pois são mais resistentes a mudanças na concentração salina. O maior inibidor das atividades dos OAP foi o nitrito (PRONK *et al.*, 2014).

Visando avaliar o tratamento de efluente da produção de borracha, Rosman *et al.* (2013), utilizaram um RBS com ciclo de 3 h e um reator com volume de 600 mL. O efluente utilizado possuía 1.850 mg.L⁻¹ de DQO e 49 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal. Os grânulos foram observados a partir da sétima semana de operação do reator, ao final o diâmetro médio dos grânulos era de 1,5 mm com uma velocidade média de sedimentação de 33 m.h⁻¹. Após 90 dias, a remoção de DQO alcançou 96,5% e de amônia, 94,7%, sendo que mais de 90% da amônia foi transformada na fase aerada (ROSMAN *et al.*, 2013).

Yu *et al.* (2014), avaliaram o uso de LGA para o tratamento de efluentes reais contendo alta concentração de amônia. Para tanto, estudaram um efluente sintético contendo de 600 a 2000 mg.L⁻¹ de amônia e DQO de 4490 a 9860 mg.L⁻¹. O tempo de retenção dos sólidos no reator foi de 30 dias para que fosse possível o desenvolvimento e retenção de organismos nitrificantes. Durante a granulação a razão PN/PS caiu, porém após amadurecimento dos grânulos se manteve maior que 0,3. Os autores concluíram que a presença de altas concentrações de amônia não influenciou na remoção de matéria orgânica, com uma eficiência de remoção acima de 90% e não foi observado acúmulo de nitrito. Os testes de adsorção mostraram que esta era responsável por 4-9% da remoção de amônia do afluente. O aumento do pH indicou que a desnitrificação foi mais eficiente que a nitrificação. Além disso, o *stripping* contribuiu com a remoção de 15-23% do nitrogênio amoniacal. No teste em que a DQO foi de 9860 mg.L⁻¹ e a amônia 2000 mg.L⁻¹, foram obtidas remoções de nitrogênio total na faixa de 59,6% (YU *et al.*, 2014).

A adsorção de compostos de nitrogênio é de grande interesse, pois esta porção adsorvida pode ser consumida em ciclos subsequentes, esta premissa pode ser aplicada para outros compostos que se adsorvam na superfície os grânulos (YU *et al.*, 2014).

Di Bella e Torregrossa (2014), comentam que muitos trabalhos com LGA são feitos com efluentes sintéticos ou de fácil degradação biológica e que trabalhos com efluentes recalcitrantes foram bastante raros em sua pesquisa bibliográfica. Assim, em seu estudo, os autores, formaram os grânulos aeróbios em efluente sintético para posterior tratamento de lixiviado de aterro sanitário municipal. A nitrificação só passou a acontecer quando os grânulos atingiram diâmetro médio maior que 0,5-0,6 mm. Além disso, a desnitrificação ocorreu melhor em grânulos maiores, pois eram mais bem estratificados. Com a alimentação do lixiviado o tamanho dos grânulos diminuiu. A remoção de DQO no efluente sintético era acima de 80% e na presença de lixiviado caiu para 40-50%. Com relação a remoção de nitrogênio, com efluente sintético a nitrificação e desnitrificação eram de 70-80%, já com lixiviado houve a inibição das bactérias oxidantes de amônia (BOA), resultando em seu acúmulo no meio. Já a desnitrificação foi mais afetada, resultando em maior acúmulo de nitrato. Assim, os autores concluem que um pré-tratamento deve ser aplicado para redução da concentração de amônia antes do tratamento biológico com lodo granular aeróbio.

Corsino *et al.* (2015), observaram que existiam trabalhos na literatura acerca da utilização de lodo granular para o tratamento de efluentes hipersalinos e outros trabalhos que versavam sobre o tratamento de efluentes contaminados com hidrocarbonetos, contudo nenhum trabalho abordava o tratamento de um efluente hipersalino contendo hidrocarbonetos. Deste modo, os autores avaliaram o desempenho de um sistema de LGA frente o efeito combinado da salinidade e de hidrocarbonetos.

Para tanto, dois reatores foram utilizados, um com efluente sintético alimentado com acetato e o outro com uma mistura de efluente oleoso real e sintético (20:80). Ambos os reatores possuíam 3,5 L e o tempo de ciclo foi de 3 h para o reator com efluente sintético e 12 h para o outro, para que o tempo de ciclo não limitasse a biodegradação. O efluente sintético possuía 900 mg.L⁻¹ de DQO, 90 mg.L⁻¹ de NH₄⁺-N, 20 mg.L⁻¹ de fósforo total e 225 mg.L⁻¹ de Cl⁻. Já a mistura de efluente real e sintético tinha 1.350 mg.L⁻¹ de DQO, 105 mg.L⁻¹ de NH₄⁺-N, 25 mg.L⁻¹ de fósforo total e 25.000 mg.L⁻¹ de Cl⁻. No reator alimentado com efluente sintético surgiu um agregado microbiano com diâmetro menor que 0,6 mm após 14 dias, contudo os grânulos só foram observados após 44 dias. Já no reator alimentado com a mistura de efluentes, grânulos de diâmetro maior que 1 mm já eram notados após 15 dias e os grânulos maduros tinham diâmetro médio de 1,9 mm. No reator com a mistura de efluentes

foram obtidos maiores conteúdos de PS e PN, o que explica a formação mais rápida dos grânulos. Em altas concentrações salinas observa-se que maior quantidade de EPS é produzida para regular a pressão osmótica, além disso os grupos amino das proteínas reduzem a eletronegatividade da superfície e ainda podem se ligar a metais e partículas oleosas reduzindo ainda mais a carga superficial negativa das células, favorecendo a agregação microbiana. Os pesquisadores concluíram que na presença do efluente real, o qual possui compostos tóxicos, os microrganismos produziram mais EPS, que melhorou o processo de agregação, todavia os grânulos ficam mais quebradiços. Em altas concentrações salinas o íon sódio substitui o íon cálcio na matriz do bio-agregado, tornando o grânulo maior, porém mais frágil e com menor densidade (CORSINO *et al.*, 2015).

A remoção de DQO foi maior no efluente sintético (98%) em comparação a mistura de efluentes (88%). Esses resultados eram esperados, uma vez que a fonte de carbono do efluente sintético era acetato, que é de fácil biodegradação. Considerando que no efluente real, a razão era 20:80 de acetato:efluente oleoso, e razoável considerar que todo o acetato tenha sido consumido e que a DQO residual do efluente tratado era majoritariamente a fração recalcitrante do efluente real (CORSINO *et al.*, 2015).

Em ambos os reatores as remoções de nitrogênio e fósforo não foram satisfatórias. No reator alimentado com efluente sintético a remoção de nitrogênio amoniacal foi de 45% e houve acúmulo de nitrito no reator. A desnitrificação não foi eficiente, especialmente devido ao pequeno tamanho dos grânulos e conseqüente pequena espessura da camada anóxica. No reator alimentado com a mistura de efluentes a remoção de nitrogênio total foi de 26% e foi atribuída a síntese heterotrófica, pois uma mínima atividade nitrificante foi observada e não foi notado acúmulo de nitrito. Provavelmente, houve inibição do crescimento das BOA e BON pela alta salinidade e pela presença dos hidrocarbonetos (CORSINO *et al.*, 2015).

A remoção de fósforo do efluente sintético alcançou 50% e com a mistura de efluentes, 80%. Os grânulos do reator alimentado com efluente sintético possuíam três camadas: aeróbia, anóxica e anaeróbia. Já os grânulos do reator alimentado com a mistura de efluentes, apresentaram apenas duas camadas (aeróbia e anaeróbia), a ausência de camada anóxica fez com que a espessura da camada anaeróbia fosse maior, reduzindo a competição das OAP com as OAG, o que favoreceu a remoção de fósforo (CORSINO *et al.*, 2015).

A remoção de hidrocarbonetos foi de 90%. Como foi observado um aumento da sua remoção até estabilização dos grânulos, os autores concluíram que houve remoção biológica da fração adsorvida e não só a adsorção de óleo no interior dos grânulos, (CORSINO *et al.*, 2015).

O efluente proveniente de matadouros é extremamente rico em matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. Geralmente, é utilizado um processo anaeróbio para a remoção da fonte carbonácea e diversas outras etapas para a remoção dos nutrientes, que requerem enormes áreas de instalação. O objetivo do trabalho de Liu *et al.* (2015), foi a avaliar o tratamento de um efluente de matadouro utilizando LGA, mais especificamente as remoções de DQO e nitrogênio. O efluente possuía 1.250 mg.L^{-1} de DQO, 120 mg.L^{-1} de amônia e 30 mg.L^{-1} de fósforo. Foi utilizado um reator de 20 L com um ciclo de 6 h. Por volta 90° dia de operação do reator, os grânulos estavam maduros e com muitas cavidades, o que melhorou o transporte de substrato e nutrientes para as camadas mais internas, além de permitir melhor liberação de subprodutos formados. A remoção de DQO alcançou 95,1%, a de amônia 99,3% e de fósforo 83,5%. Os autores constataram que PN foram o componente principal de grânulos maduros. com base nos resultados obtidos, os autores comentam que o LGA é uma opção viável para o tratamento de efluentes de matadouro (LIU *et al.*, 2015).

2.4.2.8 Tratamento de efluente de refinaria com lodo granular aeróbio

A literatura acerca da aplicação de lodo granular aeróbio no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo ainda é limitada. O estudo de Zhang *et al.* (2011) foi realizado em duas fases, a primeira constituiu-se no cultivo dos grânulos e a segunda no tratamento de efluente de uma refinaria, contendo 13 mg.L^{-1} de fenol. O efluente sintético continha glicose para alcançar 500 mg.L^{-1} de DQO, cloreto de amônio e hidrogeno fosfato de potássio, nas concentrações de 21,9 e $95,5 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. A concentração de efluente real na alimentação foi aumentada gradativamente até atingir 100%. Os autores também avaliaram o efeito do co-metabolismo com a adição de um substrato previamente selecionado.

O propionato de sódio foi utilizado como co-substrato na razão $\text{DQO}_{\text{co-substrato}}:\text{DQO}_{\text{efluente refinaria}}$ de 1:1. Com essa razão, foi obtida 95% de remoção de nitrogênio amoniacal e a maior remoção de DQO. Isso pode ser atribuído ao fato que, durante a

degradação do propionato, são produzidas enzimas com capacidade de degradar os componentes do efluente da refinaria (ZHANG *et al.*, 2011).

Com a adição do efluente de refinaria na proporção acima de 80%, os grânulos tornaram-se quebradiços e menores devido à autólise e morte dos microrganismos, visto que o substrato disponível não era facilmente degradável, e à menor produção de EPS. A adição gradativa do efluente de refinaria na alimentação resultou em menor geração de proteínas e polissacarídeos, que são importantes para manter as propriedades dos grânulos. Contudo, com a adição do propionato, os grânulos voltaram a crescer e produzir PN e PS (ZHANG *et al.*, 2011).

As remoções de DQO e amônia foram acima de 90% quando glicose era utilizada como fonte de carbono, indicando a presença das bactérias nitrificantes. Isso foi observado mesmo com a adição de certa quantidade de efluente de refinaria. Todavia, quando a alimentação foi somente com esse último, não havia matéria orgânica suficiente, além de que o efluente era bastante recalcitrante (relação DBO/DQO = 0,06-0,07). As eficiências de remoção foram 64% para DQO e 70% para amônia (ZHANG *et al.*, 2011).

Milia, Mallocci e Carucci (2016) realizaram uma pesquisa que teve como finalidade obter os melhores parâmetros de operação para a formação de grânulos aeróbios e tratamento de um efluente de refinaria de petróleo. O efluente possuía amônia na faixa de concentração de 240-630 mg.L⁻¹ e 205 mg.L⁻¹ de fenol. O efluente sintético consistiu na utilização de acetato de sódio e K₂HPO₄ de forma a se obter 3 gDQO.L⁻¹d⁻¹ e razão DQO:P de 100:2 O aumento da fração de efluente de refinaria na alimentação propiciou o crescimento de organismos filamentosos na superfície dos grânulos. A estratégia usada pelos autores foi de diminuir gradativamente o tempo da etapa de sedimentação para a seleção dos grânulos mais compactos e que sedimentassem com maior velocidade. Durante um certo período de operação do reator, foi recebida uma remessa de efluente com concentrações diferentes das usuais, o que levou os grânulos a se tornarem quebradiços e intumescidos devido ao crescimento de organismos filamentosos, acarretando no arraste da biomassa do reator. Esse foi o teste 1, no o inoculo era proveniente de uma ETDI de esgoto sanitário. Essa etapa foi finalizada quando a alimentação continha 30% do efluente de refinaria (MILIA, MALLOCCI; CARUCCI, 2016).

Um novo experimento foi realizado com um inoculo proveniente de uma ETDI de refinaria. Os grânulos se formaram mais rápido, provavelmente devido à prévia adaptação dos microrganismos a esse tipo de efluente. Neste teste, a porcentagem de efluente real de refinaria utilizado chegou a 100%, gerando uma diminuição no diâmetro dos grânulos e piora na sua sedimentabilidade, porém o IVL se manteve em aproximadamente 30 mL.gTSS⁻¹, o que indica boa sedimentação (MILIA, MALLOCI; CARUCCI, 2016).

A remoção de COT se manteve estável com a utilização dos diferentes inóculos (92-94%). Já a remoção de amônia foi impactada pelo aumento da fração de efluente real. Na tentativa de aumentar a nitrificação, foram adicionadas bactérias nitrificantes ao reator, o que, inicialmente, aumentou a remoção de nitrogênio amoniacal. No entanto, com o aumento da parcela de efluente real na alimentação, a remoção de nitrogênio amoniacal diminuiu para 37%, embora nitrito e nitrato tenham sido observados (MILIA, MALLOCI; CARUCCI, 2016).

Wang *et al.* (2017) avaliaram o LGA para tratamento de um efluente oleoso. Inicialmente, a eficiência de remoção de óleo e DQO foi relativamente baixa, o que foi atribuída à presença de compostos tóxicos. Porém, com o aumento do tempo de operação do reator, observou-se uma adaptação da biomassa e um aumento da razão PN/PS. As eficiências de remoção alcançaram 94,1% para o óleo e 85,6% para a DQO.

Caluwé *et al.* (2017) avaliaram a formação dos grânulos a partir de duas estratégias para o tratamento de um efluente petroquímico, sendo um deles um regime *feast/famine* aeróbio. Eles utilizaram dois RBS de 14 L que possuíam uma pá de agitação, a fim de manter os grânulos em suspensão, mantendo-se o tempo de retenção de sólidos em 20 dias. O inoculo foi proveniente de uma planta de lodos ativados que tratava o efluente cedido para os experimentos. O efluente possuía monoetilenoglicol, metanol, etanol e DQO de 2.233 mgO₂.L⁻¹. Foram adicionados nitrogênio e fósforo ao efluente.

Com alimentação de forma aeróbia, foi observado uma redução do IVL₃₀ até 56 mL.gSSV⁻¹ e grânulos definidos. Os organismos acumuladores de fosfato (OAP) e os organismos acumuladores de glicogênio (OAG) compunham menos que 0,1% da comunidade bacteriana do granulo. Os OAP estiveram em maior quantidade ao longo do experimento e ambas as populações se desenvolveram lentamente. Não foi observada a liberação de fosfato por parte dos OAP. Foi realizado então um teste com o efluente

introduzido de forma anaeróbia. Observou-se a liberação de $4,4 \text{ mgP.L}^{-1}$, comprovando a que essas bactérias estavam em pequena quantidade (CALUWÉ *et al.*, 2017).

Já com a alimentação de forma anaeróbia, as características do lodo modificaram rapidamente, e após 30 dias observou-se claramente a presença de grânulos. Os OAP compunham 0,21% da comunidade bacteriana do grânulo, enquanto os OAG 0,002%. A liberação de fósforo foi de $11,4 \text{ mgP.L}^{-1}$, $0,05 \text{ molP}_{\text{liberado}}/\text{molC}_{\text{assimilado}}$, ou ainda $5,1 \text{ mgPO}_4^- \text{ P.gSSV}^{-1}$ (CALUWÉ *et al.*, 2017).

Campo e Di Bella (2019) compararam duas estratégias de tratamento: a primeira foi utilizando lodo granular maduro previamente adaptado a um efluente salino, e a segunda foi utilizando lodo ativado adaptado à salinidade e ao efluente petroquímico, para a formação de grânulos. A porcentagem de efluente petroquímico na alimentação foi aumentada de 30 em 30 dias até chegar a 100% (com suprimento dos nutrientes). Os autores observaram que, com o aumento da fração do efluente real durante a operação do LGA adaptado à salinidade, a biomassa diminuiu, indicando inibição do crescimento dos microrganismos. Além disso, parte dos grânulos se desfizeram quando alimentados com 100% de efluente real. Quando foi utilizado o LGA com os grânulos formados a partir do lodo ativado adaptado à salinidade e ao efluente, observou-se um aumento da biomassa e a bioadsorção de partículas de óleo. No entanto, quando o reator foi alimentado com 100% do efluente petroquímico, a biomassa diminuiu, mas atingiu estabilidade, indicando que os microrganismos se adaptaram ao efluente (CAMPO e DI BELLA, 2019).

Utilizando a estratégia de adaptação dos grânulos à salinidade, a remoção de DQO ficou na faixa de 80%, porém com 100% do efluente real caiu para 30% devido à inibição dos microrganismos e a dessorção de substrato dos grânulos. Contudo, após alguns dias a eficiência de remoção alcançou 70%. Os autores acreditam que a biomassa pode ter se adaptado e pode ter havido a bioadsorção do substrato nos grânulos regenerados. Já utilizando a outra estratégia, grânulos formados a partir de uma biomassa floculenta adaptada à salinidade e ao efluente, a eficiência de remoção de DQO foi acima de 80%. No entanto, quando a alimentação consistiu em 100% do efluente real, a remoção de DQO caiu para 67% recuperando-se para 84% em alguns dias (CAMPO e DI BELLA, 2019).

Os pesquisadores observaram que a remoção dos hidrocarbonetos ocorreu devido ao co-metabolismo com acetato de sódio. Enquanto a alimentação não alcançava 100% de

efluente real, o acetato de sódio era adicionado para completar a DQO requerida. Assim, nas etapas com adição de acetato, a remoção dos hidrocarbonetos foi primariamente através da sua biodegradação e em menor parcela pela bioadsorção. O consumo do acetato pode ter conferido energia e carbono suficientes para o crescimento microbiano que induziu a produção de enzimas capazes de degradar os hidrocarbonetos. Porém, quando somente o efluente real foi alimentado ao reator, o mecanismo de remoção dominante foi a bioadsorção física dos compostos na superfície dos grânulos (CAMPO e DI BELLA, 2019).

Ghosh e Chakraborty (2019) avaliaram a formação de grânulos utilizando diferentes inóculos para o tratamento de efluente de refinaria. Os autores utilizaram lodo ativado proveniente de uma planta de tratamento de efluente de refinaria e de uma cervejaria. No estudo, avaliaram a estabilidade dos grânulos no tratamento de efluentes oleosos e identificaram os microrganismos presentes nos grânulos que apresentaram melhor desempenho. O reator foi alimentado por uma mistura de acetato de sódico com efluente real, sendo o acetato removido gradualmente. Os grânulos surgiram em menos de 7 dias, inicialmente de coloração amarronzada que gradualmente tornou-se amarelada. A redução da concentração de acetato e aumento da concentração do efluente industrial na alimentação causou a ruptura parcial dos grânulos, além de retornarem à coloração marrom. O aumento da concentração do efluente da refinaria na alimentação tornou os grânulos parcialmente filamentosos (GHOSH e CHAKRABORTY, 2019).

Na presença de 100% do efluente industrial, os grânulos se tornaram instáveis, sendo que o maior tamanho de grânulo foi obtido para aqueles provenientes do lodo ativado de refinaria, que também apresentou maior densidade e SSV. A reintrodução de acetato recuperou o tamanho dos grânulos em todos os reatores (GHOSH e CHAKRABORTY, 2019). A remoção de DQO caiu inicialmente, mas após o período de aclimação ao efluente de refinaria como única fonte de carbono, ficou em torno de 99%, mesmo com a redução da concentração de SSV, para todas as condições estudadas. Os autores concluíram que a remoção de DQO do efluente de refinaria não dependeu da origem do inóculo (GHOSH e CHAKRABORTY, 2019).

Chen *et al.* (2019) estudaram a formação de grânulos aeróbios a partir de lodo ativado de um decantador secundário para o tratamento de efluente de refinaria. O inóculo foi proveniente de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica. Um

efluente sintético foi preparado visando simular um efluente real e foi feito a partir da mistura de óleo retirado da torre de destilação à vácuo com água da torneira. Nitrogênio e fósforo foram adicionados, além de uma solução contendo elementos traço. Glicose foi usada nos primeiros dias para estimular o crescimento microbiano.

O trabalho foi dividido em duas fases: na primeira, a proporção de efluente de refinaria foi aumentada enquanto a de glicose foi diminuída, e o tempo de sedimentação foi reduzido de 30 para 5 min. Na segunda fase, apenas o efluente da refinaria foi usado, com uma DQO de 600 mg.L⁻¹ (CHEN *et al.*, 2019).

Os grânulos apresentaram boa estabilidade durante o tratamento do efluente, com forma e tamanho se mantendo mesmo após diversos dias de experimento. O tamanho médio dos grânulos foi de 0,46 mm (CHEN *et al.*, 2019). A concentração de EPS aumentou durante a granulação e então diminuiu e estabilizou por volta de 34 mg.g⁻¹SSV, e o conteúdo de polissacarídeos foi maior que o de proteínas. A remoção média de DQO foi de 95%. A assimilação de carbono se deu rapidamente durante a fase de aeração. A remoção de óleo foi de 95%, indicando que os microrganismos do inoculo já estavam adaptados ao efluente da refinaria (CHEN *et al.*, 2019).

O nitrogênio amoniacal variou entre 25-40 mg.L⁻¹ e foi completamente removido durante a primeira fase do trabalho. Porém, após o 40º dia, quando a proporção de efluente de petróleo foi maior, a remoção diminuiu rapidamente. Com 100% de efluente da refinaria, a remoção foi de 30-39%. Foi feito um aumento da concentração de oxigênio dissolvido, mas essa estratégia não surtiu efeito na nitrificação. Contudo, a adição de 400 mg.L⁻¹ de glicose no efluente fez com que a remoção atingisse aproximadamente 100%, isso porque a biodisponibilidade da fonte de carbono possibilitou a nitrificação e desnitrificação (CHEN *et al.*, 2019).

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema operacional bem como todas as atividades realizadas ocorreram nas instalações do Laboratório de Controle de Poluição das Águas (LabPol), que pertence ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

3.1 Sistema Operacional

Para a realização dos experimentos, um Reator em Batelada Sequencial (RBS) foi utilizado. O sistema era composto por um reator cilíndrico, tanques de armazenamento de líquidos, bomba de alimentação e de descarte, rotâmetro, compressor de ar, válvulas solenoides e um Controlador Lógico Programável (CLP).

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

O ciclo aplicado foi de 3 h, sendo 60 min de alimentação, 112 min de aeração, 3 min de sedimentação e 5 min de descarte. A alimentação foi realizada pela base do reator sem aeração e, a cada ciclo, 0,95 L de afluente era inserido no reator. O volume descartado foi o mesmo que o alimentado, restando no reator 0,55 L, sendo este o volume fixo. O tempo de retenção hidráulica (TRH) foi de 4,7 h.

A aeração foi realizada por um compressor de ar ligado a um difusor poroso localizado na base do reator. A vazão de ar insuflado foi controlada por um rotâmetro, que permitia a passagem de ar suficiente para que a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no reator permanecesse entre 4 e 6 mg.L⁻¹. A temperatura foi mantida em torno de 26°C e o pH variou mediante os processos biológicos que ocorriam no reator, embora se mantendo sempre entre 6,6 e 7,7.

O reator era totalmente automatizado, sendo o ciclo regulado por um CLP para ligar e desligar bombas e válvulas, visando manter e controlar o tempo de cada etapa do ciclo do RBS.

As soluções que alimentaram o reator foram preparadas semanalmente em dois tanques de 10 L. Um tanque continha a solução A, que correspondeu à fonte carbonácea, e outro tanque era preenchido com a solução B, contendo as fontes de nitrogênio, fósforo e uma solução de micronutrientes que era preparada separadamente. As composições das soluções A, B e de micronutrientes são apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente. Em cada ciclo, eram alimentados ao reator 158,3 mL das soluções A e B, misturados com 633,4 mL de água da torneira, de modo a fornecer um efluente sintético simulando esgoto doméstico com DQO, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ de 400 mgL^{-1} , 50 mgL^{-1} , e 15 mgL^{-1} , respectivamente (METCALF e EDDY, 1991). Levando em conta essas concentrações e o TRH do reator, as cargas orgânica, nitrogenada e de fósforo foram de $2,0 \text{ kgDQO.m}^{-3}\text{dia}^{-1}$, $0,25 \text{ kgNH}_4^+\text{-N m}^{-3}\text{dia}^{-1}$ e $0,08 \text{ kgPO}_4^{3-}\text{-P.m}^{-3}\text{dia}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 3.1: Composição das soluções A e B que compõem o meio sintético afluente do RBS.

Solução A		Solução B ¹	
Composto	Concentração (mg L^{-1})	Composto	Concentração (mg L^{-1})
Acetato de Sódio ($\text{C}_2\text{H}_2\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	4385	Cloreto de Amônio (NH_4Cl)	900,7
Sulfato de Magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	445	Fosfato de Potássio Dibásico (K_2HPO_4)	368
Cloreto de Potássio (KCl)	175	Fosfato de Potássio Monobásico (KH_2PO_4)	143,5
Cloreto de Cálcio (CaCl_2)	364		

¹ À solução B foi adicionada a solução de micronutrientes na proporção de $0,5 \text{ mL.L}^{-1}$.

Tabela 3.2: Composição da solução de micronutrientes.

Composto	Concentração (mg L ⁻¹)	Composto	Concentração (mg L ⁻¹)
Cloreto de Manganês II (MnCl ₂)	3,22	Molibdato de Amônio (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄)	1,036
Cloreto de Cobalto II (CoCl ₂)	0,88	Sulfato de Cobre (CuSO ₄)	1,004
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂)	5,54	Sulfato ferroso (FeSO ₄)	2,728

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

O aparato experimental pode ser observado na Figura 3.1, enquanto uma imagem do sistema é mostrada na Figura 3.2.

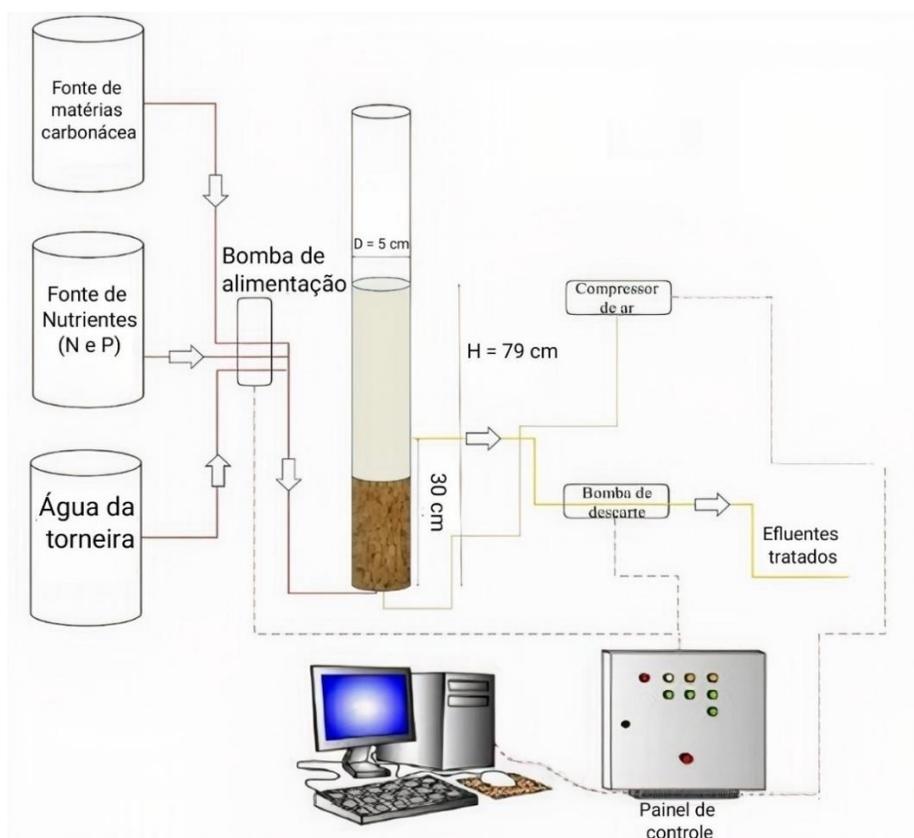


Figura 3.1: Esquema do aparato experimental contendo o reator, as soluções de alimentação do reator, as bombas de alimentação e de descarte, o compressor de ar e o painel de controle.

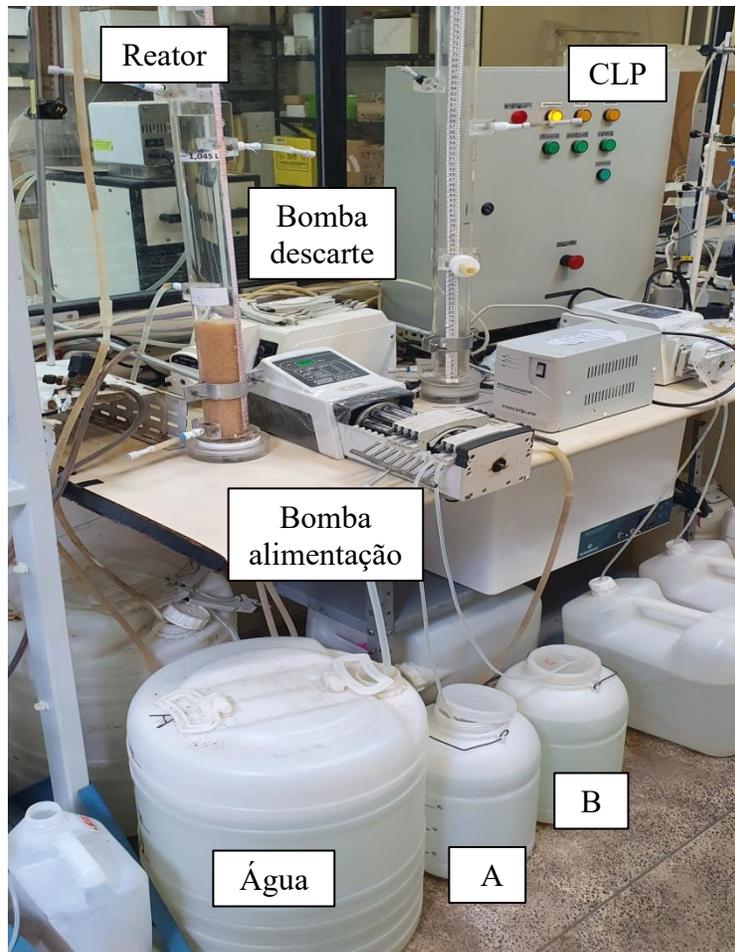


Figura 3.2: RBS utilizado nos experimentos. Em destaque, as bombas de alimentação e de descarte, o Controlador Lógico Programável (CLP) e as soluções que alimentam o reator, água, A e B.

3.2 Inserção de Fenol no reator

Inicialmente, o objetivo era utilizar um efluente real de refinaria a ser cedido pela REDUC. Contudo, devido à pandemia, este projeto foi alterado para o estudo do impacto do fenol no desempenho de um RBS com lodo granular aeróbio, visto que esse composto está presente em efluentes de refinaria.

A primeira fase de experimentos consistiu na operação do reator sem a inserção de fenol, afim de ter uma base de comparação para a fase seguinte. Para a segunda fase da pesquisa, foi investigado o impacto do fenol na remoção da matéria orgânica e nutrientes. Para que o afluente possuísse características similares a de um efluente de refinaria em

relação à salinidade e conteúdo de fenol, um terceiro tanque (10 L) contendo uma solução de fenol em diferentes concentrações e NaCl suficiente para que a concentração de cloreto fosse de $1.500 \text{ mgCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ (Solução C) foi preparado. Assim, 158,3 mL das soluções A, B e C foram misturadas a 474,9 mL de água antes de adentrar ao reator, como pode ser observado na Figura 3.3.

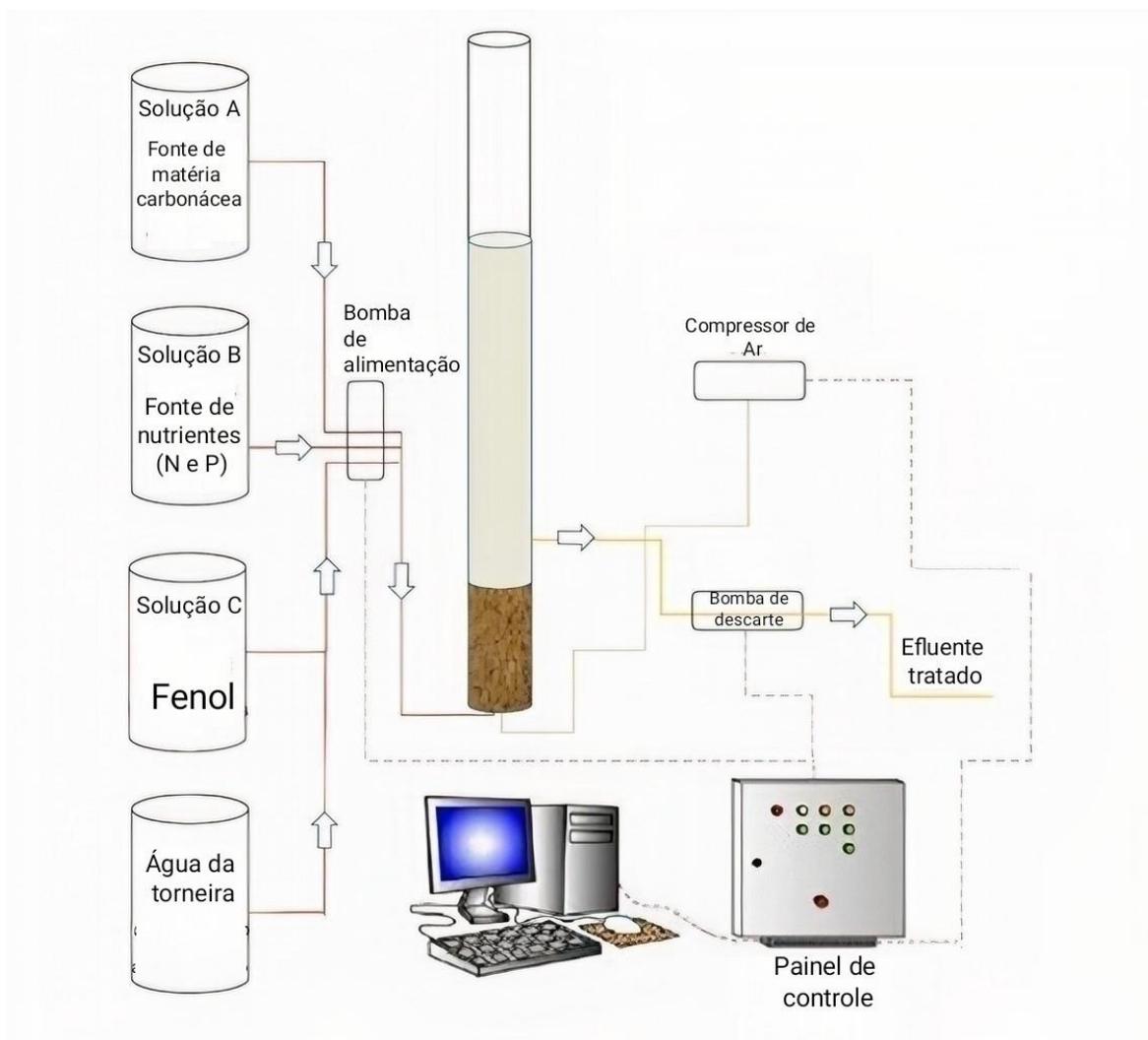


Figura 3.3: Aparato experimental com adição do tanque da solução C (fenol + cloreto).

Foram avaliados 5 regimes operacionais nos quais o reator foi submetido a diferentes concentrações de fenol (0, 20, 50, 100 e 200 mg L^{-1}), conforme mostrado na Tabela 3.3. A partir da metade do primeiro regime, concentrações baixas de fenol ($2, 5$ e 10 mg L^{-1}) foram introduzidas ao esgoto sintético afluente para adaptação da biomassa, por 49 dias. Uma solução mãe de fenol na concentração de $10.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ foi preparada pesando-se 20 g de

fenol, o qual foi adicionado a um balão volumétrico de 2 L cujo volume foi completado com água. Desta, certo volume foi coletado e diluído em 10 L de forma a gerar as concentrações de fenol pré-definidas. Foi constatado que a DQO de uma solução com concentração definida de fenol foi de 2,257 vezes a concentração de fenol utilizada. Assim, à medida que a concentração de fenol foi aumentada no reator, reduziu-se a concentração de acetato para manter a DQO afluyente em aproximadamente 400 mg.L⁻¹. A inserção do cloreto ocorreu de forma gradual durante o regime 2, no qual a sua concentração passou de 500 a 1.000 e desta a 1.500 mg.L⁻¹. Esse período de adição gradual de cloreto durou 3 semanas.

Tabela 3.3: Concentrações de fenol, DQO proveniente do acetato e do fenol durante os regimes e duração dos regimes (em dias). Em todos os regimes a concentração de cloreto foi de 1.500 mg.L⁻¹.

Regime	Fenol	DQO teórica	DQO teórica	Dias
	(mg.L ⁻¹)	Acetato (mg.L ⁻¹)	Fenol (mg.L ⁻¹)	
1	0	400	0	0 – 55
	2	396	4,4	56 – 83
	5	389	11	84 – 91
	10	372	22	92 – 105
2	20	354	46	106 – 195
3	50	287	113	196 – 330
4	100	174	226	331 – 437
5	200	0	634	438 – 482

3.3 Monitoramento do reator

Amostras do afluyente, aqui designada como t_0 (tempo inicial do ciclo), amostras após a alimentação anaeróbia de 60 min, designada como t_{60} , e o efluyente no final do ciclo de 180 min, designado como t_{180} , foram coletadas durante todo o período de operação do reator para determinação dos parâmetros físico-químicos de interesse. Amostras da biomassa também foram coletadas nos diferentes regimes para caracterização de suas propriedades físicas. O tempo de retenção dos sólidos (TRS), isto é, a idade do lodo, foi mantida em 15 dias através

da remoção manual de lodo durante a fase de alimentação, da parte inferior do reator, cerca de 5 cm acima da base do mesmo. Ademais, após estabelecido o estado pseudo-estacionário em cada regime, um teste de ciclo era realizado visando determinar os perfis de conversão dos diferentes compostos ao longo do ciclo operacional. Para esses testes, foram coletadas amostras do afluente, após a alimentação, e durante a aeração em intervalos de 10 a 20 min.

3.3.1 Caracterização da biomassa

A morfologia e o tamanho dos grânulos foram acompanhados por meio de um estereomicroscópio, modelo Axio Imager M2m da *Carl Zeiss*, acoplado com uma câmera digital para captura de imagens, instalado no Laboratório de Corrosão da COPPE/UFRJ. De uma amostra homogênea, coletada durante a aeração do reator, para garantir a condição anterior, uma alíquota foi posta em uma placa de Petri, a fim de que, com a ajuda de um analisador de imagens (*ImageJ*), a distribuição do tamanho dos grânulos pudesse ser verificada.

3.3.1.1 Índice volumétrico de lodo (IVL)

O IVL foi determinado seguindo as diretrizes do método SM 2710 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Esse parâmetro foi calculado para os tempos de 5 min (IVL₅) e 30 min (IVL₃₀). Para tanto, um volume de 250 mL do licor misto, retirado durante a fase de aeração do reator, foi colocado em uma proveta de 250 mL, e, após 5 e 30 min, o volume de lodo sedimentado foi determinado. O IVL foi obtido de acordo com a Equação (3.1).

$$IVL_t = \frac{V_t \cdot 10^6}{V_0 \cdot SST} \quad \text{Equação (3.1)}$$

Sendo:

t: tempo de sedimentação em min;

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

V₀: 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 relação IVL_{30}/IVL_5 também foi calculada visando observar se havia diferença entre os índices de sedimentação do lodo após 5 e 30 min. Essa razão é frequentemente usada como indicador do processo de granulação, tendendo a valores próximos a unidade quando a granulação é completa e estável. Ou seja, quanto mais próxima de 1 essa razão, melhor a sedimentabilidade do lodo.

3.3.1.2 Densidade do lodo

A densidade dos grânulos foi determinada seguindo duas metodologias, a descrita por Winkler *et al.* (2012) e por Beun *et al.* (1999).

O método de Winkler *et al.* (2012) consiste na coleta de uma amostra homogênea de grânulos na fase de aeração do reator. Inicialmente, um picnômetro vazio de 50 mL com tampa foi pesado (P_1) em uma balança analítica *Mettler Toledo* modelo XS-205. Em seguida, água destilada é inserida no picnômetro de forma que seu volume seja completamente preenchido até sua tampa, que contém um furo. Então, pesa-se novamente (P_2). A água destilada é retirada do picnômetro e um volume de 5 mL dos grânulos previamente coletados é inserido no picnômetro, e o volume deste é completado com água destilada. Em seguida, realiza-se a pesagem outra vez (P_3). A densidade dos grânulos ($\rho_{\text{grânulos}}$) foi obtida pela Equação (3.2). Contudo, para este cálculo, é necessário saber a densidade da água na temperatura do experimento, e esta pode ser determinada de acordo com a Equação (3.3).

$$\rho_{\text{grânulos}} = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} * \rho_{\text{água}} \quad \text{Equação (3.2)}$$

$$\rho_{\text{água}} = \frac{P_2 - P_1}{50} * 1000 \quad \text{Equação (3.3)}$$

Já o método de Beun *et al.* (1999) foi adaptado e resume-se em coletar 5 mL de grânulos de forma homogênea, durante o período de aeração do reator. Desta amostra de 5 mL de grânulos, é retirada a maior quantidade de água possível com a ajuda de uma micropipeta. O volume total dos grânulos nessa amostra é determinado adicionando o volume de grânulos

em uma proveta contendo 20 mL de água destilada. O volume real dos grânulos corresponde ao volume de líquido deslocado na proveta. Os grânulos foram então levados à estufa por 24 h a 105°C para secagem da amostra e determinação dos sólidos totais. A densidade foi calculada de acordo com a Equação (3.4).

$$\rho_{\text{grânulos}} = \frac{\text{Peso dos grânulos secos}}{\text{Volume deslocado}} \quad \text{Equação (3.4)}$$

3.3.1.3 Velocidade de sedimentação

A velocidade de sedimentação foi determinada experimentalmente e também estimada teoricamente. Para a determinação da velocidade de sedimentação experimental, 10 grânulos de tamanhos diferentes foram coletados aleatoriamente do reator e adicionados em uma proveta de 1 L, cuja altura é conhecida (0,29 m). O tempo para os grânulos alcançarem o fundo da proveta foi então cronometrado e a velocidade de sedimentação foi ser calculada segundo a Equação (3.5).

$$v_S = \frac{d}{t} * 3600 \quad \text{Equação (3.5)}$$

Sendo:

v_S : velocidade de sedimentação (m h⁻¹);

d : distância percorrida do topo a base da proveta (0,29 m);

t : tempo transcorrido (s);

3600: fator de conversão de segundos para hora.

Já a velocidade de sedimentação teórica foi calculada segundo a Lei de Stokes (Equação (3.6)), que pode ser utilizada quando o número de Reynolds é inferior a 1,0.

$$v_S = \frac{g}{18} * \frac{\rho_p - \rho_w}{\rho_w} * \frac{d_p^2}{\nu_w} \quad \text{Equação (3.6)}$$

Sendo:

v_S : velocidade de sedimentação para uma partícula (m s⁻¹);

g : constante gravitacional (9,8 m s⁻²);

ρ_p : densidade da partícula (kg m⁻³);

ρ_w : densidade da água (kg m⁻³);

d_p : diâmetro da partícula (m);

ν_w : viscosidade cinemática da água ($10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

Quando a partícula possui número de Reynolds na faixa de $1 < Re_p < 10^3$, pode-se calcular a velocidade de sedimentação utilizando o coeficiente de resistência ($c_w(Re_p)$), que é dado pela Equação (3.7).

$$c_w(Re_p) = \frac{24}{Re_p} + \frac{4}{\sqrt{Re_p}} + 0,34 \quad \text{Equação (3.7)}$$

Sendo:

c_w : coeficiente de resistência;

Re_p : número de Reynolds da partícula.

O número de Reynolds da partícula pode ser calculado de acordo com a Equação (3.8).

$$Re_p = \frac{d_p * v_p}{\nu_w} \quad \text{Equação (3.8)}$$

Sendo:

v_p : velocidade média da partícula (m s^{-1}).

Assim, de posse do valor do coeficiente de resistência, foi possível calcular a velocidade de sedimentação teórica de acordo com a Equação (3.9).

$$v_s \left[\frac{m}{h} \right] = \sqrt{\frac{4}{3} * d_p * \frac{\rho_p - \rho_w}{\rho_w} * \frac{g}{c_w(Re_p)}} * 3600 \quad \text{Equação (3.9)}$$

3.3.1.4 Extração das substâncias poliméricas extracelulares (EPS)

A uma amostra de 5 mL de grânulos coletados durante a fase de aeração do reator foi adicionado 10 mL de solução de NaOH 1M, para que o pH fosse maior que 10. Esta mistura foi colocada em banho-maria a 100°C por 15 min. Após a extração, as proteínas e os polissacarídeos, que são os principais constituintes das EPS, foram determinados pelos métodos fenol-sulfúrico (DUBOIS *et al.*, 1956) e Folin-Ciocalteu (LOWRY *et al.*, 1951), respectivamente.

Os teores de proteínas e polissacarídeos da biomassa granular foram calculados dividindo-se a concentração obtida nos métodos analíticos supracitados pela concentração de SSV (g.L^{-1}) referente aos 5 mL de grânulos que foram utilizados para extração do EPS.

3.3.1.5 Diâmetro médio, distribuição de tamanho dos grânulos, esfericidade e fator de forma

Para a determinação do diâmetro médio e da distribuição de tamanho dos grânulos, uma alíquota homogênea de grânulos foi coletada do reator e disposta em uma placa de Petri. Por meio de uma câmera, foram obtidas fotografias para posterior análise no programa *ImageJ* (Figura 3.4), desenvolvido em Java e amplamente utilizado no processamento de imagens. Dentro do ambiente do *ImageJ*, 202 grânulos foram marcados manualmente utilizando a ferramenta de ‘seleção à mão livre’. Então, o próprio software mensurou o diâmetro maior e menor das partículas, além de sua área e outros parâmetros físicos.

De posse dos dados de diâmetro maior e menor das partículas, foi possível determinar seus diâmetros médios utilizando-se Microsoft Excel versão 2016. Neste programa, foi realizada uma média entre estes diâmetros (maior e menor) para cada uma das 202 partículas, gerando um diâmetro médio por partícula. Assim, foi possível fazer uma análise da distribuição de tamanhos de toda a amostra para vários dias de operação do reator ao longo dos diversos regimes. Além disso, a cada dia foi obtido um diâmetro médio entre todos os 202 grânulos.

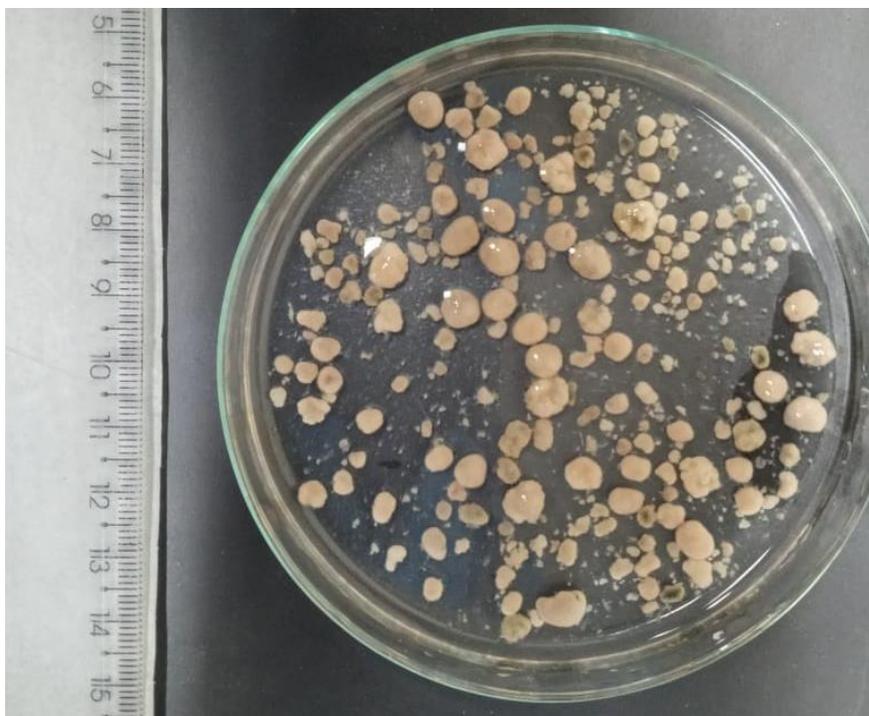


Figura 3.4: Exemplo de registro fotográfico obtido para análise de imagem no software *ImageJ*.

Fonte: Autoria própria (2020).

Ainda utilizando o programa *ImageJ*, foram obtidos a esfericidade e o fator de forma de um conjunto de grânulos. A esfericidade foi gerada diretamente pelo programa, denominada como *Circularity*. De posse da área e do diâmetro máximo de Feret que o programa fornece, calculou-se o fator de forma através da Equação (3.10).

$$K_f = \frac{A}{L^2} \quad \text{Equação (3.10)}$$

Onde:

K_f : fator de forma (adimensional);

A : área (cm²);

L : diâmetro máximo de Feret em cm (no *ImageJ* é denominado como *Major*)

3.3.1.6 Concentração de sólidos no reator

Para a determinação dos teores de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos fixos (SSF) do reator de lodo granular, foi utilizado o

método sugerido por Pronk *et al.* (2014). Estes autores observaram a dificuldade em coletar uma amostra homogênea de grânulos durante a fase de aeração em um reator RBS. Para tanto, foi utilizado um método no qual é necessário registrar o volume de lodo sedimentado no reator durante a fase de alimentação, e este é determinado de acordo com o volume cilíndrico do reator ocupado pelo leito de lodo, conforme a Equação (3.11).

$$V_L = \pi * \frac{D^2}{4} * h_L * 0,001 \quad \text{Equação (3.11)}$$

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 cm^3 para L.

Assim, para determinação da concentração de SST, SSV e SSF, uma alíquota de 5 mL de grânulos foi coletada em uma proveta graduada durante a fase de aeração do reator. Esta alíquota foi vertida em um cadinho, previamente seco em mufla à temperatura de 560°C durante 1 h e resfriado à temperatura ambiente em dessecador contendo sílica como agente dessecante. Esse foi então pesado em balança analítica (P_1), fornecendo a massa do cadinho. Em seguida, o cadinho contendo a amostra de grânulos ficou 24 h na estufa à temperatura de 105°C e teve seu peso aferido (P_2). Por fim, foi colocado na mufla à temperatura de 560°C por 1 h e novamente teve seu peso medido (P_3).

As Equações (3.12) e (3.13) foram utilizadas, respectivamente, para determinação dos SST e SSF presentes na alíquota de 5 mL de grânulos da proveta.

$$SST_{proveta} = P_2 - P_1 \quad \text{Equação (3.12)}$$

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).

$$SSF_{proveta} = P_1 - P_3 \quad \text{Equação (3.13)}$$

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).

Logo, os sólidos suspensos voláteis ($SSV_{proveta}$) puderam ser calculados subtraindo-se os SSF dos SST.

Deste procedimento, foram determinados os sólidos presentes na amostra de 5 mL de grânulos contidos na proveta. Esses resultados podem ser extrapolados para obtenção da concentração de sólidos no reator, considerando o volume de biomassa presente no interior do mesmo.

Os sólidos totais no reator foram calculados pela Equação (3.14).

$$SST_{reator} = \frac{SST_{proveta} * V_L * 1000}{V_{proveta}} \quad \text{Equação (3.14)}$$

Sendo:

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

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

1000: fator de conversão de mL para L.

Já os sólidos fixos no reator foram calculados pela Equação (3.15).

$$SSF_{reator} = \frac{SSF_{proveta} * V_L * 1000}{V_{proveta}} \quad \text{Equação (3.15)}$$

Sendo:

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

1000: fator de conversão de mL para L.

Assim como os sólidos suspensos voláteis na proveta foram calculados subtraindo-se os sólidos suspensos fixos dos sólidos suspensos totais, para o reator o mesmo cálculo é válido.

Após a determinação da massa de SST, SSF e SSV no reator, as concentrações desses no reator puderam ser obtidas (Equação (3.16)).

$$SST, SSF, SSV \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{SST, SSF, SSV (g)}{V_{reator}} \quad \text{Equação (3.16)}$$

Sendo:

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

A razão SSV/SST no reator também foi calculada a fim de descobrir a contribuição dos sólidos voláteis no teor de sólidos totais.

3.3.1.7 Sólidos no efluente

Para a quantificação dos sólidos suspensos (totais, fixos e voláteis) no efluente foi utilizada a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). O procedimento faz uso de uma membrana de fibra de vidro que é previamente lavada com água destilada e disposta em um cadinho. Esse conjunto é então levado à mufla à temperatura de 560°C por 1 h e as etapas seguem iguais às mencionadas para a determinação de sólidos no reator. São coletados 100 mL de amostra do efluente descartado, então este volume é filtrado na membrana previamente pesada junto ao cadinho (P_1). O cadinho com a membrana contendo os sólidos suspensos é levado à estufa à temperatura de 105°C por 24 h e pesado (P_2) e em seguida é colocado na mufla à temperatura de 560°C por 1 h, resfriado em dessecador, e pesado (P_3).

Os SST foram calculados pela Equação (3.17) e os SSF pela Equação (3.18).

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

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).

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

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.

Já para o cálculo das concentrações de SST, SSF e SSV (g.L^{-1}) utilizou-se a Equação (3.19).

$$SST, SSF, SSV \left(\frac{g}{L} \right) = \left(\frac{SST, SSF, SSV (g)}{V_{amostra}} \right) * 1000 \quad \text{Equação (3.19)}$$

Sendo:

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

1000: fator de conversão de mL para L.

3.3.1.8 Tempo de retenção de sólidos (TRS) – Idade do lodo

O tempo de retenção de sólidos foi calculado segundo a Equação (3.20).

$$TRS (dia) = \frac{SST_{reator}}{SST_{removido}} * \Delta t \quad \text{Equação (3.20)}$$

Sendo:

Δt : intervalo de tempo entre as remoções de sólidos (dias);

$SST_{removido}$: sólidos totais removidos do reator, sendo composto pelos $SST_{efluente}$ e pelos SST removidos manualmente.

A quantidade, em massa, de SST removida através do efluente (descarte natural) durante um dia foi calculada pela Equação (3.21).

$$SST_{efluente} (gSST) = 0,95 * 8 * \Delta t * SST \left(\frac{g}{L} \right) \quad \text{Equação (3.21)}$$

Sendo:

- 0,95: volume de efluente removido durante um ciclo (L);

- 8: número de ciclos em um dia;

- $SST (g/L)$: sólidos suspensos totais no efluente.

Os SST removidos manualmente variaram ao longo dos dias de operação, de modo que a idade do lodo fosse mantida em torno de 15 dias. A remoção de sólidos foi feita durante a fase de alimentação, com a biomassa compactada e se deu pela parte inferior do reator, cerca de 5 cm acima da base do reator, de modo que os grânulos maiores e mais velhos fossem removidos.

3.3.1.9 Produção de Lodo

A produção de lodo foi calculada pela Equação (3.22).

$$PL = (SSV_{efluente} * 0,95 * 8) + SSV_{manual} + \frac{\Delta SSV}{\Delta t} \quad \text{Equação (3.22)}$$

Sendo:

PL : produção de lodo (gSSV.dia⁻¹);

SSV_{manual} : sólidos voláteis removidos manualmente em um dia (gSSV.dia⁻¹);

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).

Para o cálculo do ΔSSV , inicialmente fez-se uma subtração entre a altura de sólidos dentro do reator no dia em questão e a do dia anterior para verificar o quanto de biomassa foi produzida. Então, fez-se uma relação entre a altura de lodo dentro do reator no dia em questão com a altura proveniente da subtração mencionada anteriormente para a determinação do quanto de sólidos voláteis corresponderam ao crescimento da biomassa. Este cálculo está mostrado na Equação (3.23). Deve-se salientar que a influência das características dos grânulos em cada regime (densidade e tamanho) na compactação dos mesmos no leito de biomassa granular já está contemplada no teor de SSV do reator.

$$\Delta SSV (gSSV) = \frac{(h_t - h_{t-1}) * SSV_{reator(g)}}{h_t} \quad \text{Equação (3.23)}$$

Sendo:

h_t : altura de sólidos dentro do reator no dia em questão (cm);

h_{t-1} : altura de sólidos dentro do reator no dia anterior (cm)

3.3.1.10 Coeficiente de rendimento substrato em células (Y)

O fator Y foi calculado seguindo a equação de Sant'Anna (2013) (Equação (3.24)).

$$Y = PL / C \quad \text{Equação (3.24)}$$

Sendo:

- Y : coeficiente de rendimento substrato em célula (gSSV g DQO_{consumida}⁻¹);

- PL : produção de lodo (gSSV dia⁻¹);

- C: fator que afere o quanto de DQO foi consumida por dia (g DQO_{consumida} dia⁻¹)

O fator C foi calculado pela Equação (3.25).

$$C \left(\frac{g}{dia} \right) = 0,95 * 8 * (DQO_{entrada} - DQO_{saida}) * 0,001 \quad \text{Equação (3.25)}$$

Sendo:

DQO_{entrada}: concentração de DQO aferida na alimentação (mg.L⁻¹);

DQO_{saida}: concentração de DQO mensurada no efluente (mg.L⁻¹).

0,001: fator de conversão de mg para g.

3.3.2 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram realizadas nas dependências do (LabPol). Previamente às análises, 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 finos. As análises e os respectivos métodos utilizados encontram-se na Tabela 3.4.

O fósforo presente na biomassa também foi quantificado adaptando-se o método apresentado em APHA (1992). Inicialmente, coletou-se 5 mL de grânulos no fim da alimentação e no fim da aeração. Esse volume de biomassa foi vertido em um balão volumétrico de 100 mL, o qual foi preenchido em seguida com água destilada. Esta mistura foi então inserida em um béquer de 250 mL. Então, foi seguido o procedimento de digestão do lodo, especificado pelo método 4500 C – P – APHA (1992). Contudo, após o procedimento ser realizado, notou-se algumas vezes que não havia diferença significativa entre as concentrações de fósforo no lodo coletado no final da aeração ou da alimentação. Portanto, foi coletada apenas uma amostra de sólidos do ciclo operacional para realização desta análise.

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

Parâmetro	Metodologia empregada	Frequência
Oxigênio dissolvido	Eletrodo de íon seletivo de O ₂ – OD Instrutherm, modelo MO-900	Mensalmente
pH	Eletrodo de pH - Modelo: HANNA [®] Instruments - HI 2221	Mensalmente
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

3.4 Procedimentos de cálculo

3.4.1 Eficiência de remoção

Para os parâmetros DQO, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ e fenol, foram calculadas as eficiências de remoção de cada um através da Equação (3.26).

$$Ef. Remoção_i (\%) = \frac{(T_{0,i} - T_{180,i})}{T_{0,i}} * 100 \quad \text{Equação (3.26)}$$

Sendo:

i: parâmetros (DQO, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 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}).

3.4.2 Fósforo

3.4.2.1 Liberação de fósforo

A liberação de fósforo por parte dos OAP foi determinada pela Equação (3.27) e foi feita na fração líquida.

$$LP = P_{t60} * 1,5 - (P_{t0} * 0,95 + P_{t180} * 0,55) \quad \text{Equação (3.27)}$$

Sendo:

LP: liberação de fósforo (mgP);

P_{t60}: concentração de fósforo no T₆₀ (após alimentação anaeróbia) (mgP.L^{-1});

P_{t0}: concentração de fósforo no T₀ (alimentação) (mgP.L^{-1});

P_{t180}: concentração de fósforo no T₁₈₀ (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 total alimentação (L).

A liberação específica de fósforo pela quantidade de biomassa presente no reator também foi determinada dividindo-se a liberação de fósforo (LP) pelos SSV no reator.

A liberação de fósforo também pode estar correlacionada com a quantidade de matéria orgânica consumida durante a fase de alimentação. Afinal, como mencionado na seção 2.3.2.5.1, os OAP consomem DQO através da quebra da cadeia de polifosfato, liberando fósforo no meio. Esta relação foi calculada pela Equação (3.28).

$$LP \left(\frac{mgP}{mgDQO_{consumida}} \right) = \frac{LP (mgP)}{DQO_{t0} * 0,95 + DQO_{t180} * 0,55 - DQO_{t60} * 1,5} \quad \text{Equação (3.28)}$$

Sendo:

DQO_{t0} : concentração de DQO no T_0 (alimentação) ($mgO_2.L^{-1}$);

DQO_{t60} : concentração de DQO no T_{60} (após alimentação anaeróbia) ($mgO_2.L^{-1}$);

DQO_{t180} : concentração de DQO no T_{180} (efluente) ($mgO_2.L^{-1}$);

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 total alimentação (L).

3.4.2.2 Fósforo na biomassa

A massa de fósforo contida no reator foi calculada pela Equação (3.29).

$$FB = \left(\frac{CFL * V_{AM}}{SSV_{proveta}} \right) \quad \text{Equação (3.29)}$$

Onde:

FB : massa de fósforo contida na biomassa ($mgP.g^{-1}SSV$).

CFL : concentração de fósforo aferida no lodo após digestão da biomassa e quantificação pelo método colorimétrico do Vanadomolibdato ($mgP.L^{-1}$);

V_{AM} : volume da alíquota à qual os 5 mL de grânulos foram avolumados (100 mL);

$SSV_{proveta}$: sólidos voláteis na proveta ($gSSV$). Este dado foi utilizado pois assim como na determinação de sólidos no reator se utilizou 5 mL de grânulos, na análise de fósforo no lodo também foi utilizado o mesmo volume de grânulos, logo a concentração de sólidos é bastante similar.

3.4.3 Nitrogênio

3.4.3.1 Balanço de nitrogênio

As espécies nitrogenadas foram avaliadas mediante suas transformações durante o metabolismo da comunidade nitrificante e desnitrificante que compõe os grânulos. Assim, foi possível distinguir o nitrogênio que é utilizado para a assimilação, ou seja, que é incorporado à biomassa para seu crescimento; oxidado via nitrificação, na qual o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrito e posteriormente a nitrato; e convertido pela desnitrificação,

pela qual ocorre a redução do nitrito e nitrato a nitrogênio gasoso. Para efeito de cálculos, considerou-se que todo nitrogênio amoniacal que foi removido, subtraído do nitrogênio assimilado, correspondeu ao nitrogênio amoniacal convertido a espécies nitrogenadas oxidadas pela nitrificação.

Através da modificação da equação criada por Wan, Bessiére e Sperândio (2009), foi possível determinar a quantidade de nitrogênio amoniacal incorporada por dia (mgN.d^{-1}) devido ao crescimento celular (Equação (3.30)).

$$N_{ass} = f_N \left(\frac{\Delta H}{\Delta t} + SSV_{eff} * Q \right) * 1000 \quad \text{Equação (3.30)}$$

Sendo:

f_N : fração de nitrogênio presente no lodo ($0,12389 \text{ mgN.mg}^{-1} \text{ SSV}$) (WAN; BESSIERE; SPERÁNDIO, 2009);

Q : vazão de alimentação que é igual à vazão de saída ($7,6 \text{ L.dia}^{-1}$);

SSV_{eff} : concentração de sólidos no efluente descartado (gSSV.L^{-1});

1000: fator de conversão de g para mg.

O nitrogênio é que removido por assimilação (Equação (3.31), convertido pela nitrificação (Equação (3.32) e a eficiência de remoção total de nitrogênio (Equação 3.33) foram calculadas segundo as equações proposta por Wagner *et al.* (2015).

$$\eta_{ass} (\%) = \frac{N_{ass}}{(NH_4^+ - N_{t0})} \quad \text{Equação (3.31)}$$

Sendo:

η_{ass} : remoção de nitrogênio por assimilação;

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

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

$$\eta_{nitri} (\%) = \frac{(NH_4^+ - N_{t0}) - (NH_4^+ - N_{t180}) - N_{ass}}{(NH_4^+ - N_{t0}) - N_{ass}} \quad \text{Equação (3.32)}$$

Sendo:

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

$$\eta_{total} (\%) = \frac{(NH_4^+ - N_{t0}) + (NO_3^- - N_{t0}) - (NH_4^+ - N_{t180}) - (NO_3^- - N_{t180})}{(NH_4^+ - N_{t0}) + (NO_3^- - N_{t0})} \quad \text{Equação (3.33)}$$

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 ($mgN.L^{-1}$). Vale ressaltar que não se adicionava NO_x^- no efluente sintético contudo, alguns traços surgiam devido a geração por parte de organismos que estavam nos galões e nas mangueiras.

O percentual de nitrogênio removido por desnitrificação foi calculado pela Equação (3.34).

$$\eta_{Desnitrif}(\%) = \frac{(NH_4^+ - N_{t0}) + (NO_x^- - N_{t0}) - N_{ass} - (NH_4^+ - N_{t180}) - (NO_x^- - N_{t180})}{(NH_4^+ - N_{t0}) + (NO_x^- - N_{t0}) - (NH_4^+ - N_{t180}) - N_{ass}} \quad \text{Equação (3.34)}$$

Além de ocorrer nas camadas anóxicas dos grânulos durante a fase de aeração, simultaneamente à nitrificação, a desnitrificação também pode ocorrer durante a alimentação, visto que durante essa etapa há matéria orgânica presente (oriunda do afluente), bem como nitrito e nitrato, oriundos do ciclo anterior, estabelecendo-se uma condição anóxica. A eficiência de remoção de nitrogênio pela desnitrificação durante a fase de alimentação para determinado ciclo operacional foi calculada de acordo com a Equação (3.35). Já a desnitrificação que ocorre durante a aeração de determinado ciclo na camada anóxica dos grânulos foi estimada pela Equação (3.36).

$$\eta_{desni.alimentação}(\%) = \frac{(NO_x^- - N_{t180} * 0,55) + (NO_x^- - N_{t0} * 0,95) - (NO_x^- - N_{t60} * 1,5)}{(NO_x^- - N_{t180} * 0,55) + (NO_x^- - N_{t0} * 0,95)} \quad \text{Equação (3.35)}$$

Sendo:

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

0,55: volume que resta no reator após o descarte (L);

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

1,5: volume útil do reator (L).

$$\eta_{desni.aeração}(\%) = \frac{(NO_x^- - N_{t60}) * 1,5 + [(NH_4^+ - N_{t0}) * 0,95 - (NH_4^+ - N_{t180}) * 0,95 - (N_{ass}/8)] - (NO_x^- - N_{t180}) * 0,95}{(NO_x^- - N_{t60}) * 1,5 + (NH_4^+ - N_{t0}) * 0,95 - (NH_4^+ - N_{t180}) * 0,95 - (N_{ass}/8)} \quad \text{Equação (3.36)}$$

Sendo:

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

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

8: número de ciclos por dia.

A eficiência de desnitrificação foi calculada pela Equação (3.37). Esta se refere a quanto de NO_x^- -N que foi transformado em nitrogênio gasoso.

$$Ef. \text{ desn. } (\%) = \frac{(NO_x^- - N_{formado}) - (NO_x^- - N_{t180})}{(NO_x^- - N_{formado})} * 100 \quad \text{Equação (3.37)}$$

As Equações (3.38) e (3.39) especificam os termos contidos na equação (3.38).

Sendo:

$$(NO_x^- - N_{formado}) \left(\frac{mgN}{ciclo}\right) = (NH_4^+ - N_{removido}) - \frac{N_{ass}}{8} \quad \text{Equação (3.38)}$$

$$(NO_x^- - N_{t180}) \left(\frac{mgN}{ciclo}\right) = (NO_x^- - N_{t180}) * 0,95 \quad \text{Equação (3.39)}$$

A quantidade de amônia removida necessária para o cálculo do NO_x^- - N_{medido} foi obtida pela Equação (3.40)

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

Equação (3.40)

3.4.4 Taxas específicas

As taxas específicas de consumo de amônio, fosfato e fenol ao longo da fase de aeração foram obtidas por regressão linear de suas concentrações em função do tempo durante um teste de ciclo, dividindo-se o coeficiente angular obtido pelo teor de SSV no reator. A taxa específica de desnitrificação foi estimada fazendo-se uma subtração da taxa de consumo de amônio pela taxa de produção de nitrito e nitrato (somadas) ao longo da fase de aeração (Bassin *et al.*, 2012a).

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Breve histórico

Em 13 de março de 2020, a UFRJ decretou a parada das atividades de ensino e de laboratório devido à pandemia de COVID-19, justamente no 2º regime de operação do reator de LGA avaliado nessa dissertação. Foram mantidas apenas as atividades básicas para a manutenção do reator, tal como a preparação de efluente sintético alimentado ao sistema, prezando pelo menor tempo de permanência, de apenas uma pessoa, no laboratório, uma vez por semana. As atividades só foram retomadas com maior frequência no final de maio, próximo ao dia 25 desse mês. Neste período de “recesso” (mais de 2 meses) das atividades, muitos problemas ocorreram, visto que o reator biológico funcionava 24 h todos os dias e, portanto, necessita de cuidado diário, o que não foi possível frente ao exposto.

De forma geral, ocorreram problemas de aeração devido a diversas paradas do compressor de ar; problemas de funcionamento de bombas, especialmente a de descarte do efluente do reator; quedas de energia constantes que desligavam o reator e o mesmo não religava com o restabelecimento da energia; esvaziamento parcial do reator devido ao desprendimento das mangueiras de alimentação de afluente; alimentação insuficiente devido a problemas com a vazão da bomba peristáltica.

Estes problemas ocorrem com certa frequência, mas, em condições normais, eram rapidamente sanados sem prejudicar os experimentos. Com a reduzida frequência dos alunos ao laboratório, os problemas se somavam durante a semana e somente na semana seguinte eram solucionados.

Assim, os resultados de desempenho do reator biológico podem ter sido afetados pela impossibilidade de constante monitoramento de sua operação. Em todos os gráficos de série temporal mostrados nesse capítulo, o início da pandemia foi destacado.

4.2 Remoção de matéria orgânica

4.2.1 DQO

O desempenho do reator com relação à remoção de matéria orgânica está mostrado na Figura 4.1. A DQO afluente média nos regimes 1, 2, 3, 4 e 5 foi de 383 mgO₂.L⁻¹, 446 mgO₂.L⁻¹, 433 mgO₂.L⁻¹, 466 mgO₂.L⁻¹ e 598 mgO₂.L⁻¹, respectivamente. As concentrações de fenol para os 5 regimes foram 0, 2, 5 e 10 mg.L⁻¹ para o regime 1, 20 mg.L⁻¹ para o regime 2, 50 mg.L⁻¹ para o regime 3, 100 mg.L⁻¹ para o regime 4 e 200 mg.L⁻¹ para o regime 5. As variações na DQO afluente observadas são relacionadas à preparação do meio sintético, especialmente após a adição do fenol. Vale mencionar que após a adição do fenol, foi mais difícil manter a DQO de entrada em torno de 400 mgO₂.L⁻¹ devido à dificuldade de controlar a relação entre a quantidade de acetato adicionada e a concentração de fenol afluente. Para o regime 5, em particular, o efluente sintético contendo aproximadamente 200 mg.L⁻¹ de fenol, sem adição de nenhum outro substrato (no caso o acetato), apresentou uma DQO média de cerca de 600 mgO₂.L⁻¹.

Avaliando a Figura 4.1, observa-se que, apesar da variabilidade na concentração de matéria orgânica afluente no reator, a remoção de DQO se manteve acima de 80%. Até o início do regime 3, a eficiência média de remoção de DQO foi maior que 90%, sendo a menor remoção até então de 87,32%. Foi observado um decréscimo na remoção da matéria orgânica logo após o reator ter sido alimentado com 50 e 100 mg.L⁻¹ de fenol, atingindo-se percentual de remoção de 84% e 82%, respectivamente. Já na concentração de 200 mg.L⁻¹ desse composto, e sem a presença de acetato, houve decréscimo na remoção da DQO para 83%. Porém, após alguns dias, a eficiência de remoção alcançou acima de 90%, indicando a adaptação da biomassa à mudança da fonte de carbono de acetato para fenol. No dia 309, durante o regime 3, houve uma queda brusca na eficiência de remoção da DQO devida a um problema ocorrido durante a operação do reator, que fez com que parte da biomassa granular se desestabilizasse, formando flocos, os quais foram removidos do mesmo durante a fase sedimentação. Devido à diversidade da comunidade bacteriana presente nos grânulos aeróbios, a adaptação ao fenol se deu de forma rápida. Provavelmente essa adaptação se deu graças ao desenvolvimento dos grânulos com uma fonte de carbono de fácil assimilação, como o acetato (YARLAGADDA *et al.*, 2011). De forma geral, as eficiências médias de remoção de DQO foram de 92,3%, 92,6%, 86,5%, 88,2% e 90,4% para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

Muñoz-Palazon *et al.* (2019) observaram remoções de DQO na faixa de 80 a 90% na ausência de fenol, enquanto na sua presença não foi observada alterações significativas no desempenho. A remoção de fenol foi investigada por diversos autores (TOMAR e CHAKRABORTY, 2018; MILIA *et al.*, 2016; ZHANG e TAY, 2013; MA *et al.*, 2012) que obtiveram remoções na faixa de 90-99% utilizando RBS com LGA na presença de fenol.

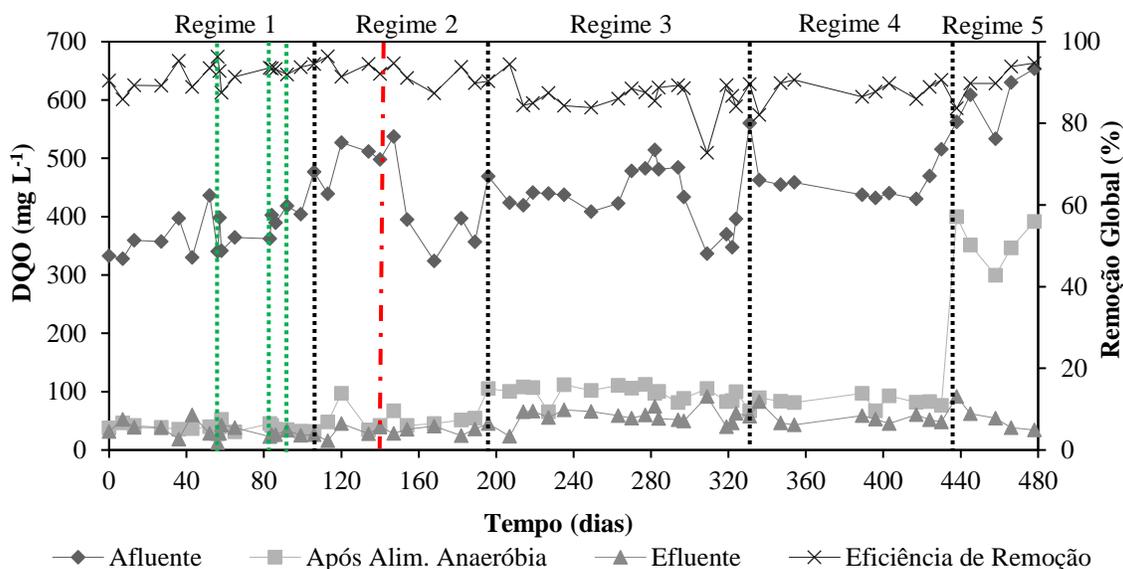


Figura 4.1: Perfis temporais de matéria orgânica (DQO). As eficiências de remoção de DQO ao longo dos regimes aplicados também é mostrada. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

Na Figura 4.2, pode-se observar uma tendência de diminuição da quantidade de matéria orgânica biodegradada durante a fase de alimentação do reator, especialmente após a inserção de fenol. Nos regimes 3 e 4, observa-se que há uma remoção da DQO ligeiramente maior durante a fase aerada quando comparada aos regimes 1 e 2, embora a remoção de DQO tenha ocorrido majoritariamente na fase de alimentação em anaerobiose. No regime 5, sem acetato no efluente sintético, houve uma inversão: a maior parte da matéria orgânica foi removida durante a fase de aeração (78-96%) e não mais durante a alimentação (0-13%). Observa-se também que, a partir do regime 3, a remoção total de DQO foi ligeiramente menor, provavelmente devido à matéria orgânica de difícil degradação resultante dos processos de

biodegradação aeróbia e anaeróbia, contudo no regime 5 este comportamento mudou, recuperando a remoção observada nos regimes iniciais. Comparando o regime 1 com os regimes 3 e 4, infere-se que quando a alimentação do reator foi somente com acetato, menor quantidade de subprodutos de difícil degradação provenientes do metabolismo microbiano foi formada em relação à alimentação contendo fenol. No regime 5, somente com fenol, observa-se claramente que a maior parte da degradação da DQO ocorre na fase aerada, sendo o impacto maior no início do regime 5 devido ao choque de carga e posterior adaptação dos microrganismos.

O fenol contribui para a DQO afluente, logo a mudança na fonte de carbono de um ácido graxo volátil (AGV), neste caso o acetato, de mais fácil metabolização e preferencialmente usados pelos OAP e OAG, para o fenol, pode ter acarretado na menor remoção da matéria orgânica afluente durante a alimentação do reator. O aumento do consumo da matéria orgânica na fase aerada se deu pelos organismos heterotróficos ordinários (OHO). Este fato não foi observado na concentração de 20 mg.L⁻¹ de fenol, pois este ainda não contribuía substancialmente para a DQO afluente.

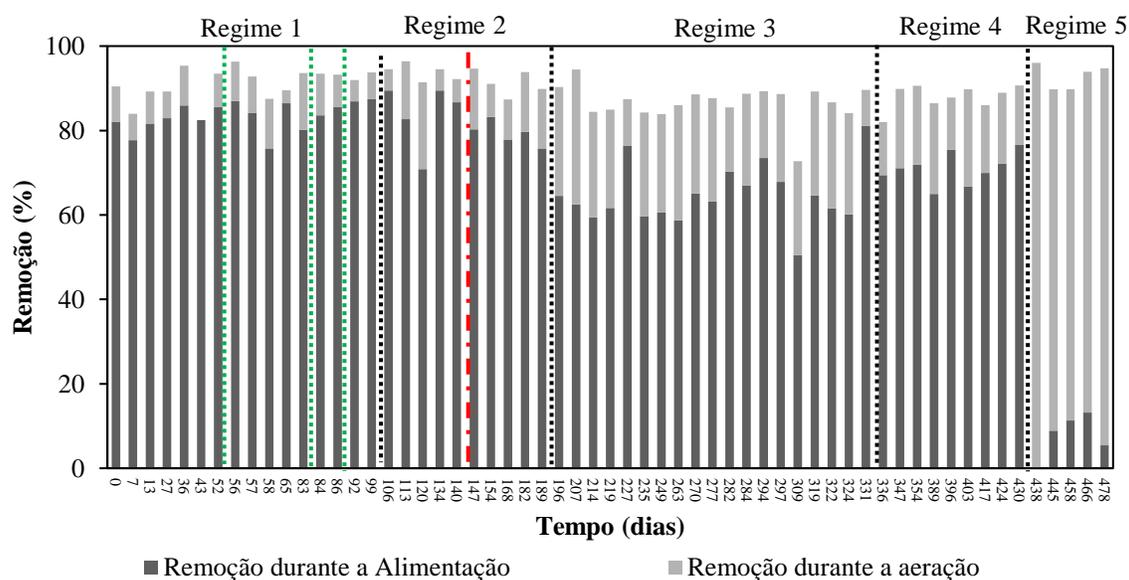


Figura 4.2: Remoção de DQO durante a alimentação anaeróbia e durante a fase aerada. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

A Figura 4.3 apresenta a carga orgânica volumétrica aplicada ao reator ao longo dos regimes. Confirmando os dados apresentados anteriormente, até o regime 4, grande parte da carga de DQO aplicada foi abatida durante a alimentação, especialmente devido à presença de acetato no afluente, que favoreceu seu consumo por parte dos OAP e OAG. Além disso, a remoção de fenol é favorecida devido ao co-metabolismo do fenol, por isso, até o regime 4, a remoção de matéria orgânica na alimentação era majoritária. Apesar disto, a carga orgânica removida durante a aeração aumentou nos regimes 3 e 4 em comparação aos regimes 1 e 2. Já no regime 5, este comportamento foi alterado devido à inexistência de acetato na alimentação. Tendo o fenol como única fonte de carbono, os organismos acumuladores de PHA (OAP e OAG) tiveram participação ínfima da remoção de DQO, de maneira que os OHO consumiram a matéria orgânica preferencialmente durante a fase aerada.

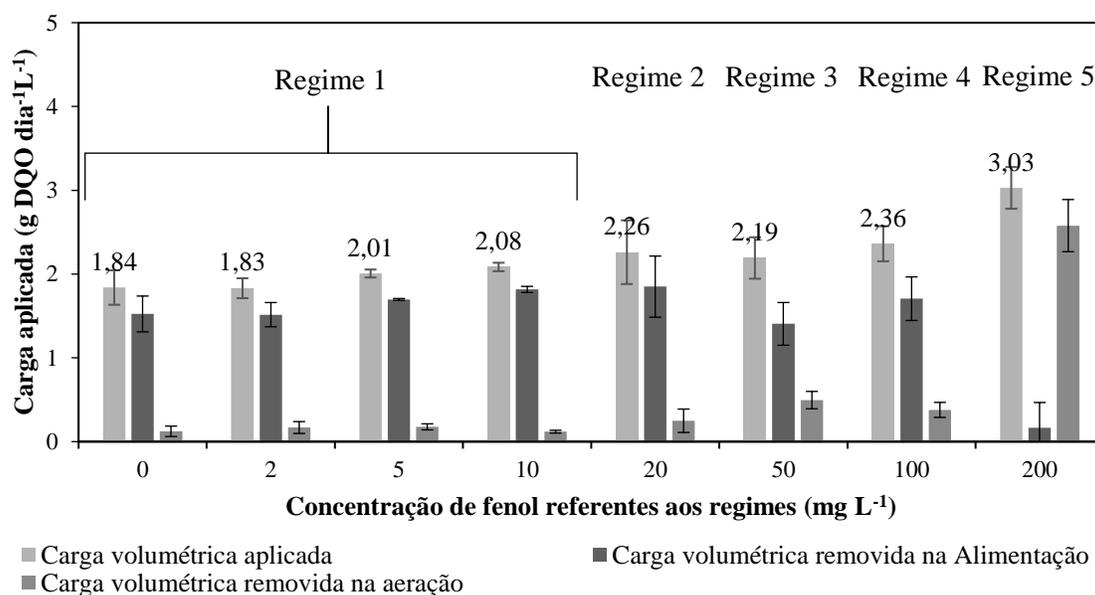


Figura 4.3: Cargas orgânicas volumétricas aplicadas e removidas ao longo dos regimes.

As fontes de carbono durante a alimentação podem ser consumidas de duas formas: na presença de aceptor de elétrons como NO_3^- e/ou NO_2^- pelos OHO desnitrificantes ou pelos OAP e OAG para a formação de PHA. A quantidade de matéria orgânica (expressa em massa de DQO) utilizada para ambos os processos está mostrada na Figura 4.4. A massa utilizada para a desnitrificação é muito menor do que a utilizada para a formação de PHA, isto se deve

ao fato de que não há aporte de NO_x^- pela alimentação (baixos teores de NO_x^- são apenas observados devido à possível conversão de amônio na mangueira de alimentação), e há pequena quantidade de NO_x^- no líquido que restou do ciclo anterior. A massa de DQO utilizada para desnitrificar o NO_x^- foi obtida por meio da relação $(\text{DQO}/\text{N}=2,86 \cdot (1-Y_{X/S})^{-1})$ (METCALF e EDDY, 2016), considerando a massa de NO_x^- reduzida durante a alimentação e usando um $Y_{X/S}$ heterotrófico em condições anóxicas de 0,375. Maiores informações acerca de desnitrificação são fornecidas na seção 4.3.2. Além disso, fica claro a diferença de consumo de matéria orgânica durante alimentação no regime 5 em comparação aos outros. A ausência de acetato na alimentação desfavoreceu também os OAG (OAP já não estavam mais ativos), visto que somente eles estavam removendo esta matéria orgânica, conforme será discutido na seção 4.3.1.

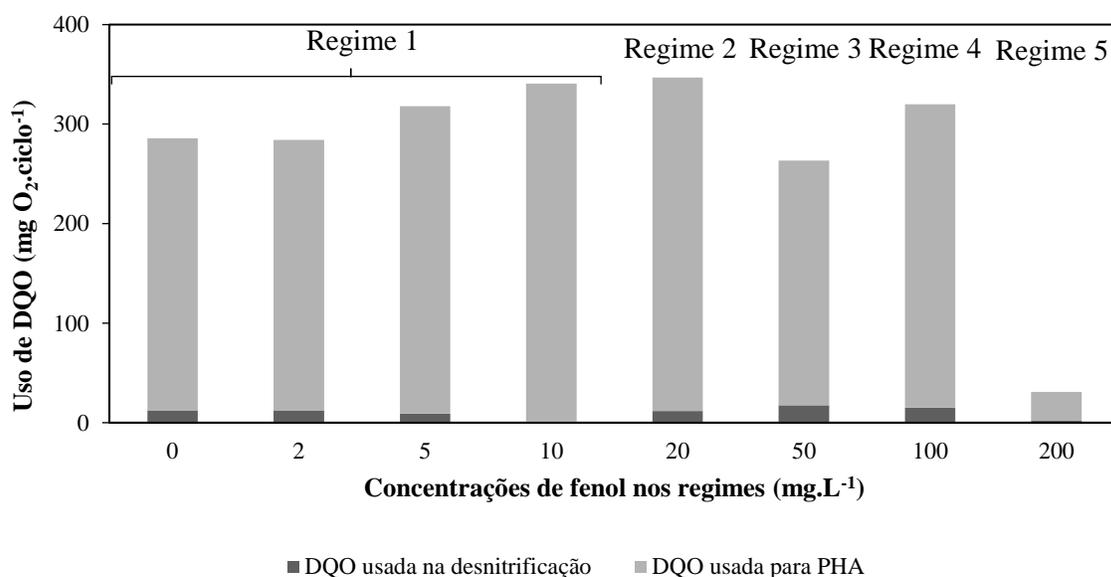


Figura 4.4: Média da massa de DQO utilizada para a desnitrificação e para a formação de PHA durante a alimentação ao longo dos regimes.

4.2.2 Fenol

Na Figura 4.5 é apresentado o desempenho do reator quanto à remoção de fenol ao longo dos regimes. O fenol foi inserido na metade do regime 1 e sua concentração foi aumentada gradativamente (2, 5 e 10 mg.L⁻¹ de fenol) para adaptação gradual dos microrganismos a esse composto orgânico. Nos regimes 2, 3, 4 e 5, a concentração média de

fenol efetivamente medida no afluente foi de 18, 61, 115 e 195 mg.L⁻¹, valores próximos aos teoricamente estipulados para esses regimes.

O fenol se mostrou bastante biodegradável nas concentrações estudadas, sendo a menor eficiência de remoção de 89,7%, obtida no primeiro dia de inserção de 200 mg.L⁻¹ de fenol (regime 5). No entanto, a adaptação rápida da biomassa permitiu atingir eficiência de remoção próxima a 100%. A remoção de fenol pelo lodo granular aeróbio pode ter sido favorecida por possível co-metabolismo com a fonte a outra fonte de carbono (acetato), particularmente nos regimes 1 a 4 (CAMPO e DI BELLA, 2019). O impacto inicial do fenol no início do regime 5 está possivelmente relacionado ao choque de carga submetido aos microrganismos, além da não adição de acetato que possivelmente contribuía no co-metabolismo.

O perfil de remoção do fenol foi parecido ao da DQO, sendo consumido principalmente durante a alimentação do reator até o regime 5. No entanto, a concentração de fenol após a alimentação anaeróbia aumentou ao longo dos regimes conforme a sua proporção no afluente foi aumentada, e, por conseguinte, menor quantidade de acetato estava disponível. Como mencionado, o acetato potencialmente contribuía para um co-metabolismo que favorecia o consumo de fenol durante a alimentação. Com a redução do primeiro, esse mecanismo foi diminuído. O restante do fenol não removido na alimentação foi consumido durante a aeração de modo que baixas concentrações de fenol no efluente tratado foram observadas, a ponto de serem menores que os limites impostos pelas legislações ambientais vigentes. Tomar e Chakraborty (2018) obtiveram remoção de fenol de 99% na concentração de 400 mg.L⁻¹, remoção de DQO de 94 a 96%, e remoção de amônio de 99% para as condições estudadas pelos autores utilizando um LGA. Muñoz-Palazon *et al.* (2019) obtiveram remoção de aproximadamente 100% de fenol nas concentrações de 50, 100 e 300 mg.L⁻¹ também em um reator de LGA. Utilizando reatores de LGA, Zheng, Li e Wang (2020) reportaram 80% de remoção de fenol nas concentrações de 50 a 100 mg.L⁻¹, enquanto He *et al.* (2021) observaram remoção de fenol quase completa nas concentrações de 10, 20, 50 e 100 mg.L⁻¹. Nos experimentos realizados por Moussavi, Barikbin e Mahmoudi (2010), foi possível remover fenol com eficiência próxima a 100% até a concentração de 1700 mg.L⁻¹ a partir de um efluente com 30 a 80 g.L⁻¹ de NaCl em um RBS com LGA.

Diversos autores pontuam a preferência dos OAP e OAG por AGV (IZADI; IZADI; ELDYASTI, 2020; VON SPERLING, 2007; ZHENG *et al.*, 2014), outros trabalhos na literatura foram procurados afim de saber se é possível a assimilação de fenol para o metabolismo destes organismos, contudo não foi encontrado. Porém o trabalho de He *et al.* (2021) com RBS e LGA, em que foi alimentado com efluente sintético contendo acetato de sódio, que foi substituído gradualmente por fenol de forma a manter 200 mg.L⁻¹ de DQO, além de 20 mgNH₄⁺-N e 4 mgP.L⁻¹ sugere algumas ideias. Eles apontaram que concentrações altas de fenol podem levar a inibição de desnitrificantes heterotróficos, tal fato favorece os OAP para o melhor consumo de substrato apesar disto eles observaram que a eficiência de desnitrificação reduziu, especialmente porque o fenol não é um substrato favorável, como o acetato de sódio como fonte de carbono indica que concentração de fenol, todavia acima de 20 mg.L⁻¹ de fenol a remoção de fósforo foi aumentada e nitrato se acumulou no reator. Inferindo-se, então, que os OAPD foram prejudicados pelo fenol, mas nas os OAP.

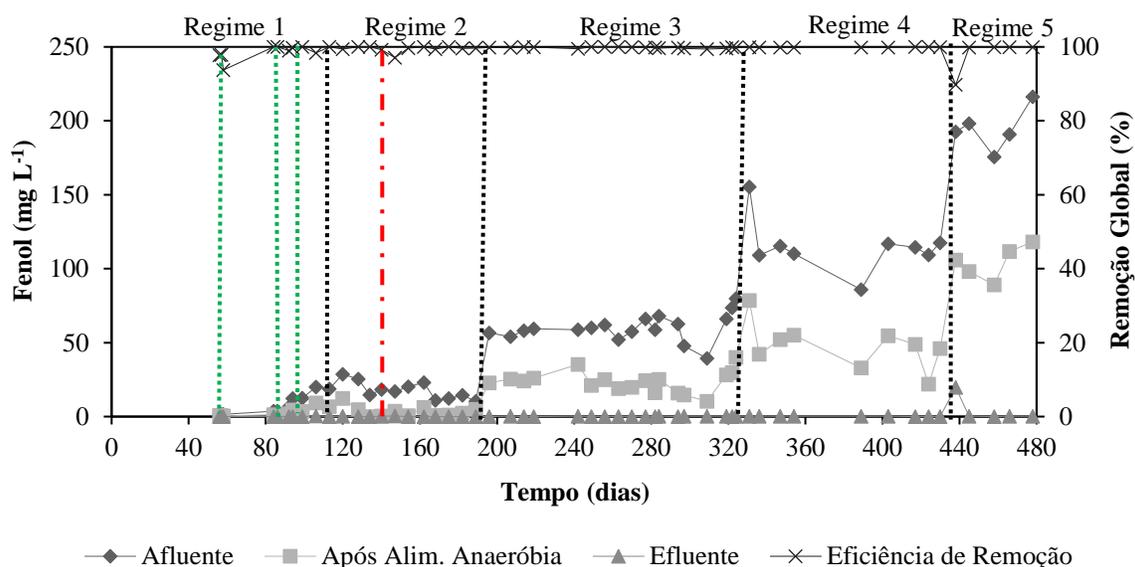


Figura 4.5: Perfis temporais de concentração de fenol e sua remoção global. A eficiência de remoção para cada regime aplicado também está mostrada. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

A média das cargas volumétricas de fenol aplicadas durante a operação do reator para cada concentração de fenol utilizada pode ser observada na Figura 4.6, a qual também ilustra a taxa de remoção desse composto durante as fases de alimentação e aeração. Nota-se que as cargas aplicadas foram quase que dobradas de um regime para outro.

Durante o regime 1, com 2 mg.L^{-1} de fenol, maior quantidade de fenol foi removida durante a aeração ($4,61 \text{ mgfenol.dia}^{-1}\text{L}^{-1}$). Nas concentrações de 5 e 10 mg.L^{-1} de fenol, $10,01$ e $26,56 \text{ mgfenol.dia}^{-1}\text{L}^{-1}$, respectivamente, foram removidos na fase de alimentação do reator e $8,40$ e $25,96 \text{ mgfenol.dia}^{-1}\text{L}^{-1}$ na fase aerada. A maior remoção de fenol durante a alimentação se manteve durante o regime 2, de $58,44 \text{ mgfenol.dia}^{-1}\text{L}^{-1}$, enquanto que a remoção durante a fase aerada foi de $32,23 \text{ mgfenol.dia}^{-1}\text{L}^{-1}$, indicando que até esta concentração o co-metabolismo com o acetato era bastante relevante.

A partir do 3º regime, com maiores concentrações afluente de fenol, a carga desse composto removida na alimentação foi pequena em comparação com aquela removida durante a aeração. A maior carga de fenol removida anaerobiamente foi no regime 4, quando ainda havia presença de acetato. Nos regimes 3 e 5, a carga removida de fenol durante a alimentação foi praticamente a mesma, embora a carga aplicada tenha sido muito maior nesse último regime. Já no período de aeração, foram removidos $187,25 \text{ mgfenol.dia}^{-1}\text{L}^{-1}$, $383,87 \text{ mgfenol.dia}^{-1}\text{L}^{-1}$ e $816,03 \text{ mgfenol.dia}^{-1}\text{L}^{-1}$, para as concentrações afluente de fenol de 50, 100 e 200 mg.L^{-1} , respectivamente. Com o aumento das concentrações de fenol, houve a diminuição da concentração de acetato, o que acarretou no menor consumo de fenol durante a alimentação relativo à quantidade alimentada.

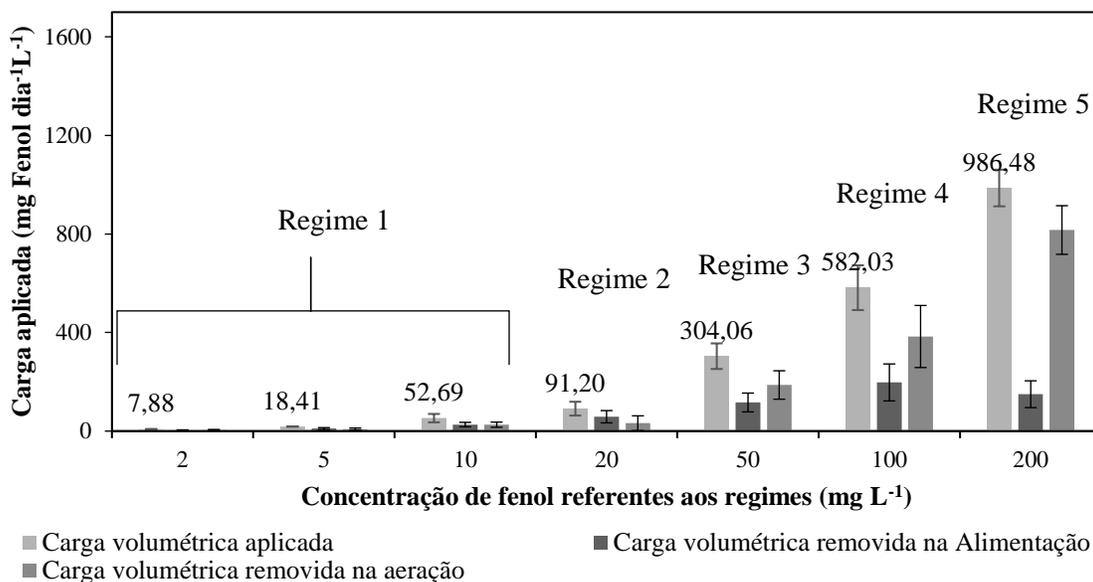


Figura 4.6: Cargas aplicadas e removidas de fenol ao longo dos regimes.

Na Figura 4.7 está representado o perfil de remoção de fenol. No regime 1, a remoção não apresentou uma tendência clara, infere-se que devido à concentração de fenol ser pequena os OAP e OAG deram preferência para o consumo de acetato, porém também houve co-metabolismo, o que ocasionou aumento do consumo de fenol durante a alimentação em alguns dias. Já no regime 2, a remoção durante a alimentação foi maior, especialmente após a pandemia. Nos regimes subsequentes (3, 4 e 5), o percentual de remoção de fenol durante a alimentação foi menor em comparação à remoção obtida durante a aeração em relação aos outros dois regimes anteriores. Esta menor remoção de fenol durante a alimentação à medida que a concentração de acetato foi reduzida corrobora a ideia de que o co-metabolismo do fenol na presença de acetato por parte dos OAP e OAG favorece a remoção concomitante do primeiro. Tay *et al.* (2005b), no seu trabalho utilizando um RBS com LGA cultivado em

acetato, evidenciaram que mesmo com a inserção de fenol na alimentação, o acetato foi preferencialmente consumido.

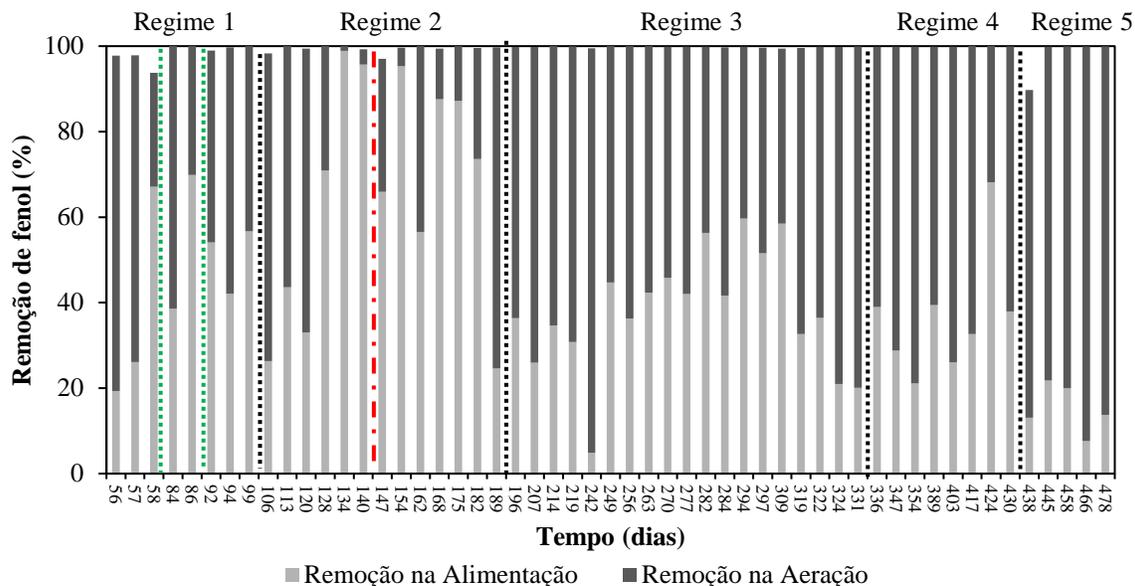


Figura 4.7: Remoção de fenol durante a alimentação e durante a aeração ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

Na Figura 4.1, nota-se que, a partir do regime 3, a DQO após alimentação anaeróbia foi maior do que nos regimes anteriores. Isto ocorreu devido à DQO proveniente do fenol, como pode ser observado na Figura 4.8. A partir do regime 3, a concentração de fenol passou a interferir mais na DQO afluente, além disso, produtos de degradação do acetato, que outrora já estavam presentes, somaram-se aos produtos de degradação do fenol para contribuir em maior parte para essa DQO.

No regime 4, a DQO após alimentação anaeróbia foi semelhante à do regime 3, logo o aumento da concentração de fenol de 50 para 100 mg.L⁻¹ não influenciou na DQO total após o período de anaerobiose. O regime 5 apresentou comportamento completamente diferente dos demais. Neste, a DQO solúvel total após alimentação foi maior que a dos outros regimes, ou seja, o consumo de matéria orgânica foi menor durante esta fase. Além disso, observa-se que, mesmo o fenol correspondendo a única fonte de carbono nesse regime, a DQO referente

a esse composto não corresponde a DQO total solúvel ao fim da alimentação, evidenciando que esse composto tenha sido convertido anaerobiamente a outros compostos.

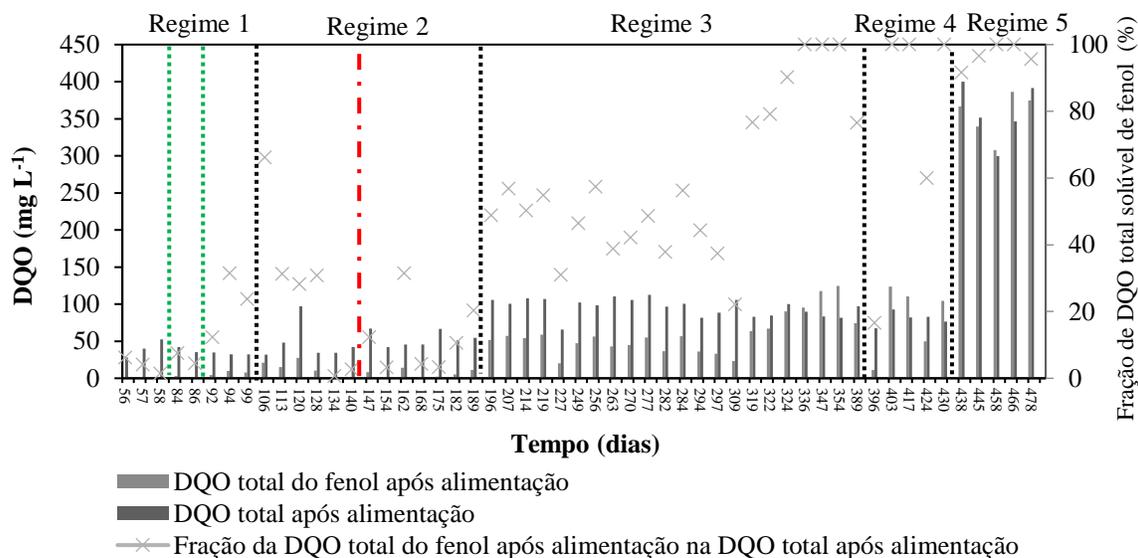


Figura 4.8: Contribuição da DQO proveniente do fenol na DQO total após a alimentação anaeróbia. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

A Figura 4.9 apresenta a massa de DQO proveniente do fenol e do acetato que compõem a DQO solúvel total no afluente, após alimentação e no efluente. Durante o regime 1 a massa de fenol que formava parte da DQO era pequena quando comparada a DQO provinda do acetato. Nota-se que até o regime 2, o fenol não contribuiu fortemente para a DQO, contudo no regime 3 a DQO proveniente do fenol foi de quase 1/3 da DQO solúvel total afluente e após a alimentação esta foi praticamente 50%, o que indica que o consumo de acetato foi prioritário. Já no regime 4 a DQO ocasionada pela presença de fenol foi responsável por 50% da DQO solúvel total afluente e observa-se que após alimentação somente fenol estava presente, indicando consumo total do acetato durante a alimentação, este sendo preferido dos OAP e OAG.

É importante salientar que a DQO total solúvel no efluente não é referente ao acetato, mas sim a subprodutos que não são contabilizados pela análise de fenol, porém contribuem

para a DQO. Estes subprodutos são oriundos da decomposição anaeróbia do acetato e decomposição anaeróbia e aeróbia do fenol.

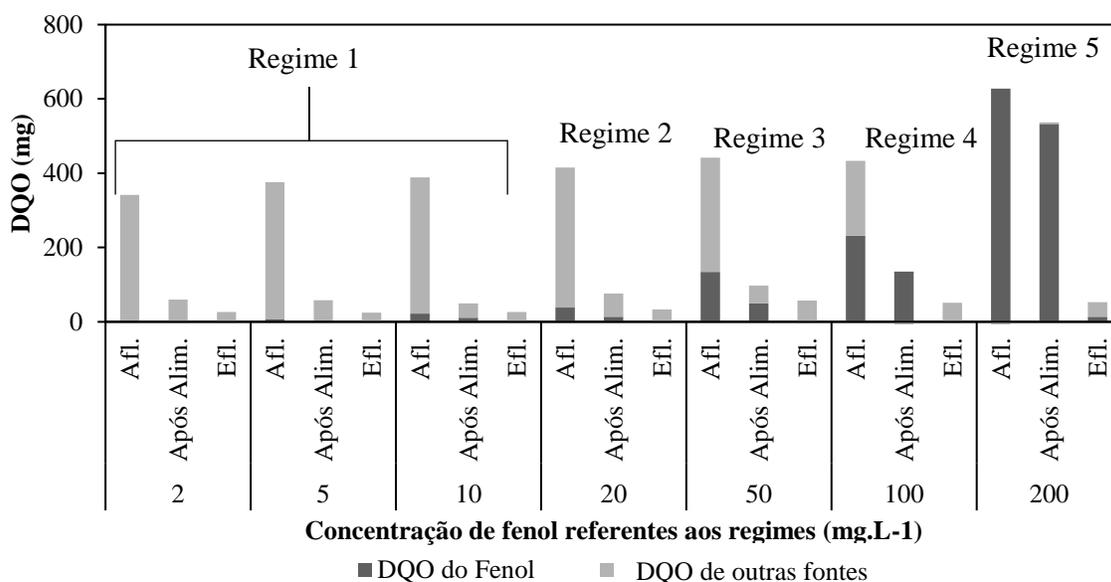


Figura 4.9: DQO do fenol e de outras fontes no afluente, após alimentação e no efluente ao longo dos regimes.

Por fim, vale mencionar que a inserção de cloreto para obter a salinidade de 1500 mg.L⁻¹ de cloreto no efluente sintético não gerou variação perceptível nos parâmetros analisados (DQO e fenol).

4.3 Remoção de Nutrientes

4.3.1 Fósforo

Na Figura 4.10 é apresentado o perfil temporal de remoção de fósforo nos regimes estudados. Considerando todos os regimes, a concentração média de fósforo no afluente foi de 16 mgP.L⁻¹. De acordo com Van Loosdrecht *et al.* (1997), os OAP têm a habilidade de, em anaerobiose, liberar fósforo para o meio através da quebra das cadeias de polifosfato intracelulares e consumir matéria orgânica para liberação de energia e acúmulo de PHA. Assim, após a fase anaeróbia (t_{60}), espera-se um aumento na concentração de fósforo caso esses microrganismos estejam presentes e ativos no reator. Quanto maior a quantidade de fósforo liberada anaerobiamente, maior a conversão de AGV em PHA, pois maior quantidade

de energia é requerida para esta conversão e a energia é obtida pela quebra das cadeias de polifosfato, logo, maior a atividades dos OAP (IZADI; IZADI; ELDYASTI, 2020).

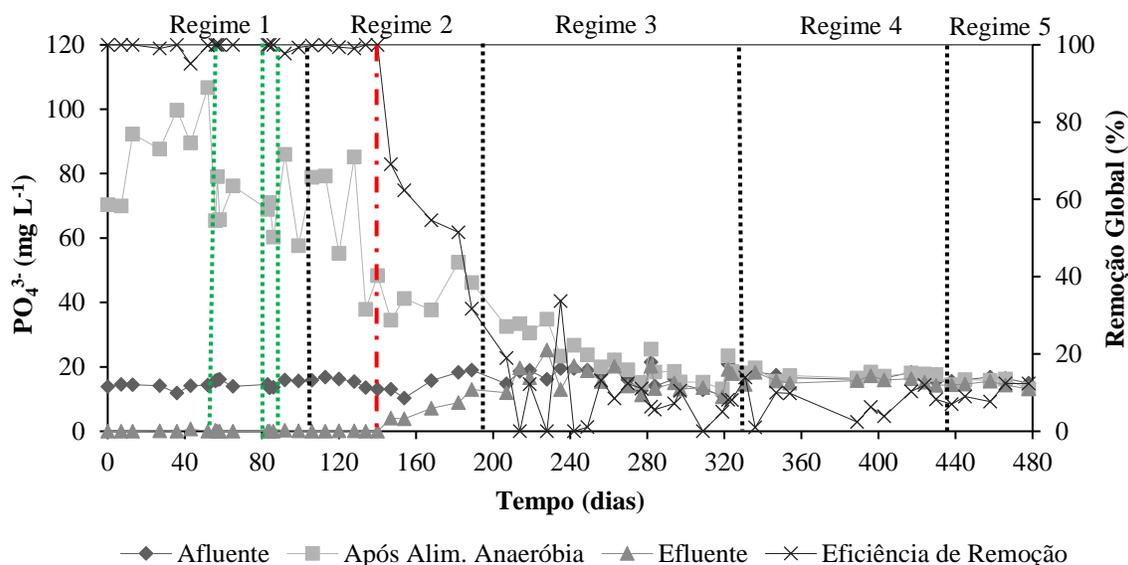


Figura 4.10: Perfis temporais de fosfato. A eficiência de remoção do fosfato durante os regimes aplicados também está mostrada. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

Até o início da pandemia, o fósforo era removido com eficiência acima de 95%, mesmo após a inserção de fenol até 20 mg.L^{-1} . Todavia, com os problemas operacionais do reator decorrentes da dificuldade em frequentar as instalações laboratoriais, a eficiência reduziu drasticamente e passou a oscilar consideravelmente (regime 3 – 0 a 34%; regime 4 – 1 a 14% e regime 5 – 7 a 12%). Nessas condições, não foi obtido um estado estacionário para a remoção de fósforo, sendo bastante instável. Lazrak *et al.* (2018) notaram em seus experimentos que a remoção de fósforo total variou mais devido ao aumento da salinidade do que devido à presença de fenol. A salinidade não afetou a remoção de DQO e dos compostos fenólicos (até 10 g.L^{-1} de NaCl). Já Uygur e Kargi (2004) investigaram a influência do fenol na remoção de DQO, amônia e fósforo em um RBS contendo uma cultura mista de bactérias. A remoção de fósforo foi acima de 65% para concentrações de fenol menores que 400 mg.L^{-1} . Diversos autores atestam a importância da manutenção de baixas idades de lodo para obtenção de boa remoção biológica de fósforo, tendo em vista que esse nutriente é removido a partir da fase sólida (biomassa) resultante do tratamento. Segundo

Bassin *et al.* (2012a), uma menor idade do lodo é necessária para a boa atividade dos OAP, pois em maiores valores desse parâmetro, os OAP se encontram completamente preenchidos com polifosfato, o que diminui a sua atividade, comprometendo a liberação de fósforo e, por conseguinte, a sua absorção durante a aeração. De Kreuk *et al.* (2006) pontuam que idades de lodo maiores resultam em uma remoção insuficiente de fósforo do efluente, também em função do acúmulo de polifosfato na biomassa, o que reduz a capacidade dos OAP em remover fósforo do efluente.

Ekama (2010) afirma que o parâmetro mais importante para remoção biológica de nutrientes é, de fato, o controle da idade do lodo. Whang e Park (2006) ressaltam a importância da manutenção da idade do lodo abaixo de 10 dias para o bom desempenho do processo EBPR, e que idades do lodo acima de 30 dias impactam negativamente a remoção de fósforo (HENRIET *et al.*, 2016). Li *et al.* (2008) realizaram um trabalho em que visavam esclarecer a importância do tempo de retenção de sólidos para o processo EBPR em um sistema de lodos ativados operado como um RBS. Os autores relatam que maiores idades de lodo (acima de 16 dias) prejudicaram a remoção biológica de fósforo, além de comprometer a comunidade microbiana com o favorecimento de organismos filamentosos.

De Kreuk, Heijnen e Van Loosdrecht (2005) reportaram que a concentração média de fósforo liberada durante a fase anaeróbia de um reator de LGA foi de 86 mgP.L⁻¹. Já Fukushima *et al.* (2010), em um sistema similar, observaram uma concentração de fósforo após a etapa anaeróbia entre 60 e 80 mgP.L⁻¹. Resultados semelhantes foram obtidos durante o regime 1 desse estudo, sem a adição de fenol, para o qual a liberação de fósforo variou de 61 a 97 mgP.L⁻¹. Após a inserção gradual de fenol no regime 1, mesmo em concentrações relativamente baixas (até 10 mg.L⁻¹), já se observou uma redução na liberação de fósforo. Nas concentrações de 2, 5 e 10 mg.L⁻¹ de fenol, a liberação anaeróbia de fosfato oscilou entre 55 e 69 mgP.L⁻¹, 51 a 62 mg P L⁻¹, e 47 a 75 mgP.L⁻¹, respectivamente. Mesmo após o início da pandemia no regime 2 e a menor frequência de descarte de lodo, ainda se observava liberação de fósforo, apesar de reduzida, variando na faixa entre 29 e 75 mgP.L⁻¹ (particularmente antes da parada das atividades em função do isolamento social). Após esse período, foi observada maior redução na liberação de P (24 a 37 mgP.L⁻¹), o que pode ser atribuído ao fato da idade do lodo ter aumentado significativamente em função do descarte de lodo ser realizado com menor frequência. Esse parâmetro era mantido em torno de 15 dias

por meio do descarte do lodo a cada dois dias, mas com a pandemia a passou a ser semanal. Com a inserção de 50 mg.L^{-1} de fenol (regime 3), houve decréscimo da liberação de fósforo (0 a 18 mgP.L^{-1}), até que esta atingiu índices muito baixos e até nulos (regime 4 - de 0 a $2,5 \text{ mgP.L}^{-1}$ e regime 5 - de 0 a $0,5 \text{ mgP.L}^{-1}$). Tal fato ocorreu devido à menor atividade ou inexistência de OAP nos grânulos

Na Figura 4.11 observa-se o perfil de liberação de fósforo por grama de biomassa e por DQO consumida. Observando-se os resultados obtidos, infere-se que a atividade dos OAP já começou a ser adversamente afetada com a inserção de 2 mg.L^{-1} de fenol no regime 1, visto que a quantidade de biomassa do reator se manteve constante assim, como a quantidade de DQO consumida. O início do regime 2 foi caracterizado por uma tendência de queda na liberação de fósforo, de forma que os microrganismos que absorvem DQO para formação de PHA com concomitante quebra das cadeias de polifosfato tiveram sua atividade reduzida.

A partir do início da pandemia, no regime 2, a idade do lodo não foi bem controlada, o que levou ao acúmulo de fósforo no interior dos microrganismos, impedindo-os de liberar e absorver mais fósforo, conforme pode ser observado na Figura. 4.8. No regime 3, além dos problemas experimentais observados durante a pandemia, houve o aumento da concentração de fenol de 20 mg.L^{-1} para 50 mg.L^{-1} . Esses fatores levaram ao decréscimo da liberação de fósforo, chegando a $1,75 \text{ mgP.g}^{-1}\text{SSV}$ e $0,11 \text{ mgP.mg}^{-1}\text{DQO}_{\text{consumida}}$. Já no fim deste regime, nenhuma liberação foi observada em certos dias. Durante os regimes 4 e 5, a liberação de fosfato, quando houve, foi ínfima, sendo os maiores valores obtidos de $0,6 \text{ mgP.g}^{-1}\text{SSV}$ e $0,01 \text{ mgP.mg}^{-1}\text{DQO}_{\text{consumida}}$ para o regime 4 e de $0,26 \text{ mgP.g}^{-1}\text{SSV}$ e $0,01 \text{ mgP.mg}^{-1}\text{DQO}_{\text{consumida}}$ para o regime 5. Esses valores implicam em baixa atividade dos OAP e/ou o declínio de sua população na comunidade microbiana nos grânulos.

Apesar da baixa liberação de fósforo nos regimes 2, mas especialmente no 3 e 4, o consumo de DQO afluente durante o período de alimentação em condições anaeróbias foi pronunciado, de $81,8\%$ (regime 2), $64,1\%$ (regime 3) e $72,2\%$ (regime 4). Portanto, os resultados indicam que outros organismos, tais como os OAG, foram os responsáveis pela conversão da matéria orgânica afluente em PHA na ausência de aceptores de elétrons externos. No entanto, vale ressaltar que, durante o regime 5 (fenol como única fonte de carbono orgânico), o consumo da matéria orgânica afluente durante a alimentação anaeróbia foi bastante reduzido em comparação com os outros regimes (Figura 4.3). Isso denota uma

redução na atividade tanto de OAP como de OAG, capazes de usar a matéria orgânica afluyente na ausência de aceptores de elétrons externos.

Castellanos *et al.* (2020) obtiveram liberação de $0,016 \text{ mgP} \cdot \text{mg}^{-1} \text{DQO}_{\text{consumida}}$ em reator de LGA cuja idade do lodo era de 30 dias, o que foi um indicativo de baixa atividade específica dos OAP. Esse valor é semelhante ao obtido neste trabalho para o final do regime 3 e regimes 4 e 5, que quase não obtiveram liberação de fósforo. Sob idade de lodo de 15 dias, mesmo na presença de fenol (até $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ - regime 2), foram obtidas maiores liberações de fósforo do que as encontradas pelos autores supramencionados ($0,14 \text{ mgP} \cdot \text{mg}^{-1} \text{DQO}_{\text{consumida}}$). De Graaff, Van Loosdrecht e Pronk (2020) reportaram uma liberação de fósforo de $0,35 \text{ mgP} \cdot \text{mg}^{-1} \text{DQO}_{\text{consumida}}$ em reator LGA água salgada artificial, que possuía $366 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de DQO, $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ e $9,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{P}$. Valores compatíveis com esse só foram observados na ausência de fenol, o que indica que esse composto afetou a atividade dos OAP.

Na análise da comunidade microbiana realizada por Henriët *et al.* (2016), foi observado que, apesar da pressão seletiva exercida (redução do tempo de decantação) ter favorecido os grânulos maiores e mais densos, a população microbiana não foi alterada. Porém, os autores ressaltaram que a remoção de fósforo foi altamente impactada. Portanto, a redução da eficiência de remoção de fósforo pode não estar associada com a inexistência de OAP, mas sim com a modificação do metabolismo específico de liberação e acúmulo de fósforo pelas mesmas bactérias, que está relacionado com a saturação de polifosfato no interior desses microrganismos e insuficiente renovação dos mesmos (criação de novas células) causada pela maior idade do lodo.

As Figuras 4.5 e 4.6 são essenciais para o entendimento de que há o menor consumo de DQO durante a fase de alimentação com a inserção gradual de maiores concentrações de fenol, assim as cadeias de polifosfato são quebradas em menor proporção para suprir energia para a conversão da matéria orgânica em PHA, portanto a liberação de fósforo por parte dos OAP reduz. Isto se deve ao fato de o fenol não ser um substrato preferencial por OAP, seu consumo se dá especialmente por co-metabolismo.

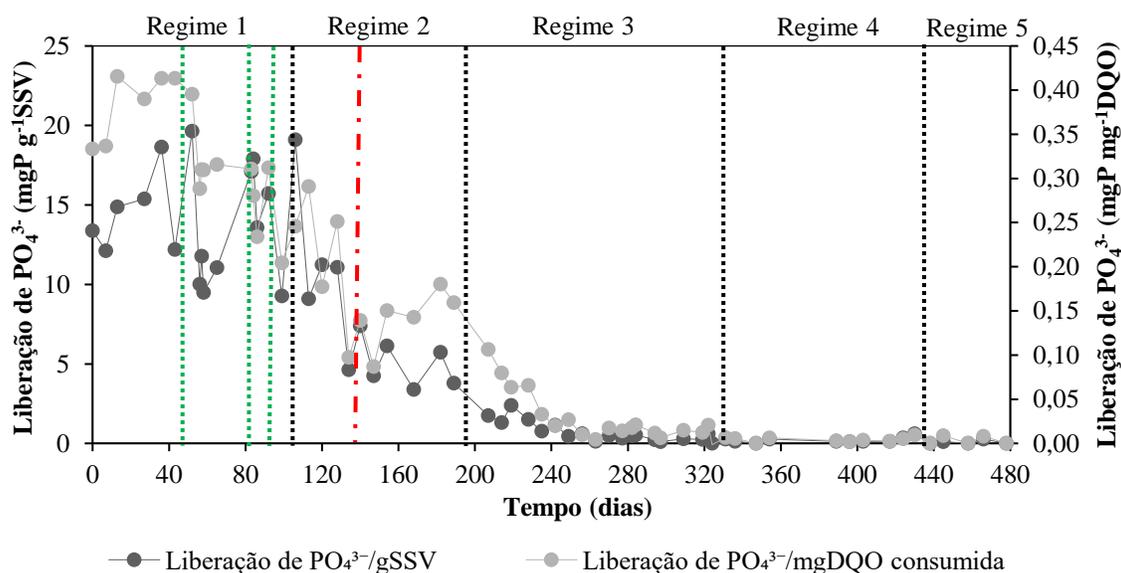


Figura 4.11: Perfis temporais de liberação específica de fosfato ao longo dos regimes por grama de biomassa e por mg de DQO consumida. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.3.1.1 Avaliação do conteúdo de fósforo na biomassa

As Figura 4.12 e 4.13 exibem o conteúdo de fósforo presente na biomassa do reator durante alguns regimes. Esse parâmetro foi monitorado para avaliar a dinâmica dos OAP ao longo dos regimes e estimar a sua proporção em relação à comunidade bacteriana. Se observa um aumento do conteúdo de fósforo na biomassa, denotando maior presença e atividade dos OAP. A quantidade máxima de fósforo no lodo mensurada foi em torno de 83 mgP.g⁻¹SSV, o que corresponde a um percentual mássico de 8,3%. Culturas enriquecidas em OAP podem ter percentual de fósforo de 38%, enquanto que lodo de plantas que não contemplam a remoção biológica desse nutriente apresentam conteúdo de fósforo em torno de 2% (0,02 mgP.mg⁻¹SSV) (WENTZEL *et al.*, 2008). Sendo assim, pode-se estimar, embora de forma grosseira, que a contribuição dos OAP para a biomassa bacteriana era de aproximadamente 20% no final do regime 2. No entanto, a drástica redução do percentual de fósforo no lodo do regime 2 para o 3 decorrente dos efeitos causados pelo fenol e pelas adversidades enfrentadas na manutenção do reator (como o controle da idade do lodo) implica em menor

proporção e atividade dos OAP, sendo de 6% no regime 3 e não chega a 2% nos regimes 4 e 5. Nos regimes subsequentes, o conteúdo de fósforo no lodo granular é compatível com aquele encontrado em sistemas de lodos ativados sem o processo EBPR. Chuang e Ouyang (2000) obtiveram 12,2% de OAP em seu sistema de remoção de nitrogênio e fósforo, sendo a remoção de fósforo equivalente a 47,2%, que consistia em 3 tanques, um anaeróbio, um anóxico e um aeróbio contendo um RBC que eram alimentados com um efluente sintético contendo sacarose, acetato de sódio, ureia e compostos de fósforo e nitrogênio, pra isto realizaram um cálculo complexo levantando diversas hipóteses.

O conteúdo de fósforo na biomassa alcançado por Henriot *et al.* (2016) foi de 102 mgP.g⁻¹SST para a primeira estratégia de enriquecimento de OAP no reator, que consistiu na remoção dos sólidos na parte superior da coluna de lodo, onde eles observaram que havia um acúmulo de fósforo no lodo, levando a menor absorção de fósforo do meio. Já a segunda estratégia consistiu na remoção de lodo do topo e da parte inferior da coluna de lodo, que resultou no conteúdo de fósforo de aproximadamente 85 mg P.g⁻¹SST e enriquecimento do reator em grânulos com densidades de diâmetros intermediários, diferente da primeira que favoreceu grânulos mais densos e maiores, esta segunda estratégia gerou biomassa contendo fósforo parecida com a obtida neste trabalho que foi, de 62 mg P.g⁻¹SST. Já Huang *et al.* (2015) obtiveram conteúdo de fósforo na biomassa granular de 54 mgP.g⁻¹SSV. Rodrigo *et al.* (1999) mostraram que, com o aumento do TRS, a liberação de fósforo por parte dos OAP diminuiu e possibilitou o domínio dos OAG na comunidade bacteriana. De fato, o conteúdo de fósforo no lodo diminuiu consideravelmente com o aumento do TRS devido à impossibilidade de controle dessa variável na frequência desejada.

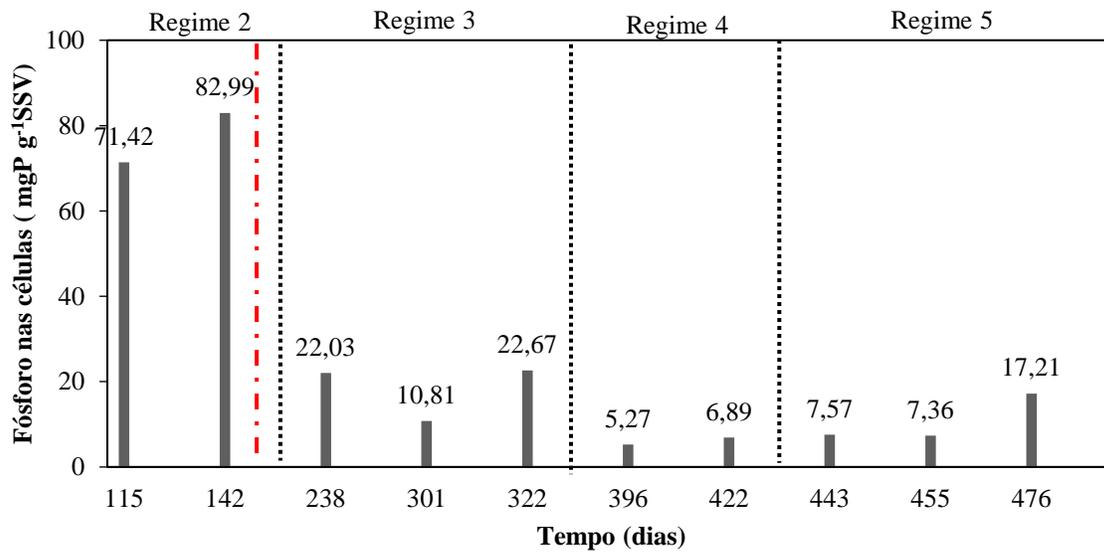


Figura 4.12: Conteúdo de fósforo (mgP) por grama de SSV ao longo dos regimes operacionais. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia e as linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

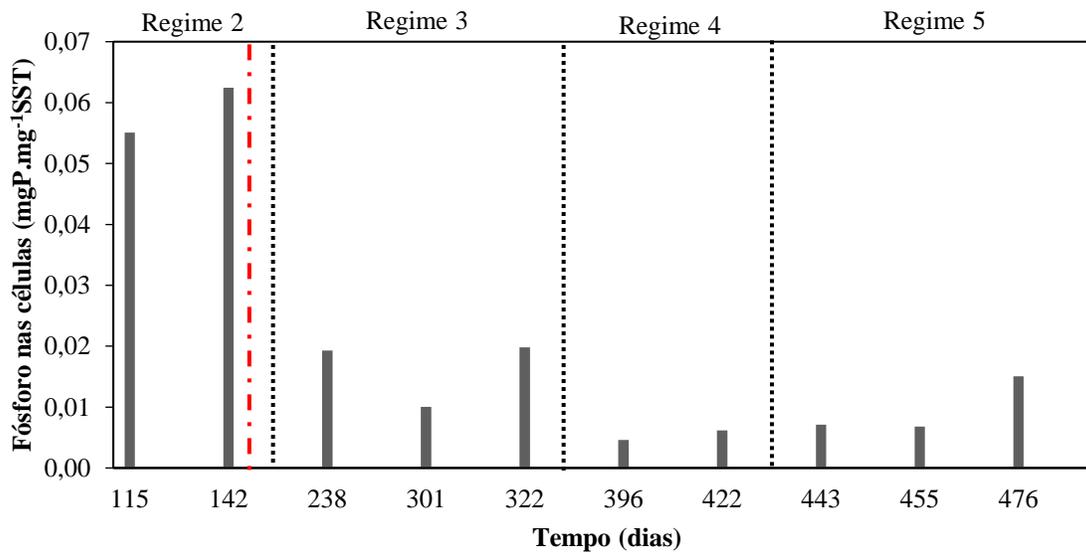


Figura 4.13: Conteúdo de fósforo (mgP) por grama de SST ao longo dos regimes operacionais. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia e as linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.3.2 Nitrogênio

Os perfis de concentração de nitrogênio amoniacal e sua remoção ao longo dos regimes operacionais pode ser observada na Figura 4.14. A concentração afluyente de nitrogênio amoniacal média foi de 51 mgN.L^{-1} , e oscilações em relação a esse valor foram devidos à forma de preparação e alimentação do efluente sintético ao reator. Após a alimentação, observa-se uma redução da concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ devido à diluição do afluyente com o líquido remanescente no reator do ciclo anterior, bem como à capacidade de adsorção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ pelo lodo granular. Bassin *et al.* (2011) evidenciam que o LGA apresenta uma alta capacidade de adsorção de amônio, sendo cerca de 8 vezes maior que aquela apresentada por lodo ativado. Os grânulos aeróbios possuem a capacidade de adsorver substancias químicas e estima-se que a adsorção de amônia seja de $0,9\text{-}1,7 \text{ mg-N.g}^{-1}\text{SSV}$ (YU *et al.*, 2014). Se as substancias químicas adsorvidas não forem degradadas, pode ocorrer sua dessorção ao longo do ciclo, consequentemente piorando a qualidade do efluente final (CORSINO *et al.*, 2015).

Nota-se que até o início da pandemia, apesar da inserção do fenol, foram observadas eficiências de remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ acima de 95%, indicando que concentrações de fenol até 20 mg.L^{-1} não afetaram a nitrificação. Contudo, após o início da pandemia, a remoção de amônio diminuiu de 99% para 86%. No início do regime 3, no qual foi empregada uma concentração de fenol afluyente de 50 mg.L^{-1} , houve uma redução na remoção de amônio devido à perda de biomassa, ocasionada por um problema na aeração do reator (a falta de aeração fez com que parte da biomassa floculasse e com o passar dos ciclos a biomassa foi removida do reator), chegando a 28% (Figura 4.13). Para contornar essa queda de desempenho, decidiu-se aumentar a idade do lodo a fim de permitir maior desenvolvimento da comunidade nitrificante, visto que estes organismos têm crescimento mais lento. Esta estratégia permitiu que, após uma semana, fossem obtidos percentuais de remoção de amônio acima de 82%.

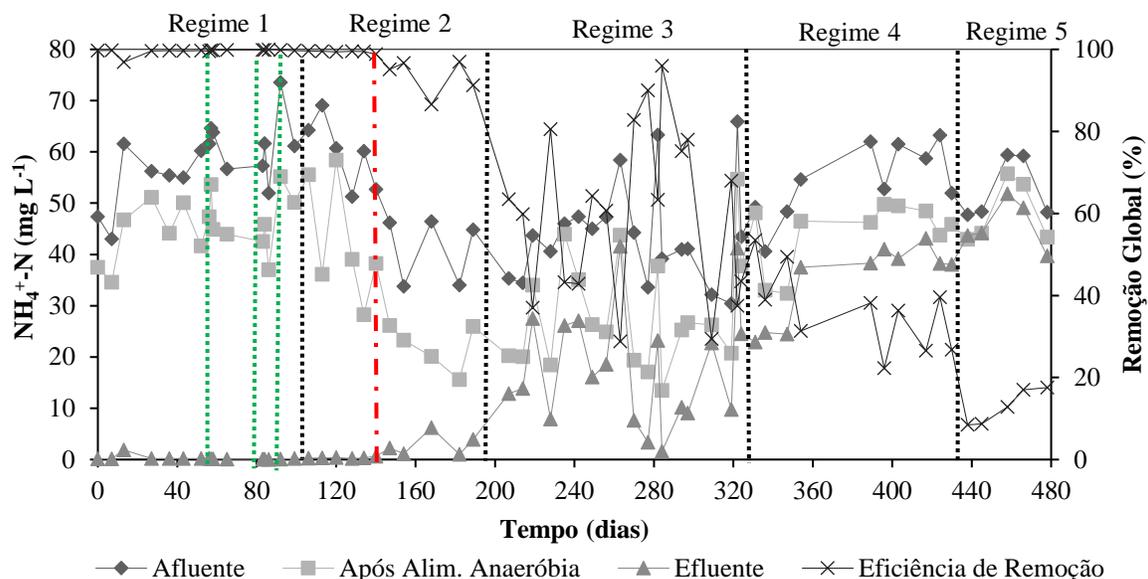


Figura 4.14: Perfis temporais de nitrogênio amoniacal. A eficiência de remoção ao longo dos regimes aplicados está mostrada no eixo y secundário. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

Durante o regime 4 (100 mg.L^{-1} de fenol), houve uma tendência de diminuição da remoção de amônio. A princípio, pode-se imaginar que o efeito adverso na nitrificação foi causado pelo fenol, especialmente quando a concentração desse composto no afluente foi maior. De fato, alguns trabalhos da literatura apontam para o efeito desse composto no processo nitrificante. Ramos *et al.* (2017) observaram que, em reator RBS de LGA alimentado somente com amônio, 90% desse era removido e apenas 1% de nitrito acumulava no reator. No entanto, devido a um decréscimo na concentração de oxigênio dissolvido, a nitrificação passou a ser parcial. A inserção de fluorofenol ocasionou inibição da remoção de amônio inicialmente, mas após certo tempo de operação do reator, a atividade foi restabelecida. Entretanto, a etapa de formação de nitrato (nitratação) ficou comprometida devido à inibição das BON pelo composto fenólico e em decorrência da aeração insuficiente. Já Wei *et al.* (2015), utilizando quatro reatores de LGA alimentado com um efluente sintético contendo 600 mg.L^{-1} de DQO, $200 \text{ mg NH}_4^+\text{-N.L}^{-1}$ e 15 mgP.L^{-1} e concentrações de clorofenol de 0, 1, 5 e 10 mg.L^{-1} , obtiveram 99% de remoção de amônio na ausência de clorofenol e nas concentrações de 5 mg.L^{-1} e 10 mg.L^{-1} de clorofenol, as remoções de amônio

foram 87 e 41%, respectivamente. Zheng, Li e Wang (2020), avaliando um reator de LGA alimentado com um efluente sintético contendo fenol, amônio ($30\text{-}40\text{ mg.L}^{-1}$ de NH_4Cl), fósforo (40 mg.L^{-1} de KH_2PO_4) e elementos traço, obtiveram remoção de amônio acima de 90% na presença de 50 a 100 mg.L^{-1} de fenol, o que indica que até estas concentrações o fenol não influenciou a atividade dos organismos nitrificantes.

Além do efeito do fenol, problemas operacionais decorrentes da impossibilidade de manutenção diária do reator no período de pandemia (déficit de aeração, por exemplo), não devem ser descartados. Adicionalmente, é muito provável que a redução da capacidade nitrificante do reator esteve diretamente relacionada com competição dos organismos nitrificantes com os OHO pelo oxigênio dissolvido e pelo espaço no biofilme granular. Como a partir do regime 3 a quantidade de matéria orgânica (DQO) presente na fase de aeração foi maior devido ao seu menor consumo na fase de alimentação anaeróbia, as bactérias heterotróficas que consomem oxigênio como acceptor de elétrons para oxidação da matéria orgânica acabaram sendo favorecidas, levando vantagem no consumo de OD sobre as nitrificantes, que são autotróficas e possuem menores taxas de crescimento. Além disso, em decorrência da presença de DQO oriunda do afluente no período aerado, as heterotróficas crescem rapidamente, especialmente nas camadas mais externas dos grânulos, fazendo com que as bactérias nitrificantes ocupem posições menos favoráveis para ter acesso ao oxigênio (VAN BENTHUM; VAN LOOSDRECHT; HEIJNEN, 1997). Tudo isso foi ainda mais acentuado no regime 5, durante o qual a maior parte da matéria orgânica estava sendo consumida durante a aeração, levando às menores eficiências de remoção de amônio dentre todos os regimes.

A Figura 4.15 mostra a concentração de NO_2^- e NO_3^- no efluente. No início da operação do reator (regime 1), a nitrificação era completa, uma vez que pouco ou nenhum acúmulo de nitrito foi observado no efluente, e apenas nitrato esteve presente. A adição de maior concentração de fenol ao afluente no regime 2 (20 mg.L^{-1}) não influenciou adversamente a nitrificação, sendo o nitrato o composto nitrogenado majoritário no efluente final. Entretanto, a partir do regime 3, o amônio não foi completamente nitrificado ao longo do ciclo do RBS, sendo detectado no efluente. Nitrito também foi observado, indicando que a nitrificação foi prejudicada, resultando em uma nitrificação parcial. O aumento da idade do lodo no final do regime 3 (dia 265) resultou na redução da concentração de amônio no efluente, mas não foi

suficiente para recuperar totalmente a nitrificação. Apesar da concentração de nitrato ter aumentado no efluente, nitrito ainda consistia no principal produto da nitrificação. No regime 4, nitrito e nitrato continuaram a ser detectados no efluente, indicando que parte do amônio ainda era convertido. No entanto, no regime 5, apenas amônio foi observada no efluente, indicando a inibição severa da atividade nitrificante ou ainda, supressão desta comunidade bacteriana pelo desenvolvimento dos OHO.

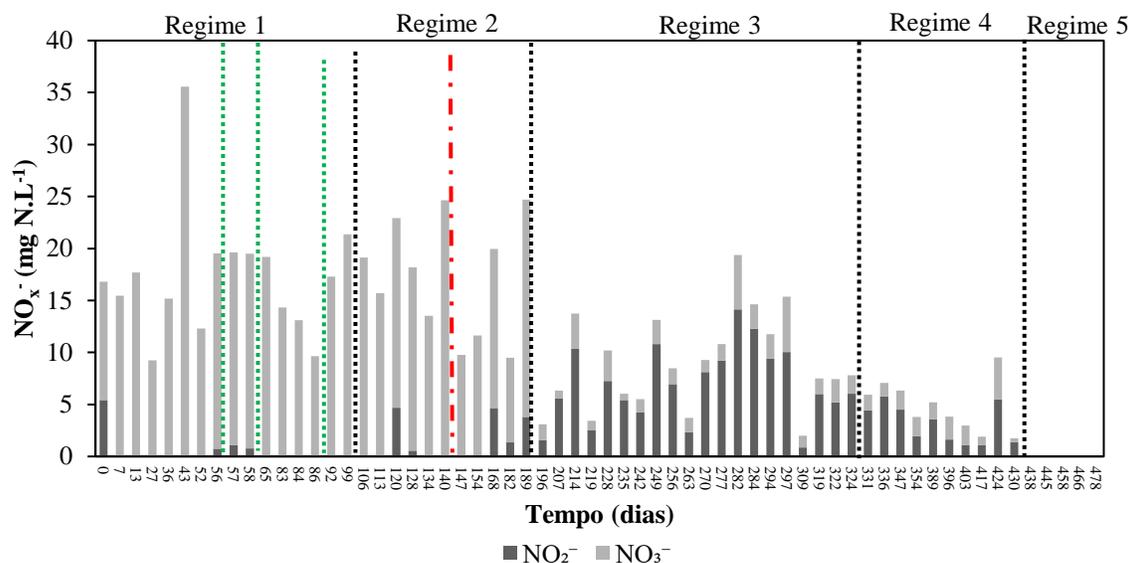


Figura 4.15: Conteúdo de NO_x^- no efluente ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

A remoção de nitrogênio total (NT) também foi avaliada (Figura 4.16), levando em conta as concentrações das espécies nitrogenadas quantificadas, isto é, amônio, nitrito e nitrato. Essa foi bastante variável, e até o final do regime 1, ficou acima de 60%, atingindo-se um percentual máximo de 83%. Com a inserção de maiores concentrações de fenol no regime 2, a remoção de NT alcançou valores entre 62 e 77% (período antes da pandemia). Com o início do período de isolamento social, houve uma redução na remoção de NT, ficando entre 37 e 74%. Nos regimes 3 e 4, a queda na remoção de NT foi ainda mais acentuada, atingindo-se no máximo 62 e 44%, respectivamente.

Essa influência negativa do fenol na remoção de NT é principalmente devido ao decréscimo da atividade de nitrificante com o aumento da concentração de fenol e da DQO

presente na fase aerada, em especial nos regimes com maior quantidade de fenol (regime 4 e especialmente no regime 5). Nessas condições, menos amônio estava sendo convertido a nitrito e nitrato, reduzindo-se assim a quantidade de espécies nitrogenadas que poderiam ser desnitrificadas.

Muñoz-Palazon *et al.* (2019) obtiveram remoção de 90 a 93% de DQO e 83 a 86% de remoção de NT na ausência de fenol, apenas em alguns dias do presente experimento foi possível obter mesma remoção de NT, mesmo antes da inserção de fenol. Bassin *et al.* (2019), operando um reator de LGA alimentado com esgoto sintético sem a presença de compostos orgânicos possivelmente inibidores, observaram remoção de NT acima de 90%, valor bem superior ao observado neste estudo.

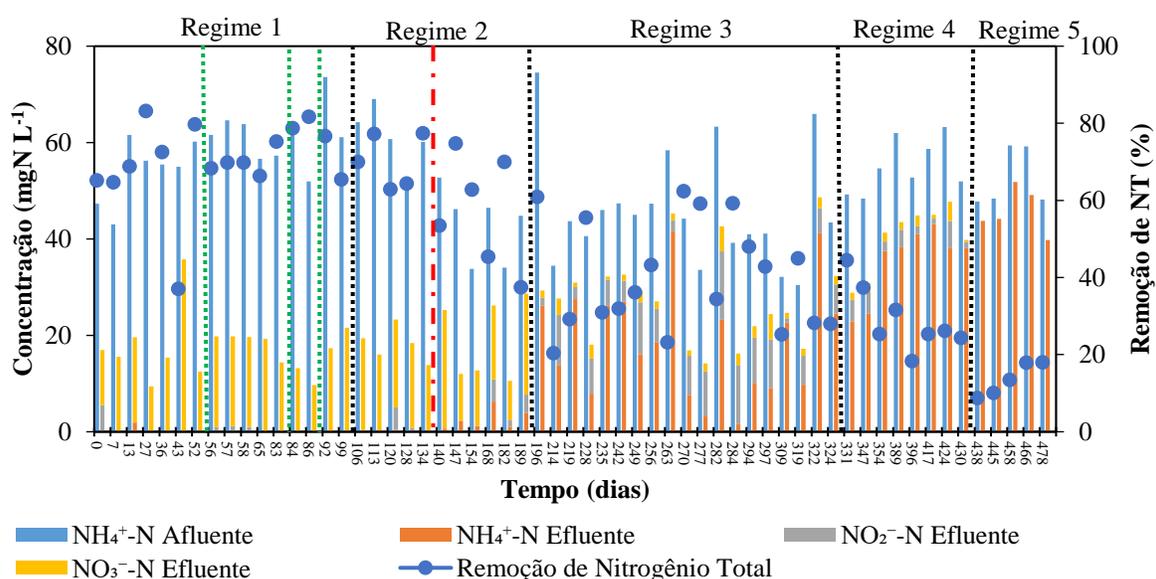


Figura 4.16: Espécies nitrogenadas ao longo da operação do reator e eficiência de remoção de nitrogênio total. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

Corroborando com os resultados apresentados na Figura 4.16, a Figura 4.17 mostra o percentual de nitrificação e a desnitrificação ocorridas durante os regimes. Durante o regime 1, com inserção de fenol em baixas concentrações, nenhum impacto sobre a nitrificação e a desnitrificação foram observados. Porém, logo após inserção de 20 mg.L⁻¹ de fenol (regime 2), nota-se uma queda na desnitrificação. Como a desnitrificação ocorre durante a aeração principalmente pelos OAPD e OAGD que continham PHA acumulado (fonte de carbono

interna), esta queda pode ser devida à sua menor atividade. Esses resultados estão de acordo com os apresentados anteriormente, que relatam a menor liberação de fósforo. Além disso, após o início da pandemia também houve uma queda na nitrificação que influi diretamente na desnitrificação, pois se ocorre em menor proporção, também é produzido menos substrato para a desnitrificação.

No regime 3 se observa maior queda da nitrificação e, por conseguinte, da desnitrificação, sendo observado dias sem nitrificação e, por conseguinte, sem desnitrificação. Porém, houve um aumento na nitrificação neste regime, resultado do aumento da idade do lodo. No entanto, novamente houve uma queda na nitrificação e desnitrificação ocasionados pela perda de biomassa do reator e pela presença de fenol. Durante o regime 4, menores índices de nitrificação e desnitrificação foram obtidos e seguindo a mesma tendência, no regime 5 quase não se observou a nitrificação e, consequentemente, desnitrificação.

He *et al.* (2021) após fazer experimentos em um RBS com LGA apontaram que concentrações de fenol acima de 20 mg.L⁻¹ afetam a comunidade nitrificante, e no seu experimento elas se aclimataram ao fenol apenas 1 mês após inserção.

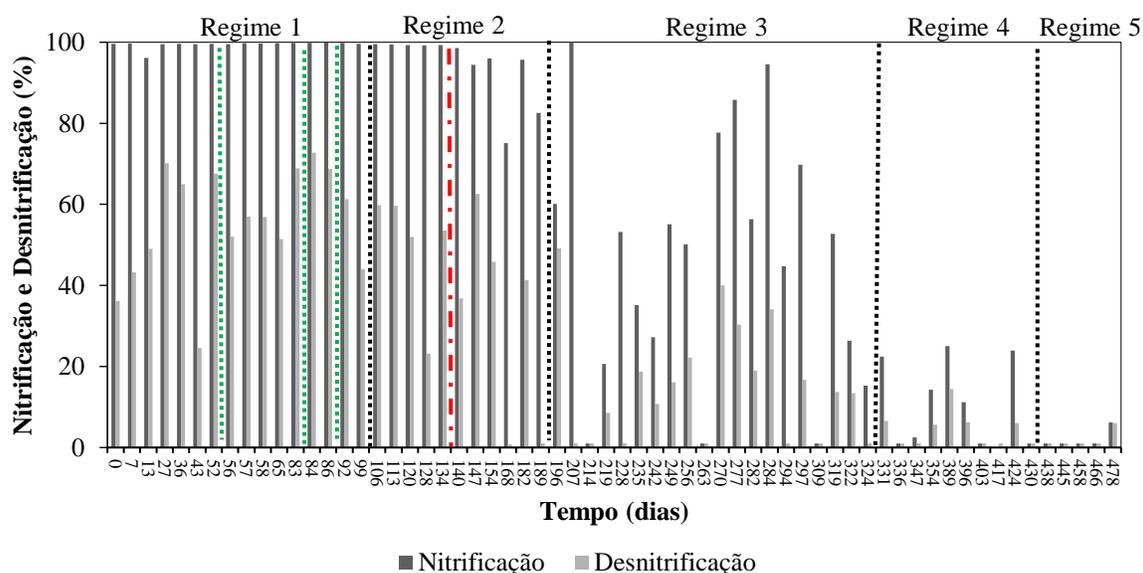


Figura 4.17: Nitrificação e desnitrificação ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

A formação de NO_x^- proveniente da conversão do amônio afluente está representada na Figura 4.18. Como a nitrificação e a desnitrificação são simultâneas, a formação das espécies oxidadas de nitrogênio foi estimada conforme descrito na seção 3.4.3.1.

Durante o regime 1 a remoção de NO_x^- parece não ter sido afetada pelas baixas concentrações de fenol. Com a introdução de 20 mg.L^{-1} de fenol (regime 2), a sua remoção decresceu um pouco, especialmente após o início da pandemia. Com o início do regime 3, observou-se uma redução na remoção de NO_x^- , porém ainda havia redução dos compostos nitrogenados oxidados via desnitrificação. No regime 4, observaram-se dias sem remoção de NO_x^- , porém foi notado um pico de remoção referente a um dia em que houve nitrificação considerável, sendo assim formado NO_x^- , que posteriormente foi desnitrificado. Já no regime 5, a eficiência de desnitrificação foi baixa, pois não houve formação de NO_x^- .

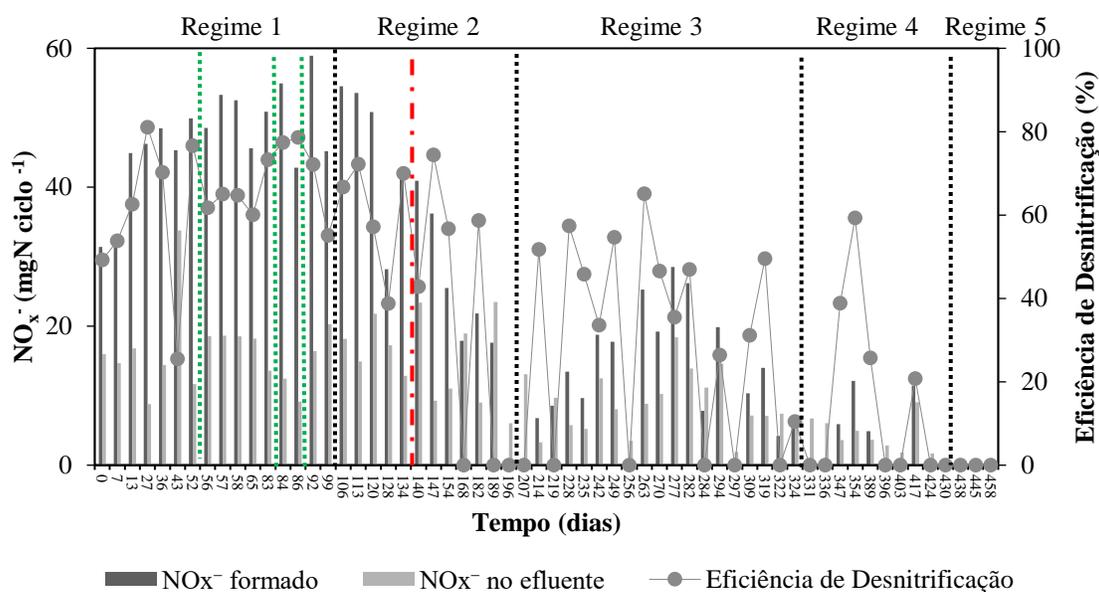


Figura 4.18: NO_x^- formado a partir da nitrificação do amônio, NO_x^- no efluente e eficiência de desnitrificação. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol. As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

Nas Figuras 4.19 e 4.20 estão apresentadas as concentrações de NO_x^- ao longo das fases de alimentação e aeração, bem como o quanto que é removido em cada etapa. Em geral, durante a alimentação, menor teor de NO_x^- é observado pois não se alimenta NO_2^- e nem

NO_3^- . Entretanto, há o NO_x^- restante do ciclo anterior, presente no volume de líquido (0,55 L) que permanece no reator. Pequenas concentrações desses compostos são também aportadas ao reator devido à conversão do amônio que ocorre nas mangueiras de alimentação do reator. Já na fase de aeração, os compostos nitrogenados oxidados são formados pela nitrificação.

No regime 1, maior remoção de NO_x^- ocorreu durante a aeração, na qual ocorria a nitrificação e desnitrificação simultâneas graças à existência dos OAPD e OAPG no interior dos grânulos. A redução da concentração de NO_x^- observada durante a alimentação ocorre devido aos OHO que possuem capacidade desnitrificante na presença de matéria orgânica e NO_x^- .

Durante o regime 2, a remoção do NO_x^- durante a aeração apresentou uma leve redução (antes da pandemia), aumentando com o tempo. Já durante a alimentação, a inserção de 20 mg.L^{-1} de fenol não influenciou na remoção de NO_x^- , mas a remoção foi restabelecida com o tempo.

No regime 3 a remoção durante a aeração estava baixa, mas aumentou com a estratégia de aumentar a idade do lodo. O mesmo perfil foi observado para a remoção durante a alimentação. Já no regime 4 a remoção durante a aeração foi baixa devido a nitrificação e desnitrificação baixas, já mencionadas. Porém, a remoção durante a alimentação não teve uma tendência clara. Apesar da presença de matéria orgânica durante a aeração, que permitiria a desnitrificação por parte dos OHO, esta não foi observada, em especial devido à inexistência da nitrificação, onde não foi gerado NO_x^- , no regime 5.

Como visto na Figura 4.4, menor matéria orgânica é consumida durante a alimentação para desnitrificar, devido a menor concentração de NO_x^- nesta fase, isto pode ser visto na Figura 4.19.

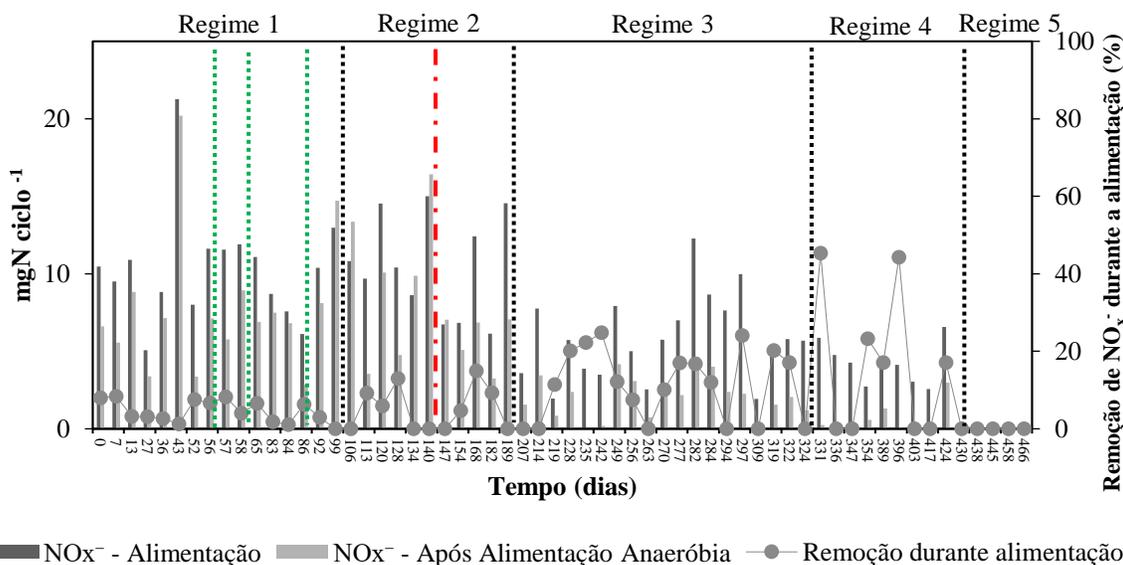


Figura 4.19: NO_x^- na entrada do reator, após alimentação anaeróbia e remoção de NO_x^- durante alimentação. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

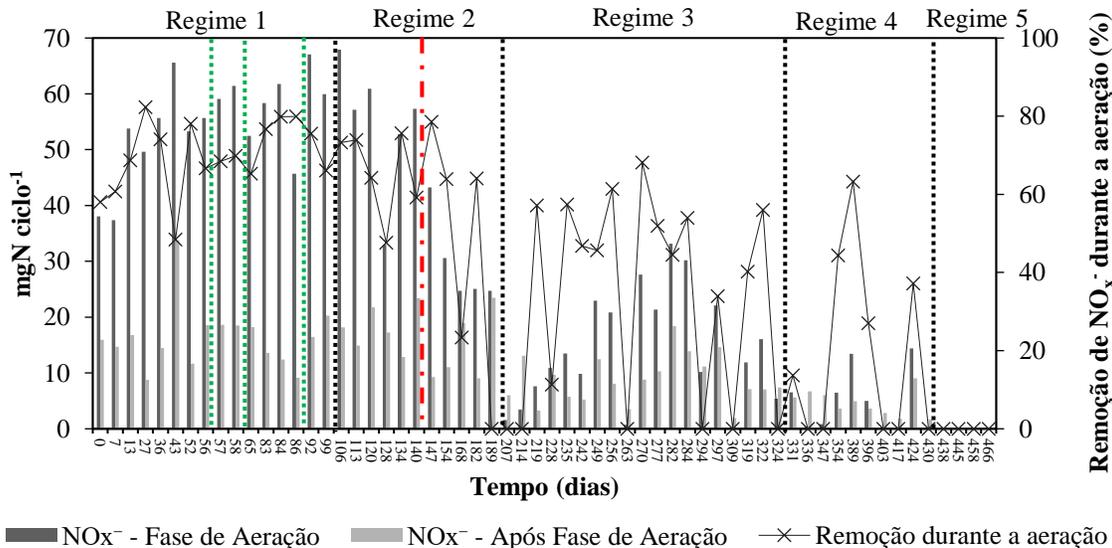


Figura 4.20: NO_x^- no início da fase aerada do reator (após alimentação), após aeração e remoção de NO_x^- durante a fase de aeração. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

A Figura 4.21 faz uma comparação entre a desnitrificação que ocorreu durante a aeração de forma simultânea com a nitrificação (principalmente pelos OAPD e OAPG), e a desnitrificação que ocorreu durante a alimentação, exercida pelos OHO. Fica claro que durante o regime 1, onde ainda havia atividade dos OAP, a desnitrificação durante a aeração era majoritária e, como a presença de OHO era diminuta, a desnitrificação durante a alimentação era ínfima.

No regime 2 houve uma tendência de decréscimo da desnitrificação simultânea, ao passo que a desnitrificação durante a alimentação não aumentou até o fim deste regime, indicando que apesar da redução da atividade dos OAP, esta não influenciou na comunidade de OHO.

O regime 3 apresentou uma tendência mista, mas principalmente, a desnitrificação durante a alimentação tornou-se relevante, sendo, em alguns dias, maior que a desnitrificação simultânea durante a aeração, que outrora era majoritária. Isto indica que a comunidade de OHO se tornou mais acentuada e/ou que a comunidade OAPD se tornou mais escassa. Isto se observa especialmente durante o regime 4, em que quase não há desnitrificação durante a aeração devido ao baixo conteúdo de NO_x^- formado pelo consórcio nitrificante durante a aeração (Figura 4.17).

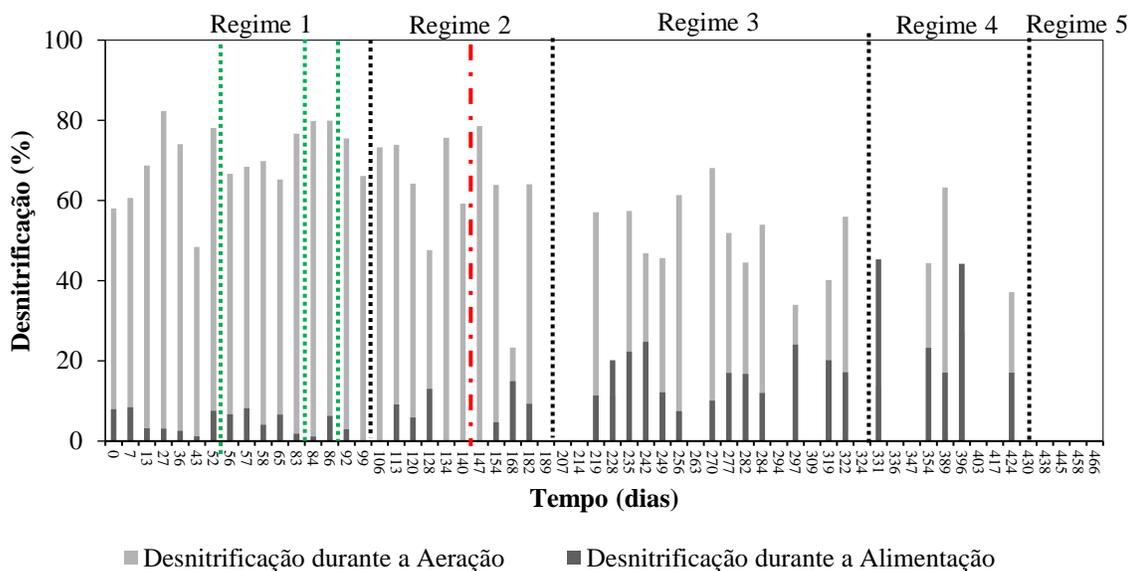


Figura 4.21: Desnitrificação durante a alimentação e durante a aeração ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

A Figura 4.22 mostra a contribuição da assimilação e da desnitrificação para a remoção de nitrogênio total. Durante o regime 1 a remoção de NT por assimilação não contabilizou 30% da remoção total de nitrogênio, sendo a desnitrificação responsável pelo restante. No regime 2, houve uma mudança de comportamento, após o início da pandemia, com a redução da remoção de NT e aumento da contribuição da assimilação, especialmente devido à menor atividade do OAPD e OAGD, que são responsáveis pela maior parcela da desnitrificação que ocorre no reator.

No regime 3, a tendência de aumento da parcela de remoção por assimilação continuou, apesar disso, a remoção de NT diminuiu devido à menor contribuição da desnitrificação, muito em função da redução da nitrificação. Já no regime 4, quase não se observou desnitrificação devido à não formação de NO_x⁻, sendo então a assimilação a grande responsável pela remoção de NT. A menor remoção de NT foi observada no regime 5, sendo totalmente atribuída à assimilação. A concentração de 200 mg.L⁻¹ de fenol interferiu diretamente na assimilação de nitrogênio, infere-se que devido a sua toxicidade, isto pode ser

corroborado pelo aumento da assimilação com o passar do regime, indicando uma adaptação da biomassa ao composto tóxico.

A remoção por assimilação decai ao longo dos regimes, apesar da tendência de maior crescimento dos OHO que utilizam nitrogênio para seu crescimento, contudo dentro do reator o teor de sólidos decaiu bastante, especialmente devido aos flocos serem levados para fora do reator. Assim, somente foi possível realizar os cálculos com a biomassa que ficou dentro do reator, o que pode ter levado a uma subestimação da verdadeira quantidade de nitrogênio assimilado

Muñoz-Palazon *et al.* (2019), observaram que na presença de 50, 100 e 300 mg.L⁻¹ de compostos fenólicos a remoção de DQO e de NT não era comprometida. Contudo, He *et al.* (2021), notaram que a remoção de NT foi menor à medida que se aumentou a concentração de fenol, que também foi observada neste trabalho.

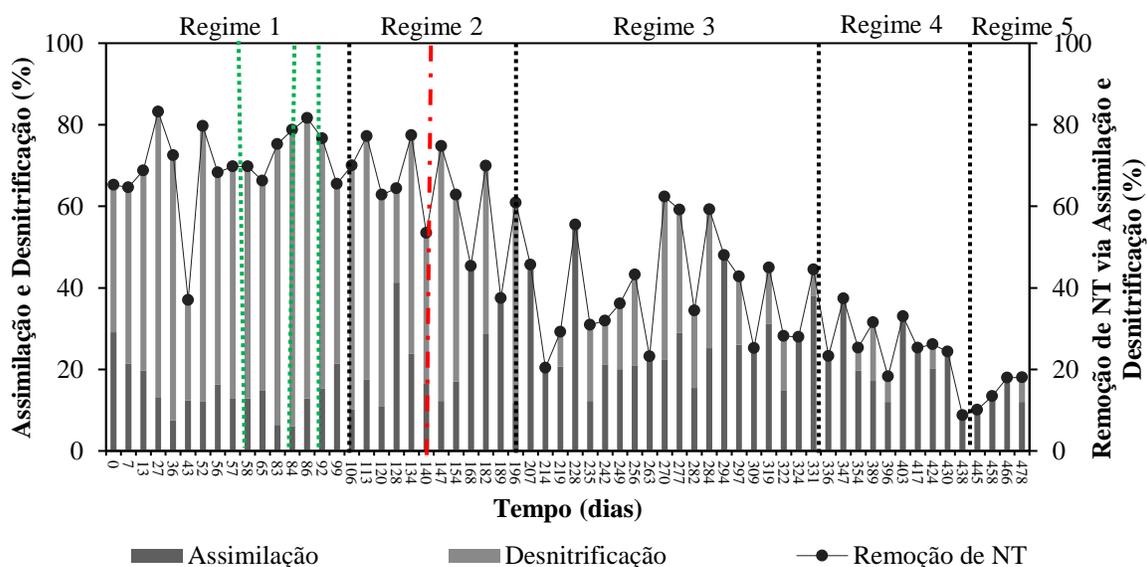


Figura 4.22: Remoção de nitrogênio total por assimilação e por desnitrificação ao longo dos regimes. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.4 Atendimento à legislação

Em todos os regimes a DQO emitida foi menor que a apresentada na legislação. Com relação ao fenol, todos os regimes atenderam à exigência da CONAMA 430, exceto o

primeiro dia do regime 5, que devido ao choque de carga foi maior do que o esperado. As exigências da NT-202 também foram atendidas, com exceção do primeiro dia do regime 5.

A concentração de amônio no efluente se manteve abaixo do limite da CONAMA 430 até o regime 3, neste alguns dias ainda foram maiores que o padrão estabelecido, nos regimes 4 e 5 não foi obtida concentração abaixo do padrão. Já com relação a NT-202, que é mais restritiva, a partir do dia 140 (regime 2) a concentração de amônia no efluente foi maior que o padrão de lançamento permitido.

O fósforo seguiu o mesmo padrão que o amônio, a partir do dia 147 (regime 2 - após pandemia) ele deixou de estar abaixo do limite permitido pela NT-202

A Tabela 4.1 mostra alguns limites máximos permitidos nas legislações federal e estadual.

Tabela 4.1: Limites máximos de lançamento segundo as legislações nacional e estadual.

Parâmetros	CONAMA 430	NT-202	DZ-205
Fenol (mg Fenol. L ⁻¹)	0,5	0,2	-
Amônio (mg NH ₄ ⁺ -N.L ⁻¹)	20	0,5	-
Fósforo (mg P.L ⁻¹)	-	1,0	-
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	-	-	250

4.5 Teste de ciclo

Os testes de ciclo são apresentados nas Figuras 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29. Neles estão representados os perfis dos compostos ao longo do ciclo de 180 min. As tendências esperadas em um reator de LGA operado de forma estável, com etapas anaeróbias e aeradas alteradas, e com remoção combinada de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo são as seguintes (Bassin *et al.*, 2019): a DQO solúvel é removida principalmente durante a alimentação em anaerobiose, sendo a matéria orgânica restante, em sua maioria, de difícil degradação; o fósforo é liberado durante a alimentação e reabsorvido pelos OAP durante a aeração; o amônio afluente é diluído com o líquido restante do ciclo anterior e parcialmente adsorvido pelo LGA durante a alimentação, fazendo com que sua concentração seja menor que a da entrada; com o início da aeração, rápida transformação do amônio em nitrito é observada pela atividade nitrificante; ao passo que o nitrito é formado, nitrato também é

detectado pela oxidação desse último; se a formação de nitrito a partir do amônio for mais rápida do que formação de nitrato a partir do nitrito, esse último pode acumular ao longo do ciclo; em seguida a concentração de nitrito começa a decair e a de nitrato aumenta gradualmente; se a taxa de formação de nitrito a partir do amônio for similar à taxa de formação de nitrato a partir do nitrito, não há acúmulo de nitrito.

O perfil do ciclo mostrado na Figura 4.23, referente ao regime 1 (previamente à adição de fenol), exemplifica esse perfil esperado dos testes de ciclo. Fósforo, amônio e nitrito não aparecem no efluente e 80% da DQO afluente é removida durante a alimentação. A concentração de nitrato cresce gradualmente, mas não proporcionalmente à oxidação de amônio devido à ocorrência de SND.

Vale mencionar que as concentrações de todos os parâmetros medidos no tempo 0 (marcadores vazados) foram estimadas com base em sua concentração de entrada e na concentração efluente de cada um, levando em conta os volumes de afluente alimentado e o volume restante do ciclo anterior. A linha tracejada durante a alimentação em fluxo pistão, sem agitação, indica apenas uma tendência do perfil dos compostos, uma vez que não havia determinação dos mesmos durante esse período. Isso vale para todos os testes de ciclo mostrados a seguir.

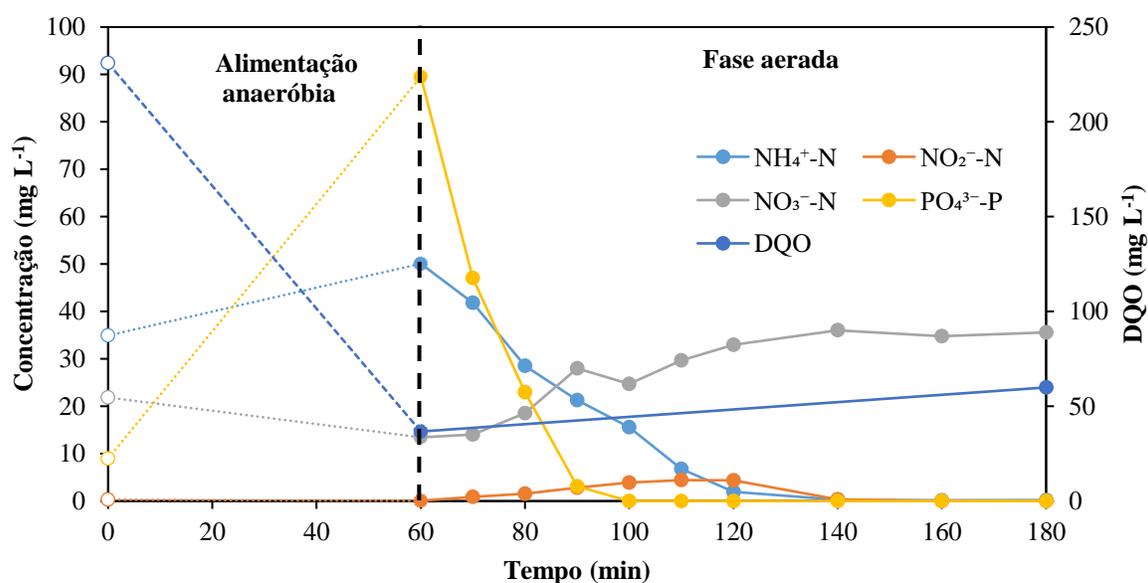


Figura 4.23: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 1, antes da adição de fenol.

A adição de 10 mg.L^{-1} de fenol no regime 1 (Figura 4.24) interferiu muito pouco no perfil dos compostos ao longo do ciclo. Entre as mudanças observadas, observa-se que o amônio levou mais tempo para ser completamente removido pela nitrificação, e o nitrito se manteve por um período maior ao longo da etapa de aeração.

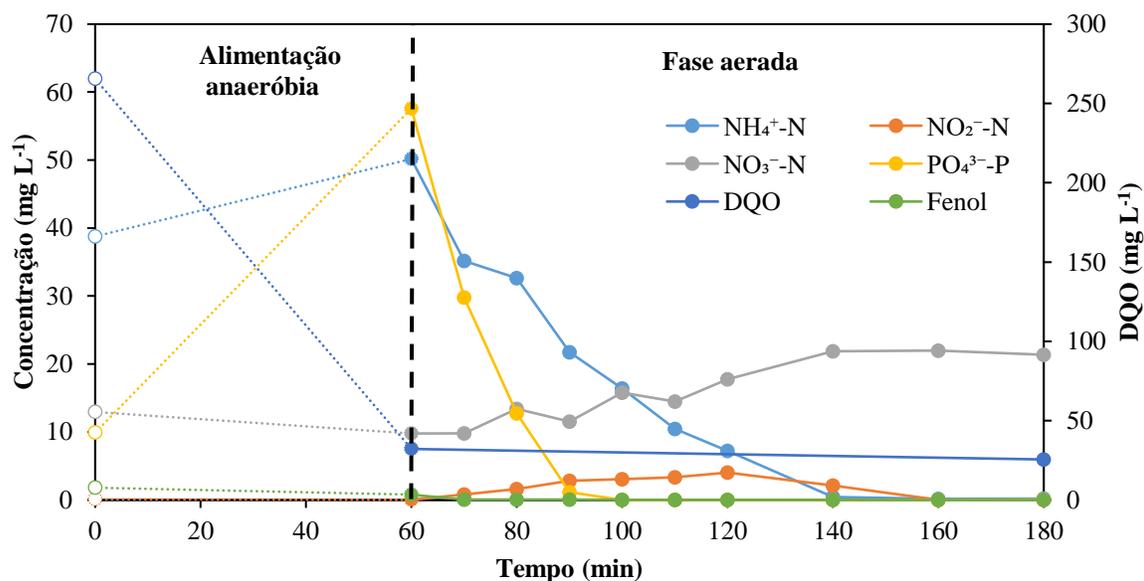


Figura 4.24: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 1 (com adição de fenol na concentração de 10 mg.L^{-1}).

Na Figura 4.25 é apresentado o teste de ciclo realizado no regime 2, antes do início da pandemia. Neste, o perfil dos compostos se manteve, contudo, o amônio só foi 100% removido ao final do ciclo, isto é, após 180 min, enquanto nos testes anteriores tal conversão ocorreu em menos tempo. O fósforo também só foi removido completamente após 50 min de aeração (tempo de 110 min do ciclo), enquanto nos outros testes um período inferior a 100 min de ciclo foi necessário para essa finalidade. O nitrito teve o mesmo comportamento de antes, indicando que a inserção de fenol afetou a atividade nitrificante, em particular a etapa da nitratação. O fenol foi removido parcialmente durante a alimentação e o restante na fase de aeração.

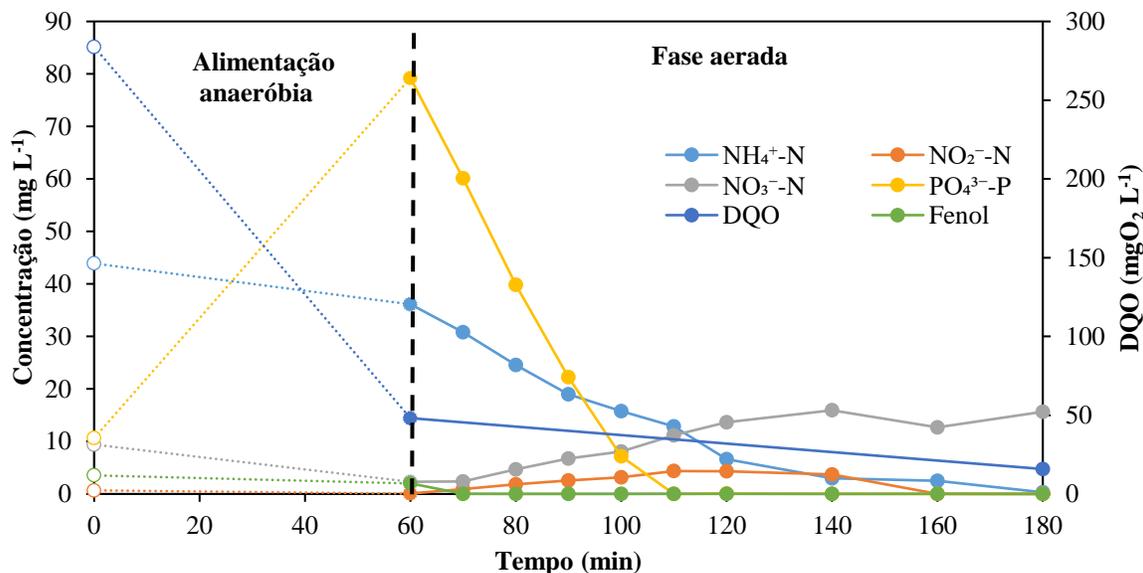


Figura 4.25: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 2 (com adição de fenol na concentração de 20 mg.L^{-1} antes da pandemia).

Após o início da pandemia, a tendência observada nos testes anteriores sofreu modificações (Figura 4.26), evidenciando o impacto negativo da falta de controle diário do reator, sobretudo no controle da idade do lodo. O fósforo já não era mais removido completamente, bem como o amônio e o nitrito. O nitrito chegou a alcançar 10 mgN.L^{-1} ao longo do ciclo, e esse composto é reportado como inibidor dos OAP (ZHENG *et al.*, 2014; OEHMEN *et al.*, 2007). Logo, a remoção biológica de fósforo pode ter sido prejudicada também devido ao acúmulo desse composto. O fenol foi assimilado em maior parte durante a alimentação, e sua concentração atingiu valores nulos em menos de 20 min de aeração.

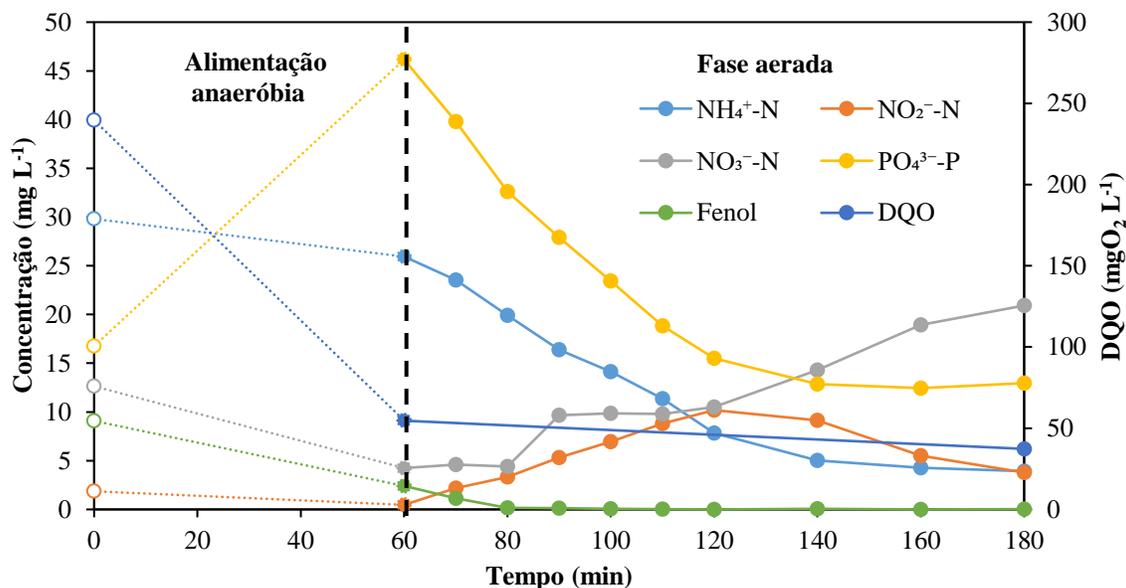


Figura 4.26: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 2 (com adição de fenol na concentração de 20 mg.L⁻¹ após início da pandemia).

A inserção de 50 mg.L⁻¹ de fenol no afluente (regime 3) afetou negativamente o perfil dos compostos (Figura 4.27). Fósforo, em geral, não era mais removido, fato em parte devido ao acúmulo de nitrito do reator. A nitrificação foi bastante reduzida, sendo o nitrato produzido e maior proporção somente nos últimos minutos do ciclo. O amônio não foi completamente oxidado, indicando os impactos sofridos pela comunidade nitrificante. A quantidade de fenol removida durante a alimentação foi menor e grande parte desse composto foi removido durante os primeiros 10 min de aeração.

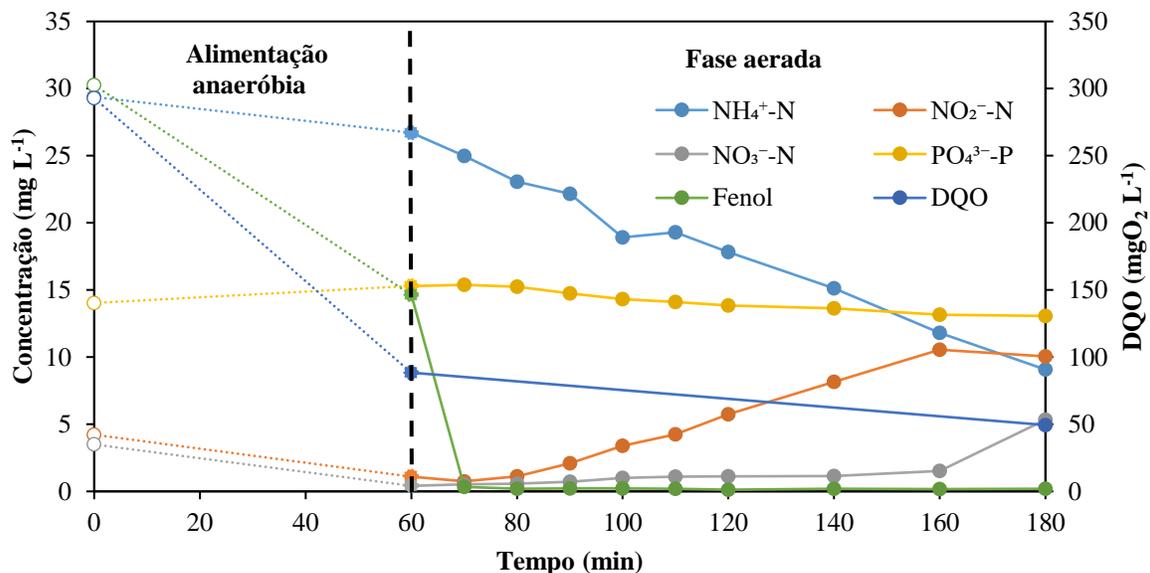


Figura 4.27: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 3 (com adição de fenol na concentração de 50 mg.L⁻¹).

Durante o regime 4, no qual a concentração de fenol afluente foi 100 mg.L⁻¹, o sistema apresentava baixa remoção de amônio e fósforo. Como as remoções de amônio e fósforo eram irrelevantes, optou-se por fazer as determinações das diferentes espécies ao longo do ciclo em apenas três pontos para avaliar o perfil de remoção (Figura 4.28). O amônio, assim como o fósforo, já não era mais removido nesta concentração de fenol. Como não havia remoção de amônio, também não houve produção de nitrito e nitrato. A remoção de fenol apresentou o mesmo comportamento dos testes anteriores: uma parte era removida durante a alimentação e outra rapidamente assimilada durante a aeração.

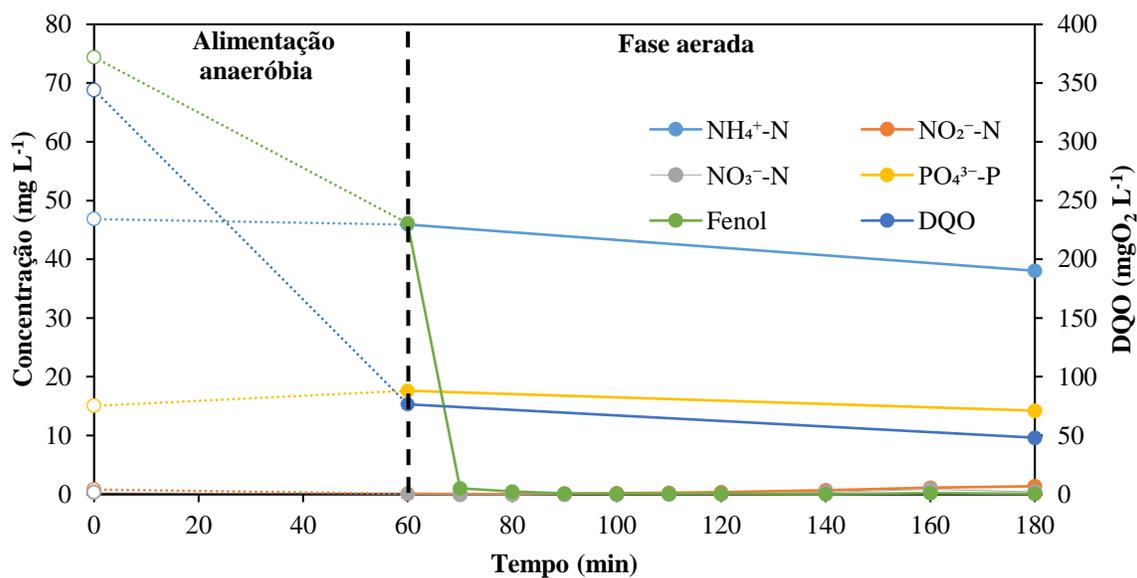


Figura 4.28: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 4 (com adição de fenol na concentração de 100 mg.L⁻¹).

Na Figura 4.29 tem-se os perfis dos compostos ao longo do ciclo para a concentração de 200 mg.L⁻¹ de fenol (regime 5). Observa-se que não houve remoção de fósforo e nem de amônio, por conseguinte não houve formação de nitrito e nitrato. A remoção de fenol, que neste momento era o único responsável pela DQO afluente, foi menor durante a alimentação, sendo este consumido principalmente durante a aeração, embora levando mais tempo (40 min) do que observado anteriormente. Este fato possivelmente ocorreu devido à inexistência de co-metabolismo, que antes era devido à presença do acetato na alimentação.

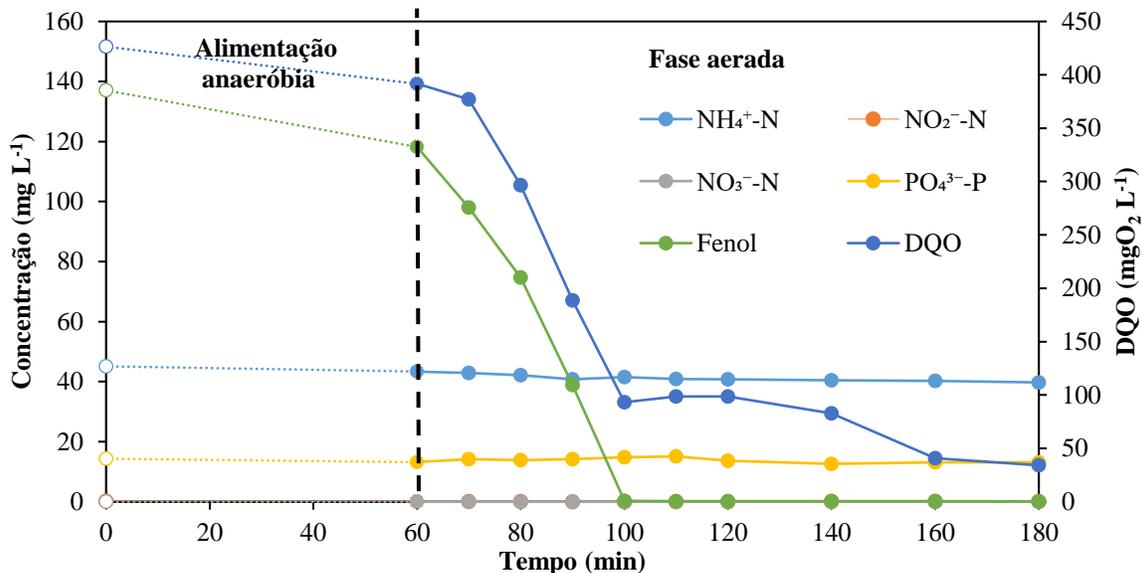


Figura 4.29: Teste de ciclo referente à operação do reator no regime 5 (com adição de fenol na concentração de 200 mg.L⁻¹).

Os perfis de pH e OD ao longo dos ciclos em diferentes regimes estão mostrados no Apêndice A. Observa-se que o valor de pH varia pouco durante o ciclo, majoritariamente na faixa de 6 e 8, mesmo com a ocorrência de nitrificação (nos regimes iniciais). Esse resultado se deve em parte ao uso de tampão fosfato no afluente sintético, que mantém o tamponamento do meio, e também à desnitrificação, que recupera parte da alcalinidade perdida durante a oxidação do amônio (VON SPERLING, 2007).

4.5.1 Taxas específicas de conversão ao longo do ciclo

Na Tabela 4.2, estão apresentadas as taxas específicas de conversão de amônio, fosfato, NO_x⁻ e fenol, referentes aos testes de ciclo mencionados anteriormente.

A taxa específica de consumo de amônio sofreu uma redução de quase 50% com a inserção de 10 mg.L⁻¹ de fenol no regime 1, enquanto que a taxa específica de remoção de fósforo foi diminuída em 44% aproximadamente. Isto indica que a inserção de fenol, mesmo que em baixa concentração, afetou diretamente a comunidade nitrificante e os OAP. A desnitrificação, por outro lado, sofreu pouca influência desta concentração de fenol.

O regime 2 foi caracterizado por uma queda nas taxas de consumo de amônio e fósforo, que foi ainda mais acentuada após o início da pandemia. Os efeitos do fenol mostraram-se severos, contudo, os impactos causados pela falta de manutenção diária do

reator não podem ser desconsiderados. A taxa de desnitrificação decresceu bastante com o aumento da concentração de fenol, especialmente devido a menor liberação de fósforo pelos OAPD, com o início do isolamento social este decréscimo ficou mais acentuado. A taxa de consumo do fenol em ambos os cenários foi maior durante a aeração.

Com 50 mg.L⁻¹ de fenol (regime 3), as taxas de remoção de amônio e fosforo foram menores, mostrando o impacto do fenol aos organismos responsáveis pelas conversões destes compostos. A taxa de desnitrificação também foi relativamente baixa, e o taxa de consumo do fenol foi maior durante a aeração. As taxas de consumo de amônio, fósforo, e de desnitrificação, bem como a de remoção de fenol obtidas durante o regime 4 foram ligeiramente maiores em comparação ao regime 3. A taxa do consumo de fenol foi novamente maior durante a aeração. Contudo, quando em comparação ao desempenho do reator sem a inserção de fenol, nota-se um decréscimo de 10 vezes no consumo de amônio, 92 vezes no consumo de fósforo e de 6 vezes na desnitrificação.

No último regime, obteve-se taxa de consumo de amônio 10 vezes menor e de fósforo 50 vezes menor em comparação ao regime 1, sem inserção de fenol. A taxa de desnitrificação também foi bastante inferior. Entretanto, a taxa de consumo de fenol durante a aeração foi bastante alta em comparação com os outros regimes contendo fenol, já que esse composto era majoritariamente removido em condições aeradas. O fenol foi assimilado pelos OHO de forma mais acentuada, levando à maior taxa de remoção desse composto nessas condições, especialmente devido a maior carga de fenol foi removida com menor quantidade de biomassa.

Segundo Bassin *et al.* (2012), as taxas de absorção de fósforo variam entre 3,6 e 3,9 mgP.g⁻¹SSV.h⁻¹ em condições normais do reator. Neste trabalho, esse valor mais que dobrou com relação ao apresentado pelos autores anteriores, 25,8 mgP.g⁻¹SSV.h⁻¹. Já a taxa de oxidação de amônio foi de 1,0 mgNH₄-N.g⁻¹SSV.h⁻¹, contudo esta taxa foi limitada pela baixa concentração de oxigênio dissolvido (apenas 1,8 mg.L⁻¹), quando em 100% de saturação de oxigênio a taxa foi de 1,4 mgNH₄⁺-N.g⁻¹SSV.h⁻¹. Neste trabalho, as taxas de absorção de fósforo foram maiores até a concentração de 20 mg.L⁻¹ de fenol e antes do início da pandemia. O mesmo é válido para as espécies nitrogenadas. As taxas obtidas neste trabalho foram maiores, até a concentração de 20 mg.L⁻¹ de fenol, que a reportada por Bassin *et al.* (2012), onde a taxa de absorção de amônio foi de 1,0 mg NH₄⁺-N g⁻¹SSV h⁻¹, contudo esta taxa foi

limitada pela escassez de oxigênio dissolvido (apenas $1,8 \text{ mg L}^{-1}$) em 100% de saturação de oxigênio a taxa foi de $1,4 \text{ mg NH}_4^+\text{-N g}^{-1}\text{SSV h}^{-1}$. Com a inserção de 50 mg.L^{-1} , a taxa de consumo de amônio decaiu bastante, de 1,2 para $0,44 \text{ mg NH}_4^+\text{-N g}^{-1}\text{SSV h}^{-1}$. Tais fatos apontam os efeitos do fenol na atividade da biomassa.

A taxa de consumo de amônio no trabalho de Henriët *et al.* (2016) utilizando um RBS com LGA foi de $2,4 \text{ mgNH}_4^+\text{-N.g}^{-1}\text{SSV.h}^{-1}$, enquanto que as obtidas por Castellanos *et al.* (2020) com LGA foram 6,6 e $6,9 \text{ mgNH}_4^+\text{-N.g}^{-1}\text{SSV.h}^{-1}$, para idade do lodo de 20 e 15 dias, respectivamente. Devlin *et al.* (2018) obtiveram taxa de nitrificação de $0,9\text{-}3,0 \text{ mgN.g}^{-1}\text{SSV.h}^{-1}$, neste caso, foram obtidas taxas pequenas de nitrificação pois eles contabilizaram a produção de nitrito e nitrato e não o consumo de amônio, assim durante a ocorrência de nitrificação e desnitrificação simultâneas, as taxas foram as menores observadas, já que o NO_x^- é produzido e removido ao mesmo tempo. Neste trabalho, as taxas de remoção de amônio se assimilaram às obtidas por Castellanos *et al.* (2020), na ausência de fenol, já a partir 10 mg.L^{-1} de fenol, estas foram mais parecidas com as reportadas por Devlin *et al.* (2018).

As taxas de desnitrificação observadas por Castellanos *et al.* (2020), para idades de lodo de 15 e 20 dias, foram de 2,74 e $2,97 \text{ mg NO}_x^-\text{-N.g}^{-1}\text{SSV.h}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, uma taxa maior foi obtida para idade do lodo de 30 dias devido ao maior tamanho de grânulos, que favoreceu a desnitrificação devido à formação de uma maior zona anóxica nos grânulos. Estes valores estão em acordo com os obtidos neste trabalho até a inserção de 1 mg.L^{-1} de fenol. Acima de 20 mg.L^{-1} de fenol, a taxa de desnitrificação foi bastante reduzida, sobretudo devido à menor nitrificação e conseqüente redução na geração de NO_x^- .

Castellanos *et al.* (2020) relatam taxas de consumo de fosfato de 11,4 e $10,7 \text{ mgPO}_4^{3-}\text{P.g}^{-1}\text{SSV.h}^{-1}$, para TRS de 15 e 20 dias, respectivamente. De Graaff, Van Loosdrecht e Pronk (2020) obtiveram taxa específica de absorção de fosfato de $3,1 \text{ mgP.g}^{-1}\text{SSV.h}^{-1}$. Devlin *et al.* (2018) relataram taxa de absorção de fósforo de $4\text{-}5 \text{ mgP.g}^{-1}\text{SSV.h}^{-1}$. Neste trabalho, a taxa de absorção de fósforo na ausência de fenol foi maior do que as relatadas na literatura, porém com a inserção de fenol, este se assemelhou, inicialmente, às encontradas por Castellanos *et al.* (2020). A partir de 20 mg.L^{-1} de fenol, após o início da pandemia, a taxa foi menor que as observadas em trabalhos anteriores.

Em relação à taxa de remoção de fenol, Tay *et al.* (2005b) obtiveram 2 mgfenol.g⁻¹SSV.h⁻¹ para um sistema no qual 200 mg.L⁻¹ de fenol estava presente na fase aerada. Após 43 ciclos, a taxa estabilizou em 14,4 mgfenol.g⁻¹S. h⁻¹. Neste trabalho, esta taxa foi 5 vezes maior, isto é, 72 mg g⁻¹SSV h⁻¹.

Tabela 4.2: Taxas específicas de consumo de NH₄⁺-N, PO₄³⁻-P, de desnitrificação (NO_x⁻-N) e de consumo de fenol durante a alimentação e durante a aeração.

Regime	Concentração de fenol (mg.L ⁻¹)	Taxas (mg g ⁻¹ SSV h ⁻¹)				
		NH ₄ ⁺ -N	PO ₄ ³⁻ -P	Desnitrificação (NO _x ⁻ -N)	Fenol (anaeróbio)	Fenol (aeróbio)
1	0	6,03	25,84	3,39	-	-
	10	3,84	14,5	3,04	0,57	0,38
2	20 (antes da pandemia)	1,94	9,03	0,73	0,47	1,84
	20 (durante a pandemia)	1,2	2,27	0,2	0,14	0,41
3	50	0,44	0,07	0,06	0,8	0,48
4	100	0,61	0,27	0,36	4,41	8,72
5	200	0,66	0,54	0,65	7,7	72,46

4.6 Características da Biomassa

As características morfológicas do lodo granular aeróbio, avaliadas por meio um estereomicroscópio, podem ser observadas na Figura 4.30. As imagens mostradas na Figura 4.30 (A1 e A2) foram adquiridas quando fenol ainda não havia sido inserido no reator. É possível observar que os grânulos não são totalmente esféricos, mas possuem uma forma mais elíptica. Além disso, a superfície não é totalmente lisa, apresentando rugosidades e aspecto gelatinoso, bem como uma cor amarelo claro.

As imagens mostradas na Figura 4.30 (B1 e B2) foram obtidas após adição de 2 mg.L⁻¹ de fenol. Percebe-se que não foram observadas mudanças na forma externa dos grânulos em comparação àquela observada sem a presença de fenol. A Figura 4.30 (C1 e C2) ilustra a biomassa granular após inserção de 5 mg.L⁻¹ de fenol, ainda no regime 1, e novamente não

houve diferença relevante no aspecto externo dos grânulos. Todas essas imagens foram obtidas antes da pandemia.

Os grânulos submetidos a 100 mg.L^{-1} de fenol (regime 4) estão mostrados na Figura 4.31 (A1 e A2). Aqui já se observam diferenças na morfologia das partículas em comparação aos regimes anteriores. Os grânulos adquiriram coloração amarelo escuro e perderam parte da vilosidade, sendo a superfície neste regime mais lisa. Foi observada uma coloração preta no centro dos grânulos, e estes possuíam forma mais esférica e maior diâmetro, conforme será mostrado no item 4.5.1. Conforme será discutido posteriormente, isso pode ter levado ao estabelecimento de regiões desprovidas de oxigênio, levando à cor escura na região central do lodo granular.

Com aplicação de 200 mg.L^{-1} de fenol (regime 5), houve maior mudança no aspecto externo dos grânulos e está apresentada na Figura 4.31 (B1 e B2). Houve o aparecimento de uma massa filamentosa ao redor dos grânulos, os quais passaram a apresentar uma coloração mais pálida (amarelo claro) e aparência mais frágil, embora mantendo a superfície lisa, sem rugosidade. O interior dos grânulos não ficou tão escuro como no regime anterior, apenas adquiriu uma coloração amarelo escuro.

O aparecimento de biomassa filamentosa foi possivelmente uma consequência do consumo de matéria orgânica durante a fase aerada por parte dos OHO. Estes organismos de crescimento rápido podem formar filamentos que acabam por comprometer a estrutura granular, tornando-a mais leve, o que prejudica a sua sedimentação, característica essencial para o bom funcionamento do processo de LGA (DE KREUK; HEIJNEN; VAN LOOSDRECHT, 2005). Muñoz-Palazon *et al.* (2019) notaram que em valores de DQO acima de 580 mg.L^{-1} , os grânulos aumentaram de tamanho, porém sua velocidade de sedimentação reduziu devido à desestabilização da biomassa e crescimento de organismos filamentosos, graças à presença de matéria orgânica durante a fase aerada e a seleção da comunidade microbiana na presença de fenol.

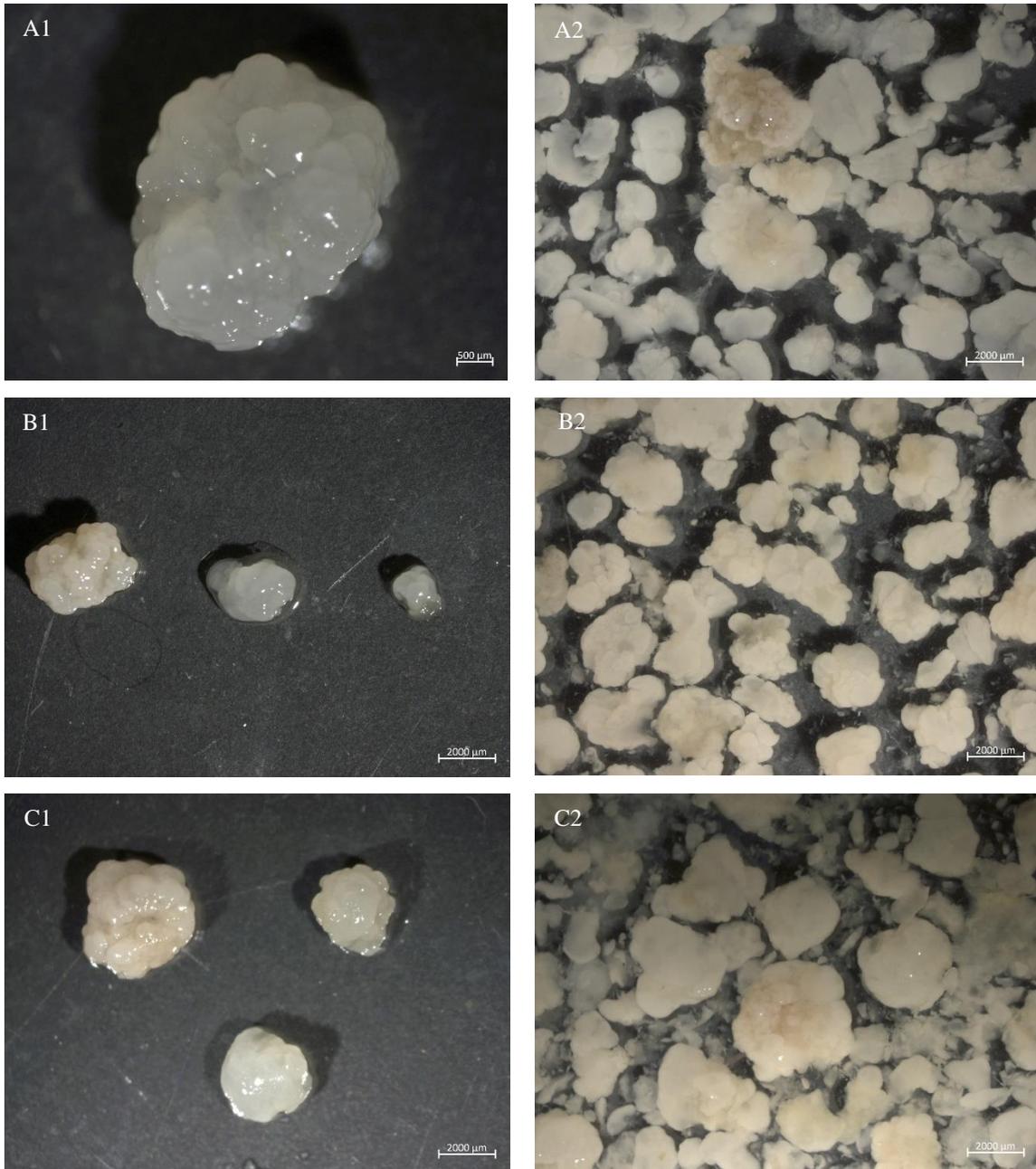


Figura 4.30: Fotografias dos grânulos capturadas com o estereomicroscópio: A1 e A2 correspondem aos grânulos presentes no reator sem adição de fenol; B1 e B2 em 2 mg.L^{-1} de fenol; C1 e C2 em 5 mg.L^{-1} de fenol.

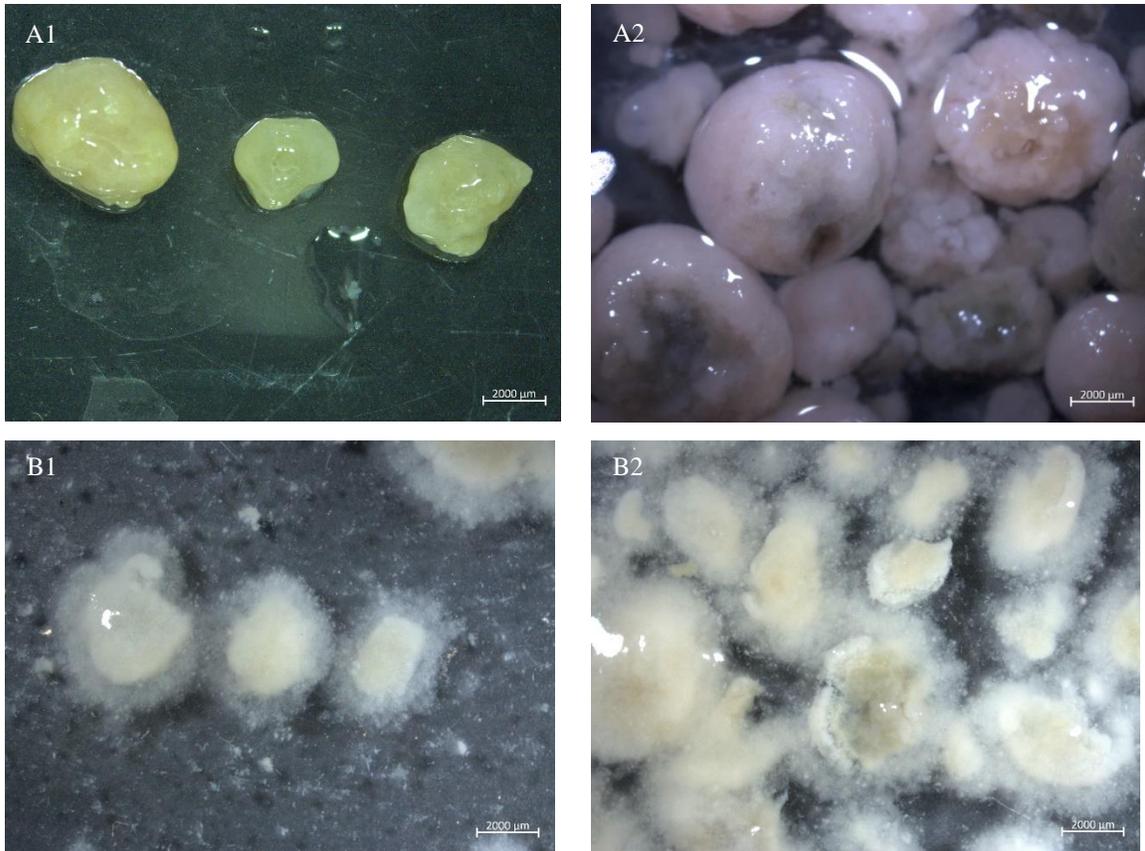


Figura 4.31: Fotografias dos grânulos capturadas com o estereomicroscópio: D1 e D2 em 100 mg.L^{-1} de fenol e E1 e E2 em 200 mg.L^{-1}

Após a constatação do aparecimento de coloração escura nos grânulos na região central dos grânulos, foram adquiridas outras imagens com os grânulos abertos para observar essa zona com maiores detalhes. Essas imagens são mostradas na Figuras 4.31. Essa cor escura no interior das partículas só foi notada com a inserção de 50 mg.L^{-1} de fenol (regime 3) (Figura 4.31-a). Esse fato está possivelmente relacionado à formação de uma região anaeróbia nos grânulos, o que não foi observado nos regimes anteriores, especialmente devido ao seu menor diâmetro. Na Figura 4.31-b, pode-se observar com mais detalhes o interior dos grânulos, onde parece existir um gradiente de cor, sendo a parte externa mais clara, amarelada, e à medida que se aproxima do centro do grânulo, a cor se torna preta.

A Figura 4.31 (c e d) foi obtida no regime com 200 mg.L^{-1} de fenol (regime 5), sendo a Figura 4.31-c obtida no início e a Figura 4.31-d no final dessa condição operacional. A diferença é evidente, sendo que no início deste regime o impacto do fenol ainda não havia

sido relevante para a biomassa, com morfologia esférica e interior escuro, contudo, ao final do regime, os grânulos estavam mais claros e não possuíam o centro escuro.



Figura 4.32: Fotos dos grânulos abertos mostrando o interior escuro: a - foto registrada em 50 mg.L^{-1} de fenol; b - imagem capturada com estereomicroscópio em 100 mg.L^{-1} de fenol; c - início da aplicação de 200 mg.L^{-1} de fenol e d - final da aplicação de 200 mg.L^{-1}

4.6.1 Distribuição de tamanho e diâmetro médio dos grânulos

A distribuição dos diâmetros dos grânulos foi determinada por regime e está apresentada na Figura 4.32. O regime 1 teve em sua maioria grânulos na faixa de tamanho de 1 a 2 mm de diâmetro, sendo a maior faixa obtida de 5 a 6 mm. A inserção de baixas concentrações de fenol neste regime parece não ter causado alteração no perfil de tamanho da biomassa granular. Grânulos acima de 3 mm corresponderam a menos de 15% do total de lodo, enquanto grânulos pequenos, com diâmetro abaixo de 1 mm, tiveram maior

contribuição (22%) no final do regime. Grânulos na faixa de 1 a 3 mm corresponderam a mais de 50% dos grânulos presentes.

Com a inserção de 20 mg.L^{-1} no regime 2, antes da pandemia, nenhuma alteração relevante na distribuição granulométrica do lodo foi notada. A fração de 1 a 3 mm ainda era dominante no reator, e grânulos acima de 4 mm não foram observados. Após o início da pandemia, ainda no regime 2, que levou ao menor controle da idade do lodo, houve um decréscimo na fração de tamanho de 0,2 a 1 mm de diâmetro. Por outro lado, observou-se o aparecimento de grânulos com 6 a 7 mm de diâmetro e maior contribuição por parte dos grânulos com diâmetro acima de 3 mm. Contudo, a maior parcela ainda provinha dos grânulos de 1 a 3 mm, correspondendo a mais de 50% do total de biomassa. Ainda, o diâmetro médio desta segunda parte do regime 2, após início do período de isolamento social, foi maior (2,3 mm) do que o obtido na primeira parte desse regime (1,7 mm) e no regime 1.

No regime 3, com 50 mg.L^{-1} de fenol no afluente, houve um aumento da parcela de grânulos com tamanho de 0,2 a 1 mm, chegando a 44%, e redução da fração com diâmetro entre 1 a 2 mm. Observou-se o aparecimento de grânulos de 6 a 9 mm e, além disso, a contribuição de grânulos acima de 3 mm foi maior que 30% em alguns dias de operação do reator. Já no regime 4, a tendência da redução da contribuição da faixa de 1 a 2 mm permaneceu, contudo, com o passar do tempo, maior fração de biomassa com tamanho de 0,2 a 1 mm surgiu, alcançando um percentual máximo de 34%. Neste regime não foram observados grânulos com diâmetros na faixa de 8 a 9 mm, e grânulos com tamanho acima de 3 mm contribuíram com mais de 20% da mostra analisada, alcançando um percentual relativo máximo de 47%.

A inserção de 200 mg.L^{-1} de fenol no regime 5 gerou uma diminuição da fração de biomassa com 0,2 a 1 mm de diâmetro com o passar do tempo de operação do reator, de 37% para 5%. A faixa de 1 a 2 mm teve comportamento semelhante durante o tempo de operação do regime, contudo, foi menor que a observada no regime 1, fato também observado nos regimes 3 e 4. Grânulos de todas as faixas foram observados neste regime e a faixa acima de 3 mm contribuiu com mais de 60% do total de lodo.

A literatura mostra uma variedade de distribuição de tamanhos de grânulos. Zheng, Li e Wang (2020) obtiveram 49% de grânulos com diâmetro entre 2,5 e 3 mm na presença de fenol, maiores que os obtidos na ausência do fenol. Tomar e Chakraborty (2018) obtiveram

40% de grânulos entre 1 e 1,6 mm para um tempo de ciclo de 6 h, já para 12 h a maioria dos grânulos apresentou diâmetro menor que 0,1 mm, sendo apenas 20% destes com diâmetro entre 1 e 1,6 mm. Já em 24 h de tempo de ciclo, todos os grânulos apresentaram diâmetro menor que 0,4 mm. Diâmetros médios foram de 1,3, 0,5 e 0,09 mm para 6, 12 e 24 h de tempo de ciclo, respectivamente, foram reportados pelos autores, os quais observaram que, com o aumento do tempo de ciclo, o tempo de escassez de substrato também aumenta, levando ao autoconsumo dos grânulos por meio da respiração endógena.

O aumento do diâmetro dos grânulos observado neste trabalho foi devido à falta de controle na idade de lodo com o início do período de isolamento social. Alguns autores apontam a importância da idade do lodo para algumas propriedades físicas dos grânulos. Castellanos *et al.* (2020) avaliaram o efeito do TRS nas propriedades físicas dos grânulos aeróbios. Esses autores observaram que grânulos com diâmetro entre 1 e 2 mm são comumente encontrados em reatores de LGA estáveis. Com idade do lodo de 20 dias, mais da metade dos grânulos apresentaram tamanho superior a 3 mm, contudo sua densidade não aumentou, indicando a presença de organismos filamentosos nos grânulos. Já em idade de lodo de 15 dias, grânulos com diâmetro entre 1 e 2 mm foram majoritários.

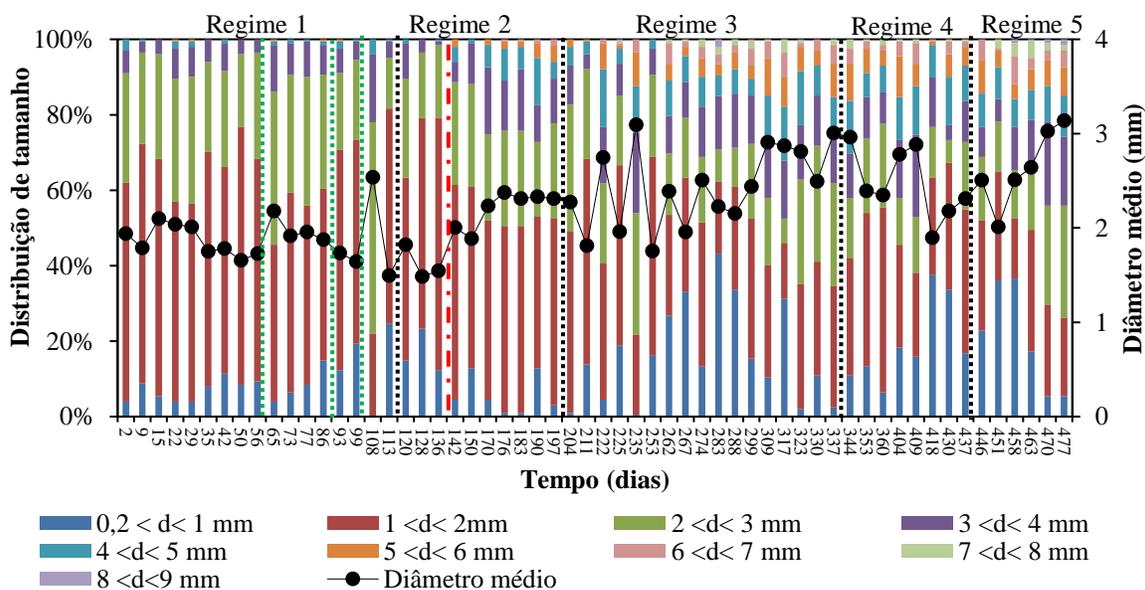


Figura 4.33: Distribuição de diâmetro dos grânulos ao longo dos regimes. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

Os diâmetros médios dos grânulos para cada regime estão mostrados na Figura 4.33. De forma geral, houve um aumento do diâmetro médio dos grânulos ao longo dos dias de operação do reator, conforme foram aplicadas maiores concentrações de fenol. Além do efeito de fenol, esses resultados podem ser atribuídos ao aumento da idade do lodo, ocasionado pela impossibilidade de manutenção diária do reator, e, por conseguinte, menor frequência de retirada de lodo.

O diâmetro da biomassa granular ao longo do regime 1 foi similar, entretanto, na concentração de 5 mg.L⁻¹ de fenol, houve uma queda brusca desse parâmetro. Na concentração de 10 mg.L⁻¹ de fenol, haviam muitos flocos nas imagens analisadas, o que dificultou a demarcação visual dos grânulos no programa de análise de imagens, levando à maior variância dos resultados.

O diâmetro médio no regime 2 não obteve muita diferença em comparação ao diâmetro médio em 10 mg.L⁻¹ de fenol (regime 1), contudo, no regime 3, o diâmetro médio aumentou bastante, este fato é devido à falta de manutenção diária do reator e controle da idade de lodo. No final do regime 2, foi iniciado o período de isolamento social, o que impediu a ida ao laboratório, além disso, a inserção de maior concentração de fenol possivelmente levou à maior produção de EPS, o que também pode ter contribuído para o tamanho dos grânulos. No regime 4, os grânulos apresentaram diâmetro médio similar ao encontrado no regime 3, indicando que o aumento da concentração de fenol não surtiu tanto efeito no tamanho das partículas granulares. Porém, ao aumentar a concentração de fenol para 200 mg.L⁻¹ (regime 5), se observa, novamente, um aumento do diâmetro, especialmente devido à maior ocorrência de organismos filamentosos, que acabam por tornar os grânulos menos compactos.

O tamanho médio do lodo granular pode variar de 0,3 a 8,0 mm, conforme reportado por Chen *et al.* (2019). Neste trabalho, apenas no regime 5 surgiram grânulos com diâmetro acima de 8 mm. De Kreuk *et al.* (2006) relataram que grânulos com diâmetro maior que 1,4 mm começam a ter efeitos negativos nas taxas de consumo de fósforo e nitrogênio, pois a área superficial diminui e se torna limitante para o transporte de oxigênio para camadas mais internas, onde se encontram os OAP e bactérias nitrificantes. Os autores concluíam que o melhor diâmetro para a remoção de nutrientes ficou entre 1,2 e 1,4 mm. De Graaff, Van Loosdrecht e Pronk (2020) obtiveram tamanho médio de grânulo de 1,4 mm, enquanto que

Muñoz-Palazon *et al.* (2019) reportaram grânulos na faixa de 0,9 a 1,03 cm. Huang *et al.* (2015) obtiveram diâmetro de grânulos entre 2,2 e 2,5 mm, sendo que dado mais semelhante ao obtido nessa pesquisa.

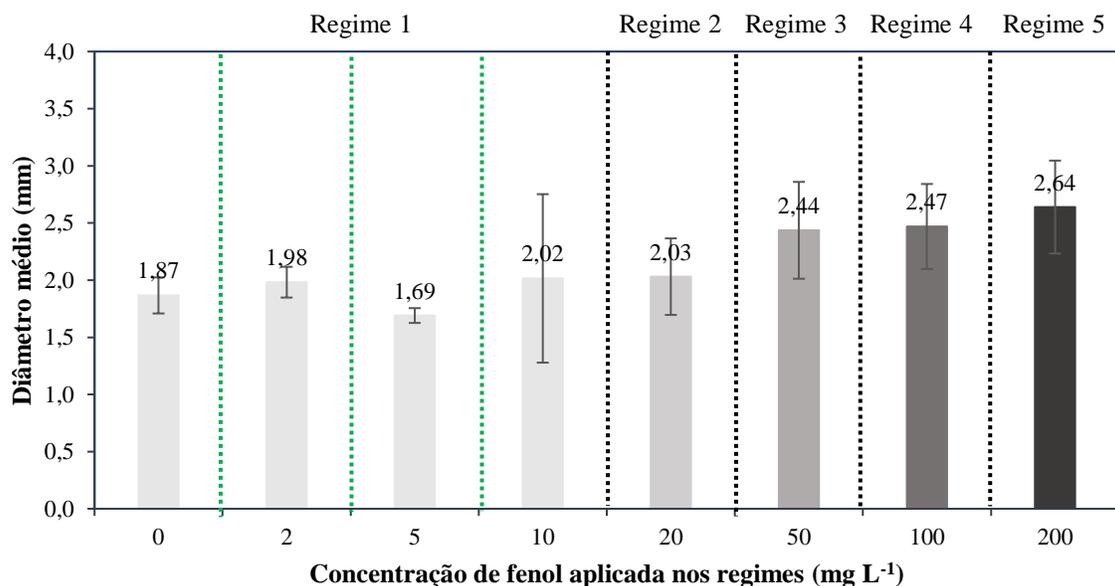


Figura 4.34: Diâmetro médio dos grânulos para cada concentração de fenol aplicada. As linhas tracejadas em verde demarcam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.6.2 Esfericidade e Fator de Forma

A esfericidade e o fator de forma da biomassa granular ao longo dos regimes estão apresentados na Figura 4.34, e os valores médios desses parâmetros na Figura 4.35. De forma geral, os grânulos tinham forma esférica e/ou elipsoidal. A esfericidade aumentou ao longo dos regimes, tendo iniciado o aumento durante o regime 2, com o aumento do tamanho dos grânulos e redução da rugosidade, os mesmos se tornaram mais esféricos e menos elípticos.

A esfericidade média no regime 1, sem adição de fenol, foi de 0,722, com a adição de 2 mg.L⁻¹ fenol aumentou um pouco para 0,749. Já com o aumento da concentração de fenol para 5 mg.L⁻¹, houve um pequeno decréscimo para 0,723. Após isto, a esfericidade apresentou comportamento ascendente, resultando em valores de 0,748, 0,797, 0,804, 0,819 e 0,824, para o regime 1 com 10 mg.L⁻¹, regime 2, regime 3, regime 4 e regime 5,

respectivamente. De Kreuk, Heijnen e Van Loosdrecht (2005) obtiveram fator de forma entre 0,6 e 0,7 e esfericidade entre 0,66 e 0,76 com um RBS de LGA alimentado com acetato de sódio, cloreto de amônio e fósforo. A esfericidade obtida neste trabalho foi maior que a reportada pelos autores anteriores a partir do segundo regime, tal fato pode ser devido a perda de rugosidade após a falta de controle da idade de lodo.

O fator de forma se manteve quase constante ao longo dos regimes, sem grandes variações. O menor fator de forma foi de 0,531 para o regime 1 com 5 mg.L⁻¹ de fenol, e o maior foi de 0,566 para o regime 1 com 2 mg.L⁻¹ de fenol. Isto mostra que o fator de forma não foi afetado pela inserção de maiores concentrações de fenol no reator. A literatura mostra valores de fator de forma maiores que o obtido neste trabalho. De Kreuk *et al.* (2006) reportaram grânulos com fator de forma de 0,74. Mosquera-Corral *et al.* (2005) utilizando um RBS com LGA, alimentado com acetato de sódico, cloreto de amônio e compostos de fósforo obtiveram fator de forma de 0,62 em 75% de saturação de oxigênio no período *feast* e 100% de saturação de oxigênio na fase *famine*, com a redução da saturação de oxigênio para 40% o fator de forma decaiu para valores menores que 0,52. Os valores de fator de forma obtidos se assemelham ao obtido por Mosquera-Corral *et al.* (2005) em 40% de saturação de oxigênio.

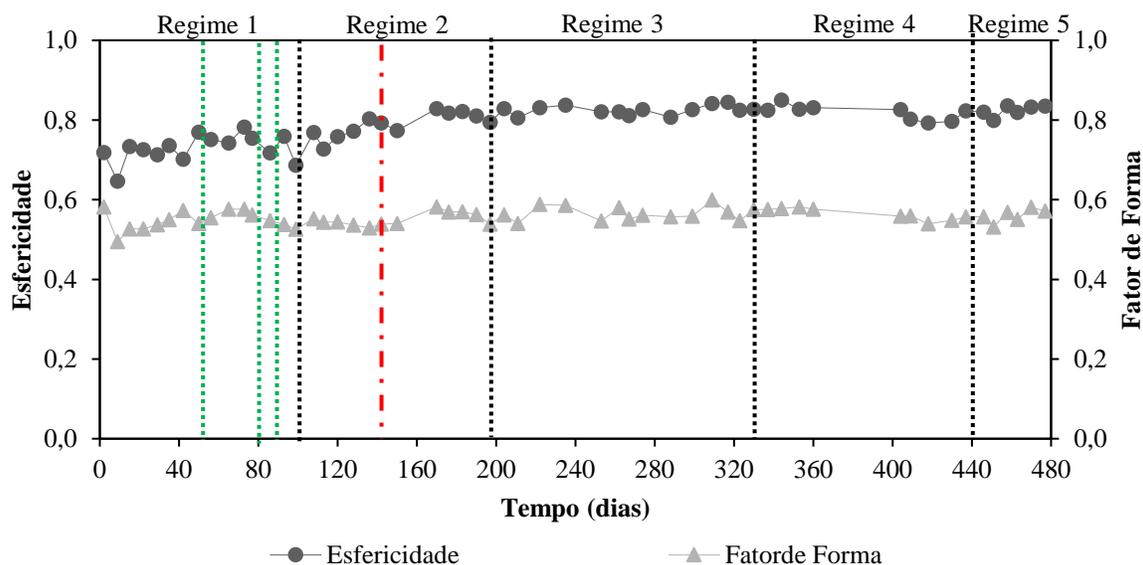


Figura 4.35: Esfericidade e fator de forma dos grânulos ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

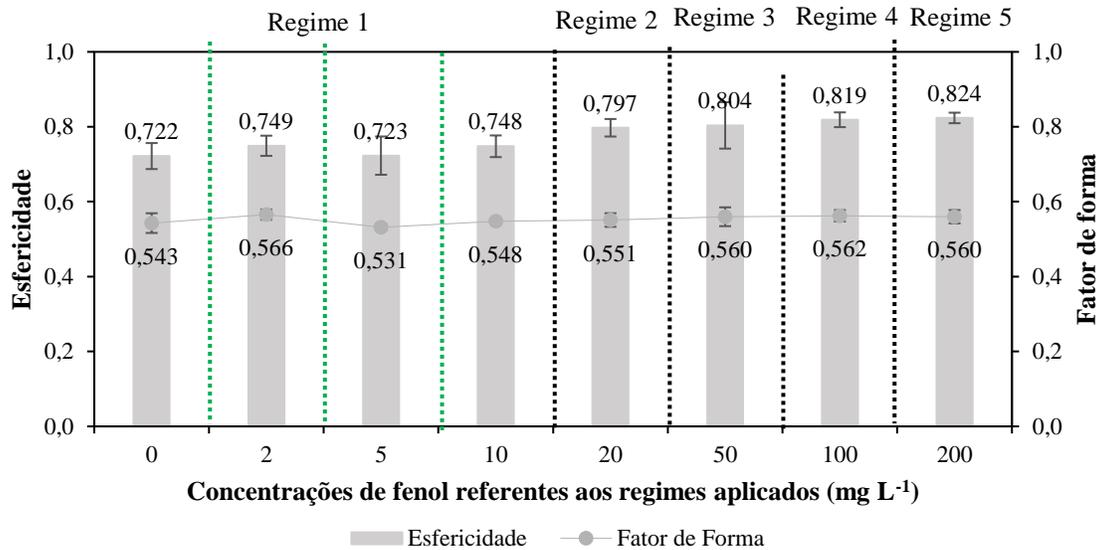


Figura 4.36: Valores médios de esfericidade e de fator de forma para cada concentração de fenol aplicada. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.6.3 Densidade

A densidade foi determinada por dois métodos, o do picnômetro e por deslocamento de volume, sendo os resultados mostrados nas Figuras 4.36 e 4.37, respectivamente. Pelo método do picnômetro se determina concomitantemente a densidade dos grânulos e da água à mesma temperatura, isto não acontece ao utilizar o método do deslocamento de volume.

Ao longo do experimento, a densidade da água foi maior que a dos grânulos em alguns dias, apesar do lodo sedimentar. No regime 1, sem adição de fenol, a densidade dos grânulos estava entre 991 e 1004 g.L⁻¹, com a inserção de 2 mg.L⁻¹ de fenol, a densidade dos grânulos se manteve maior do que a da água, na faixa de 1000 a 1008 g.L⁻¹. Em 5 mg.L⁻¹ de fenol, a densidade foi de 999 a 1000 g.L⁻¹, e em 10 mg.L⁻¹, entre 991 e 993 g.L⁻¹. A densidade aumentou após 40 dias de operação do reator e no dia 75 foi observado o maior valor desse parâmetro. Porém no final do regime 1, a densidade diminuiu.

No regime 2, antes do início da pandemia, a densidade apresentou uma tendência de aumento, chegando a um máximo de 1010 g.L⁻¹, e em seguida teve uma queda brusca. Com o início da pandemia, não foram realizadas análises até o 3º regime. Já no regime 3, a menor

densidade foi 990 g.L^{-1} e a maior 1006 g.L^{-1} , registrada no fim do regime. Neste regime apenas dois dados de densidade dos grânulos foram maiores que a da água.

A densidade no regime 4 iniciou em 1006 g.L^{-1} e decaiu para 991 g.L^{-1} , e no fim do regime, aumentou para 1007 g.L^{-1} . A densidade no regime 5 variou entre 996 e 1004 g.L^{-1} . Os dados de densidade foram bastante oscilantes, porém se mantiveram na faixa de 990 a 1010 g.L^{-1} e estão de acordo com as obtidas por Castellanos *et al.* (2020), que reportaram valores entre 998 g.L^{-1} (para TRS de 20 dias) e 1008 g.L^{-1} (para TRS de 15 dias).

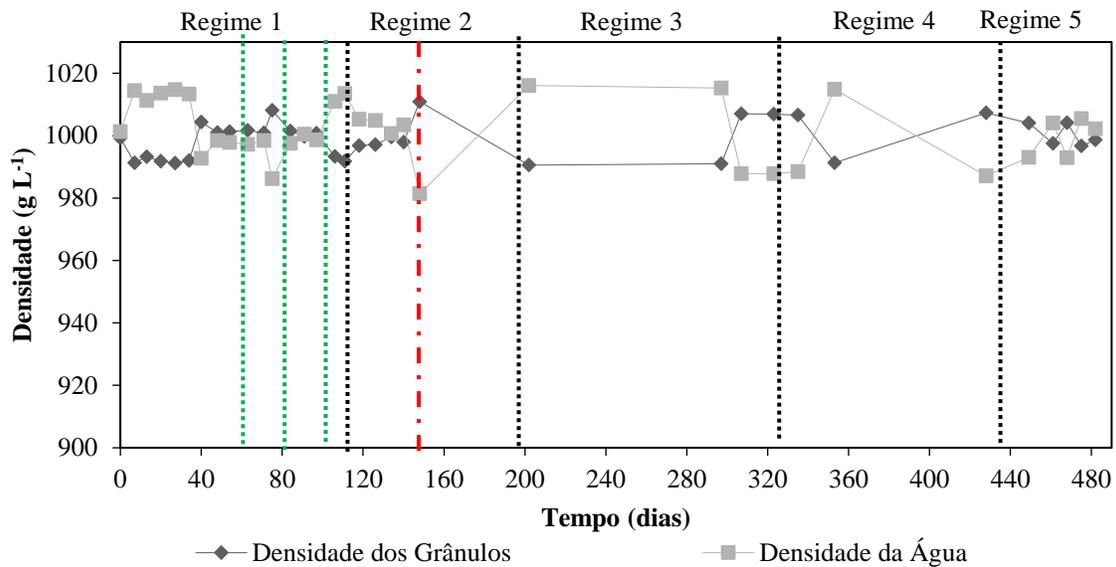


Figura 4.37: Densidade dos grânulos e da água utilizando o Método do Picnômetro ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2 , 5 e 10 mg.L^{-1}). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

A densidade dos grânulos pelo método do deslocamento de volume foi realizada após o início do experimento (19 dias), por isso não há dados referentes aos primeiros dias. No regime 1, a densidade ficou na faixa de 980 a 1000 g.L^{-1} , com o início do regime 2, a densidade aumentou, chegando a 1006 g.L^{-1} antes do início da pandemia (após o início da pandemia não foram realizadas análises no regime 2).

A densidade apresentou uma tendência de aumento durante o regime 3, alcançando o maior valor observado entre todos os regimes, isto é, 1006 g.L^{-1} . Entretanto, após este ápice, o

perfil foi de decréscimo durante o final do regime 3, e nos regimes 4 e 5. No último regime, a densidade teve o menor valor observado, 8,5 g.L⁻¹.

Este decréscimo na densidade está possivelmente relacionado com a mudança na comunidade microbiana. Conforme foi aumentada a concentração de fenol, a quantidade de DQO removida na alimentação em condições anaeróbias para formação de PHA, seja por OAP ou OAG, foi menor (Figura 4.4). Esses organismos, por apresentarem taxas de crescimento mais lentas do que os OHO, acabam por tornar os grânulos mais densos, e, com a remoção destes grupos microbianos dos grânulos (parcialmente em decorrência da inserção do fenol), a densidade diminuiu. Esse efeito foi mais relevante no regime 5, no qual, devido à maior concentração de fenol, a atividade desses organismos, especialmente de OAP, era praticamente inexistente. Além disso, o desenvolvimento de OHO filamentosos devido à remoção aeróbia da matéria orgânica afluenta acabou por tornar os grânulos menos densos e mais fofos.

Este comportamento de decréscimo da densidade não foi constatado pelo método do picnômetro. Ambas as análises foram realizadas, pois o primeiro método é clássico, presente no *Standard Methods*, mas a maioria dos estudos da literatura utiliza o método do deslocamento de volume e suas variações. Neste estudo, este método foi capaz de identificar este decréscimo na densidade.

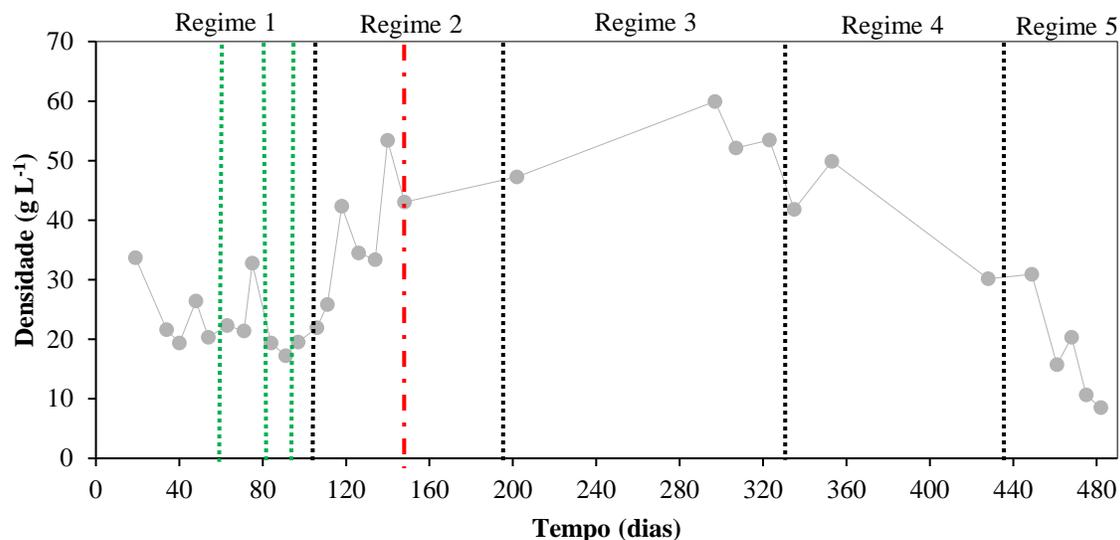


Figura 4.38: Densidade dos grânulos utilizando o Método do deslocamento de volume ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.6.4 IVL

O índice volumétrico de lodo (IVL), parâmetro que pode ser usado para identificar a presença de grânulos compactos e com boa capacidade de sedimentação (CHEN *et al.*, 2019), está apresentado na Figura 4.38. Durante o regime 1, antes da inserção de 2 mg.L⁻¹ de fenol, o IVL₃₀ ficou na faixa de 48 a 157 mL.g⁻¹SST. Apesar dessa ampla variação, a relação IVL₃₀/IVL₅ se manteve próxima à unidade, o que indica que a sedimentabilidade após 30 min se mantinha similar àquela observada após 5 min, característica da biomassa granular. A inserção das concentrações de 2, 5 e 10 mg.L⁻¹ de fenol neste regime não tiveram efeito relevante no IVL.

Com a inserção de 20 mg.L⁻¹, no regime 2, o IVL₃₀ diminuiu, alcançando valores de 42 mL.g⁻¹SST, menores que os obtidos no regime 1. A relação IVL₃₀/IVL₅ se manteve próximo a 1, tendo como menor valor 0,93, indicando a boa sedimentabilidade do lodo. Já no primeiro dado referente ao regime 3 tem-se uma diferença maior entre os valores de IVL₅ e IVL₃₀, os quais foram de 90 e 75 mL.g⁻¹SST, respectivamente. Isto acarretou no menor

valor da relação IVL_{30}/IVL_5 obtido durante o tempo de operação do reator, de 0,83, porém após isso a boa sedimentabilidade do lodo se recuperou, o IVL_{30} chegou a valores baixos, na ordem de $32 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$, e a relação IVL_{30}/IVL_5 voltou a ser 1.

Durante o regime 4, o IVL_{30} permaneceu em valores baixos, na faixa de 27 a $39 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$, sendo similar ao IVL_5 , gerando a menor relação entre esses (0,96). No regime 5, o IVL_{30} apresentou perfil semelhante nos primeiros dias, sendo de $35 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$. Porém, tanto o IVL_5 como o IVL_{30} aumentaram rapidamente para 138 e $128 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$, respectivamente. Ainda neste regime, a relação IVL_{30}/IVL_5 teve como valor mínimo 0,90 no meio do regime, sendo o valor do IVL_5 de $92 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$ e o do IVL_{30} de $83 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$. A menor sedimentabilidade observada no regime 5 foi devido ao surgimento de flocos em consequência do desenvolvimento de OHO de rápido crescimento, que tornou os grânulos menos densos e piorou a compactação do leito de lodo.

O IVL de lodo granular aeróbio é, geralmente, abaixo de $80 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$ (ADAV et al., 2008). Neste experimento, o IVL se manteve abaixo de $80 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$ em grande parte dos regimes. Contudo, no regime 5, devido ao aparecimento da biomassa floculenta, este foi bastante superior ao valor indicado na literatura. Em outros estudos com LGA, Castellanos *et al.* (2020) obtiveram IVL_5 e IVL_{30} para LGA de 79 e $68 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$ sob idade de lodo de 20 dias e de 65 e $64 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$ sob idade de lodo de 15 dias. Os resultados deste trabalho se assemelharam a estes dados. Tay *et al.* (2005b) reportaram IVL_{30} na faixa de 22 a 38 mL.g^{-1} , enquanto De Graaff, Van Loosdrecht e Pronk (2020) obtiveram IVL_5 de 20 mL.g^{-1} . Tomar e Chakraborty (2018) observaram IVL_{30} de 68, 22 e $23 \text{ mL.g}^{-1}\text{SST}$ para 6, 12 e 24 h de tempo de ciclo.

Os valores tanto de IVL_5 como de IVL_{30} encontrados em outros trabalhos da literatura relacionados à operação de sistemas de LGA são, em geral, menores que a maioria dos obtidos neste estudo, se assemelhando apenas a alguns dias do final de regime 3 e do regime 4. Conforme observado por Tomar e Chakraborty (2020), sob maiores cargas de fenol aplicadas, pode haver o aumento do IVL_{30} , isto ocorre quando a toxicidade do fenol afeta a comunidade microbiana, fazendo com que o grânulo perca a compactação e flocule, o que se mostrou verdadeiro na concentração de 200 mg.L^{-1} (regime 5).

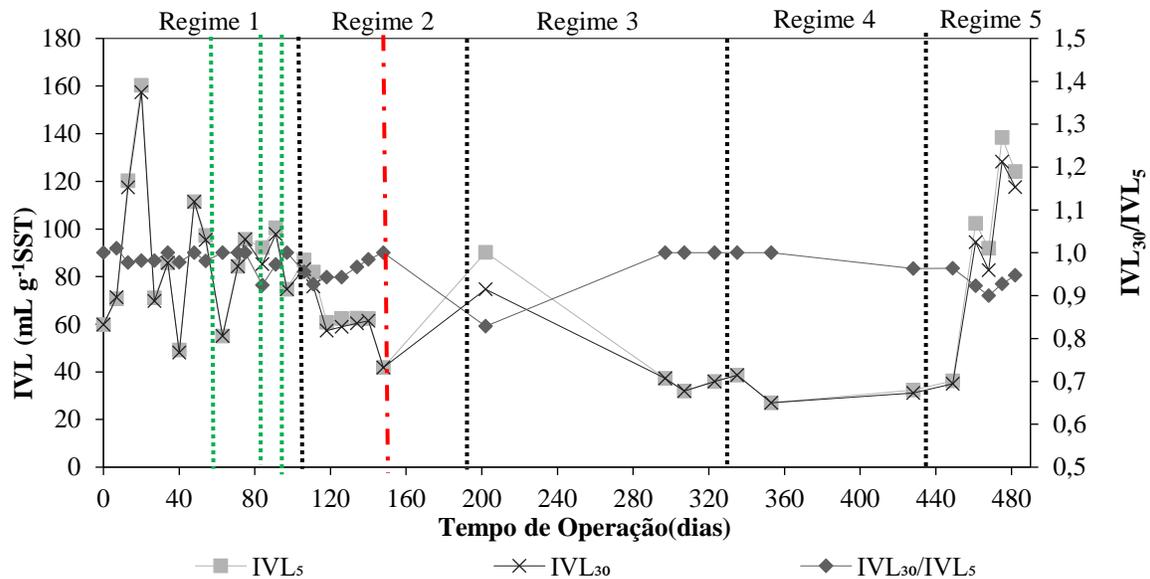


Figura 4.39: Índice volumétrico de lodo ao longo dos regimes. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.6.5 Velocidade de Sedimentação

As velocidades de sedimentação teórica e experimental estão apresentadas na Figura 4.39. É importante ressaltar que a velocidade teórica não pôde ser calculada para todos os dias de análise, pois pela fórmula da Lei de Stokes ocorre uma subtração entre a densidade dos grânulos e da água dentro de uma raiz quadrada. Quando a densidade da água é maior que a dos grânulos, o que ocorreu em alguns dias, surge um número negativo dentro da raiz, o que impede o prosseguimento do cálculo.

A velocidade experimental no regime 1 ficou na faixa de 37 a 56 m.h⁻¹ e a velocidade teórica foi menor que a experimental em quase todos os dias, exceto em dois, situando-se na faixa entre 30 a 81 m.h⁻¹. A inserção de 20 mg.L⁻¹ de fenol fez com que ambas as velocidades aumentassem, especialmente a teórica, que chegou a 129 m.h⁻¹, já a experimental teve um incremento mais brando, de 57 a 66 m.h⁻¹. Este aumento está em consonância com o aumento da densidade dos grânulos. Já no regime 3, a velocidade experimental foi menor do que a teórica, tendência oposta ao observado no regime anterior. A velocidade experimental ficou na faixa de 78 a 96 m.h⁻¹ e a velocidade teórica entre 121 e 128 m.h⁻¹. A velocidade

experimental reduziu um pouco no início do regime 4, porém, ao final do mesmo, voltou a aumentar, ficando entre 74 e 94 m.h⁻¹. Já a velocidade teórica aumentou durante todo o regime, de 126 a 139 m.h⁻¹.

Durante o regime 5, ambas as velocidades decresceram, a teórica ficou na faixa de 89 a 90 m.h⁻¹ e a experimental de 40 a 58 m.h⁻¹. Neste regime, devido ao crescimento dos OHO, houve a formação de filamentos em volta dos grânulos, o que o prejudicou as suas propriedades de sedimentação. Este resultado corrobora o decréscimo da densidade neste último regime.

Castellanos *et al.* (2020) obtiveram velocidade de sedimentação experimental de 73 m.h⁻¹ em reator de LGA, enquanto esse parâmetro variou de 95,6 a 101 m.h⁻¹ no trabalho de Muñoz-Palazon *et al.* (2019). Tomar e Chakraborty (2018) obtiveram velocidade de sedimentação experimental de 36, 40 e 30 m.h⁻¹ para 6, 12 e 24 h de tempo de ciclo na presença de fenol, respectivamente. Yang *et al.* (2011) observaram velocidade de sedimentação de 0,55 cm.s⁻¹ (19,8 m.h⁻¹). Ho *et al.* (2009) obteve velocidade de sedimentação de 14,6 m^{-h} em um sistema de LGA após aclimatação com fenol através de um aumento de concentração gradual para 2000 mg.L⁻¹. Já Muñoz-Palazon *et al.* (2019) não foram claros sobre o impacto do fenol na velocidade de sedimentação, após 90 dias de operação sem fenol a velocidade de sedimentação obtida por eles foi de 95,6-101 m.h⁻¹, a inserção de 50 e 100 mg.L⁻¹ de fenol causou um aumento progressivo da velocidade, já com 300 mg.L⁻¹ também houve aumento da velocidade, porém este foi mais sutil e não progressivo. Em 600 e 1000 mg.L⁻¹ os grânulos foram desestabilizados e a velocidade de sedimentação diminuiu. Neste estudo, em geral, foram obtidas velocidades de sedimentação de acordo com a literatura.

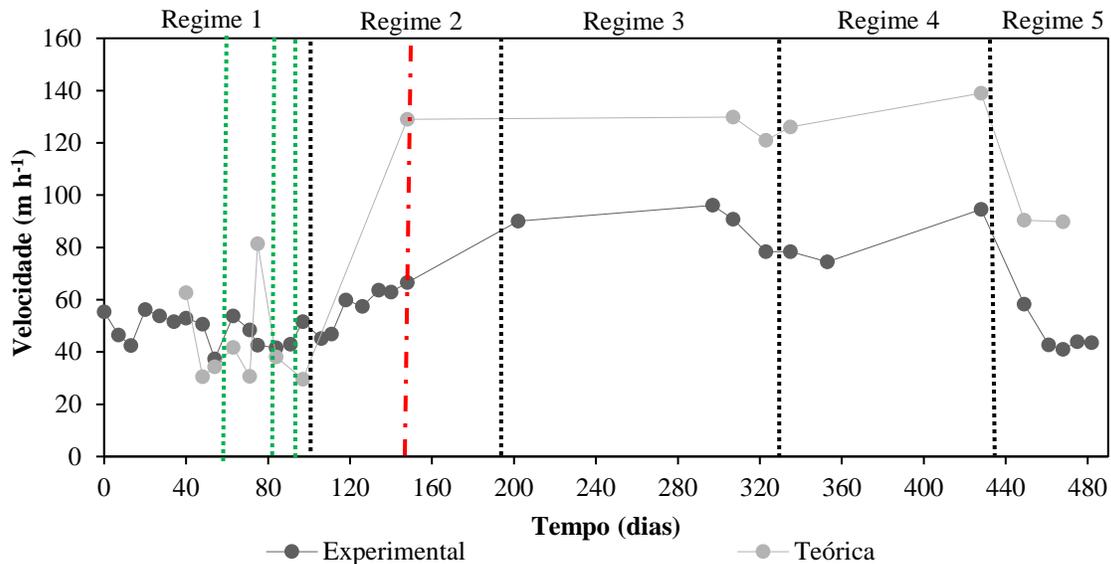


Figura 4.40: Velocidade de sedimentação experimental e teórica dos grânulos ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.6.6 Proteínas e polissacarídeos

A Figura 4.40 mostra a concentração dos principais componentes das EPS, isto é, as proteínas (PN) e os polissacarídeos (PS), bem como a relação PN/PS ao longo dos regimes. Em todos os regimes, a concentração de PN foi maior do que a de PS, exceto nos dias 118 (regime 1) e 140 (regime 2). No regime 1, o conteúdo de PN e PS ficou na faixa de 71 a 113 mg.g⁻¹SSV e de 23 a 55 mg.g⁻¹SSV, respectivamente, antes da inserção de 2 mg.L⁻¹ de fenol. A relação PN/PS de 2 e 4 mostra que a concentração de PN foi, no mínimo, o dobro da de PS. Com a adição de 2 mg.L⁻¹ de fenol, o teor de PN reduziu e o de PS aumentou, o que acarretou em uma menor relação PN/PS, de 1,07 a 1,28. A introdução de 5 mg.L⁻¹ de fenol acarretou na diminuição do conteúdo de PS (20 a 28 mg.g⁻¹SSV), enquanto o de PN manteve-se baixo, porém com um pico de 97 mg.g⁻¹SSV no dia 97, o que resultou no aumento da relação PN/PS. Após a inserção de 10 mg.L⁻¹ de fenol, houve um decréscimo da relação PN/PS, especialmente devido ao aumento do teor de PS (42 a 69 mg.g⁻¹SSV), enquanto o de PN ficou em torno de 57-58 mg.g⁻¹SSV.

No regime 2 (20 mgL⁻¹ de fenol), inicialmente se observa o aumento das concentrações de PN e de PS no reator, de 36 a 46 mg.g⁻¹SSV e de 106 a 122 mg.g⁻¹SSV, respectivamente. Porém, no dia 134, houve uma redução da relação PN/PS devido à diminuição do teor de PN, no próximo dia analisado houve um aumento substancial do conteúdo de PS (95 mg.g⁻¹SSV) e no final deste regime houve um aumento da relação PN/PS devido à redução do teor de PS. O regime 3 apresentou uma tendência de aumento na concentração de PN, de 45 a 83 mg.g⁻¹SSV e uma redução na de PS, de 32 a 23 mg.g⁻¹SSV. Este perfil se manteve durante o regime 4, 80 a 114 mg.g⁻¹SSV e 36 a 46 mg.g⁻¹SSV de PN e PS, respectivamente. Durante o regime 5, o teor de PN aumentou novamente, ficando na faixa de 69 a 152 mg.g⁻¹SSV e o de PS de 22 a 44 mg.g⁻¹SSV, o que resultou no aumento da relação PN/PS (2,3 a 3,5). Isto pode ser devido ao aparecimento dos organismos filamentosos provenientes do desenvolvimento dos OHO.

De forma geral, ao teor de PN teve diminuição de seu teor com a inserção de fenol, contudo a partir do regime 3, sua concentração aumentou até alcançar os maiores valores no regime 5. Já o teor de PS teve tendência de diminuição ao longo dos regimes, exceto no regime 2, onde foi registrado o maior valor. Após isto, a concentração de PS voltou a cair com o aumento da concentração de fenol.

Tomar e Chakraborty (2018) obtiveram relação PN/PS de 3,33, 2,48 e 2,01 para 6, 12 e 24 h de ciclo em um RBS de LGA. Os autores ressaltam a importância das proteínas na formação dos grânulos e sua maior contribuição nessa etapa em relação aos polissacarídeos. Huang *et al.* (2015) reportaram conteúdo de PN de 183 mg.g⁻¹SSV e de PS de 56 mg.g⁻¹SSV. Os teores de PN obtidos por esses autores foram maiores do que o dobro dos observados em alguns dias deste trabalho, já os de PS foram similares. Zheng, Li e Wang (2020) notaram que, após 28 dias de inserção de fenol a um sistema de RBS com LGA, teores de PN e PS eram iguais a 68 e 247 mg.g⁻¹SSV. Além disso, esses autores observaram um aumento desses valores quando comparados aos dos grânulos sem adição de fenol e ressaltaram que o aumento da densidade e do conteúdo de PN e PS contribuiu para a maior tolerância dos organismos à toxicidade do fenol. He *et al.* (2021) perceberam que o teor de PS foi sempre maior que o de PN, mesmo com o aumento da concentração de fenol ao longo do experimento, diferentemente do observado neste estudo, em que apenas em alguns dias o teor de PS foi maior que o de PN. Wei *et al.* (2020) evidenciam que o aumento do conteúdo de

EPS no lodo esteve ligado à melhoria da adsorção de clorofenol, facilitando sua transferência da fase líquida para o grânulo em um RBS.

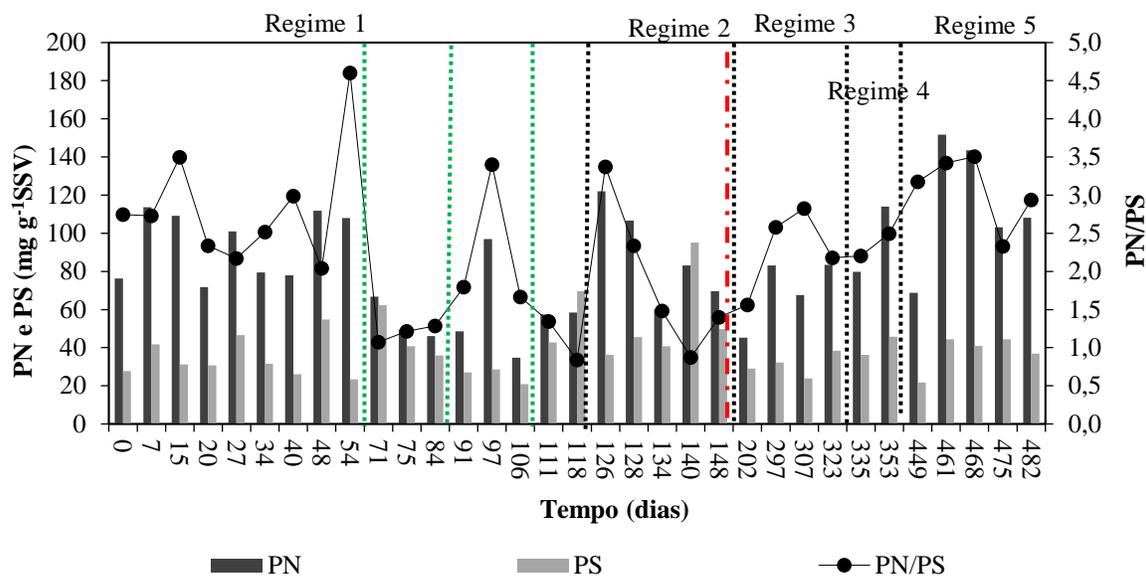


Figura 4.41: Conteúdo de proteínas e polissacarídeos e relação PN/PS ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.6.7 Sólidos no Reator

Nas Figuras 4.41 e 4.42 estão mostrados, respectivamente, o perfil temporal dos sólidos suspensos voláteis, fixos e totais dentro do reator, bem como a relação SSV/SST, e a concentração média de sólidos por concentração de fenol aplicada.

Durante o regime 1, até a inserção de 2 mg.L⁻¹ de fenol, houve um aumento da concentração de sólidos no reator, tendo como média 7,74 mgSST.L⁻¹. Com 2 mg.L⁻¹ de fenol, houve uma pequena redução no teor de sólidos, mas esse parâmetro permaneceu dentro de uma faixa estreita nas outras concentrações de fenol aplicadas no 1º regime, sendo os valores médios obtidos de 6,72 mgSST.L⁻¹, 5,18 mgSST.L⁻¹ e 6,04 mgSST.L⁻¹ para 2, 5 e 10 mg.L⁻¹ de fenol, respectivamente.

Com a inserção de 20 mg.L^{-1} de fenol no regime 2, houve um aumento no teor de sólidos mesmo antes do início da pandemia, que se intensificou com o tempo. O teor médio de sólidos foi de $7,79 \text{ mgSST.L}^{-1}$ e até este momento não havia sido observada redução da fração de sólidos suspensos fixos no reator. Já durante o regime 3, os SSV e SST aumentaram, enquanto os suspensos fixos decresceram. A concentração de SST apresentou média de $9,71 \text{ mg.L}^{-1}$.

A partir do regime 4, os SSV ($11,48 \text{ mg.L}^{-1}$) e SST ($6,64 \text{ mg.L}^{-1}$) começaram a diminuir, acompanhando a tendência dos SSF, notada no regime anterior. Esta redução no teor de sólidos ficou mais acentuada no regime 5, alcançando $1,41 \text{ mgSST.L}^{-1}$, no fim do regime. Isto foi devido às mudanças nas características da biomassa. O aumento da concentração de fenol no reator e a diminuição do acetato acarretaram no maior consumo de fenol na fase da aeração, que favoreceu o crescimento dos OHO, que em sua maioria formam agregados filamentosos na forma de flocos, que prejudicam as propriedades de sedimentação. Isso repercutiu no seu arraste do reator durante a etapa de sedimentação.

A relação SSV/SST permite depreender o teor de componentes orgânicos e inorgânicos nos sólidos. Observa-se uma tendência de aumento desta relação ao longo dos regimes em função da redução do teor de sólidos fixos na biomassa. Possivelmente este resultado esteja relacionado à redução da comunidade de OAP. Estes organismos acumulam grandes quantidades de polifosfato em suas células, sendo, portanto, responsáveis por aumentar o conteúdo inorgânico dos sólidos. Castellanos *et al.* (2020) relataram um aumento nos sólidos fixos do LGA decorrentes do aumento de polifosfato no lodo causado pelo enriquecimento do mesmo em OAP quando a idade do lodo foi reduzida de 20 para 15 dias. Com o aumento da concentração de fenol, a atividade dos OAP reduziu drasticamente, permitindo inferir que houve diminuição brusca destes organismos na comunidade bacteriana dos grânulos.

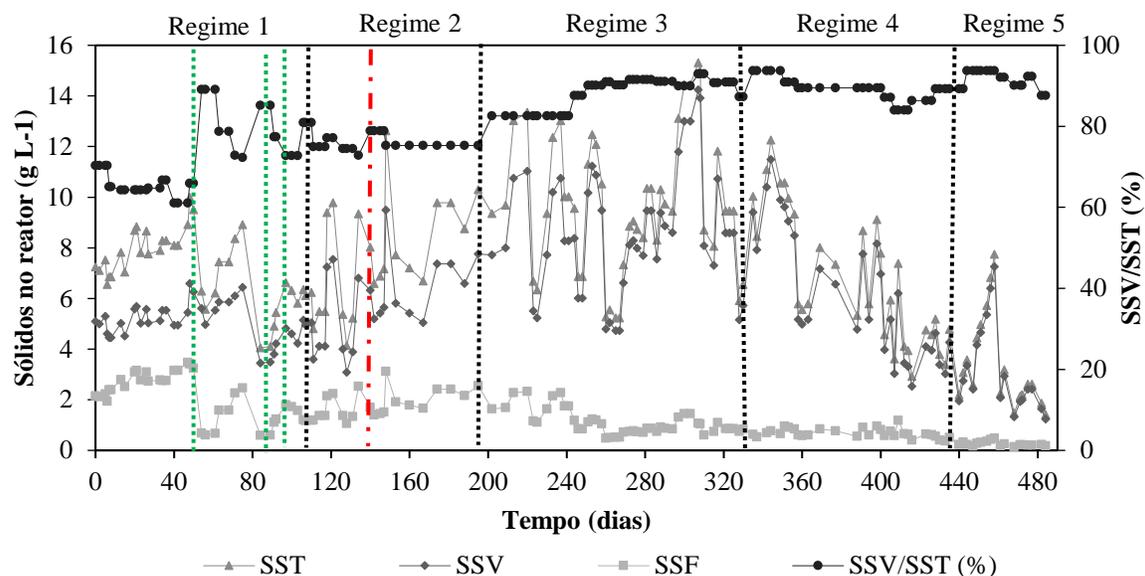


Figura 4.42: Perfil temporal dos sólidos suspensos dentro do reator. SST: sólidos suspensos totais, SSV: sólidos suspensos voláteis, SSF: sólidos suspensos fixos. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

Em outros trabalhos relacionados à operação de sistemas de LGA, Castellanos *et al.* (2020) reportaram uma concentração de SST de 9,6 g.L⁻¹ sob idade do lodo de 15 dias e 5,3 g.L⁻¹ sob 20 dias. De Graaff, Van Loosdrecht e Pronk (2020) e Henry *et al.* (2016) obtiveram teor de sólidos de 11,5 gSST.L⁻¹ e 6,4 gSST.L⁻¹, respectivamente. Tomar e Chakraborty (2018), reportaram teor de SSV de 4,3 g.L⁻¹ em RBS com tempo de ciclo de 6 h, já em 12 e 24 h de ciclo estes teores foram de 2,01 e 2,28 g SSV L⁻¹.

Assim, neste trabalho o teor de sólidos foi similar ao reportado por Henry *et al.* (2016), quando em 2, 10 e 100 mg.L⁻¹ de fenol. Em idades de lodo de 15 dias (até 20 mg.L⁻¹ de fenol), não se obteve o mesmo teor de sólidos que Castellanos *et al.* (2020), e em 200 mg.L⁻¹ de fenol, o teor de sólidos foi parecido com o obtidos por Tomar e Chakraborty (2018).

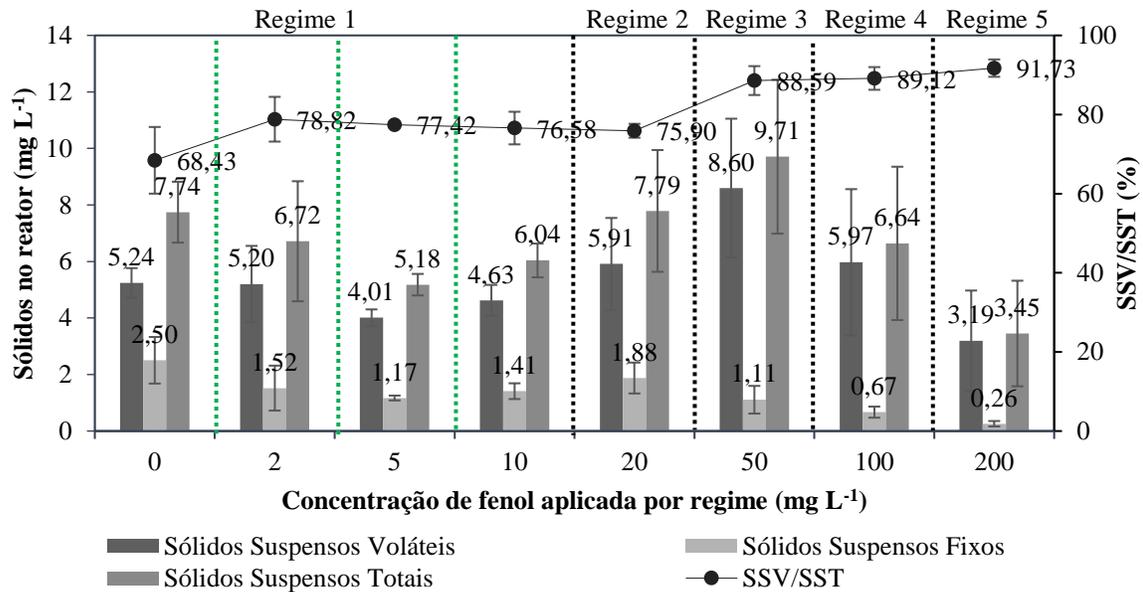


Figura 4.43: Concentração média de sólidos suspensos no reator em função da concentração de fenol aplicada. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.6.8 Sólidos no efluente

O perfil temporal dos sólidos suspensos totais, voláteis e fixos e a relação SSV/SST no efluente está mostrado na Figura 4.43 e a média desses parâmetros está ilustrada na Figura 4.44.

A inserção de fenol no regime 1 gerou um decréscimo na concentração de sólidos, no efluente, de 0,07 para 0,05 gSST.L⁻¹. Porém, com a inserção de 5 e 10 mg.L⁻¹, os sólidos suspensos totais voltar a aumentar gradativamente, sendo as médias de 0,07 e 0,09 gSST.L⁻¹, respectivamente, para cada uma dessas condições.

No regime 2, a princípio, o aumento da concentração de fenol de 10 para 20 mg.L⁻¹ gerou uma redução no teor de sólidos no efluente, o que pode ser devido ao aumento das EPS que fez com que mais biomassa ficasse aglutinada, contudo ao final do regime, este teor retornou a valores parecidos com os observados no regimes 1. Esta perda de sólidos no final do regime pode ter sido devida aos problemas que ocorreram durante o isolamento social, como a falta de aeração e desligamento do reator durante alguns ciclos, que causaram

a floculação de parte da biomassa e sua remoção do reator. Apesar dessa variação de sólidos no regime 2, o valor médio foi 0,07 gSST.L⁻¹, igual à condição sem fenol na alimentação.

A princípio, durante o regime 3, houve aumento do teor de sólidos no efluente, que pode ter sido ocasionado pelo choque de fenol, afetando parte da biomassa e ocasionando o rompimento dos grânulos. No entanto, logo o teor de SST decresceu e voltou ao valor similar ao observado no regime anterior, com média de 0,09 gSST.L⁻¹, valor ligeiramente superior ao obtido na ausência de fenol.

O mesmo comportamento notado no regime 3 ocorreu no regime 4, no início do mesmo houve um aumento do teor de sólidos no efluente e próximo ao meio do regime a concentração de sólidos voltou a valores similares aos observados no regime anterior. Contudo, o maior teor médio de sólidos no efluente foi obtido neste regime, 0,11 gSST.L⁻¹. Este aumento da média, em comparação aos regimes anteriores, é devido ao aumento no consumo de DQO durante a aeração, que favoreceu o desenvolvimento dos OHO, muitos deles filamentosos que são arrastados do reator durante a etapa de descarte do ciclo.

O regime 5 também foi caracterizado pelo aumento do teor de sólidos no efluente, este claramente ocasionado pelo consumo preferencial de matéria orgânica durante a aeração por parte dos OHO. Esses criam estruturas filamentosas que são mais leves e podem ser arrastadas mais facilmente do reator ao longo dos ciclos de operação. Apesar disso, não ficou tão evidente essa presença de sólidos no efluente, pois como a análise só era realizada uma vez por semana, nos dias sem análise pode ter havido maior arraste de sólidos, que não foi percebido nos dados obtidos. Assim, é importante avaliar os resultados referentes aos sólidos no reator juntamente ao de sólidos no efluente, para que se entenda a tendência ocorrida durante o regime 5.

A relação SSV/SST dos sólidos no efluente obteve tendência de crescimento com o aumento da concentração de fenol na alimentação. Isto se deve à menor atividade dos OAP, cujas cadeias de polifosfato acumuladas internamente são parte importante dos sólidos fixos. Além da redução de sua atividade, estes organismos contribuíram menos para a biomassa bacteriana formada, logo os sólidos fixos seguiram a mesma tendência, o que fez com que os sólidos voláteis se tornassem o componente principal dos sólidos suspensos do efluente.

Carucci *et al.* (2010), avaliando um RBS com LGA alimentado com 1000 mg.L⁻¹ de acetato de sódio e 50 mg.L⁻¹ de clorofenol, observaram concentração de sólidos no efluente de 71,4 mgSST.L⁻¹ (0,07 gSST.L⁻¹). Esse valor foi similar ao obtido neste estudo até o regime 2. O aumento de sólidos no efluente neste experimento foi devido à redução da concentração de acetato, este quando presente favorece os OAP e OAG, que são fundamentais para a boa estabilidade dos grânulos.

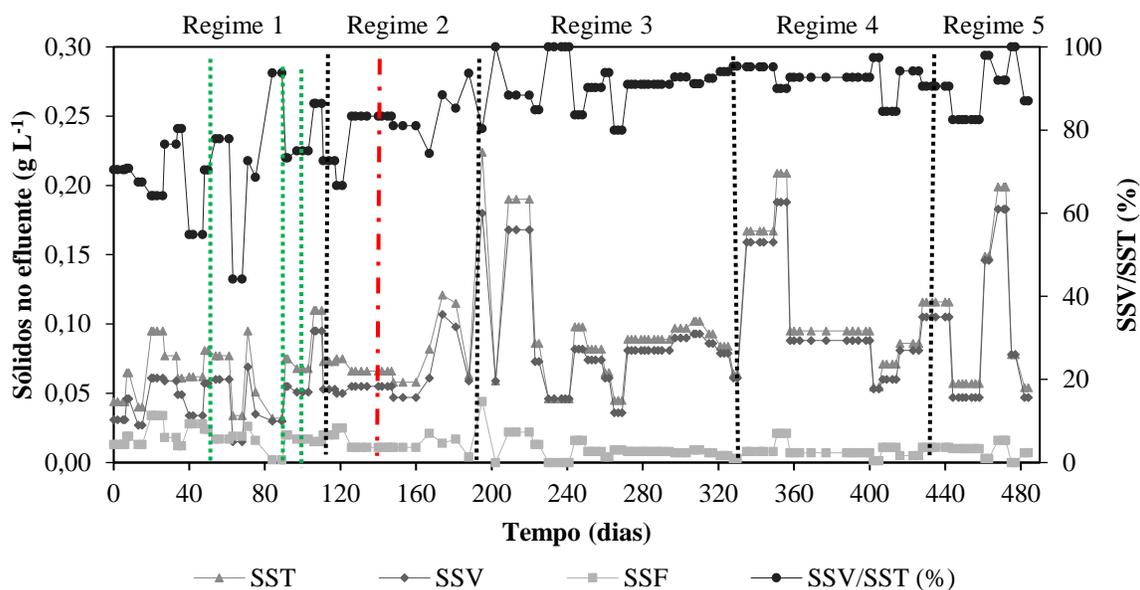


Figura 4.44: Perfil temporal dos sólidos suspensos no efluente. SST: sólidos suspensos totais, SSV: sólidos suspensos voláteis, SSF: sólidos suspensos fixos. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

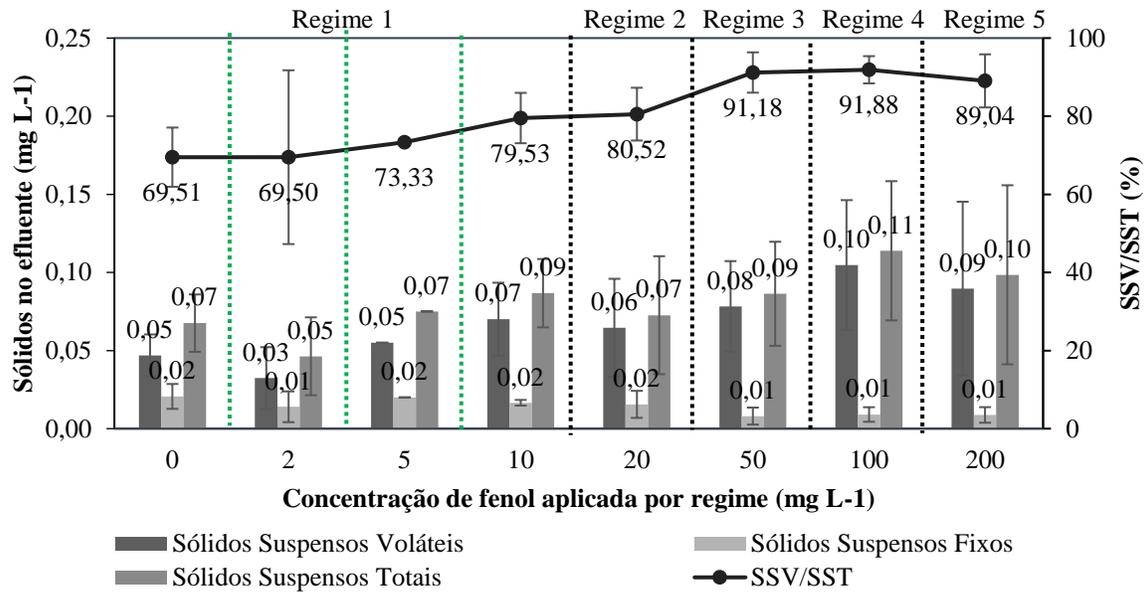


Figura 4.45: Concentração média de sólidos suspensos no reator em função da concentração de fenol aplicada. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.6.9 Idade do Lodo

A idade do lodo está apresentada na Figura 4.45. Esta foi mantida inicialmente em torno de 15 dias, o que é propício ao desenvolvimento dos OAP, favorecidos em idades de lodo menores. Em alguns dias, a idade do lodo foi menor do que a desejada, isto foi devido à perda de sólidos do reator de forma inesperada a partir do sistema automatizado ou por problemas externos. No meio do regime 3, foi utilizada a estratégia de aumento da idade do lodo para o favorecimento da comunidade nitrificante, visto que a remoção de amônio se encontrava bastante comprometida. A partir de então houve uma tentativa de manter a idade do lodo próxima a 20 dias. O estudo conduzido por Castellanos *et al.* (2020) investigou a relevância da idade do lodo na operação de um RBS de lodo granular, na remoção simultânea de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. Os autores ressaltaram que, apesar do processo de remoção biológica de fósforo necessitar de TRS menores, a nitrificação requer o contrário. Logo, um meio termo se fez necessário. Além disso, foi observado que, independentemente da idade do lodo, a remoção de DQO não era afetada.

No regime 4, devido à redução do teor de sólidos no reator, houve uma redução na idade do lodo, apesar de em alguns dias ter sido próxima a 20 dias. A tendência de decréscimo seguiu até o início do regime 5, neste houve um aumento da idade do lodo, apesar do menor teor de sólidos, quando comparado aos regimes anteriores. Entretanto, devido ao surgimento dos organismos filamentosos, houve um aumento da idade do lodo, que logo decresceu devido ao arraste de parte dessa biomassa, como pode ser observado nas Figuras 4.38 e 4.39. O aumento dos sólidos no efluente, especialmente de sólidos suspensos voláteis, denota esta perda de biomassa nos regimes 4 e 5.

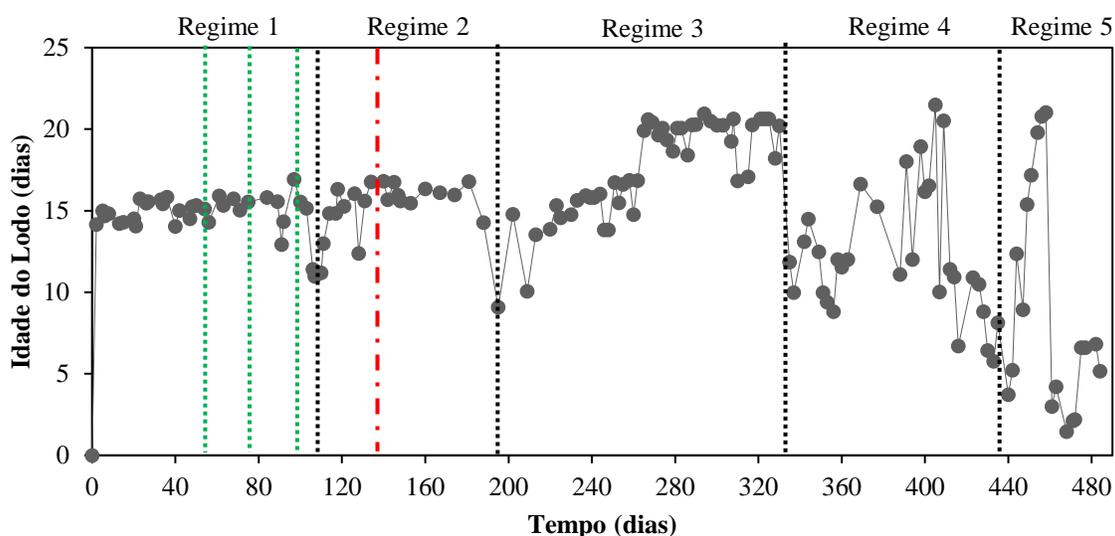


Figura 4.46: Idade do lodo ou tempo de retenção dos sólidos (TRS) ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.6.10 Produção de Lodo

A produção de lodo ao longo dos regimes também foi avaliada e está mostrada na Figura 4.46. O regime 1 foi caracterizado por uma produção de lodo média de 0,85 gSSV.dia⁻¹. Entretanto, com a inserção de fenol, a produção foi alterada, sendo de 0,86, 0,94, 0,73 e 0,68 gSSV.dia⁻¹ para 0, 2, 5 e 10 mg.L⁻¹ de fenol. Neste regime, nas maiores concentrações de fenol, há uma redução na produção de lodo.

A produção de lodo no regime 2 teve como média 1,04 gSSV.dia⁻¹, mais especificamente, antes da pandemia foi de 0,95 gSSV.dia⁻¹ e com o início da pandemia 1,15 gSSV.dia⁻¹, indicando uma tendência de aumento da produção de lodo. Esta tendência de aumento continuou no regime 3, cuja média foi de 1,16 gSSV.dia⁻¹. Houve uma leve queda na produção de biomassa no 4º regime, tendo como média 1,09 gSSV.dia⁻¹, e com perfil crescente ao longo do tempo durante o regime 5, a produção média de lodo foi de 1,25 gSSV.dia⁻¹.

A produção de lodo está diretamente ligada à comunidade microbiana que compõe a biomassa e a forma que ocorre o consumo de matéria orgânica, seja em condições anaeróbias ou aeróbias. Observa-se que, após o início da pandemia, a produção de lodo aumentou, chegando a valores máximos no regime 3, em que a concentração de fenol era de 50 mg.L⁻¹. Isto indica uma possível mudança na composição da biomassa. Durante os regimes 1 e 2, antes da pandemia, a maior parte da matéria orgânica era consumida na fase de alimentação anaeróbia, seja por OAP ou OAG. Esses organismos são de crescimento mais lento em detrimento de bactérias heterotróficas que dependem de aceptor de elétrons para o consumo de substrato (OHO), logo, induzem uma menor produção de lodo. Porém, após o início da pandemia e as dificuldades de manutenção diária da operação do reator, junto com o aumento gradativo das concentrações de fenol inseridas ao reator, o desenvolvimento dos OHO de crescimento rápido foi favorecido.

Apesar dos OHO possuírem crescimento mais acelerado do que os OAP, OAG e nitrificantes, o fato de causarem a floculação do lodo fez com que a biomassa fosse removida do reator, especialmente nos regimes 4 e 5, o que dificultou a avaliação de seu crescimento.

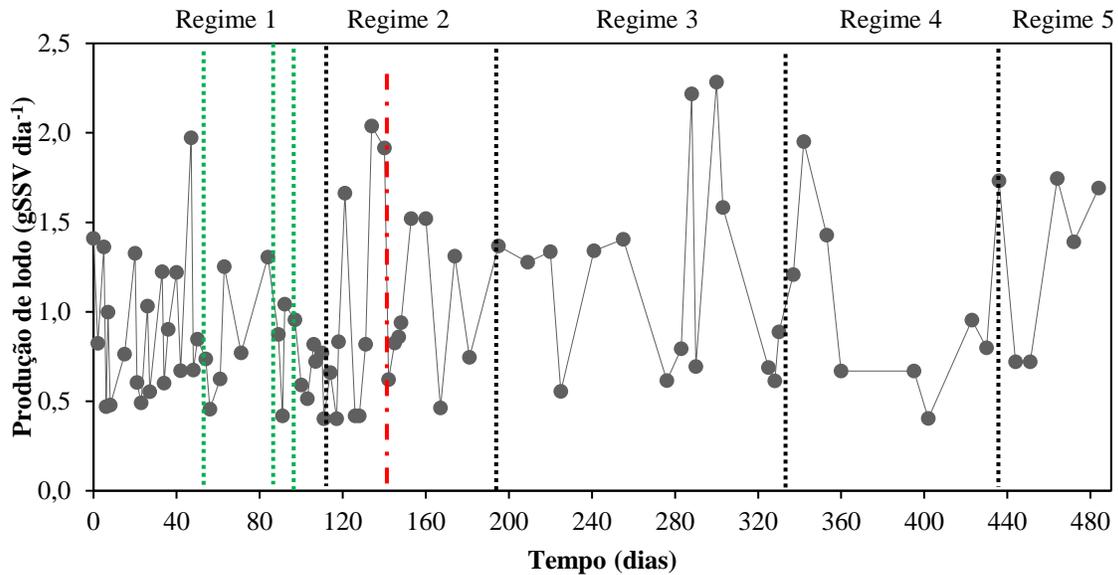


Figura 4.47: Produção de lodo ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 mg.L⁻¹). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

4.6.11 Fator de rendimento substrato em células ($Y_{X/S}$)

A Figura 4.47 apresenta o fator de rendimento substrato-célula ($Y_{X/S}$) ao longo dos regimes. O valor médio de $Y_{X/S}$ para todos os regimes foi de 0,43 gSSV.g⁻¹DQO_{consumida}. A média por regime foi de 0,339, 0,331, 0,396, 0,346 e 0,305 gSSV.g⁻¹DQO_{consumida} para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

Observa-se uma tendência de decréscimo deste fator durante o regime 1 à medida que se aumenta a concentração de fenol inserida, de 0,369 para 0,373, 0,262 e por fim 0,238 gSSV.g⁻¹DQO_{consumida}. No regime 2, antes do início da pandemia, o $Y_{X/S}$ se mantinha em valores baixos, tendo como média 0,270 gSSV.g⁻¹DQO_{consumida}, todavia com o início da pandemia este aumentou para 0,439 gSSV.g⁻¹DQO_{consumida}. A tendência de fator de rendimento maior que no primeiro regime permaneceu no regime 3 (0,396 gSSV.g⁻¹DQO_{consumida}) e no regime 4, houve um decréscimo no fator de rendimento que continuou no regime 5, sendo o menor valor de $Y_{X/S}$ observado durante este regime. Esses resultados nos permitem inferir que seja pela modificação da estrutura da comunidade microbiana afetada pelos efeitos de maiores concentrações de fenol.

Devlin *et al.* (2018) obtiveram $Y_{x/S}$ na faixa de 0,13 a 0,25 $\text{gSSV}\cdot\text{g}^{-1}\text{DQO}_{\text{consumida}}$ e ressaltam que à medida que o TRS aumentou, o coeficiente de rendimento diminuiu. Já Castellanos *et al.* (2020) observaram um fator de rendimento substrato em célula de 0,24, 0,48, 0,61 e 0,68 $\text{gSSV}\cdot\text{g}^{-1}\text{DQO}_{\text{consumida}}$, para as idades do lodo de 47 a 61 dias (sem controle desse parâmetro), 30, 20 e 15 dias, respectivamente. Estes dois estudos demonstram a tendência de diminuição de $Y_{x/S}$ com o aumento da idade de lodo.

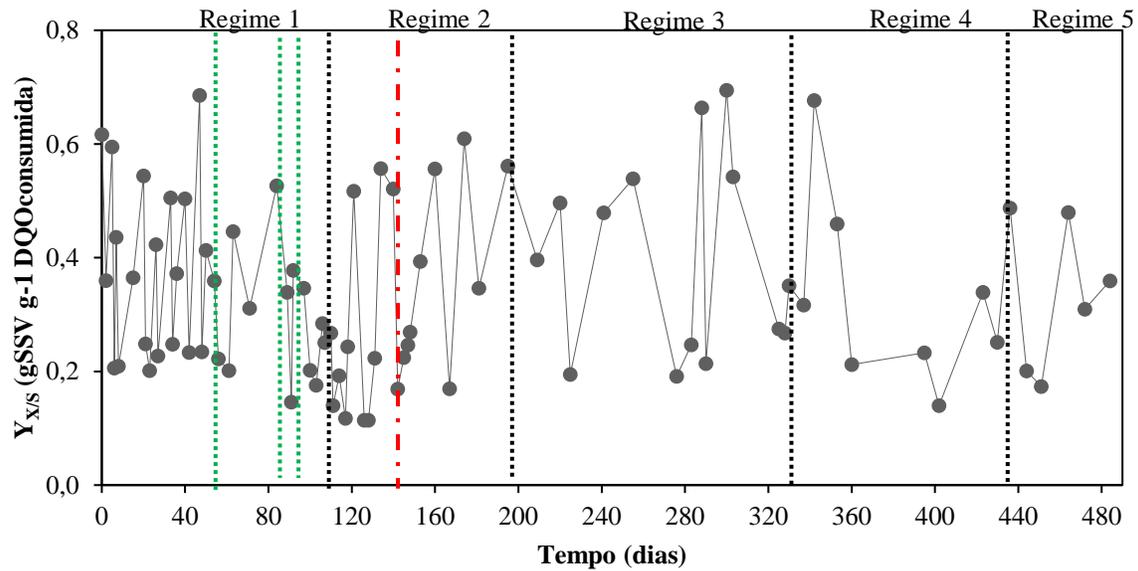


Figura 4.48: Fator de rendimento substrato-célula ($Y_{x/S}$) ao longo dos regimes. A linha tracejada em vermelho demarca o início da pandemia. As linhas tracejadas em verde indicam os períodos dentro do Regime 1 em que se aplicou concentrações distintas de fenol (2, 5 e 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). As linhas tracejadas em preto separam os diferentes regimes de operação.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões desse trabalho obtidas a partir da operação do reator de lodo granular aeróbio (LGA) operado em bateladas sequenciais foram divididas em partes, de acordo com os componentes do efluente sintético que foram removidos, seguindo a ordem conforme foram apresentados os resultados e a discussão.

5.1 Matéria Orgânica

A remoção de matéria orgânica, medida em termos de demanda química de oxigênio (DQO), se deu principalmente durante a fase anaeróbia devido à sua utilização por parte dos organismos acumuladores de polifosfato (OAP) e/ou acumuladores de glicogênio (OAG) para a produção do PHA, especialmente na presença de acetato na alimentação. Após a inserção de fenol, observou-se que a DQO efluente aumentou, provavelmente devido à geração de subprodutos não biodegradáveis decorrentes da degradação desse composto.

A mudança da fonte de carbono de acetato para fenol não influenciou na remoção global de DQO, contudo as condições em que a mesma foi removida mudaram. Quando somente fenol estava presente no afluente, a maior parte da DQO foi removida durante a aeração, sugerindo uma redução na atividade de OAP e OAG, capazes de remover matéria orgânica sem a presença de aceptores de elétrons. Além disso, a eficiência global de remoção de DQO alcançou o menor valor (83%). Porém, após o choque causado pela inserção de 200 mg.L⁻¹ de fenol, a biomassa se adaptou e a remoção de DQO ao longo do ciclo chegou a valores acima de 90%.

O fenol se mostrou bastante biodegradável, sendo a menor remoção global desse composto de 89%, observada após a alimentação conter fenol como única fonte de carbono. Em geral, sua remoção se manteve próxima a 100%, potencialmente obtida em função do co-metabolismo do acetato.

5.2 Fósforo

A remoção de fósforo foi próxima a 100% durante o período em que manutenção do reator era feita rotineiramente, com controle rígido da idade do lodo em 15 dias, indicando boa atividade dos OAP. Com o início da pandemia, a idade do lodo aumentou significativamente, visto que não era mais possível realizar este controle a cada dois dias. Isto acarretou na gradativa diminuição da remoção de fósforo do sistema até valores próximos a zero.

A influência das dificuldades de operação e manutenção do reator com LGA devido ao início do período de isolamento social na remoção de fósforo é bastante evidente. Com 20 mg.L⁻¹ de fenol, antes do início da pandemia, foi possível remover acima de 95% de fósforo, apesar da sua menor liberação anaeróbia em comparação à condição operacional anterior na qual o teor de fenol era inferior a 10 mg.L⁻¹. Após o início da pandemia, os efeitos da idade do lodo somaram-se aos do fenol, reduzindo drasticamente a liberação de fósforo até valores próximos a zero, já com 50 mg.L⁻¹ de fenol no afluente. Nessas circunstâncias, houve a redução da atividade dos OAP, e esses foram em parte removidos do reator, conforme indicado pela redução do teor de fósforo no lodo, de 70 a 22 mgP.g⁻¹SSV. Como a DQO da alimentação ainda era removida durante a fase anaeróbia, acredita-se que os OAG passaram a contribuir em maior proporção na remoção de DQO, com exceção da condição experimental com 200 mg.L⁻¹ de fenol, na qual a matéria orgânica passou a ser oxidada aerobiamente por organismos heterotróficos ordinários.

5.3 Nitrogênio

A remoção de amônio foi próxima a 100% na presença de 2, 5, 10 e 20 mg.L⁻¹ de fenol, sendo o nitrato o composto nitrogenado oxidado predominante no efluente. Com a impossibilidade de manutenção da boa operação do reator, a eficiência de remoção de amônio decaiu bruscamente no final do período de inserção de 20 mg.L⁻¹ de fenol. Com a adição de 50 mg.L⁻¹, a idade de lodo foi aumentada para 20 dias para favorecer os organismos nitrificantes, estratégia que promoveu um aumento da remoção de amônio. Porém, mesmo com a idade do lodo sendo mantida em 20 dias, a eficiência de remoção de amônio diminuiu,

especialmente com o aumento da concentração de fenol para 100 e 200 mg.L⁻¹. Além disso, observou-se a ocorrência de nitrificação parcial, com nitrito passando a ser o produto principal da nitrificação.

Na presença de 200 mg.L⁻¹ de fenol, foram registradas as menores eficiências de remoção de amônio devido ao maior consumo de DQO durante a fase de aeração, que acarretou na competição dos nitrificantes com os organismos heterotróficos ordinários pelo oxigênio e espaço na biomassa granular, tendo estes últimos levado vantagem devido ao seu crescimento mais acelerado.

5.4 Características da biomassa granular

A inserção gradual de fenol tornou os grânulos mais lisos e com interior escuro, resultado do aumento de tamanho, que possivelmente gerou zonas anaeróbias. Além disso, com 200 mg.L⁻¹ de fenol na alimentação, organismos filamentosos surgiram em volta dos grânulos, provavelmente, devido ao desenvolvimento de organismos heterotróficos de rápido crescimento em função do consumo de DQO na fase aerada do ciclo do reator. Ao longo dos regimes, maiores diâmetros foram observados com o aumento da concentração de fenol, isto foi devido ao aumento da idade de lodo, que favoreceu grânulos maiores. Apesar da posterior manutenção do tempo de retenção de sólidos em 20 dias, ainda restavam no reator grânulos de tamanhos grandes, especialmente nas maiores concentrações de fenol.

Em posse dos resultados obtidos, conclui-se que, em geral, a utilização do processo de LGA para o tratamento de efluente contendo fenol é viável, e se torna vantajosa em relação ao processo de lodos ativados pela possibilidade de remoção simultânea de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. No entanto, em maiores concentrações de fenol (tal como 200 mg.L⁻¹), alguns ajustes do ciclo do reator em batelada sequencial são necessários para garantir a estabilidade da biomassa granular e o desenvolvimento e adaptação de organismos nitrificantes e acumuladores de polifosfato.

5.5 Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar concentrações de fenol maiores que 200 mg.L⁻¹ mediante operação estável do reator nas concentrações prévias;

- Identificar os intermediários produzidos na degradação de acetato e do fenol, este último especialmente, na presença e ausência do primeiro;
- Caracterizar a comunidade microbiana dos grânulos ao longo dos regimes;
- Otimizar o ciclo operacional do reator no intuito de permitir maior conversão anaeróbia do fenol em altas concentrações e aumentar a estabilidade;
- Avaliar a liberação de óxido nitroso (N_2O) pelo reator de LGA somente na presença de acetato e na substituição gradativa deste para fenol para melhor compreensão do balanço do nitrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, N.; UJANG, Z.; YAHYA, A.. Aerobic granular sludge formation for high strength agro-based wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 12, p.6778-6781, jun. 2011.

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.

ALEXANDRE, V. M. F.; CASTRO, T. M. S. de; MACHADO, J. P. G. L.; SANTIAGO, V. M. J.; de CERQUEIRA, C. F.P.; FREIRE, D. M. G.; CAMMAROTA, M. C.. **Minimização de resíduos sólidos por adição de biossurfactante em sistema de lodos ativados tratando efluente de refinaria de petróleo**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20, 2014, Florianópolis.

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.

ALMADA, R. B.. **Avaliação de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) em série para tratamento de diferentes efluentes de refinaria de petróleo visando ao reuso industrial**. 2012. 287 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A. C.; SMITH, R.. The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, n. 1, p.33-46, mar. 2007.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Refino**. 2020b. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natutal/petroleo/refino>>. Acesso em: 17 fev. 2020.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Petróleo**. 2020a. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natutal/petroleo?view=default>>. Acesso em: 17 fev. 2020.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico 2019**. 2020c. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5237-anuario-estatistico-2019>>. Acesso em: 17 fev. 2020.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. In: **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – 2019**, Rio de Janeiro, 2019.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1976, “**Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.**”, 14^a ed , American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C..

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992, “**Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.**”, 18^a ed., American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C..

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998, “**Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.**”, 20^a ed, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C..

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.

BARWAL, A.; CHAUDHARY, R.. To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: a review. **Reviews In Environmental Science And Biotechnology**, v. 13, n. 3, p.285-299, 9 abr. 2014.

BASSIN, J. P. **Nitrificação de efluentes salinos em reatores de leito móvel com biofilme e biorreatores agitados**. Dissertação (mestrado): Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

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.; Dezotti, M.. Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR). 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.

BASSIN, J.P.; TAVARES, D.C.; BORGES, R.C.; DEZOTTI, M.. Development of aerobic granular sludge under tropical climate conditions: the key role of inoculum

adaptation under reduced sludge washout for stable granulation. **Journal of Environmental Management**, v. 230, p. 168-182, jan. 2019.

BEUN, J. J.; HENDRICKS, A.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; MORGENROTH, E.; WILDERER, P. A.; HEIJNEN, J. J.. Aerobic Granulation in a Sequencing Batch Reactor. **Water Research**, v. 33, n. 10, p. 2283-2290, 1999.

BIDONE, E. D.; SANTELLI, R. E.; CORDEIRO, R. C.; GAMBOA, C. M.; CAMAZ, F. R.; JORGE, F. G.; CARVALHO, M. F. B.. **Duque de Caxias (REDUC) sobre águas e avaliação do impacto do descarte de efluentes líquidos da refinaria em sedimentos fluviais, RJ, Brasil**. In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE, 2008, Rio de Janeiro.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução n° 430 de 13 de maio de 2011*. Brasília, DF, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução n° 357 de 18 de março de 2005*. Brasília, DF, 2005.

BRDJANOVIC, D.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HOOIJMANS, C. M.; ALAERTS, G. J.; HEIJNEN, J. J.. Minimal aerobic sludge retention time in biological phosphorus removal systems. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 60, n. 3, p. 326-332, nov. 1998.

BRDJANOVIC, D.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HOOIJMANS, C.M.; ALAERTS, G.J.; HEIJNEN, J.J.. Temperature effects on physiology of biological phosphorus removal. **J. Environ. Eng**, v. 123, p.144-153, 1997.

BRITO, J. M.;RANGEL, M. C.. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p.114-122, jan. 2008.

BUENO, R. F.; RIVERA, M. M.; LENI, C.. Desempenho de um reator sequencial com biofilme em leito móvel sob diferentes concentrações de oxigênio. **HOLOS Environment**, v. 15, n. 2, p.180-193, set. 2015.

CALUWÉ, M.; DOBBELEERS, T.; D'AES, J.; MIEE, S.; AKKERMANS, V.; DAENS, D.; GEUENS, L.; KIEKENS, F.; BLUST, R.; DRIES, J.. Formation of aerobic granular sludge during the treatment of petrochemical wastewater. **Bioresource Technology**, v. 238, p.559-567, ago. 2017.

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.

CARUCCI, A.; MILIA, S.; CAPPAL, G.; MUNTONI, A.. A direct comparison amongst different technologies (aerobic granular sludge, SBR and MBR) for the treatment of wastewater contaminated by 4-chlorophenol. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 1119-1125, maio 2010

CARUCCI, A.; MILIA, S.; GIOANNIS, G. de; PIREDDA, M.. Acetate-fed aerobic granular sludge for the degradation of chlorinated phenols. **Water Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 309-315, 1 ago. 2008.

CARUCCI, A.; MILIA, S.; DE GIOANNIS, G.; PIREDDA, M.. Acetate-fed aerobic granular sludge for the degradation of 4-chlorophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p.483-490, jul. 2009.

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.

CASSIDY, D.P.; BELIA, E.. Nitrogen and phosphorus removal from an abattoir wastewater in a SBR with aerobic granular sludge. **Water Research**, v. 39, n. 19, p. 4817-4823, nov. 2005.

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.

CHUANG, S-H.; OUYANG, C-F.. The biomass fractions of heterotrophs and phosphate-accumulating organisms in a nitrogen and phosphorus removal system. **Wat. Res.**, v. 34, n. 8, p. 2283-2290, 2000.

COELHO, A.; CASTRO, A. V.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR, G. L.. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p.178-184, set. 2006.

CORSINO, S. F.; CAMPO, R.; BELLA, G. DI; TORREGROSSA, M.; VIVIANI, G.. Cultivation of granular sludge with hypersaline oily wastewater. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 105, p.192-202, nov. 2015.

DE GRAAFF, D. R.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; PRONK, M.. Biological phosphorus removal in seawater-adapted aerobic granular sludge. **Water Research**, v. 172, p. 115531, abr. 2020.

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

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

DE KREUK, M.K.; PICIOREANU, C.; HOSSEINI, M.; XAVIER, J.B.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.. Kinetic model of a granular sludge SBR: influences on nutrient removal. **Biotechnology And Bioengineering**, v. 97, n. 4, p. 801-815, 18 dez. 2006.

DEVLIN, T. R.; KOWALSKI, M. S.; DI BIASE, A.; OLESZKIEWICZ, J. A.. Kinetics of aerobic granular sludge treating low-strength synthetic wastewater at high dissolved oxygen. **Environmental Technology**, v. 41, n. 11, p. 1455-1463, 8 nov. 2018.

DI BELLA, G.; TORREGROSSA, M.. Aerobic granular sludge for leachate treatment. **Chemical Engineering Transactions**, v. 38, p.493-498, 2014. AIDIC: Italian Association of Chemical Engineering.

DI BIASE, A.; KOWALSKI, M. S.; DEVLIN, T. R.; OLESZKIEWICZ, J.A.. Moving bed biofilm reactor technology in municipal wastewater treatment: A review. **Journal Of Environmental Management**, v. 247, p.849-866, out. 2019.

DIAS, I. N.. **MBBR acoplado a filtro lento de areia e a osmose inversa para tratamento de efluente da indústria de petróleo visando reuso**. 2011. 153 f. Tese (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. Abdul. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety And Environmental Protection**, v. 89, n. 2, p.95-105, mar. 2011.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F.. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350–356, mar. 1956.

DUQUE, A. F.; BESSA, V. S.; CARVALHO, M. F.; DE KREUK, M. K.; VAS LOOSDRECHT, M. C. M.; CASTRO, P. M. L.. 2-Fluorophenol degradation by aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor. **Water Research**, v. 45, n. 20, p.6745-6752, dez. 2011.

EKAMA, G. A.. The role and control of sludge age in biological nutrient removal activated sludge systems. **Water Science And Technology**, v. 61, n. 7, p. 1645-1652, 1 abr. 2010.

Empresa de Pesquisa Energética. **Matriz energética e matriz elétrica**. 2019. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 28 nov. 2019.

ENFIL. **COMISSIONAMENTO DA ETDI DA REDUC CONCLUÍDO COM SUCESSO**. 2018. Disponível em: <<http://enfil.com.br/news/23/comissionamento-da-etdi-da-reduc-concluido-com-sucesso>>. Acesso em: 17 fev. 2020.

FENG, Q; CAO, J-S; CHEN,L-N; GUO, C-Y; TAN, J-Y; XU, H-L.. Simultaneous nitrification and denitrification at variable C/N ratio in aerobic granular sequencing batch reactors. **J. Food, Agric. Environ.**, v. 9, n. 34, p.1135-1140, 2011.

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

FUKUSHIMA, T.; ONUKI, M.; SATOH, H.; MINO, T.. Effect of pH reduction on polyphosphate- and glycogen-accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal processes. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 6, p.1432-1439, set. 2010.

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.

GUIMARÃES, L. B.; WAGNER, J.; AKABOCI, T. R. V.; DAUDT, G. C.; NIELSEN, P. H.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; WEISSBRODT, D. G.; COSTA, R. H. R. da. Elucidating performance failures in use of granular sludge for nutrient removal from

domestic wastewater in a warm coastal climate region. **Environmental Technology**, v. 41, n. 15, p. 1896-1911, 10 dez. 2018.

HE, Q.; XIE, Z.; FU, Z.; WANG, H.; CHEN, L.; GAO, S.; ZHANG, W.; SONG, J.; XU, P.; YU, J.. Effects of phenol on extracellular polymeric substances and microbial communities from aerobic granular sludge treating low strength and salinity wastewater. **Science of The Total Environment**, v. 752, p. 141785, jan. 2021.

HENRIET, O.; MEUNIER, C.; HENRY, P.; MAHILLON, J.. Improving phosphorus removal in aerobic granular sludge processes through selective microbial management. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 298-306, jul. 2016

HICKEY, R. F.; WU, W.-M.; VEIGA, M. C.; JONES, R.. Start-up, operation, monitoring and control of high-rate anaerobic treatment systems. **Wat. Sci. Tech.**, v. 24, n. 8, p.207-255, 1991.

HIDAKA, T.; YAMADA, H.; KAWAMURA, M.; TSUNO, H.. Effect of dissolved oxygen conditions on nitrogen removal in continuously fed intermittent-aeration process with two tanks. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 12, p. 181-188, 2002.

HIGA, C. M.; DELGADO, B. E. P. C.; QUEIROZ, E. M.; PESSOA, F.L. P.. **Minimização do consumo de água: o caso de uma refinaria de petróleo**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campinas.

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.

HUANG, W.; HUANG, W.; LI, H.; LEI, Z.; ZHANG, Z.; TAY, J. H.; LEE, D.-J.. Species and distribution of inorganic and organic phosphorus in enhanced phosphorus removal aerobic granular sludge. **Bioresource Technology**, v. 193, p. 549-552, out. 2015.

INEA. Instituto Estadual do Meio Ambiente. Diretriz DZ-205.R-6, de 25 de setembro de 2007. **Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial**. Rio de Janeiro, RJ, 2007

INEA. Instituto Estadual do Meio Ambiente. Diretriz NT-202.R-10, de 04 de dezembro de 1986. **Critérios E Padrões Para Lançamento de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro, RJ, 1986.

Instituto Brasileiro de Petróleo Gás e Biocombustíveis. **Perspectiva de investimento na indústria brasileira (2018-2021)**. 2019. Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/perspectiva-de-investimento-na-industria-brasileira/>>. Acesso em: 28 nov. 2019.

ISHAK, S.; MALAKAHMAD, A.; ISA, M. H.. Refinery wastewater biological treatment: A short review. **Journal Of Scientific & Industrial Research**, v. 71, n. 1000, p.251-256, abr. 2012.

IZADI, P.; IZADI, P.; ELDYASTI, A.. Design, operation and technology configurations for enhanced biological phosphorus removal (EBPR) process: a review. **Reviews In Environmental Science And Bio/Technology**, v. 19, n. 3, p. 561-593, 11 jun. 2020.

JACOBS, A. C. P.; CORREA, C. Z.; PRATES, K. V. M. C.. Formação de biofilme em diferentes materiais suporte no tratamento biológico de esgoto sanitário. **Saúde e Saneamento Ambiental**, v. 11, n. 08, p.95-109, 2015. XI Fórum Ambiental da Alta Paulista.

JEMAAT, Z.; SUÁREZ-OJEDA, M. E.; PÉREZ, J.; CARRERA, J.. Simultaneous nitrification and p-nitrophenol removal using aerobic granular biomass in a continuous airlift reactor. **Bioresource Technology**, v. 150, p.307-313, dez. 2013.

JERÔNIMO, C. E. M.; BRAGA, E. A.; NOVATO, A. P. S.; COSTA, C. E. S.; MERÇON, F.. Minimização da poluição da água no processo de refino de petróleo. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, Desarrollo y Práctica**, v. 5, n. 2, p.78-92, ago. 2012.

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.

JUNGLES, M. K.; CAMPOS, J. L.; COSTA, R. H. R.. Sequencing batch reactor operation for treating wastewater with aerobic granular sludge. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 01, p.27-33, mar. 2014.

KHAN, M. Z.; KHAN, F.; SABIR, S.. Aerobic granular treatment of 2,4-dichlorophenol. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 4, p.914-920, 9 fev. 2011.

KIM, D.J.; LEE, D.I.; KELLER, J.. Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 3, p. 459-468, 2006.

LAZRAK, A.; MANDI, L.; DJENI, T. N.; NEFFA, M.; OUAZZANI, N.. Assessing biomass diversity and performance of an activated sludge process treating saline table olive processing wastewater. **Environmental Technology**, v. 40, n. 20, p. 2608-2619, 14 mar. 2018.

LEE, D.-J.; HO, K.-L.; CHEN, Y.-Y.. Degradation of cresols by phenol-acclimated aerobic granules. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 89, p.209-215, set. 2011.

LETTINGA, G.; VAN VELSEN, A. F. M.; HOBMA, S. W.; DE ZEEUW, W.; KLAPWIJK, A.. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. **Biotechnology And Bioengineering**, v. 22, p.699-734, 1980.

LEYVA-DÍAZ, J. C.; MARTÍN-PASCUAL, J.; POYATOS, J. M.. Moving bed biofilm reactor to treat wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 4, p.881-910, 19 nov. 2016.

LI, N.; WANG, X.; REN, N.; ZHANG, K.; KANG, H.; YOU, S.. Effects of Solid Retention Time (SRT) on Sludge Characteristics in Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR) Reactor. **Chem. Biochem. Eng.**, v. 22, n. 4, p. 453-458, mar. 2008.

LIN, Y.-M.; LIU, Y.; TAY, J.-H.. Development and characteristics of phosphorus-accumulating microbial granules in sequencing batch reactors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 62, n. 4, p.430-435, 1 set. 2003.

LIU, L.; SHENG, G.-P.; LI, W.-W.; TONG, Z.-H; ZENG, R. J.; LIU, J.-X.; XIE, J.; PENG, S.-C.; YU, H.-Q.. Cultivation of aerobic granular sludge with a mixed wastewater rich in toxic organics. **Biochemical Engineering Journal**, v. 57, p.7-12, nov. 2011.

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.

LIU, Y., TAY, J.-H. The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge. **Water Research**, v. 36, p. 1653-1665, 2002.

LIU, Y.; KANG, X.; LI, X.; YUAN, Y.. Performance of aerobic granular sludge in a sequencing batch bioreactor for slaughterhouse wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 190, p.487-491, ago. 2015.

LIU, Y.; WANG, F.; XIA, S.; ZHAO, J.. Study of 4-t-octylphenol degradation and microbial community in granular sludge. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p.167-171, jul. 2007.

LÓPEZ-PALAU, S.; DOSTA, J.; MATA-ÁLVAREZ, J.. Start-up of an aerobic granular sequencing batch reactor for the treatment of winery wastewater. **Water Science & Technology**, v. 60, n. 4, p.1049-1054, dez. 2009.

LÓPEZ-VÁZQUEZ, C. M.; HOOIJMANS, C. M.; BRDJANOVIC, D.; GIJZEN, H. J.; VAN LOOSDRECHT, M. C.M.. Factors affecting the microbial populations at full-scale enhanced biological phosphorus removal (EBPR) wastewater treatment plants in The Netherlands. **Water Research**, v. 42, n. 10-11, p. 2349-2360, maio 2008.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L. RANDALL, R. J.. Protein measurement with folin phenol reagent. **Journal of Biological Chemistry**, v. 193, p. 265–275, maio 1951

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.

MA, J.-Y.; QUAN, X.-C.; YANG, Z.-F.; LI, A.-J.. Biodegradation of a mixture of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and multiple chlorophenols by aerobic granules cultivated through plasmid pJP4 mediated bioaugmentation. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p.144-151, fev. 2012.

MAIORANO, A. E.; ZUCCOLO-FIERI, M.; CARTER, J. M.; COSTA, A. J. M.; LEITE, J. V.; SANCHEZ, C. R.; MAGOSSI, L. R.; ANDRADE, R. J.; TERRA, M. H.. Influência das condições de aeração no tratamento de efluentes fenólicos com biofilmes em reator aeróbio. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 285-289, dez. 2005.

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

METCALF, L.; EDDY, H. P.. Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos. Tradução de Ivanildo Hespanhol, José Carlos Mierzwa. 5. ed, Nova Iorque: McGraw-Hill; Porto Alegre: AMGH. 2016.

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.

MILIA, S.; PORCU, R.; ROSSETTI, S.; CARUCCI, A.. Performance and Characteristics of Aerobic Granular Sludge Degrading 2,4,6-Trichlorophenol at Different Volumetric Organic Loading Rates. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 44, n. 6, p.615-623, 11 mar. 2016.

MILIA, S.; PORCU, R.; ROSSETTI, S.; CARUCCI, A.. Start-up of a granular sludge sequencing batch reactor for the treatment of 2,4-dichlorophenol-contaminated wastewater. **Water Science & Technology**, v. 10, n. 68, p.2151-2157, jul. 2013.

MISHIMA, K.; NAKAMURA, M.. Self-immobilization of aerobic activated sludge - a pilot study of the aerobic upflow sludge blanket process in municipal sewage treatment. **Water Science & Technology**, Kyoto, v. 23, p.981-990, 1991.

MORGENROTH, E.; SHERDEN, T.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J.; WILDERER, P. A.. Aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor. **Water Science & Technology**, v. 31, n. 12, p.3191-3194, 1997.

MOSQUERA-CORRAL, A.; DE KREUK, M; HEIJNEN, J; VANLOOSDRECHT, M. Effects of oxygen concentration on N-removal in an aerobic granular sludge reactor. **Water Research**, v. 39, n. 12, p. 2676-2686, jul. 2005.

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.

ØDEGAARD, H.. Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 9, p. 17-33, 1 abr. 2006.

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.

ONTIVEROS-VALENCIA, A.; ZHOU, C.; ZHAO, H.-P.; KRAJMALNIK-BROWN, R.; TANG, Y.; RITTMANN, B. E.. Managing microbial communities in membrane biofilm reactors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 102, n. 21, p. 9003-9014, 20 ago. 2018.

PETROBRAS. **Refinaria Duque de Caxias (REDUC)**. 2020b. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-duque-de-caxias-reduc.htm>>. Acesso em: 17 fev. 2020.

PETROBRAS. **Refino**. 2020a. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/refino/>>. Acesso em: 17 fev. 2020.

PETROBRAS. **Relatório de Sustentabilidade 2018**. 2018. Disponível em: <file:///C:/Users/Alan%20Douglas/Desktop/Relatorio_RS_2018_digital.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2020.

Portal da Indústria. **Perfil da Indústria brasileira**. 2020. Disponível em: <<http://industriabrasileira.portaldaindustria.com.br/grafico/total/producao/#/industria-total>>. Acesso em: 05 out. 2020.

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.

PRONK, M.; ABBAS, B.; AL-ZUHAIRY, S. H. K.; KRAAN, R.; KLEEREBEZEM, R.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.. Effect and behaviour of different substrates in relation

to the formation of aerobic granular sludge. **Applied Microbiology And Biotechnology**, v. 99, n. 12, p. 5257-5268, 24 jan. 2015.

RAMOS, C.; AMORIM, C. L.; MESQUITA, D. P.; FERREIRA, E. C.; CARRERA, J.; CASTRO, P. M. L.. Simultaneous partial nitrification and 2-fluorophenol biodegradation with aerobic granular biomass: Reactor performance and microbial communities. **Bioresource Technology**, v. 238, p.232-240, ago. 2017.

RODRIGO, M. A.; SECO, A.; FERRER, J.; PENYA-ROJA, J. M.. The Effect of Sludge Age on the Deterioration of the Enhanced Biological Phosphorus Removal Process. **Environmental Technology**, v. 20, n. 10, p. 1055-1063, out. 1999.

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.; BARROS, A. R. M.; MELO, V. M. M.; FIRMINO, P. I. M.; SANTOS, A. B.. Effects of carbon source on the formation, stability, bioactivity and biodiversity of the aerobic granule sludge. **Bioresource Technology**, v. 278, p. 195-204, abr. 2019.

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.

ROSMAN, N. H.; ANUAR, A. N.; OTHMAN, I.; HARUN, H.; SULONG, M. Z.; ELIAS, S. H.; HASSAN, M. A. H. M.; CHELLIAPAN, S.; UJANG, Z.. Cultivation of aerobic granular sludge for rubber wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 129, p.620-623, fev. 2013.

SANT'ANNA, G. L.. **Tratamento Biológico de Efluente: Fundamentos e Aplicações**. 2. Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2013. 395p.

SANTAELLA, S. T.; SILVA JUNIOR, F. C. G.; COSTA, K. O.; AGUIAR, R.; ARTHAUD, I. D. B.; LEITÃO, R. C.. Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 14, n. 1, p.139-148, mar. 2014.

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.

SCHNEIDER, E. E.. **Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente de indústria do petróleo, com posterior ozonização acoplada a carvão ativado granular com biofilme**. 2010. 191 f. Tese (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SCHOR, A. R.. **Riscos e alternativas para o abastecimento de água em uma refinaria de petróleo Estudo de caso: Refinaria Duque de Caxias -REDUC**. 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SCHWARZENBECK, N.; BORGES, J. M.; WILDERER, P. A.. Treatment of dairy effluents in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor. **Applied Microbiology And Biotechnology**, v. 66, n. 6, p.711-718, 19 nov. 2004.

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.

SWAIN, A. K.; SAHOO, A.; JENA, H. M.; PATRA H.. Industrial wastewater treatment by Aerobic Inverse Fluidized Bed Biofilm Reactors (AIFBBRs): A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p.61-74, jun. 2018.

TAY, S. T.-L.; MOY, B. Y.-P.; JIANG, H.-L.; TAY, J.-H.. Rapid cultivation of stable aerobic phenol-degrading granules using acetate-fed granules as microbial seed. **Journal of Biotechnology**, v. 115, n. 4, p. 387-395, fev. 2005b.

TAY, S. T.-L.; MOY, B. Y.-P.; MASZENAN, A. M.; TAY, J.-H.. Comparing activated sludge and aerobic granules as microbial inocula for phenol biodegradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 67, n. 5, p.708-713, 13 jan. 2005a.

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.

TOMAR, S. K.; CHAKRABORTY, S.. Impact of high phenol loading on aerobic granules from two different kinds of industrial sludge along with thiocyanate and ammonium. **Bioresource Technology**, v. 315, p. 123824, nov. 2020.

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 BENTHUM, W. A. J.; VAN LOOSDRECHT, M. D. M.; HEIJNEN, J. J.. Control of Heterotrophic Layer Formation on Nitrifying Biofilms in a Biofilm Airlift Suspension Reactor. **Biotechnology And Bioengineering**, v. 4, n. 53, p. 397-405, 20 fev. 1997.

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.

VISHNIAC, W.; SANTER, M. The Thiobacilli. **Bacteriological Reviews**, v. 21, n. 3, p. 195–213, 1957.

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.

WAN, W.; HE, D.; XUE, Z.. Removal of nitrogen and phosphorus by heterotrophic nitrification-aerobic denitrification of a denitrifying phosphorus-accumulating bacterium *Enterobacter cloacae* HW-15. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 199-208, fev. 2017.

WANG, F.; LU, S.; WEI, Y.; JI, M.. Characteristics of aerobic granule and nitrogen and phosphorus removal in a SBR. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 1223-1227, maio 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.

WANG, S.-G.; LIU, X.-W.; GONG, W.-X.; GAO, B.-Y.; ZHANG, D.-H.; YU, H.-Q.. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 11, p.2142-2147, ago. 2007.

WEI, D.; LI, M.; MENG, Q.; YAN, L.; FENG, R.; ZHANG, Y.; FAN, D.; PANG, X.; DU, B.; WEI, Q.. Aerobic biodegradation of 2,6-dichlorophenol in a nitrifying granular sludge reactor: system performance and microbial community evolution. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101524, out. 2020.

WEI, D.; SHI, L.; YAN, T.; ZHANG, G.; WANG, Y.; DU, B.. Aerobic granules formation and simultaneous nitrogen and phosphorus removal treating high strength ammonia wastewater in sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 171, p.211-216, nov. 2014.

WEI, D.; WANG, Y.; WANG, X.; LI, M.; HAN, F.; JU, L.; ZHANG, G.; SHI, L.; LI, K.; WANG, B.; DU, B.; WEI, Q.. Toxicity assessment of 4-chlorophenol to aerobic granular sludge and its interaction with extracellular polymeric substances. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p.101-107, maio 2015.

WENTZEL, M. C.; COMEAU, Y.; EKAMA, G. A.; LOOSDRECHT, M. C. M. Vans; BRDJANOVIC, D.. Chapter 7: phosphorus removal. In: HENZE, Mogens; VAN LOOSDRECHT, Mark C. M.; EKAMA, George A.; BRDJANOVI, Damir. **Biological Wastewater Treatment: principles. modelling and design**. Londres: IWA, 2008. p. 1-493.

WHANG, L.-M.; PARK, J. K.. Competition between Polyphosphate- and Glycogen-Accumulating Organisms in Enhanced-Biological-Phosphorus-Removal Systems: effect of temperature and sludge age. **Water Environment Research**, v. 78, n. 1, p. 4-11, jan. 2006.

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.

WINKLER, M.-K.H.; BASSIN, J.P.; KLEEREBEZEM, R.; LANS, R.G.J.M. van Der; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.. Temperature and salt effects on settling velocity in granular sludge technology. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5445-5451, out. 2012.

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.

YANG, G. J.; LI, X. M.; YANG, Q.; LUO, K.. Formation and Characteristics of Aerobic Granular Sludge for Simultaneous Phosphorus and Nitrogen Removal in a SBR. **Advanced Materials Research**, v. 356-360, p. 1630-1636, out. 2011.

YARLAGADDA, V. N.; KADALI, R.; SHAMA, N.; SEKAR, R.; PURATH, V. V.. Rapid Establishment of p-Nitrophenol Biodegradation in Acetate-Fed Aerobic Granular Sludge. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 166, n. 5, p.1225-1235, 29 dez. 2011.

YU, X.; WAN, C.; LEI, Z.; LIU, X.; ZHANG, Y.; TAY, J. H.; LEE, D. J.. Use of aerobic granules for treating synthetic high-strength ammonium wastewaters. **Environmental Technology**, v. 35, n. 14, p.1785-1790, 27 fev. 2014.

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, L.; FENG, X.; ZHU, N.; CHEN, J.. Role of extracellular protein in the formation and stability of aerobic granules. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 41, n. 5, p.551-557, out. 2007.

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.

ZHANG, Y.; TAY, J. H.. Rate limiting factors in trichloroethylene co-metabolic degradation by phenol-grown aerobic granules. **Biodegradation**, v. 25, n. 2, p.227-237, 12 jul. 2013.

ZHENG, X.; SUN, P.; HAN, J.; SONG, Y.; HU, Z.; FAN, H.; LV, S.. Inhibitory factors affecting the process of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) – A mini-review. **Process Biochemistry**, v. 49, n. 12, p. 2207-2213, dez. 2014.

ZHENG, Z.; LI, J.; WANG, C.. Rapid cultivation of the aerobic granules for simultaneous phenol degradation and ammonium oxidation in a sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 325, p. 1-7, dez. 2020.

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

APÊNDICE A

Perfis de pH e oxigênio dissolvido durante um ciclo operacional com inserção de fenol

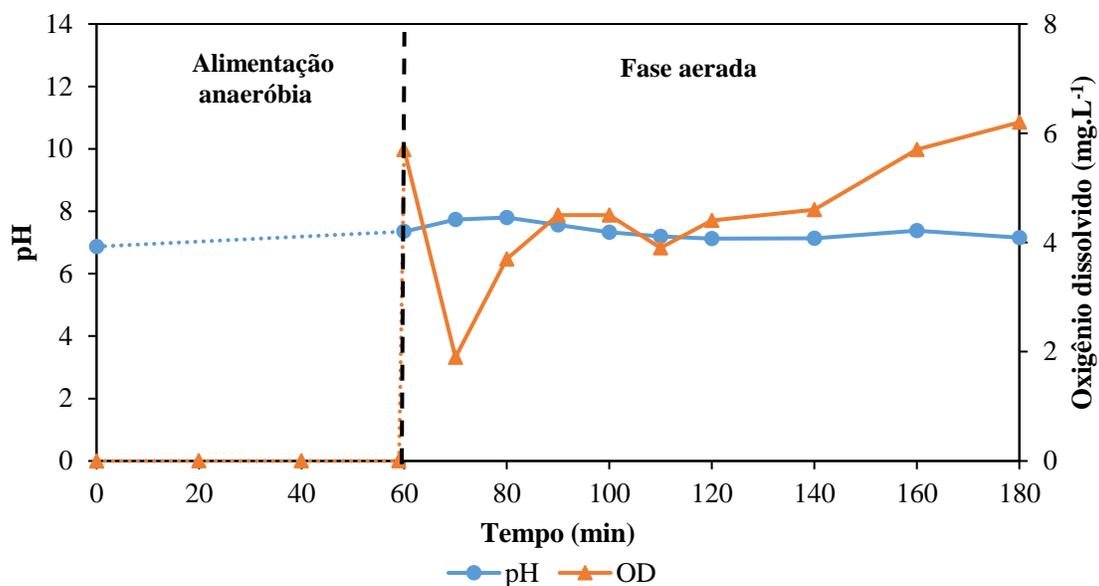


Figura A.1: Perfil de pH e oxigênio dissolvido ao longo de um ciclo operacional em 10 mg.L⁻¹ de fenol

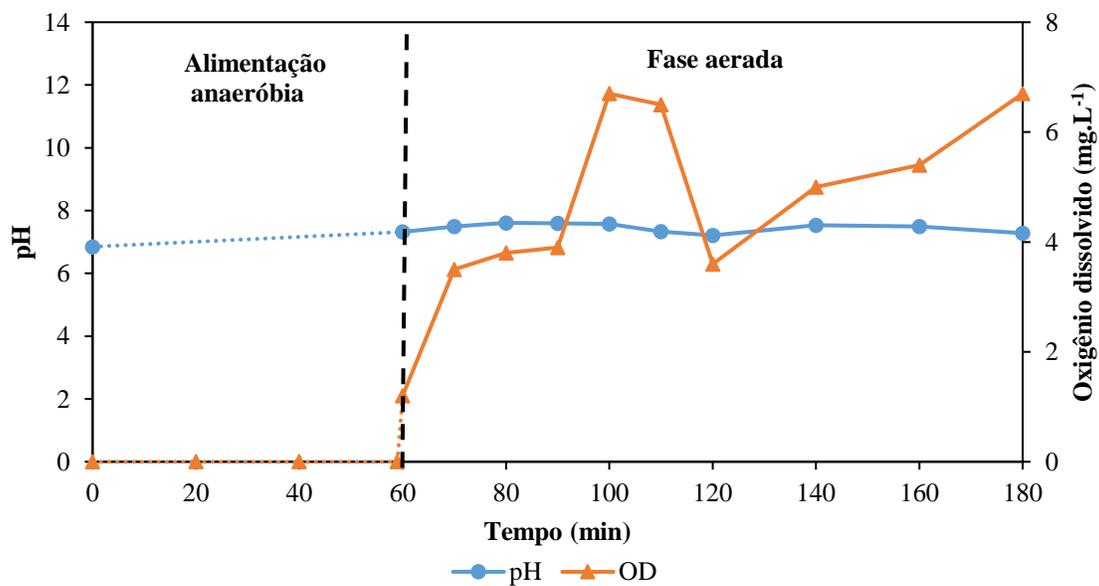


Figura A.2: Perfil de pH e oxigênio dissolvido ao longo de um ciclo operacional em 20 mg.L⁻¹ de fenol.

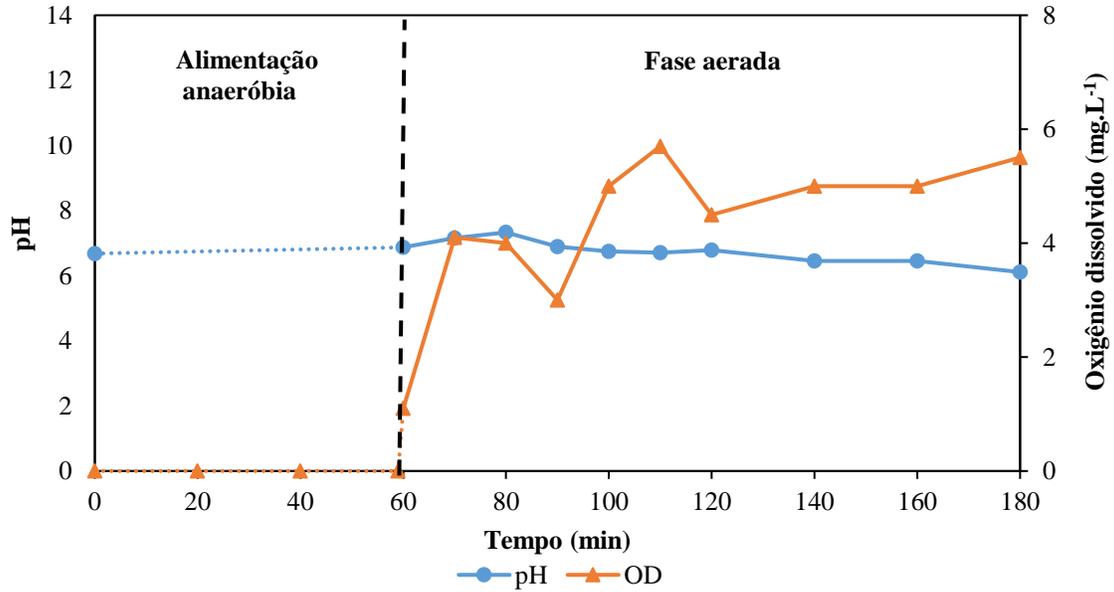


Figura A.3: Perfil de pH e oxigênio dissolvido ao longo de um ciclo operacional em 20 mg.L⁻¹ de fenol (após o início do isolamento social).

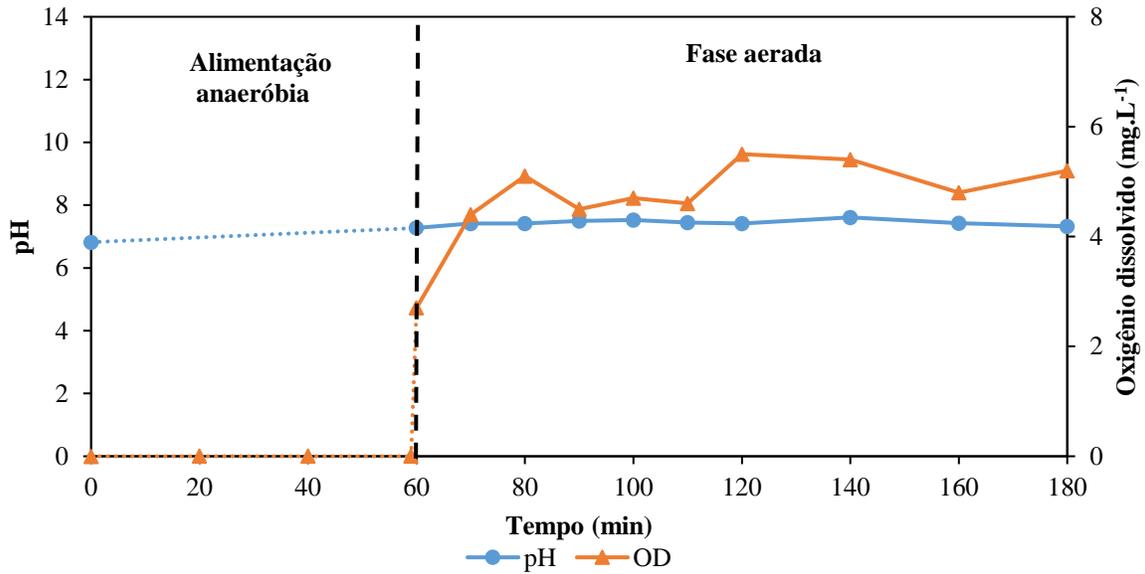


Figura A.4: Perfil de pH e Oxigênio dissolvido ao longo de um ciclo operacional em 50 mg.L⁻¹ de fenol.

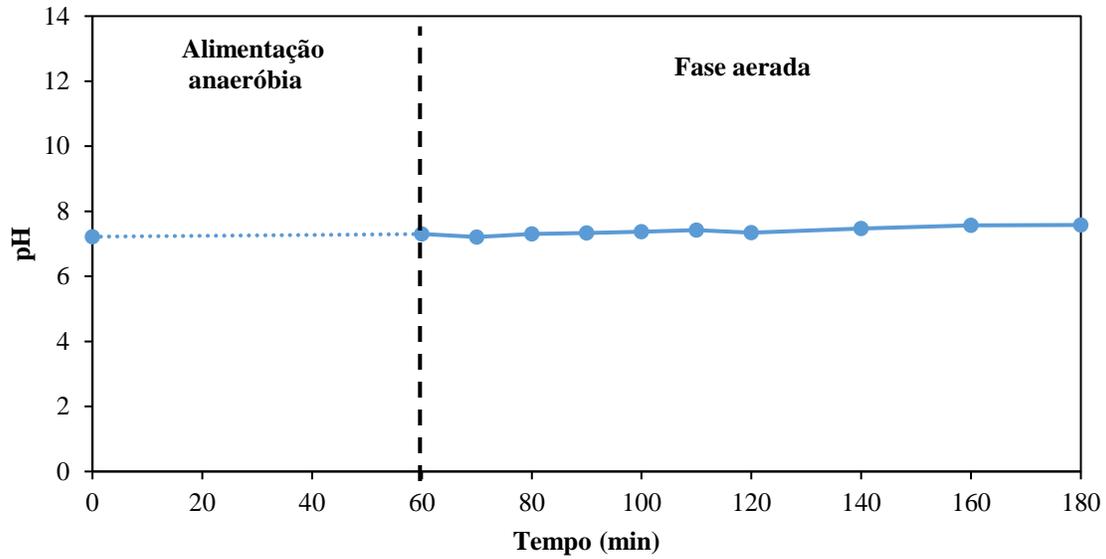


Figura A.5: Perfil de pH ao longo de um ciclo operacional em 100 mg.L⁻¹ de fenol.

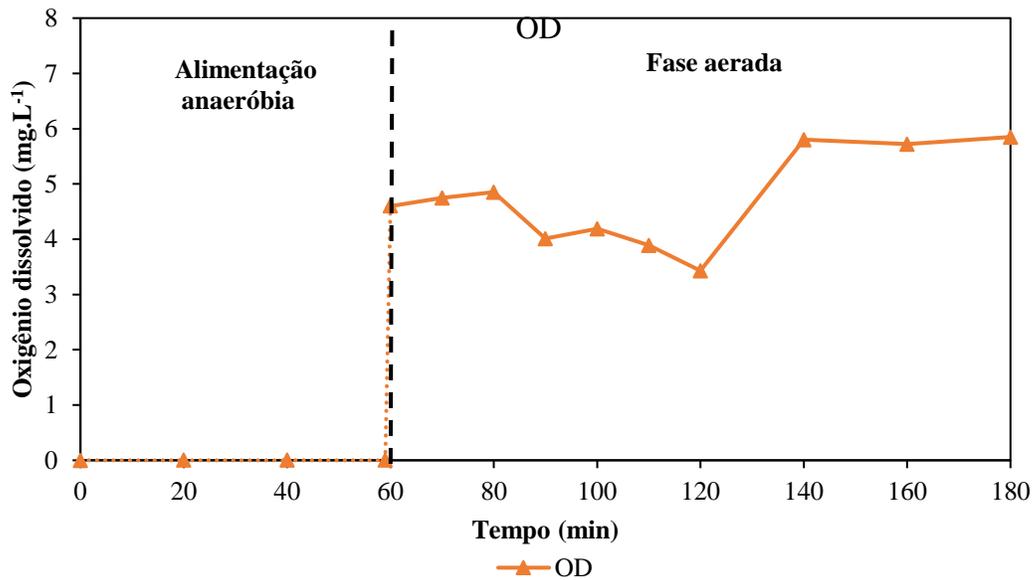


Figura A.6: Perfil de Oxigênio dissolvido ao longo de um ciclo operacional em 200 mg.L⁻¹ de fenol.