



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

IAN HOLANDA HERBSTER MOURA

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE FÁRMACOS NOS
MECANISMOS DE REMOÇÃO EM LODO GRANULAR AERÓBIO**

FORTALEZA

2019

IAN HOLANDA HERBSTER MOURA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE FÁRMACOS NOS
MECANISMOS DE REMOÇÃO EM LODO GRANULAR AERÓBIO

Monografia apresentada à Coordenação do curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos

Coorientador: M.Sc. Antônio Ricardo Mendes Barros

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M886a Moura, Ian Holanda Herbster.
Avaliação da influência da presença de fármacos nos mecanismos de remoção em lodo granular aeróbio /
Ian Holanda Herbster Moura. – 2019.
66 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Curso de Engenharia Ambiental, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

Coorientação: Prof. Me. Antônio Ricardo Mendes Barros.

1. Lodo granular aeróbio. 2. Tratamento de Esgotos. 3. Micropoluentes. 4. Fármacos. 5. Cinética. I.
Título.

CDD 628

IAN HOLANDA HERBSTER MOURA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE FÁRMACOS NOS
MECANISMOS DE REMOÇÃO EM LODO GRANULAR AERÓBIO

Monografia apresentada à Coordenação
do curso de Engenharia Ambiental da
Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial à obtenção do título de
Engenheiro Ambiental.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

M.Sc. Antônio Ricardo Mendes Barros (Coorientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino

Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me fortalecido e conduzido durante todo o período na universidade.

À Nossa Senhora, pela intercessão incessante e consolo nas dificuldades.

Aos meus pais, Michelson e Sylvana, por terem batalhado para sempre me proporcionarem o melhor ensino possível.

À minha namorada, Carla, por ter me apoiado e acreditado em mim quando nem eu mesmo acreditava.

Ao Prof. Dr. André Bezerra dos Santos, por todos os ensinamentos transmitidos ao longo desses anos nas disciplinas e no laboratório, e por ter me acolhido no LABOSAN.

Ao M.Sc. Antônio Ricardo Mendes Barros, por ter confiado tanto em mim como bolsista, e principalmente pela enorme paciência e dedicação comigo durante todo o processo de escrita do TCC.

A todos do Centro Cultural Alvorada, por terem disponibilizado as salas de estudo quando precisei, e, principalmente, pela transmissão dos ensinamentos de São Josemaria Escrivá, fundador do Opus Dei, os quais foram essenciais para minha formação como estudante e como católico.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto – INCT ETES Sustentáveis, por todo o apoio recebido.

“Põe um motivo sobrenatural na tua atividade profissional de cada dia, e terás santificado o trabalho.” (Josemaria Escrivá, Caminho, nº 359).

RESUMO

A presença de fármacos e produtos de higiene pessoal nas águas residuárias tem sido relatada como um dos maiores desafios para os processos de tratamento de esgotos no cenário atual. Nesse contexto, o presente trabalho visou avaliar a influência de antibióticos na formação do lodo granular aeróbio, sua estabilidade, nas eficiências de remoção biológica de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, bem como na cinética dessas reações. Ademais, também foram avaliados os percentuais de remoção dos fármacos, bem como foram estudados os efeitos causados por eles nas propriedades dos grânulos, como sedimentabilidade e morfologia. Foram operados dois RBSs (R1 e R2) em regime de volume variável, que foram submetidos a ciclos de 6 horas, compreendendo as fases de alimentação, período anaeróbio/anóxico, aeração, sedimentação, descarte e descanso. A diferença entre os reatores foi a adição dos antibióticos trimetoprima (TMP) e sulfametoxazol (SMX) no reator 2, em concentrações de aproximadamente $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ cada. A sedimentabilidade dos lodos não foi afetada pela presença deles, enquanto a produção de SPE (substâncias poliméricas extracelulares) foi maior em R1, influenciando diretamente na morfologia dos grânulos, os quais apresentaram-se mais densos e lisos que os de R2. As eficiências de remoção de DQO atingiram valores maiores que 90%, enquanto as médias de nitrogênio e fósforo giraram em torno de 73% e 65%, respectivamente, não apresentando diferenças relevantes entre os dois reatores. Entretanto, notaram-se algumas disparidades na cinética dessas reações, como os valores da constante de crescimento (μ_m) dos organismos heterotróficos, com médias de $3,18 \text{ d}^{-1}$ em R1 e $2,37 \text{ d}^{-1}$ em R2. Também foram obtidas maiores absorções de nitrogênio no processo de desnitrificação no reator 2, além de maiores liberações e absorções de fósforo no reator 1. As remoções dos dois antibióticos foram relativamente baixas (médias de 25% para TMP e 56% para SMX na última etapa), principalmente quando comparadas com outras tecnologias citadas pela literatura, como os reatores UASB e mesmo em digestores anaeróbios de lodo.

Palavras-chave: Lodo granular aeróbio. Tratamento de Esgotos. Micropoluentes. Fármacos. Cinética.

ABSTRACT

The presence of pharmaceuticals and personal care products in wastewater has been reported as one of the biggest challenges for sewage treatment processes in the current scenario. In this context, the present work aimed to evaluate the influence of antibiotics on aerobic granular sludge formation, stability, the biological removal efficiencies of organic matter, nitrogen and phosphorus, as well as on the kinetics of these reactions. In addition, pharmaceuticals removal percentages were also evaluated, as well as their effects on granule properties, such as settleability and morphology. Two SBRs (R1 and R2) were operated in a variable volume regime, which were submitted to 6-hour cycles, comprising the phases: filling, anaerobic/anoxic reaction aeration, settling, decanting, idle. The difference between the reactors was the addition of the antibiotics trimethoprim (TMP) and sulfamethoxazole (SMX) in reactor 2, at concentrations of approximately 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ each. The settleability of the sludge was not affected by their presence, while EPS (extracellular polymeric substances) production was higher in R1, directly influencing granule morphology, which was denser and smoother than R2's. COD removal efficiencies reached values greater than 90%, while nitrogen and phosphorus averages were around 73% and 65%, respectively, showing no relevant differences between the two reactors. However, some differences in the kinetics of these reactions were noted, such as the maximum growth rate constant values (μ_m) of the heterotrophic organisms, with averages of 3.18 d^{-1} in R1 and 2.37 d^{-1} in R2. Higher nitrogen uptake was also obtained in the denitrification process in reactor 2, as well as higher phosphorus release and uptake in reactor 1. The removal of the two antibiotics was relatively low (average of 25% for TMP and 56% for SMX in the last stage), especially when compared with other technologies reported in the literature, such as UASB reactors and even anaerobic digesters of sludge.

Keywords: Aerobic granular sludge. Wastewater Treatment. Micropollutants. Pharmaceuticals. Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de RBS: volume constante (A) e volume variável (B).....	21
Figura 2 – Representação gráfica das vias de remoção de nitrogênio em um grânulo...	28
Figura 3 – Esquema representativo dos processos envolvidos no metabolismo dos organismos acumuladores de fósforo (OAF)	29
Figura 4 – Esquema representativo dos processos envolvidos no metabolismo de organismos desnitrificantes acumuladores de fósforo (ODAF)	29
Figura 5 – Vista Geral dos Reatores de Lodo Granular Aeróbio R1 (controle) e R2 (fármacos).....	34
Figura 6 – Imagem aérea da ETE de origem do lodo aeróbio para inóculo nos dois reatores LGA	35
Figura 7 – Sistema carrossel de onde foi retirado o lodo aeróbio para inóculo nos dois reatores LGA	36
Figura 8 – Relação IVL_{30}/IVL_5 e SSV para o reator LGA R1 (controle)	41
Figura 9 – Relação IVL_{30}/IVL_5 e SSV para o reator LGA R2 (fármacos).....	42
Figura 10 – Valores de PN, PS e PN/PS no reator LGA R1 (controle)	44
Figura 11 – Valores de PN, PS e PN/PS no reator LGA R2 (fármacos).....	45
Figura 12 – Imagens obtidas por MEV dos grânulos dos reatores LGA controle R1 (A) e na presença de fármacos R2 (B).....	46
Figura 13 – Eficiência de remoção do antibiótico Trimetoprima no reator LGA R2	49
Figura 14 – Eficiência de remoção do antibiótico Sulfametoxazol no reator LGA R2..	49
Figura 15 – Parâmetros biocinéticos dos OAFs e ODAFs em R1 (esquerda) e R2 (direita)	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Durações das etapas e das fases dos ciclos para os reatores LGA R1 (controle) e R2 (fármacos)	37
Tabela 2 – Valores médios de IVL nas três etapas para os reatores LGA R1 (controle) e R2 (fármacos)	43
Tabela 3 – Valores médios de eficiência de remoção nas três etapas para os reatores LGA R1 (controle) e R2 (fármacos)	47
Tabela 4 – Valores das constantes cinéticas das bactérias nitrificantes para os reatores LGA R1 (controle) e R2 (fármacos)	52
Tabela 5 – Taxas de consumo médias (mg N/g SSV/h) no processo de desnitrificação para os reatores LGA R1 (controle) e R2 (fármacos)	53
Tabela 6 – Valores de absorção de fosfato (mg P-PO ₄ ³⁻ /g SSV/h) dos OAFs e ODAFs para os reatores LGA R1 (controle) e R2 (fármacos)	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BOA	Bactéria Oxidadora de Amônia
BON	Bactéria Oxidadora de Nitrito
COV	Carga Orgânica Volumétrica
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EBPR	<i>Enhanced Biological Phosphorous Removal</i> - Remoção Biológica de Fósforo Avançada
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IVL ₅	Índice Volumétrico de Lodo a 5 minutos
IVL ₃₀	Índice Volumétrico de Lodo a 30 minutos
LAC	Lodo Ativado Convencional
LGA	Lodo Granular Aeróbio
NDS	Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas
OAF	Organismo Acumulador de Fósforo
OAG	Organismo Acumulador de Glicogênio
OD	Oxigênio Dissolvido
ODAF	Organismo Desnitrificante Acumulador de Fósforo
ODAG	Organismo Desnitrificante Acumulador de Glicogênio
ODH	Organismo Desnitrificante Heterotrófico
RBS	Reator em Bateladas Sequenciais
SMX	Sulfametoxazol
SPE	Substâncias Poliméricas Extracelulares
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
TMP	Trimetoprima
TRS	Tempo de Retenção de Sólidos
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> - Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivo Geral	16
2.2. Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Formação dos agregados microbianos	17
3.1.1. Lodo de inóculo	18
3.1.2. Granulação aeróbia	18
3.1.2.1. Tipos de sistema (configuração do reator)	20
3.1.2.2. Estabilidade dos grânulos	22
3.1.2.3. Tipos de pressão de seleção	25
3.2. Mecanismos de remoção envolvidos na granulação	27
3.3. Influência das SPE	30
3.4. Microrganismos no processo de granulação	31
3.4.1. OHs	31
3.4.2. OAFs	31
3.4.3. ODAFs	31
3.4.4. OAGs	31
3.4.5. Nitrificantes/Desnitrificantes	32
3.5. Remoção de fármacos	33
4. MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1. Características gerais do sistema	34
4.2. Lodo de Inóculo	35
4.3. Solução afluente	36
4.4. Ciclos de Operação	37
4.5. Análises	37
4.6. Bioatividade dos principais grupos microbianos	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1. Sedimentabilidade do lodo e granulometria	41
5.2. SPE e morfologia dos grânulos	44
5.3. Desempenho na remoção de matéria orgânica e nutrientes	46
5.4. Desempenho na remoção de fármacos	48
5.5. Testes Respirométricos	51

6. CONCLUSÃO	57
REFERÊNCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de granulação aeróbia vem sendo muito estudada há pelo menos 20 anos e consiste na formação de agregados microbianos densos e compactos, que se formam a partir de uma matriz rica em microrganismos, como lodo de estações de tratamento de esgoto e, até mesmo, efluentes domésticos ou industriais. Essa transformação é induzida ao submetê-los a condições operacionais específicas em um reator, como altas tensões de cisalhamento e alternância de períodos aeróbios e anaeróbios/anóxicos, conhecido como regime *feast/famine* (NANCHARAI AH; REDDY, 2018). Com a formação do lodo granular aeróbio (LGA), pode-se começar a observar características extremamente positivas sobre os flocos de lodo ativado, como a velocidade de sedimentação bem mais alta e a capacidade de tolerar grandes variações de carga orgânica (ADAV et al., 2008), além de uma excelente diminuição no consumo energético, principalmente no caso de tratamento em escala real (FRANCA et al., 2018).

Entretanto, grande parte das estações de tratamento de esgoto do Brasil são projetadas para realizarem o tratamento a nível secundário ou terciário, ou seja, para promoverem a remoção de matéria orgânica e nutrientes (BUARQUE, 2017), não sendo realizada a remoção eficiente de micropoluentes emergentes, por exemplo. Tais compostos caracterizam-se por apresentarem efeitos de toxicidade aquática, seleção de bactérias patogênicas resistentes, desregulação endócrina, entre outros (KIM; AGA, 2007; KÜMMERER, 2010) e incluem fármacos, hormônios naturais e sintéticos, produtos de higiene pessoal etc. (DE AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Por isso, a fim de evitar danos à saúde da população, que pode entrar em contato com tais substâncias através da água tratada, caso não sejam devidamente eliminadas dos esgotos, deve-se evitar que estas cheguem aos corpos hídricos, buscando alternativas de tratamento que as removam eficientemente das águas residuárias, melhorando, por exemplo, as tecnologias de lodos aeróbios. Tal melhoramento é extremamente necessário, pois, em alguns estudos, percebe-se que esse tipo de lodo possui eficiências de remoção de fármacos menores que as de processos anaeróbios, como relatado por Alvarino et al. (2014), mais especificamente para trimetoprima e sulfametoxazol, comparando um reator de lodo ativado convencional (LAC) com um UASB. Ainda assim, excelentes resultados de remoção do segundo antibiótico, por exemplo, foram obtidos em ambas as tecnologias, como os valores $> 98\%$ utilizando lodo ativado (KASSOTAKI et al., 2016) e de $99 \pm 1\%$ em um digestor anaeróbio (CARBALLA et al., 2007).

A maior parte dos estudos que procuram entender a influência dos micropoluentes nos mecanismos de remoção trata de reatores anaeróbios ou de lodo ativado, havendo poucos trabalhos na área de LGA. Destaca-se que existem evidências de que os fármacos e produtos de higiene pessoal afetam negativamente a qualidade dos grânulos, provavelmente diminuindo sua estabilidade (ZHAO et al., 2015). Além disso, ressalta-se que a adição dessas pequenas quantidades de antibióticos (da ordem de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) não possui a capacidade de causar influência significativa nas biomassas granular e suspensa, bem como nas eficiências de remoção, apesar de alterar a composição da comunidade microbiana (KANG et al., 2018a).

Nesse contexto, diversas pesquisas já foram realizadas com o intuito de analisar o desempenho de reatores aeróbios e anaeróbios alimentados com efluentes contendo fármacos, tanto em relação à remoção destes quanto em relação à de matéria orgânica carbonácea e dos nutrientes nitrogênio e fósforo, principalmente. Entretanto, uma quantidade muito reduzida de pesquisadores tem se preocupado em estudar e analisar a influência desses compostos nos mecanismos de remoção de DQO e nutrientes, além dos parâmetros cinéticos dos microrganismos envolvidos nessas reações. Nesse aspecto, entende-se como parte integrante as bactérias heterotróficas, responsáveis pela remoção de matéria orgânica, as bactérias nitrificantes, que se caracterizam por realizarem a conversão de amônio a nitrito e posteriormente a nitrato, os organismos desnitrificantes, que reduzem essas formas oxidadas à nitrogênio gasoso, e, por fim, os organismos acumuladores de fósforo, responsáveis pela remoção desse nutriente.

Sendo assim, o presente trabalho torna-se relevante por avaliar não somente a influência de antibióticos (no caso, trimetoprima e sulfametoxazol) nas características gerais do lodo granular aeróbio, como a morfologia dos grânulos e a produção de SPE, mas principalmente na cinética das mais diversas reações de transformação ocorridas à nível celular, abordando tal lacuna de conhecimento.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a influência de antibióticos na formação do lodo granular aeróbio, sua estabilidade, nas eficiências de remoção biológica de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, bem como na cinética dessas reações.

2.2. Objetivos Específicos

Desenvolver grânulos com a presença de antibióticos, caracterizando-os em termos de sedimentabilidade e morfologia;

Comparar o desempenho dos reatores na presença e ausência de fármacos com relação à remoção de matéria orgânica e nutrientes;

Avaliar a eficiência de remoção de trimetoprima e sulfametoxazol pelo LGA;

Investigar a influência dos fármacos nos mecanismos de remoção de carbono, nitrogênio e fósforo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os grânulos aeróbios podem ser cultivados tanto em escala laboratorial quanto em escala real, preferencialmente em reatores do tipo bateladas sequenciais (RBS), sendo capazes de realizar diversos processos biológicos, entre eles: biodegradação, bioacumulação e bioissorção de contaminantes (SARMA; TAY; CHU, 2017). A maioria dos estudos em escala laboratorial relata o uso dessa tecnologia para o tratamento de esgotos sintéticos, porém existem pesquisas que promoveram o tratamento de esgoto real, apesar de terem levado um tempo muito maior, de cerca de 400 dias, para se obter uma predominância de grânulos no reator (LIU et al., 2010). Sabe-se que os grânulos aeróbios já foram utilizados para processos de remoção de carbono orgânico, fósforo, amônia (AB HALIM et al., 2016), fenol, o-cresol, p-nitrofenol (RAMOS; SUÁREZ-OJEDA; CARRERA, 2015), além de fármacos e produtos de higiene pessoal (ZHAO et al., 2015).

Entretanto, ainda há muitas questões a serem descobertas e melhoradas nesta tecnologia, sendo as principais delas: a estabilidade dos grânulos aeróbios, os longos períodos de *start-up* no caso de tratamento de esgotos reais, a desidratação e digestibilidade do LGA e as condições necessárias para se obter remoções totais de fósforo e nitrogênio (NANCHARAIH; REDDY, 2018). Além dessas dificuldades, um dos maiores problemas ainda não resolvidos dessa tecnologia é entender o motivo da instabilidade dos grânulos e como resolvê-la (LEE et al., 2010), que pode ser ocasionada, por exemplo, por aumento da carga orgânica (BECH, 2011), pelo desenvolvimento de um núcleo anaeróbio (YANG et al., 2014), bem como pela presença de micropoluentes (ZHAO et al., 2015).

3.1. Formação dos agregados microbianos

Na maioria dos estudos, os grânulos aeróbios são formados a partir de uma amostra de lodo ativado convencional (MORGENROTH et al., 1997). Esta é submetida a sucessivos ciclos, que compreendem as fases de alimentação (enchimento), aeração (reação), sedimentação e descarte de efluente, onde observou-se que aparentemente são melhor cultivados em reatores do tipo batelada sequencial (RBS) (LEE et al., 2010). Sabe-se que, após alguns ciclos, e aplicadas algumas pressões de seleção fundamentais, como o tempo de sedimentação e a taxa de troca volumétrica, induz-se a formação de grânulos aeróbios.

Zhang, Hu e Lee (2016) propuseram um mecanismo de formação destes em quatro etapas, sendo elas a adesão de células, a formação de microagregados, a produção de SPE e a maturação dos grânulos, em que se tornam compactos.

3.1.1. Lodo de inóculo

O lodo ativado convencional (LAC) é o mais utilizado como inóculo em reatores de escala laboratorial, com o intuito de promover o *start-up* do processo de formação de grânulos aeróbios. Isso ocorre devido à comunidade bacteriana residente naquele ser de extrema importância para o processo de granulação aeróbia (LEE et al., 2010). O tipo de bactéria presente no lodo ativado da maioria das estações de tratamento de esgoto em escala real são as hidrofóbicas, as quais são mais propensas a formarem agregados sob a forma de flocos, ao contrário das hidrofílicas (ZITA; HERMANSSON, 1997). Quanto maior a quantidade de bactérias hidrofóbicas no lodo de inóculo, mais rápido será o processo de granulação (WILÉN et al., 2008).

Cabe ressaltar que esse tipo de lodo apresenta uma predominância de microrganismos com morfologia filamentosa, resultando em flocos mais inchados e de baixa densidade e, conseqüentemente, com capacidade de sedimentação prejudicada e lenta.

3.1.2. Granulação aeróbia

O lodo granular aeróbio (LGA) é o resultado final da granulação aeróbia, ou seja, do processo de transformação de flocos de lodo em grânulos, induzida por pressões de seleção. Caracteriza-se pela pequena quantidade de microrganismos filamentosos e agregados floculentos, mas principalmente pela predominância de grânulos, nos quais diferentes espécies de bactérias possuem funções específicas na degradação de poluentes presentes no esgoto e crescem na ausência de um meio suporte (LIU; TAY, 2004). Outra forma de identificação dos grânulos, proposta por um *workshop* em 2006, é a de agregados microbianos com tamanho mínimo de 0,2 mm (DE KREUK; KISHIDA; VAN LOOSDRECHT, 2007).

Os grânulos aeróbios possuem uma estrutura microbiana forte, com excelentes capacidades de sedimentação e retenção de biomassa, além da habilidade de suportar grandes variações de carga orgânica (ZHENG et al., 2006). Entretanto, a característica mais promissora dessa tecnologia em comparação à de lodo ativado convencional é a

possibilidade de remoção de metais pesados, como níquel, cádmio, cobre e zinco (LIU et al., 2003; XU; LIU; TAY, 2006), além de poluentes emergentes, como fármacos, produtos de higiene pessoal e produtos químicos industriais (SARMA; TAY; CHU, 2017).

Devido a um gradiente de penetração de oxigênio no grânulo, formam-se diferentes camadas nele. De acordo com o alcance de penetração, há a formação de três zonas distintas: aeróbia, anóxica e anaeróbia, resultando em grande variedade populacional de microrganismos (ROLLEMBERG et al., 2018). As zonas são divididas em: zona aeróbia, a mais externa, que caracteriza-se pela predominância de microrganismos heterotróficos, responsáveis pela degradação de matéria orgânica, a zona intermediária, com a presença de oxigênio suficiente para oxidação de amônia, onde predominam os microrganismos nitrificantes, responsáveis pelos processos de nitrificação, e, por fim, a zona anóxica-anaeróbia, no centro do grânulo, em que há uma predominância dos processos de desnitrificação, remoção de fósforo e anammox (abreviação em inglês de “oxidação anaeróbia de amônia”) (SENGAR et al., 2018), além da presença de células microbianas mortas (SARMA; TAY; CHU, 2017).

Os principais fatores que ajudam no processo de iniciação da granulação são a força de cisalhamento hidrodinâmica, definida com base na velocidade ascensional das bolhas de ar, e o regime de alimentação *feast-famine* (termo em inglês para denominação de períodos sequenciais de abundância e escassez de substrato) (NANCHARAIH; REDDY, 2018), os quais ajudam na indução de fenótipos agregadores, na produção de SPE e na modelagem dos agregados sob a forma de grânulos densos e compactos (LV et al., 2014). Esse regime de alimentação caracteriza-se pela alternância de períodos com abundância de substrato (anaeróbio-anóxico), quando há a degradação da DQO e a liberação dos íons fosfato presentes e a maior parte da produção de SPE, com períodos de consumo e posterior ausência de substrato (aeróbio), seguido de rápida captura dos íons fosfato (LIN; LIU; TAY, 2003; ROLLEMBERG et al., 2018).

Além desses, outros fatores também são reportados como grandes influenciadores das características macroscópicas e das atividades metabólicas dos grânulos, como a carga orgânica aplicada, o nível de oxigênio dissolvido no reator, o tipo de substrato, as composições de nitrogênio e carbono, a configuração do reator, o tempo de retenção de sólidos (TRS), o tempo de ciclo, o tempo de sedimentação e a taxa de troca volumétrica (FRANCA et al., 2018; ROLLEMBERG et al., 2018).

Apesar dos inúmeros avanços e vantagens da tecnologia de lodo granular aeróbio, existem alguns problemas que ainda não foram completamente resolvidos. Os longos períodos de *start-up* e a instabilidade dos grânulos são reportados como os principais desafios enfrentados pelos pesquisadores desta área (FRANCA et al., 2018). O primeiro fator já tem sido estudado há muitos anos, e já se sabem algumas estratégias para melhorá-lo, porém o segundo ainda carece de informações e soluções eficazes, especialmente no caso de aplicações em escala real (LEE et al., 2010; SHOW; LEE; TAY, 2012; ZHANG; HU; LEE, 2016).

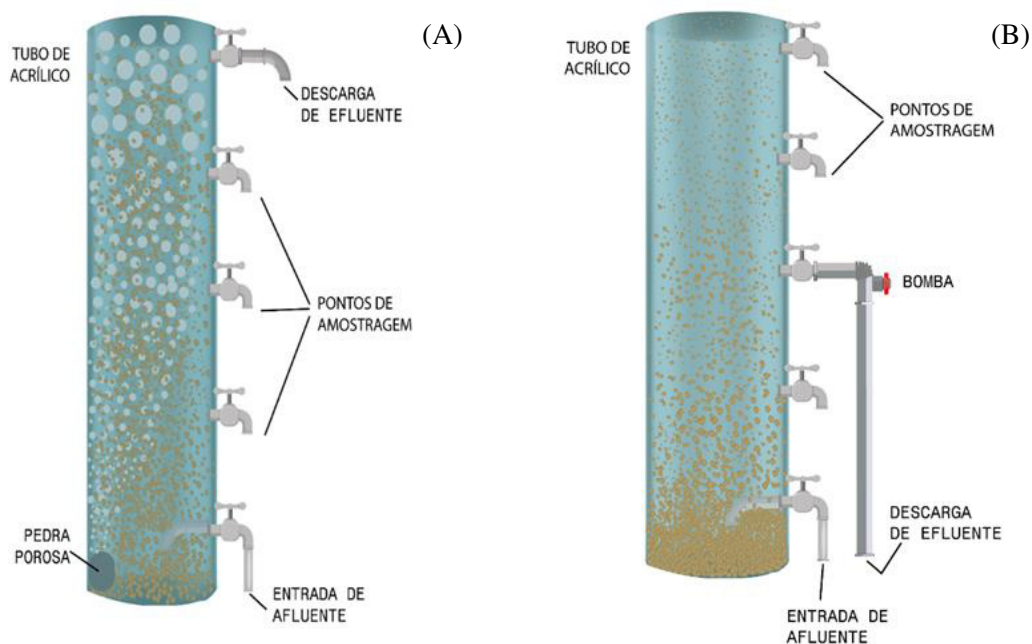
3.1.2.1. Tipos de sistema (configuração do reator)

Pesquisas demonstram que grânulos aeróbios já foram cultivados sob as mais diversas condições operacionais de reatores com a finalidade de tratamento de esgotos. Os tipos de reator mais comuns para esse fim são os reatores em bateladas sequenciais (RBS) e os reatores de fluxo contínuo (RFC).

Os RBSs normalmente caracterizam-se por serem reatores únicos e apresentarem um regime de alimentação em que um determinado volume de esgoto afluente é bombeado para seu interior durante um tempo definido, passando um certo período sofrendo as reações previstas e sendo posteriormente descartado, após a fase de sedimentação. Estes ainda são divididos em dois tipos (Figura 1):

- Reatores de volume constante: operados sob regime de alimentação e descarte simultâneos, marcado pelo bombeamento de afluente pela parte inferior do reator concomitante ao descarte pela parte superior, mantendo sempre o mesmo volume da fase líquida no seu interior (BARROS et al., 2020; DERLON et al., 2016).
- Reatores de volume variável: caracterizados por possuírem saída de efluente em uma altura definida (com exceção da parte superior) e ter as fases de enchimento e descarte separadas, sendo o esgoto bombeado até um nível próximo ao superior do reator e, depois das fases de aeração e sedimentação, descartado todo o efluente tratado localizado acima do ponto no qual foi instalada a saída, fazendo o volume total do reator variar (MORGENROTH et al., 1997; ROLLEMBERG et al., 2019a).

Figura 1 – Tipos de RBS: volume constante (A) e volume variável (B)



Fonte: Autor (2019).

Já os RFCs são marcados pelo fato de geralmente serem constituídos por algumas câmaras com diferentes finalidades dentro de um mesmo sistema, além de possuírem uma vazão de entrada de esgoto definida, que passa constantemente pelo seu interior, sendo eliminado sob a forma de efluente tratado em uma vazão de saída igual à de entrada.

Apesar de terem a mesma finalidade, os dois tipos de reator possuem muitas características que os diferenciam. A maioria dos pesquisadores utiliza reatores do tipo RBS para atingir a granulação, em decorrência do cultivo rápido e seguro dos grânulos e da flexibilidade operacional oferecida por estes (NANCHARIAH; REDDY, 2018). Além desses benefícios, pode ser citado que os RBSs, principalmente aplicados em escala real, exigem uma área bem menor que os RFCs, em decorrência de todos os processos e fases do ciclo ocorrerem em um único reator, ao contrário do segundo tipo, o qual envolve várias câmaras distintas, fazendo-se necessária uma área maior para implantação. Entretanto, os reatores de fluxo contínuo também oferecem uma série de vantagens em comparação aos reatores em batelada sequencial, como: maior facilidade de operação e controle, por não requererem controle minucioso de cada fase dos ciclos de operação (CHEN et al., 2017; CORSINO et al., 2016), capacidade de tratar grandes quantidades de esgoto, ao contrário dos RBSs, que se limitam a tratar uma quantidade limitada por batelada, além de exigirem o armazenamento da água residuária, e facilidade de

instalação em escala real, pelo fato de a maioria das infraestruturas de tratamento já existentes serem preparadas para esse tipo de regime, bastando fazer a introdução do LGA (KENT; BOTT; WANG, 2018).

3.1.2.2. Estabilidade dos grânulos

O conceito de estabilidade de um LGA envolve a não variação das suas propriedades de tamanho e bioatividade, bem como a ausência de desintegração e lavagem de grânulos do reator (FRANCA et al., 2018). Apesar da extensa gama de estudos e pesquisas acerca do assunto de granulação aeróbia, as quais relatam suas diversas vantagens em comparação aos processos de tratamento por lodo ativado convencional, a questão da instabilidade dos grânulos, principalmente em operações de reatores a longo prazo, ainda é um grande desafio a ser enfrentado, atrasando a sua aplicação prática em escala real.

Um dos objetivos de alguns estudos recentes é justamente estudar como os parâmetros de operação do reator podem influenciar e melhorar a estabilidade dos grânulos aeróbios, pois esses fatores estão intimamente relacionados (SHOW; LEE; TAY, 2012). Parâmetros, como carga orgânica, condições do regime *feast/famine*, tensão de cisalhamento, nível de OD e tipo de substrato, podem influenciar nas características morfológicas e de sedimentabilidade dos agregados microbianos, além da distribuição interna das bactérias e suas atividades metabólicas. Consequentemente, espera-se que esses fatores também afetem a estabilidade dos grânulos em questão (FRANCA et al., 2018).

Peyong et al. (2012) cultivaram grânulos maduros, com tamanho médio de 2,2 mm, alimentados com esgoto real de baixa carga orgânica ($0,54 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$), os quais sofreram deterioração depois de dois meses de operação. Os grânulos maiores foram se desintegrando aos poucos em pequenos detritos, que eram posteriormente lavados para fora do reator. Entretanto, em uma subsequente aplicação de carga orgânica de $0,6 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, conseguiu-se manter a estabilidade destes. Ademais, Zhang et al. (2011) reportaram que grânulos aeróbios cultivados sob baixa carga orgânica ($0,58 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) e baixas taxas de aeração apresentaram estrutura frouxa e porosa e se mostraram instáveis quando atingiam diâmetros maiores que 1 mm. Esse último fato fortalece a teoria de que grânulos pequenos são mais favoráveis para operações de tratamento de esgotos a longo prazo.

Entretanto, grânulos cultivados em cargas orgânicas altas também apresentaram comportamento semelhante, com o crescimento excessivo de organismos filamentosos, resultando em instabilidade de operação do RBS (BEUN et al., 1999). Essa instabilidade sob alta carga orgânica tem sido indicada como tendo três razões principais: o excesso de crescimento de microrganismos filamentosos (LIU; LIU, 2006), a hidrólise das proteínas intracelulares e degradação do núcleo anaeróbico do grânulo (ZHENG et al., 2006) e a perda da capacidade de agregação das bactérias em decorrência da deficiência de produção de SPE (ADAV; LEE; LAI, 2010).

Em decorrência dos resultados bastante diferentes em relação à estabilidade dos grânulos com variadas taxas de carga orgânica, pode-se observar que não existe um valor fixo ideal desse parâmetro, o qual pode variar dependendo das outras condições de operação do reator em questão. No entanto, alguns estudos reportaram valores ou faixas de valores ideais para isso, como Kim, Kim e Jang (2008), que determinaram que a carga orgânica ideal para a não desintegração dos grânulos era de $2,52 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, e Tay, Jiang e Tiong-Lee Tay (2004), que notaram a impossibilidade de se atingir a granulação com taxas de carga volumétrica $< 2 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$.

Com relação à taxa de aeração, sabe-se que o suprimento de oxigênio e a tensão de cisalhamento hidrodinâmica são fatores que influenciam na formação e estabilidade dos grânulos aeróbios (TAY; LIU; LIU, 2001a). Estudos indicam que baixos níveis de OD, em decorrência de baixas taxas de aeração, favorecem o crescimento de organismos filamentosos, levando ao colapso dos grânulos (LIU; LIU, 2006), bem como uma alta intensidade de aeração favorece a formação de grânulos estáveis, não somente por impor uma grande tensão hidráulica de cisalhamento, com a conseqüente compactação dos agregados microbianos, mas também por inibir o supercrescimento de bactérias filamentosas e de grânulos grandes (ADAV et al., 2008).

Mosquera-Corral et al. (2005) provaram isso ao fazer um experimento no qual manteve grânulos estáveis sob uma saturação de oxigênio de 70% durante 150 dias, diminuindo posteriormente o valor para 40%, quando se observou o desenvolvimento de organismos filamentosos na superfície dos agregados microbianos, os quais sofreram um processo de desintegração e lavagem do reator. Cabe ressaltar que dificilmente foram feitos estudos que sugerissem um valor ideal de taxa de aeração ou de concentração de OD para evitar a limitação do suprimento de oxigênio e a instabilidade dos grânulos, pelo fato de a demanda de oxigênio variar de acordo com a concentração de biomassa, o

tamanho do grânulo, o tipo de substrato e a comunidade microbiana (FRANCA et al., 2018).

Outro parâmetro que pode influenciar na estabilidade dos grânulos é o tipo de substrato utilizado na alimentação do sistema. Grânulos alimentados com glicose apresentaram uma morfologia menos densa e superfície filamentososa, em decorrência de uma predominância de organismos filamentosos, enquanto que os alimentados com acetato foram reportados como tendo uma microestrutura compacta dominada por bactérias em forma de bacilo altamente compactadas (MOY et al., 2002; TAY; LIU; LIU, 2001b). Isso indica que substratos ricos em energia, como glicose e sacarose, induzem a reprodução de bactérias filamentosas. Substratos orgânicos relativamente complexos, como os carboidratos, que são degradados em vários passos e formam diversos compostos intermediários, produzem grânulos com microestruturas complexas e em camadas, além de uma maior diversidade de microrganismos, incluindo filamentosos, enquanto que substratos mais simples, como acetato e formiato, produzem microestruturas mais simples e uniformes, normalmente formando grânulos densos e compactos (MOY et al., 2002).

Além desses, há pesquisas com vários outros substratos. O uso de fenol como fonte de carbono deu origem a grânulos fortes, porém com grande tempo de cultivo (ADAV et al., 2007). Com propionato, também foi observado um atraso na granulação e a formação de grânulos fortes e de estrutura compacta, podendo ser utilizados para aplicações em longos períodos sem desintegração (LEE et al., 2010). Por fim, Pronk et al. (2015) avaliaram a influência dos compostos intermediários produzidos no período anaeróbio dos RBSs, e perceberam que, utilizando-se metanol como substrato, eram gerados metano e dióxido de carbono, dando origem a grânulos instáveis e filamentosos.

O regime de alimentação *feast/famine*, aplicado nos RBSs para tratamento de esgoto em escala laboratorial, caracterizado pela alternância de períodos de abundância e escassez de substrato, bem como de altas e baixas concentrações de OD, tem se mostrado como um estimulante do crescimento de grânulos aeróbios densos e lisos (BEUN; VAN LOOSDRECHT; HEIJNEN, 2000), interferindo em suas estabilidades.

Períodos de *famine* mais longos, que resultam em fases de respiração endógena mais longas, produzem grânulos aeróbios pequenos, compactos e fortes (GAO et al., 2011). Foi descoberto, também, que essa condição de longos períodos aeróbios com escassez de alimento induz um aumento da hidrofobicidade das superfícies das células bacterianas (LIU et al., 2005; LIU; TAY, 2002), fato que auxilia nos processos de agregação celular. De modo inverso, quando se tem uma predominância do período de

feast sobre o de *famine*, relata-se um aumento do número de grânulos excessivamente filamentosos (MUDA et al., 2011).

Em contraste a isso, Moghaddam e Moghaddam (2015) cultivaram grânulos aeróbios compactos em RBS, os quais tornaram-se gradualmente instáveis, filamentosos e grandes (2 a 5 mm), devido ao longo período de escassez de substrato, causado pelo tempo de aeração prolongado.

Já levando em consideração o fator temperatura, sabe-se que este também afeta a estabilidade dos grânulos, por influenciar diretamente nos tipos de microrganismos e na taxa de crescimento deles, que estão relacionados à morfologia granular. Observou-se que, fazendo a iniciação de um reator em escala laboratorial com lodo de inóculo à uma temperatura de 8 °C, resultou em um supercrescimento de organismos filamentosos e estruturas irregulares, levando a uma lavagem da biomassa (DE KREUK; PRONK; VAN LOOSDRECHT, 2005). Por outro lado, iniciar a operação do reator em uma temperatura de 20 °C, diminuindo posteriormente para 15 °C e 8 °C, não afetou a estabilidade dos agregados a longo prazo. Por isso, em regiões frias, é mais recomendável que se dê o *start-up* do reator na estação do verão, pelo fato de a temperatura mais alta acelerar a formação de lodo.

Por fim, com relação ao parâmetro do pH, foi observado que a granulação aeróbia realizada em pH em torno de 4,0 era dominada por fungos, com grânulos chegando a até 7 mm de tamanho, portanto mais fáceis de sofrer desintegração. Já os grânulos cultivados em pH = 8,0 apresentavam uma predominância de bactérias, com tamanho máximo de 4,8 mm (YANG; LI; YU, 2008). Manter o reator sob condições alcalinas de pH suprime efetivamente o supercrescimento de filamentosas nos grânulos aeróbios (WAN et al., 2014).

3.1.2.3. Tipos de pressão de seleção

A pressão de seleção é uma situação de estresse que induz uma mudança no comportamento da população microbiana, sendo uma peça chave para uma granulação efetiva (ROLLEMBERG et al., 2018). De uma forma geral, o princípio básico desse mecanismo é fazer com que os agregados que tenham uma capacidade de sedimentação ruim sejam lavados do reator, selecionando e mantendo neste somente os grânulos com ótima sedimentabilidade, fato que ajuda consideravelmente na melhoria da qualidade do efluente tratado final.

Como dito anteriormente, é necessário que haja fortes pressões de seleção nos reatores de lodo para que se tenham bons resultados nos processos de formação de grânulos (TAY; YANG; LIU, 2002). Os principais parâmetros do reator para que possa haver uma seleção dos agregados com melhor sedimentabilidade, a fim de obter LGA como lodo predominante são o tempo de sedimentação, a taxa de troca volumétrica e o tempo de descarte, os quais podem ser matematicamente unificados em um único parâmetro denominado velocidade mínima de sedimentação $((V_s)_{min})$ (LIU et al., 2005).

Uma excelente sedimentabilidade significa que os grânulos possuem uma velocidade de sedimentação (V_s) grande, e, conseqüentemente, o tempo que as partículas levam para chegar até a saída do reator é pequeno. Isso significa que os agregados que possuírem tempo de sedimentação (t_s) maior que aquele para o qual o reator foi projetado, serão descartados (LIU; WANG; TAY, 2005).

A taxa de troca volumétrica pode ser definida como um percentual que representa a permuta de volume dos líquidos misturados no interior do reator e está diretamente ligada à profundidade da porta de descarte (L) deste ou à distância que as partículas percorrem até serem eliminadas na fase de descarte (LIU; WANG; TAY, 2005). Quanto maior o valor de L, maior é o valor de $(V_s)_{min}$, e, conseqüentemente, maior é a pressão de seleção sobre os grânulos.

Por fim, existe um parâmetro denominado tempo de descarte mínimo $(t_{d,min})$, o qual representa um tempo de descarte definido para que a fração de grânulos aeróbios no reator seja a mais próxima possível de 100%, podendo concluir que o processo de granulação está completo. Com isso, sabe-se que se o tempo de descarte (t_d) configurado para determinado reator for maior que $t_{d,min}$, uma parte do licor misto que está acima da altura da porta de descarte continuará sedimentando durante o processo de descarte, diminuindo a pressão de seleção ao longo do tempo (LIU; WANG; TAY, 2005).

Combinando essas três principais pressões de seleção citadas, Liu, Wang e Tay (2005) conseguiram elaborar uma equação que define de maneira mais fácil e prática o parâmetro da velocidade mínima de sedimentação $((V_s)_{min})$:

$$(V_s)_{min} = \frac{L}{t_s + \frac{(t_d - t_{d,min})^2}{t_d}} \quad (1)$$

Essa fórmula indica que se pode melhorar a seleção de biopartículas para uma rápida granulação através do controle adequado do tempo de sedimentação, do tempo de descarte e da taxa de troca volumétrica do reator.

Os mesmos autores afirmam que é possível observar um aumento na fração de grânulos aeróbios a partir do aumento de $(V_s)_{\min}$. Valores desse parâmetro menores que $1,0 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ tendem a desenvolver somente flocos e nenhum grânulo. Ultrapassando-se esse valor, iniciou-se a formação de grânulos no reator em questão, os quais passam a prevalecer sobre os flocos no sistema a partir de um valor de $4,0 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Por fim, observou-se que $(V_s)_{\min}$ não deveria ser menor $8 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ para se obter uma granulação aeróbia melhorada, com um quase domínio de espécies granulares sobre floculentas.

3.2. Mecanismos de remoção envolvidos na granulação

Os sistemas de lodo granular aeróbio são capazes de realizar quase todos os processos de conversão biológica, como degradação de matéria orgânica, nitrificação de amônio, desnitrificação e remoção de fósforo, principalmente devido a coexistência de populações de microrganismos heterotróficos, nitrificantes e desnitrificantes (YANG; TAY; LIU, 2004). A remoção convencional de nitrogênio requer as condições aeróbias e anóxicas/anaeróbias para a nitrificação da amônia e desnitrificação de nitrato ou nitrito, respectivamente. Além disso, a alternância de períodos com baixo e alto OD é necessária para a remoção completa de nitrogênio (NANCHARAI AH; REDDY, 2018).

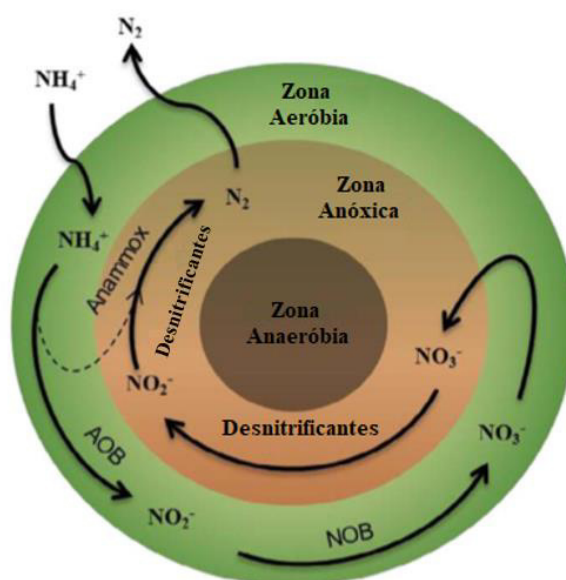
O processo de remoção de nitrogênio em águas residuárias consiste basicamente em duas etapas. A primeira é a nitrificação, onde o nitrogênio amoniacal (NH_4^+) é oxidado a nitrito (NO_2^-), num processo denominado nitrificação, e posteriormente oxidado a nitrato (NO_3^-), num processo chamado nitratação, pelas BOAs (bactérias oxidadoras de amônia) e pelas BONs (bactérias oxidadoras de nitrito), respectivamente. A segunda etapa é denominada desnitrificação e consiste na redução do nitrito ou do nitrato a nitrogênio gasoso (N_2) pelas bactérias heterotróficas desnitrificantes (SARMA; TAY; CHU, 2017). Ressalta-se que, além das BOAs, há um outro grupo de bactérias, denominadas “Anammox” (sigla em inglês para oxidação anaeróbia de amônio), as quais também realizam oxidação de nitrogênio amoniacal, mas de forma anaeróbia e utilizando o nitrito como aceptor de elétrons, em vez do oxigênio (O_2).

Os processos de nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS) podem ocorrer em grânulos aeróbios por conta da existência das zonas aeróbicas nas camadas externas e zonas anóxicas nas regiões mais internas destes. A nitrificação se dá nas camadas aeróbicas exteriores do grânulo, enquanto a amônia é convertida a nitrato, o qual posteriormente é difundido até o interior deste, onde é usado como aceptor de elétrons

para a manutenção e crescimento das células em substrato de carbono, via desnitrificação (FRANCA et al., 2018).

A Figura 2 demonstra de maneira clara as zonas presentes nos grânulos, os microrganismos predominantes em cada uma delas e os processos de remoção de nitrogênio.

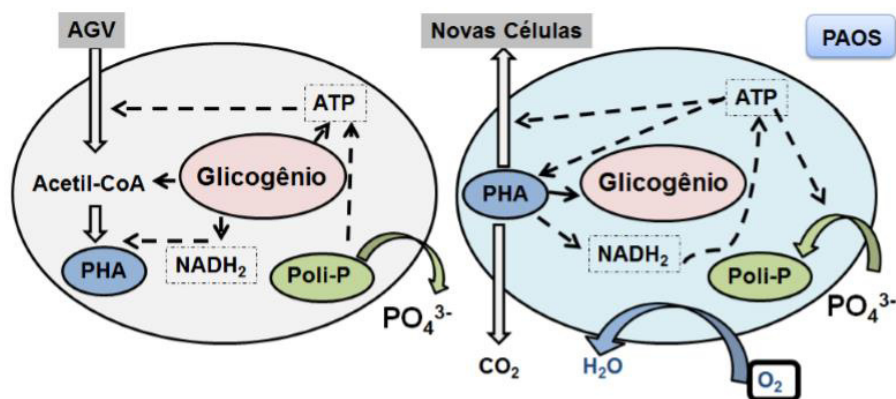
Figura 2 – Representação gráfica das vias de remoção de nitrogênio em um grânulo



Fonte: Adaptado de Nancharaiah e Reddy (2018).

As técnicas de remoção de fósforo em reatores contendo LGA se baseiam na capacidade de algumas bactérias heterotróficas realizarem o processo de bioacumulação, que consiste no acúmulo de fosfato em suas células, na forma de polifosfatos (WANG et al., 2008). Sabe-se que os microrganismos denominados OAFs (organismos acumuladores de fósforo) têm um potencial de acumular fósforo em suas células, havendo uma simultânea absorção de carbono orgânico solúvel e liberação de fosfato na fase anaeróbia, seguido por uma rápida captura desse íon no estágio aeróbio (Figura 3) (ADAV et al., 2008). A remoção do fósforo propriamente dita envolve a sua incorporação na biomassa celular e posterior descarte desta.

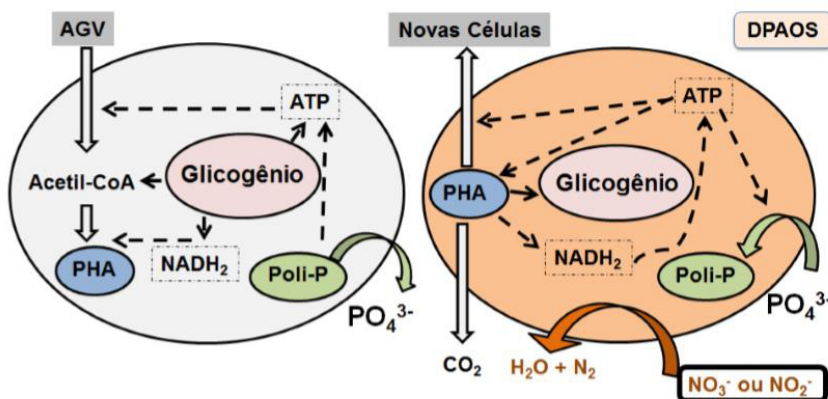
Figura 3 – Esquema representativo dos processos envolvidos no metabolismo dos organismos acumuladores de fósforo (OAF)



Fonte: Adaptado de Bech (2011).

Além desse grupo de bactérias, há, ainda, os ODAFs (organismos desnitrificantes acumuladores de fósforo), os quais além de estarem envolvidos nos processos de remoção de fósforo, também auxiliam nos de remoção de nitrogênio, diferenciando-se dos OAFs por não utilizar oxigênio como aceptor, e sim, nitrito ou nitrato (Figura 4).

Figura 4 – Esquema representativo dos processos envolvidos no metabolismo de organismos desnitrificantes acumuladores de fósforo (ODAF)



Fonte: Adaptado de Bech (2011).

Por fim, os processos responsáveis pela remoção de matéria orgânica, na forma de carbono solúvel e quantificada pelo parâmetro DQO envolvem principalmente os organismos heterotróficos (OH) e os organismos acumuladores de glicogênio (OAG) (ROLLEMBERG et al., 2018). Devido à presença das diferentes zonas nos grânulos

aeróbios, a remoção de matéria orgânica ocorre simultaneamente à de nitrogênio (FIGUEROA et al., 2009).

Após a fase de alimentação do sistema, a concentração de substrato orgânico (fonte de carbono) é elevada, sendo completamente difundido para o interior dos grânulos. Então, este é parcialmente convertido e armazenado na forma de polímero, como os polihidroxibutiratos (PHBs). Nas zonas mais internas, esses PHBs encontram-se disponíveis para serem utilizados como fonte de carbono no processo de desnitrificação, auxiliando na remoção de nitrogênio. Durante a fase anaeróbia do ciclo, a maior parte da DQO é absorvida pelos microrganismos, principalmente por OAGs, os quais armazenam o carbono como polímeros intracelulares. Finalmente, durante a fase aeróbia, esses microrganismos oxidam os polímeros armazenados previamente (WAGNER, 2015).

3.3. Influência das SPE

As substâncias poliméricas extracelulares (SPE) são um material viscoso composto por substâncias secretadas pelas bactérias sob determinadas condições impostas pelo meio em que se encontram, e são compostas principalmente por proteínas, polissacarídeos, ácidos húmicos e lipídeos (ADAV et al., 2008). Esses polímeros auxiliam e são extremamente necessários aos processos de agregação de microrganismos, formação dos grânulos aeróbios e estabilidades desses agregados. Geralmente, a tensão de cisalhamento hidrodinâmica causada pelas bolhas da aeração induz a produção de SPE e um aumento na hidrofobicidade das superfícies celulares, melhorando o processo de formação granular (NANCHARAI AH; REDDY, 2018).

Muitos estudos demonstraram que a maior parte das SPE produzidas se dão durante a fase de *feast* no ciclo dos RBSs, logo após o período de alimentação, no qual a DQO é preferencialmente degradada. Ao contrário, há um consumo significativo dessas substâncias poliméricas na fase *famine*, na qual o substrato encontra-se em concentrações limitantes, fazendo com que as bactérias utilizem as SPE como fonte de carbono e energia para fazer respiração endógena (CORSINO et al., 2015).

3.4. Microrganismos no processo de granulação

3.4.1. OHs

Os organismos heterotróficos são microrganismos que estão relacionados à remoção de DQO (carbono orgânico) dos sistemas de tratamento de esgotos, consumindo a matéria orgânica, representada pelo substrato, e liberando dióxido de carbono e água (ROLLEMBERG et al., 2018). Eles são de crescimento rápido e possuem a capacidade de se manterem estáveis nos sistemas de lodo ativado, porém possuem baixa sensibilidade para variações de oxigênio, pH, temperatura e compostos tóxicos (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999). Os principais grupos de bactérias reportados por serem responsáveis por esses processos são do filo *Chloroflexi*, dos gêneros *Flavobacterium* e *Beggiatoa*, e da espécie *Thiothrix nivea*, dentre outras (FIGUEROA et al., 2015; WAN et al., 2015).

3.4.2. OAFs

Os organismos acumuladores de fósforo são bactérias de crescimento lento responsáveis pela remoção de fósforo, por meio da bioacumulação desse nutriente no interior de suas células e posterior lavagem de biomassa para fora do reator. Sob condições anaeróbias, elas armazenam as fontes de carbono na forma de polihidroxialcanoatos (PHAs), que são usados depois como fonte de carbono e energia para o crescimento de biomassa, assim como para a captura de fósforo, sendo esse último processo realizado no período aeróbio do ciclo, utilizando o oxigênio como acceptor de elétrons (FRANCA et al., 2018). *Accumulibacter spp.*, *Rhodocyclus spp.* e *Enterobacter spp.* são os principais OAFs observados nos estudos (ROLLEMBERG et al., 2018).

3.4.3. ODAFs

Os microrganismos que removem fósforo e utilizam nitrito e/ou nitrato como acceptor de elétrons são chamados organismos desnitrificantes acumuladores de fósforo. Diferenciam-se dos OAFs pelo fato de utilizarem os PHAs como fonte de elétrons para realizarem desnitrificação (NANCHARAIH; REDDY, 2018). São classificados como de crescimento lento e levam a uma granulação completa.

3.4.4. OAGs

Os organismos acumuladores de glicogênio (OAGs) são microrganismos capazes de, anaerobiamente, armazenar carbono solúvel sob a forma de polímeros lentamente

biodegradáveis, resultando em uma taxa de crescimento lento (FRANCA et al., 2018). Os OAGs competem com os OAFs pelo substrato disponível no meio, sendo a predominância de OAGs associada à uma queda na remoção de fósforo (NANCHARAIH; REDDY, 2018). Diretamente relacionadas à remoção de DQO, os OAGs são compostos principalmente pelos grupos *Competibacter*, *Accumulibacter* e *Defluviicoccus* (ROLLEMBERG et al., 2018).

3.4.5. Nitrificantes/Desnitrificantes

Em decorrência da nitrificação ocorrer em duas etapas, sabe-se que há dois grupos distintos de bactérias nitrificantes, que são responsáveis pelo processo: as BOAs (bactérias oxidadoras de amônia), caracterizadas por realizarem a nitritação (transformação de amônio em nitrito) e as BONs (bactérias oxidadoras de nitrito), responsáveis pelo processo de nitratação (conversão do nitrito em nitrato), ambas utilizando o oxigênio como aceptor de elétrons. As principais BOAs são as *Nitrosomonas europaea* e as *Paracoccus aminovorans*, e as BONs mais conhecidas são *Nitrospira defluvii*, *Nitrobacter*, *Nitrospiraceae* e *Bradyrhizobiaceae* (NANCHARAIH; SARVAJITH; LENS, 2018; SZABÓ et al., 2017; WINKLER; KLEEREBEZEM; VAN LOOSDRECHT, 2012).

Já as bactérias desnitrificantes são responsáveis pela redução das formas oxidadas do nitrogênio (nitrito e nitrato), transformando-as em nitrogênio gasoso, o qual é removido do sistema pela sua liberação para o ar. Os grupos de microrganismos responsáveis pelo processo de desnitrificação são os ODHs (organismos desnitrificantes heterotróficos), representados principalmente pelos grupos *Pseudomonas*, *Rhizobiales*, *Zoogloea sp.* e *Acinetobacter sp.* (LIN; SHARMA; VAN LOOSDRECHT, 2013; WAN et al., 2015; WEISSBRODT et al., 2013), os ODAGs, responsáveis por realizarem desnitrificação e acumulação de glicogênio, e os ODAFs, já citados anteriormente, sendo esses dois últimos geralmente das famílias *Comamonadaceae*, *Sphingomonadaceae*, *Hyphomicrobiaceae*, *Rhodobacteriaceae*, *Xanthomonadaceae* e *Rhodocyclaceae*, especialmente dos gêneros *Thauera*, *Zoogloea*, *Meganema*, *Devosia* e *Stenotrophomonas* (WEISSBRODT et al., 2013).

3.5. Remoção de fármacos

Os fármacos e produtos de higiene pessoal são substâncias encontradas com frequência nos esgotos e incluem antibióticos, drogas anti-inflamatórias, perfumes, cosméticos, vitaminas etc. (DAUGHTON; TERNES, 1999). São considerados como micropoluentes emergentes pelo fato de serem encontrados nas águas residuárias em concentrações muito pequenas (da ordem de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e por ainda não terem passado por um processo de regularização bem definido que trate somente sobre eles (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Os maiores problemas ambientais relacionados a esse tipo de produtos é que ainda há poucas soluções comprovadamente eficientes para realizar o tratamento deles, fazendo com que sejam despejados diretamente nos corpos hídricos. A maior parte das estações de tratamento de esgoto existentes são projetadas para promoverem a remoção de nutrientes e matéria orgânica, mas são limitadas em questão de remoção de fármacos (JOSS et al., 2006). Porém, recentemente algumas tecnologias de tratamento têm sido reportadas por removerem parcial ou totalmente esses produtos e os de higiene pessoal, como os lodos ativados, o lodo granular aeróbio e os reatores UASB.

Alvarino et al. (2014), utilizando um reator inoculado com LAC e um reator UASB, estudaram a remoção de 16 fármacos e produtos de higiene pessoal diferentes, entre eles, trimetoprima e sulfametoxazol. Obtiveram resultados que demonstraram a superioridade dos sistemas anaeróbios sobre os aeróbios em questão de remoção desses poluentes, ao obterem valores consideravelmente maiores no reator UASB (de cerca de 95% para TMP e 90% para SMX) do que no reator com LAC (< 10% para TMP e em torno de 40% para SMX).

Entretanto, tais resultados variam muito entre as diferentes pesquisas, ao passo que são modificados o tipo de sistema utilizado e certos parâmetros do reator, como a quantidade de sólidos suspensos voláteis. Por exemplo, Jewell et al. (2016), utilizando LAC obtiveram uma remoção média de 83% de trimetoprima, e Kang et al., (2018b) conseguiram atingir percentuais de cerca de 84% utilizando LGA e 73% utilizando LAC na remoção de sulfametoxazol.

Os principais mecanismos de remoção dessas substâncias dos esgotos acontecem via adsorção nos sólidos suspensos, com posterior biodegradação pelos microrganismos e remoção delas da fase aquosa (SUÁREZ et al., 2008). Entretanto, a depender do composto e do tipo de sistema utilizado, pode haver a predominância de um dos mecanismos. No caso dos antibióticos trimetoprima e sulfametoxazol, por exemplo,

Alvarino et al. (2014) descobriram que o mecanismo de biodegradação foi o predominante na remoção tanto com LAC quanto com reator UASB.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Essa pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Saneamento Ambiental – LABOSAN, localizado no Bloco 713 do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará – UFC - Campus do Pici.

4.1. Características gerais do sistema

Dois reatores cilíndricos do tipo coluna de bolhas foram utilizados para realizar o cultivo de lodo granular aeróbio (Figura 5).

Figura 5 – Vista Geral dos Reatores de Lodo Granular Aeróbio R1 (controle) e R2 (fármacos)



Fonte: Autor (2019).

Ambos eram feitos em acrílico e geometricamente iguais, com altura útil de 1,0 m, diâmetro interno de 10 cm e 8 L de volume útil. Em cada uma de suas bases, foi

posicionada uma pedra porosa ligada a um aerador, com o intuito de fornecer oxigênio dissolvido, promovendo uma velocidade ascensional de bolhas de $2,12 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. O regime de alimentação dos reatores era em bateladas sequenciais (RBS), pela parte inferior destes, por meio de uma bomba dosadora BlackStone modelo BL20, a qual promovia uma velocidade ascensional de líquido de aproximadamente $1 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. O TDH era de 12 horas, sendo o descarte do efluente feito em reservatórios com capacidade de armazenamento de 50 L por eletrobombas Robertshaw modelo BAV1013-02UC localizadas na metade da altura dos reatores, promovendo uma troca volumétrica de 50% e fazendo com que o volume de líquido no interior fosse variável. Os sistemas foram mantidos à temperatura ambiente, em torno de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, e cobertos com papel alumínio, em decorrência da possibilidade de fototransformação dos poluentes utilizados.

4.2. Lodo de Inóculo

Os reatores foram inoculados com lodo ativado convencional, predominantemente floculento, proveniente de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) tipo carrossel, responsável por tratar o esgoto doméstico de uma indústria têxtil, localizada em Fortaleza – CE (Figuras 6 e 7). Para dar início ao experimento, foram adicionados 4 L de inóculo em cada reator, correspondentes a 50% do volume útil destes.

Figura 6 – Imagem aérea da ETE de origem do lodo aeróbio para inóculo nos dois reatores LGA



Fonte: Google Earth Pro (2019).

Figura 7 – Sistema carrossel de onde foi retirado o lodo aeróbio para inóculo nos dois reatores LGA



Fonte: Autor (2019).

4.3. Solução afluente

A solução de alimentação dos reatores era preparada no próprio laboratório e mantida sob refrigeração a 4 °C em reservatórios com capacidade de 50 L com o intuito de evitar a prévia degradação do efluente sintético. Sua composição era: carbono solúvel na forma de acetato (500 mg DQO·L⁻¹), amônio (50 mg N-NH₄⁺·L⁻¹), fosfato (7 mg P-PO₄³⁻·L⁻¹), magnésio (75 mg MgSO₄·7H₂O·L⁻¹), cálcio (7,5 mg CaCl₂·2H₂O·L⁻¹), bicarbonato de sódio como alcalinizante (1 g CaCO₃·L⁻¹) e 1 mL·L⁻¹ de uma solução de micronutrientes, composta por H₃BO₃ (50 mg·L⁻¹), FeCl₂·4H₂O (2000 mg·L⁻¹), ZnCl₂ (50 mg·L⁻¹), MnCl₂·4H₂O (500 mg·L⁻¹), CuCl₂·2H₂O (38 mg·L⁻¹), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (50 mg·L⁻¹), AlCl₃·6H₂O (90 mg·L⁻¹), CoCl₂·6H₂O (2000 mg·L⁻¹), NiCl₂·6H₂O (92 mg·L⁻¹), Na₂SeO₃·5H₂O (162 mg·L⁻¹) e EDTA (1000 mg·L⁻¹) (DOS SANTOS, 2005). A COV e a carga volumétrica de nitrogênio aplicadas foram, aproximadamente, 1,0 kg DQO m⁻³·dia⁻¹ e 0,1 kg N-NH₄⁺ m⁻³·dia⁻¹. O pH médio da solução afluente foi 6,87. A diferença entre os reatores foi a adição dos fármacos trimetoprima (TMP) e sulfametoxazol (SMX) (~200 µg·L⁻¹ cada) no reator 2 (R2), enquanto o R1 foi mantido como reator controle.

4.4. Ciclos de Operação

Os reatores eram submetidos a 4 ciclos consecutivos por dia, com duração de 6 horas (360 minutos) cada, compreendendo as fases de alimentação/enchimento, período anaeróbio/anóxico, aeração, sedimentação, descarte e descanso, conforme observa-se na Tabela 1. O tempo de sedimentação inicial foi de 20 minutos (etapa I), sendo posteriormente diminuído para 10 minutos (etapa II) e, por fim, para 5 minutos, na etapa final de operação (etapa III). Para manter o ciclo com duração de 6 h, o tempo deduzido da fase de sedimentação foi adicionado à fase de aeração.

Tabela 1 – Durações das etapas e das fases dos ciclos para os reatores LGA R1 (controle) e R2 (fármacos)

Fase do Ciclo	Tempo (min)		
	Etapa I (49 dias)	Etapa II (60 dias)	Etapa III (88 dias)
Alimentação/enchimento	20	20	20
Período anaeróbio/anóxico	70	70	70
Aeração	248	258	263
Sedimentação	20	10	5
Descarte	1	1	1
Descanso	1	1	1

Fonte: Autor (2019).

4.5. Análises

Para o acompanhamento do desempenho dos reatores, foram realizadas as análises de demanda química de oxigênio (DQO), amônia (N-NH_4^+), nitrito (N-NO_2^-), nitrato (N-NO_3^-), fosfato (P-PO_4^{3-}), índice volumétrico de lodo (IVL) para os tempos de 1, 5, 30 e 60 minutos, sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) de acordo com o indicado em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Foi realizada, também, a quantificação das substâncias poliméricas extracelulares, a cada 15 dias. As frações de polissacarídeos e proteínas foram extraídas de acordo com a metodologia de Tay, Liu e Liu (2001c) e tiveram suas quantidades determinadas, respectivamente, pelo método fenol-sulfúrico (DUBOIS et al., 1956) e folin-fenol (LOWRY et al., 1951).

A determinação da distribuição granulométrica da biomassa foi realizada pela passagem do licor misto por peneiras com aberturas de 0,2 a 1 mm, sendo registrados os pesos secos da amostra total e das alíquotas que passavam em cada uma das peneiras. Essa verificação foi realizada a cada quinze dias.

A morfologia dos grânulos e a tipificação dos principais tipos de microrganismos presentes nestes foram observadas através de imagens detalhadas obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Inspect S50 – FEI, com resolução nominal de 3 nm. A preparação dessas amostras foi feita de acordo com Motteran, Pereira e Campos (2013). Ressalta-se que essa análise foi realizada na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Para a quantificação das concentrações de TMP e SMX no afluente e no efluente do R2, foi utilizada a metodologia descrita por Buarque (2017), em que inicialmente as amostras foram filtradas com membranas de porosidade 0,45 μm e acidificadas com HCl P.A. Em seguida, realizou-se a extração em fase sólida por filtração à vácuo, usando os cartuchos StrataX (Phenomenex®), os quais foram eluídos posteriormente com metanol. Então, fez-se uma análise do eluato por cromatografia líquida, para a identificação dos fármacos. Utilizou-se um cromatógrafo líquido Shimadzu (20A Prominence), com detector UV-Vis (SPD-M20A) (258 nm), duas bombas (LC-20AT), forno (CTO-20A), desgaseificador (DGU-20A3), coluna Hichrom5 C18 (25 cm x 4,6 mm D.I, 0,4 μm), com eluição por gradiente (Acetonitrila/HCl 0,1%): aumento de 10 até 80% de acetonitrila em 10 minutos, retornando a 10% em 4 minutos. O fluxo inicial foi de 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e, após 5 minutos de corrida, o fluxo foi aumentado para 2,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura do forno foi mantida em 35 °C, com um volume de injeção de 20 μL .

4.6. Bioatividade dos principais grupos microbianos

Testes respirométricos foram conduzidos de maneira similar à metodologia proposta por Zafiriadis et al. (2017) a fim de obter os parâmetros cinéticos: taxa de crescimento e de utilização de substrato pelas bactérias aeróbias (heterotróficas e autotróficas). A biocinética dos microrganismos aeróbios foi estimada de acordo com Chandran e Smets (2000) e Silva Filho et al. (2015). Foi utilizado um respirômetro modelo Beluga S32c, do tipo aberto e semicontínuo, conectado a um computador e controlado pelo software Resp43, que media os valores de OD e temperatura, calculando a taxa de consumo de oxigênio (TCO) durante os ensaios. Realizaram-se testes em bateladas a fim de determinar os parâmetros microbianos, envolvendo fases anaeróbias ou anóxicas, de acordo com Corsino et al. (2018) e Zafiriadis et al. (2017).

Todos os testes respirométricos foram conduzidos à mesma temperatura, com um volume de 1 litro de lodo, coletado no final da fase de aeração do ciclo operacional, a fim de garantir a endogenia e a mínima presença possível de nitrogênio e fósforo. Os grupos

de microrganismos foram divididos em quatro grupos principais: organismos heterotróficos (OH), organismos desnitrificantes (via NO_2^- e NO_3^-), organismos acumuladores de fósforo com diferentes aceptores de elétrons (via O_2 , NO_2^- e NO_3^-) e organismos nitrificantes (BOAs e BONs).

Os testes permitiram o cálculo de constantes e parâmetros biocinéticos dos lodos, dentre eles: a constante específica máxima de crescimento (μ_m) e a constante de meia saturação para os organismos heterotróficos e nitrificantes, a taxa de consumo média (TCM) para os organismos desnitrificantes e os parâmetros de liberação e absorção de fosfato para aqueles que removem fósforo.

A amostra de 1 litro de licor misto era submetida à uma leve agitação com um agitador magnético e tinha aeração controlada pelo respirômetro Beluga a fim de que todo o substrato remanescente fosse consumido e se atingisse a TCO endógena. Quando esta era atingida, adicionava-se o substrato referente ao grupo de microrganismos que se pretendia analisar, sendo $10 \text{ mg N-NH}_4^+\cdot\text{L}^{-1}$ (cloreto de amônio) para as BOAs, $8 \text{ mg N-NO}_2^-\cdot\text{L}^{-1}$ (nitrito de sódio) para as BONs e $120 \text{ mg DQO}\cdot\text{L}^{-1}$ (acetato de sódio) para as heterotróficas. Finalmente, após a adição dos substratos, eram registrados os valores de OD e TCO em intervalos de tempo definidos ao longo de todo o período de degradação destes, permitindo o cálculo das constantes cinéticas em questão.

Os testes de desnitrificação foram fundamentados em análises de DQO, nitrito e nitrato. Também se coletava 1 litro de lodo dos reatores ao fim do período de aeração, identificando, em seguida, a situação de respiração endógena com o auxílio do respirômetro, e colocando-o sob agitação leve. Para a obtenção das constantes referentes à desnitrificação endógena, adicionava-se somente o nitrito ($20 \text{ mg N-NO}_2^-\cdot\text{L}^{-1}$) ou o nitrato ($20 \text{ mg N-NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$). Já para a desnitrificação exógena, adicionava-se, além destas, $500 \text{ mg DQO}\cdot\text{L}^{-1}$ (acetato de sódio). As taxas de desnitrificação foram determinadas a partir da depleção das concentrações de nitrito, nitrato e matéria orgânica presentes ao longo do teste, as quais eram obtidas a cada 30 minutos, durante 3 horas.

Já os testes de biodesfosfatação foram baseados em análises de DQO, nitrito, nitrato e fosfato. Coletava-se 1 litro de lodo dos reatores e esperava-se que atingisse a TCO endógena, com o auxílio do respirômetro, quando eram adicionados $500 \text{ mg DQO}\cdot\text{L}^{-1}$ na forma de acetato, deixando o lodo sob leve agitação. Então, a amostra de lodo era submetida a três situações diferentes:

1. Injeção de O_2 através do aerador conectado ao respirômetro, o qual era ligado e desligado quando atingia valores de OD mínimo e máximo de 1

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, com o objetivo de analisar a atividade cinética dos OAFs;

2. Adição de nitrito ($30 \text{ mg N-NO}_2^-\cdot\text{L}^{-1}$) a fim de serem obtidas as constantes cinéticas dos ODAFs que utilizam nitrito como acceptor final de elétrons no processo de biodesfosfatação, além de realizarem desnitrificação.
3. Adição de nitrato ($30 \text{ mg N-NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$) a fim de serem obtidas as constantes cinéticas dos ODAFs que utilizam nitrato como acceptor final de elétrons no processo de biodesfosfatação, além de realizarem desnitrificação.

Em cada uma dessas três averiguações, determinavam-se as concentrações de ortofosfato, DQO, nitrito e nitrato a cada 30 minutos, durante 4 horas, possibilitando, a partir desses valores, o cálculo das constantes cinéticas de cada grupo de microrganismos relacionados à remoção de fósforo.

Ressalta-se que os testes se iniciavam em ambiente anaeróbio com grande oferta de substrato, e, após a adição de cada oxidante, aguardava-se até haver um ambiente anaeróbio novamente, em que o fósforo armazenado anteriormente tenha sido liberado mais uma vez.

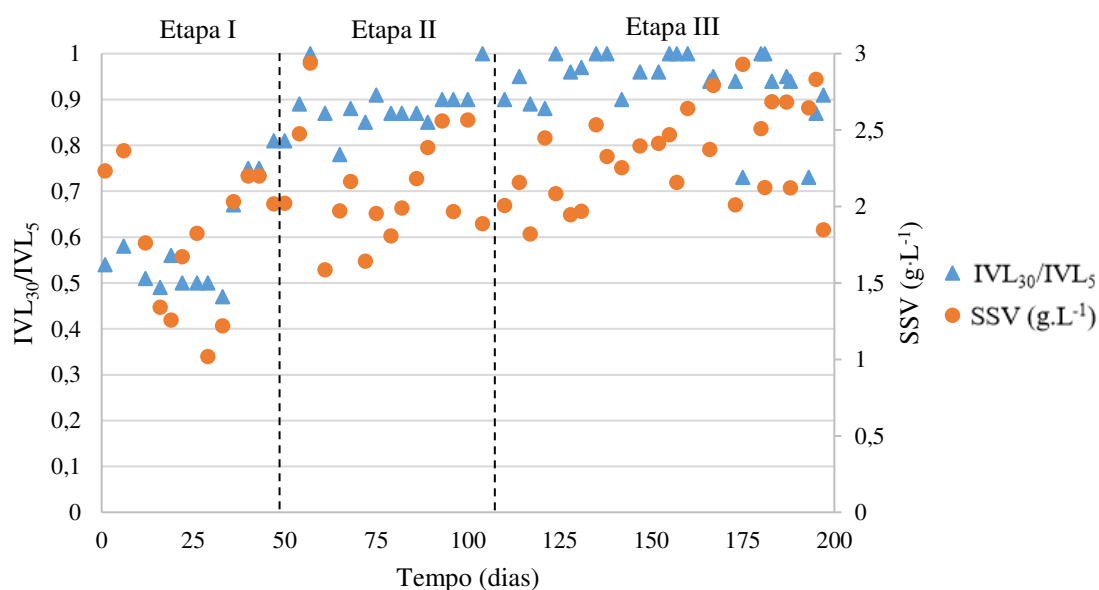
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Sedimentabilidade do lodo e granulometria

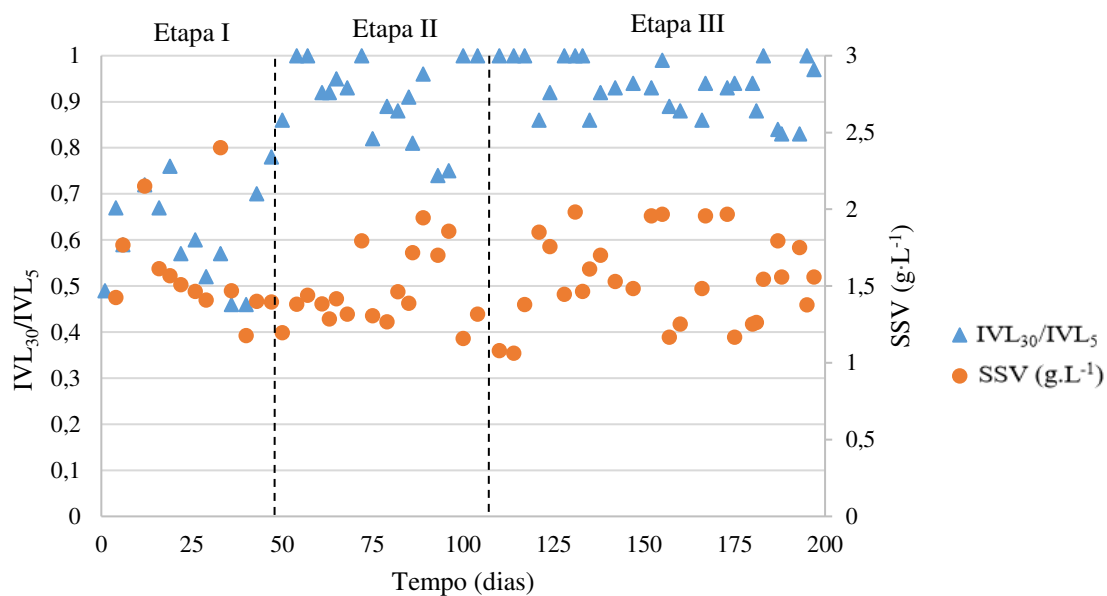
Sabe-se que o índice volumétrico de lodo (IVL) é um parâmetro físico que indica o volume que determinada massa de lodo ocupa, podendo ser utilizado como um indicador sobre a sedimentabilidade deste. Quanto menor seu valor, menor é o volume ocupado pela massa de lodo, portanto melhores são suas características relacionadas à sedimentação. Ademais, a relação IVL_{30}/IVL_5 (razão entre os valores de IVL após 30 e após 5 minutos de sedimentação, respectivamente) pode ser considerada como um bom indicador da formação de grânulos (SCHWARZENBECK; ERLEY; WILDERER, 2004), pois mostra o quão próximos estão esses valores, podendo-se concluir que há uma predominância de grânulos sobre flocos quando essa relação atinge valores os mais próximos possíveis de 1 (um).

As Figuras 8 e 9 demonstram os valores da relação IVL_{30}/IVL_5 e de sólidos voláteis (SSV) do licor misto ao longo das três etapas de operação dos reatores.

Figura 8 – Relação IVL_{30}/IVL_5 e SSV para o reator LGA R1 (controle)



Fonte: Autor (2019).

Figura 9 – Relação IVL_{30}/IVL_5 e SSV para o reator LGA R2 (fármacos)

Fonte: Autor (2019).

Analisando os valores de SSV, pode-se perceber que ambos os reatores possuem uma dispersão muito pequena, estando a maior parte dos dados de R1 variando entre 1,5 e 3,0 $g \text{ SSV} \cdot L^{-1}$ e de R2 entre 1,0 e 2,0 $g \text{ SSV} \cdot L^{-1}$. Porém, observando que os valores de SSV em R2 no geral são menores, podemos inferir que a presença dos fármacos de certa forma ocasionou uma diminuição da quantidade de lodo nesse reator, já que esse parâmetro é um indicativo indireto da quantidade de biomassa presente.

Levando em consideração a relação IVL_{30}/IVL_5 , pode-se observar que os dois reatores também apresentaram comportamentos bastante semelhantes, com valores predominantemente baixos e com grande variação na etapa I (entre 0,4 e 0,8), indicando uma prevalência de flocos nos reatores, com capacidade de sedimentação ruim. Entretanto, notaram-se valores crescentes e com variação relativamente pequena nas etapas II e III (entre 0,8 e 1,0), indicando que provavelmente já havia uma predominância de grânulos sobre flocos nos reatores. Tal melhora da sedimentabilidade do lodo, principalmente entre as duas primeiras etapas, deve-se à diminuição do tempo de sedimentação do ciclo, que força uma parte mais floculenta do lodo a ser descartada, fazendo com que permaneçam nos reatores somente as porções mais densas de lodo, as quais possuem melhor sedimentabilidade.

A Tabela 2 a seguir mostra os valores médios de IVL obtidos nos dois reatores para cada etapa de operação.

Tabela 2 – Valores médios de IVL nas três etapas para os reatores LGA R1 (controle) e R2 (fármacos)

	Etapa	IVL₅ (mL.g⁻¹)	IVL₃₀ (mL.g⁻¹)
Inóculo		189	93
R1	I	151 (40)	80 (12)
	II	35 (12)	31 (10)
	III	39 (9)	37 (10)
R2	I	132 (34)	76 (13)
	II	48 (8)	43 (10)
	III	38 (9)	35 (7)

O desvio padrão é exibido entre parênteses.
Fonte: Autor (2019).

Conforme esperado, comparando-se o valor do IVL obtido do lodo de inóculo, ou seja, antes de ser submetido aos ciclos operacionais nos reatores, percebe-se que o valor médio desse parâmetro diminuiu nos dois reatores já na primeira etapa, tanto para o tempo de 5 quanto para o tempo de 30 minutos de teste. Isto já é um bom indício de melhora na sedimentabilidade e se deve, em parte, à pressão de seleção imposta desde o início da operação, com a lavagem de parte do lodo mais flocoento pela bomba de descarte na metade da altura do reator. Na etapa seguinte, nota-se uma diminuição bem mais acentuada do IVL, provavelmente decorrente da predominância de grânulos aeróbios maduros, conforme observado nas Figuras 8 e 9, o qual se mantém relativamente estável na transição para a terceira etapa, sofrendo um leve aumento em R1 e uma leve diminuição em R2. Além disso, comparando-se os valores de uma mesma etapa nos dois reatores, percebe-se que não há diferenças consideráveis, permitindo concluir que a presença de fármacos no reator não influencia na sedimentabilidade do lodo.

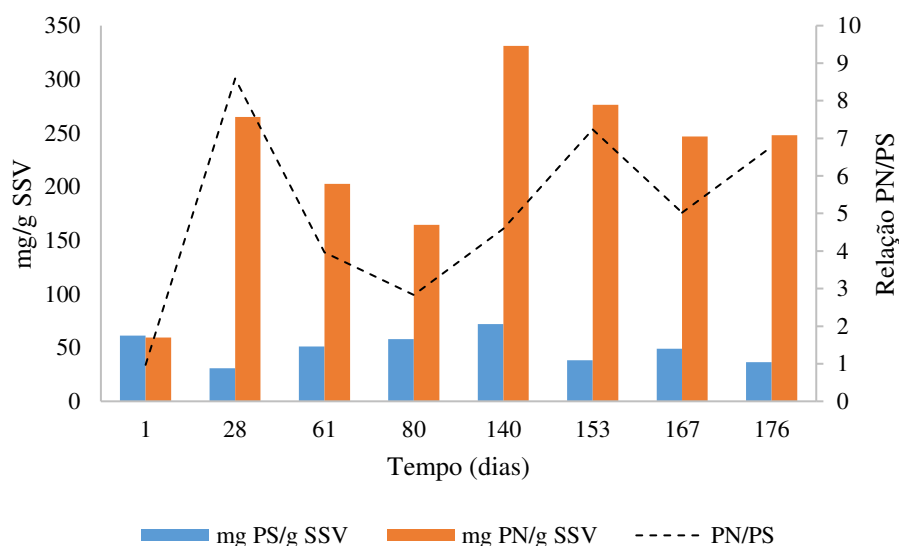
Em relação à granulometria do lodo, obtiveram-se resultados coerentes com o esperado. O percentual médio de grânulos com diâmetro > 1 mm foi de 71%, 87% e 97% em R1 e de 68%, 90% e 95% em R2, nas etapas I, II e III, respectivamente. O aumento desse percentual ao longo do tempo indica e comprova que agregados microbianos relativamente grandes (> 1 mm) foram tornando-se cada vez mais abundantes nos reatores, fato que justifica, também, a melhora da capacidade de sedimentação, pelo fato

de grânulos maiores serem mais densos e levarem menos tempo para sedimentar. Isso novamente ocorreu notadamente na transição da etapa I para a II, quando houve o maior aumento do percentual, tanto em R1 quanto em R2. Por fim, comparando-se os percentuais de cada etapa nos dois reatores, mais uma vez nota-se uma diferença mínima de valores, concluindo que também não há influência significativa dos fármacos no tamanho dos grânulos.

5.2. SPE e morfologia dos grânulos

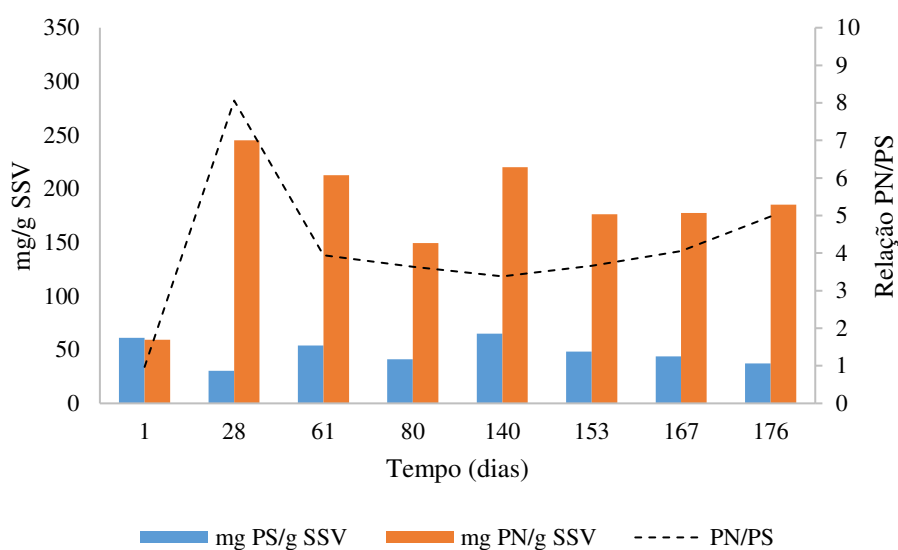
Com relação às SPE, foram produzidas as Figuras 10 e 11, indicando, em cada reator, a quantidade de proteínas (PN) e polissacarídeos (PS), além do valor da relação PN/PS ao longo do período de operação.

Figura 10 – Valores de PN, PS e PN/PS no reator LGA R1 (controle)



Fonte: Autor (2019).

Figura 11 – Valores de PN, PS e PN/PS no reator LGA R2 (fármacos)



Fonte: Autor (2019).

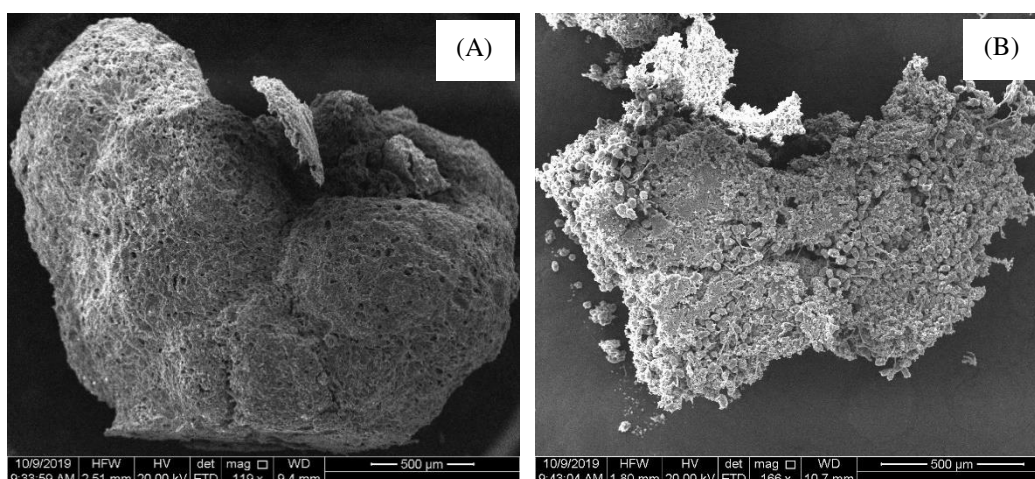
Primeiramente, pode-se observar que o valor da relação PN/PS se manteve sempre igual ou acima de 1, indicando que em todo o experimento havia uma quantidade de proteína maior ou igual à de polissacarídeo na composição das SPE. Ressalta-se que somente no lodo mais flocoento, ou seja, no inóculo, o valor de PS foi igual ao de PN. Tais resultados contrariam os obtidos por Adav, Lee e Tay (2007), os quais relataram maiores quantidades de PS que de PN no lodo granular, em comparação ao lodo ativado, que possuía mais PN que PS. Entretanto, pesquisas também já demonstraram resultados semelhantes aos encontrados nesse estudo, obtendo um valor médio de $PN/PS = 8$ (MCSWAIN et al., 2005).

Fazendo-se uma comparação entre os dois reatores, nota-se que os valores da relação PN/PS obtidos em um mesmo dia variam muito pouco entre si, chegando, inclusive, a se igualarem ou apresentarem uma diferença desprezível, principalmente nos 4 primeiros dados. A partir do dia 140, nota-se uma leve tendência em R2 a manter valores menores desse parâmetro, em comparação a R1, mas novamente sem diferenças muito discrepantes. Sendo assim, não é possível afirmar com clareza se a presença dos fármacos afeta a predominância de um desses dois componentes das SPE.

Por fim, conforme pode ser observado nas Figuras 10 e 11, a concentração de PN foi predominantemente maior em R1 que em R2, com exceção do dia 61, no qual o valor foi ligeiramente maior no reator 2. Tal constatação leva a uma situação semelhante quando é feita a comparação da quantidade total de SPE nos lodos, que se apresenta

também predominantemente maior no reator 1. Essa afirmação é corroborada a partir da observação feita sobre as imagens dos grânulos obtidas por MEV após 180 dias de operação (Figuras 12A e 12B), as quais mostram que havia uma grande quantidade de SPE nos agregados microbianos do reator 1 e pequena quantidade nos do reator 2.

Figura 12 – Imagens obtidas por MEV dos grânulos dos reatores LGA controle R1 (A) e na presença de fármacos R2 (B)



Fonte: Autor (2019).

Pode-se observar que o grânulo presente no reator 1 é notadamente mais esférico, possuindo superfície mais lisa, canais bem definidos, com uma estrutura mais densa e unida, indicando a presença de grande quantidade de SPE. Já o grânulo do reator 2 caracteriza-se por possuir formato e superfície mais irregulares, com os microrganismos mais expostos, evidenciando uma quantidade bem menor da matriz de SPE. Tais dados sugerem que a presença dos fármacos interfere na produção da matriz de SPE, inibindo-a parcialmente. Sendo assim, por apresentarem uma quantidade menor dessas substâncias aglutinadoras, os grânulos obtidos no meio com a presença de antibióticos tendem a se desestabilizarem com maior facilidade, por não serem tão resistentes às pressões de seleção impostas.

5.3. Desempenho na remoção de matéria orgânica e nutrientes

As eficiências de remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo encontram-se na Tabela 3. Percebe-se que as remoções de matéria orgânica, representada pelo parâmetro DQO, foram consideravelmente altas em ambos os reatores, por manterem-se com valores médios acima de 90% durante todo o experimento. Além disso, destaca-se

que não houve diferenças significativas de remoção entre R1 e R2, quando operados na mesma etapa, sugerindo que a presença de antibióticos não afeta os índices de remoção de DQO, conforme reportado por Schmidt, Winter e Gallert (2012), que também utilizaram em sua pesquisa os fármacos trimetoprima e sulfametoxazol, além de ciprofloxacina, gentamicina e vancomicina ($\sim 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada), tratados com um sistema de lodo ativado convencional. Tais percentuais de remoção foram similares aos obtidos por diversas pesquisas feitas com a transformação de lodo ativado em LGA, como Adav, Lee e Lai (2009), que obtiveram valores em torno de 95% para esse parâmetro, mesmo utilizando uma COV consideravelmente maior ($9,0 \text{ kg DQO m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$).

Tabela 3 – Valores médios de eficiência de remoção nas três etapas para os reatores LGA R1 (controle) e R2 (fármacos)

Reator	Etapa	Eficiência de Remoção (%)		
		DQO	Nitrogênio	Fósforo
R1	I	91 (9)	68,3 (9,0)	55 (10,0)
	II	95 (3)	77,9 (2,6)	71,9 (5,3)
	III	92 (3)	75 (3,0)	73,1 (5,8)
R2	I	94 (1)	64,0 (14,0)	53,4 (12,4)
	II	94 (3)	77,8 (2,8)	66,5 (5,0)
	III	93 (1)	73 (5,3)	69,6 (5,8)

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Fonte: Autor (2019).

Com relação ao nitrogênio, percebe-se que os percentuais de remoção foram notavelmente menores que os de carbono orgânico, mantendo-se em uma média de 73,7% para R1 e de 71,6% para R2. Um aumento considerável do percentual de remoção foi observado na transição entre a etapa I e a etapa II, em ambos os reatores, podendo-se afirmar que a diminuição do tempo de sedimentação de 20 para 10 minutos potencializou a remoção desse nutriente e a consequente melhoria da qualidade final do efluente. Comparando os valores médios de remoção de uma mesma etapa entre os dois reatores, percebem-se variações muito pequenas (todas menores que 5 pontos percentuais), podendo-se afirmar novamente que a presença de fármacos não influencia no parâmetro em questão.

No que diz respeito à remoção de fósforo, o comportamento dos sistemas se mostrou bastante semelhante ao observado em relação ao nitrogênio. Com médias ainda

menores, de 66,7% em R1 e 63,2% em R2, apresentaram, também, um aumento relativamente grande de eficiência entre as etapas I e II, em ambos os reatores, evidenciando mais uma vez a influência positiva da diminuição do tempo de sedimentação. Após essa primeira transição entre etapas, nota-se que os dois reatores apresentaram uma tendência a manterem de certa forma estáveis as eficiências de remoção, as quais foram ligeiramente maiores no reator controle, não sendo possível considerar que os fármacos afetam na remoção de fósforo.

O aumento do desempenho na remoção dos dois nutrientes associado, principalmente, à transição entre as etapas I e II, pode ser explicado pelo fato de a diminuição do tempo de sedimentação ter imposto uma pressão de seleção sobre o lodo, fazendo com que os microrganismos mais leves fossem aos poucos sendo descartados. Com isso, conforme pôde ser confirmado com os valores da relação IVL_{30}/IVL_5 , houve nos reatores uma predominância de grânulos, os quais apresentam as zonas anóxica e anaeróbia, responsáveis por abrigarem, predominantemente, os organismos desnitrificantes e acumuladores de fósforo, os quais provavelmente não apareciam com grande frequência no lodo floculento do início do experimento.

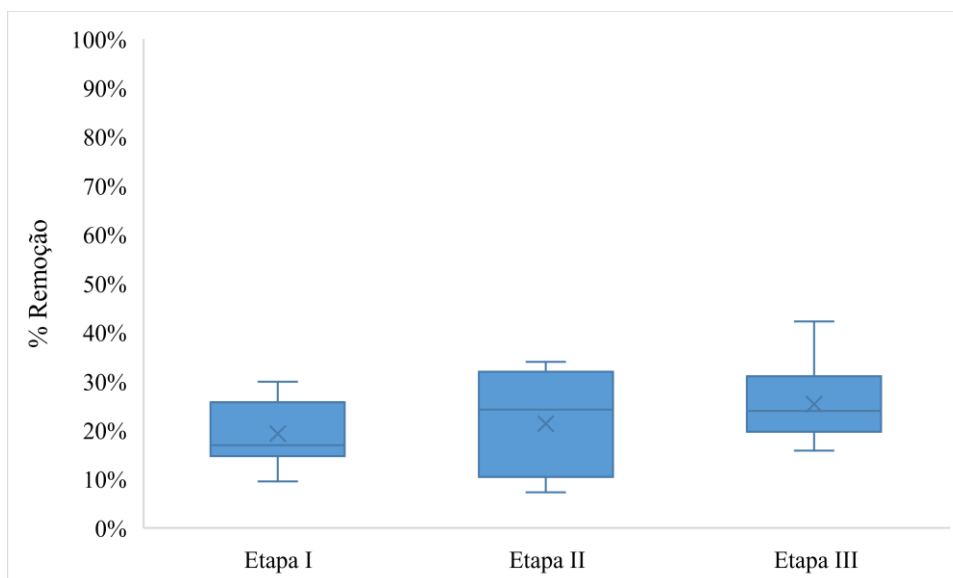
Entretanto, os valores relativamente baixos de remoção de nitrogênio e fósforo podem ser explicados pelo fato de ambos os processos requererem matéria orgânica (DQO) para acontecerem, a qual passa a ser um fator limitante nos esgotos, pois também é utilizada para o crescimento e reprodução das células bacterianas que formam os grânulos (BECH, 2011). Essa limitação de matéria orgânica ocorre pelo fato de os OAGs, as bactérias desnitrificantes, OAFs e ODAFs competirem pelo substrato orgânico disponível, e, quando as primeiras prevalecem, associa-se a uma queda na remoção de fósforo e nitrogênio (NANCHARAI AH; REDDY, 2018).

Os resultados obtidos por Kang et al. (2018b) corroboram com os deste experimento, pois utilizaram o mesmo TDH (12 horas), concluindo que, utilizando-se LAC ou LGA, não houve diferenças significativas em termos de remoção de DQO, nitrogênio e fósforo, quando comparados um reator controle e um reator com a presença do antibiótico sulfametoxazol ($\sim 2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

5.4. Desempenho na remoção de fármacos

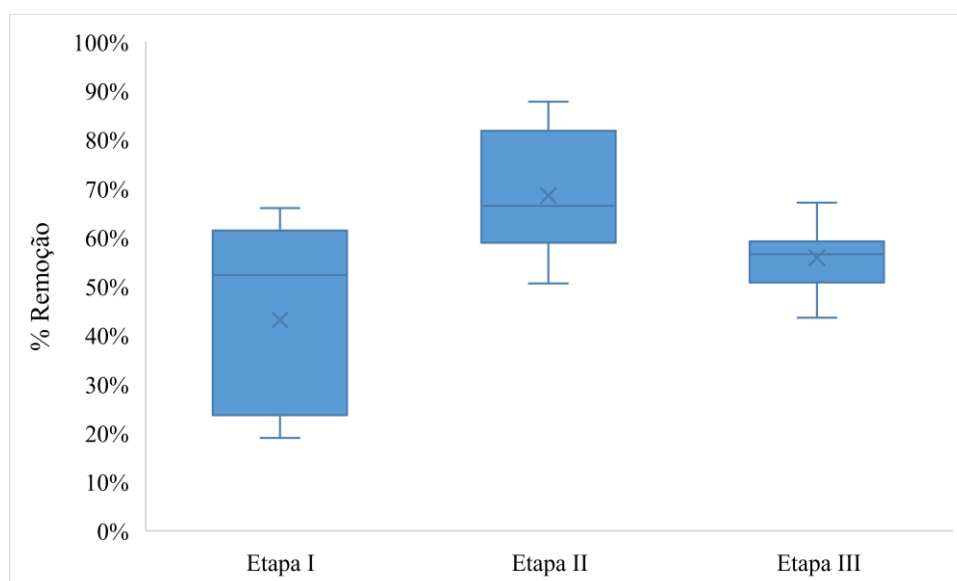
As Figuras 13 e 14 demonstram os valores das eficiências de remoção dos dois fármacos presentes no reator 2, trimetoprima e sulfametoxazol, respectivamente.

Figura 13 – Eficiência de remoção do antibiótico Trimetoprima no reator LGA R2



Fonte: Autor (2019).

Figura 14 – Eficiência de remoção do antibiótico Sulfametoxazol no reator LGA R2



Fonte: Autor (2019).

Conforme pode-se observar na Figura 13, no geral, as eficiências de remoção de trimetoprima não atingiram bons resultados, obtendo valores variando entre 10% e 30% na etapa I, 7% e 34% na etapa II e 16% e 42% na etapa III. Até mesmo o maior valor de eficiência obtido, de 42% no final da última etapa, não pode ser considerado satisfatório, tendo em vista que algumas pesquisas obtiveram resultados consideravelmente melhores, como Jewell et al. (2016), que atingiram uma remoção média de 83% de TMP após o

período de *start-up* do reator, utilizando um sistema de lodo ativado convencional, com TDH = 12 horas e duas concentrações diferentes do antibiótico ($\sim 5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\sim 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). De forma geral, os resultados apresentaram baixa variabilidade entre as diferentes etapas, visto que há muitos intervalos de intersecção entre as caixas do gráfico.

Com relação ao antibiótico sulfametoxazol, percebe-se claramente que as eficiências de remoção foram consideravelmente maiores que as de trimetoprima, estando os valores variando entre 19% e 66% na etapa I, 51% e 88% na etapa II e 44% e 67% na etapa III, sendo a etapa inicial a que apresentou uma maior variabilidade de valores. As remoções aumentaram na primeira diminuição do tempo de sedimentação, atingindo, no geral, valores maiores na 2ª e 3ª etapas, provavelmente devido à maior quantidade de grânulos, os quais possivelmente possuem uma melhor capacidade de adsorção do antibiótico, quando comparados aos flocos de lodo ativado, predominantes na 1ª etapa. Ressalta-se, também, que o intervalo de remoções entre 51% e 66% foi alcançado em todas as etapas, demonstrando, novamente, uma regularidade no desempenho de R2 ao longo do experimento.

Tais resultados estão de acordo com a literatura existente, visto que foram encontrados valores médios de remoção de SMX de 76,8% por Zhao et al. (2015), utilizando lodo granular aeróbio e concentração em torno de $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ do antibiótico, sendo um desempenho próximo ao obtido por esse estudo, especificamente na etapa II, a qual obteve média de 69%. Outros dois estudos, também utilizando LGA, com diâmetro médio dos grânulos de 0,6 mm para ambos e concentrações de SMX de aproximadamente $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, obtiveram eficiências médias mais altas, de 84% (KANG et al., 2018b) e 89% (LIU et al., 2019), respectivamente, as quais não se aproximaram tanto da maior média obtida nesse estudo, mas assemelharam-se aos maiores valores alcançados na 2ª etapa, de 85% e 88%.

Os menores percentuais de remoção de trimetoprima, quando comparados aos de sulfametoxazol se devem, provavelmente, ao fato de o primeiro apresentar melhor biodegradabilidade em meio sem oxigênio, conforme observado nos estudos citados anteriormente, sendo possível que a TMP não consiga penetrar até as camadas mais interiores dos grânulos, não entrando em contato com os microrganismos de metabolismo anaeróbio/anóxico, os mais prováveis responsáveis por sua degradação.

5.5. Testes Respirométricos

Os valores médios das constantes específicas máximas de crescimento (μ_m) das bactérias heterotróficas em R1 e R2 foram iguais a 3,18 d⁻¹ e 2,37 d⁻¹, respectivamente. Tais resultados nos permitem inferir que a produção de lodo foi menor no reator com a adição dos fármacos, sugerindo que a presença destes interfere negativamente na reprodução desses microrganismos, enfatizando, assim, os dados de SSV comentados anteriormente e a ideia de aumento da fragilidade dos grânulos formulada por Zhao et al. (2015). Os valores obtidos para tal estudo foram um pouco acima do esperado, visto que, para lodos granulares, Liu et al. (2016) obtiveram valores entre 0,5 e 1,5 d⁻¹, e Rollemberg et al. (2019b) obtiveram 0,9 d⁻¹, enquanto, para lodos ativados convencionais, Barros (2014) encontrou μ_m entre 2,2 e 3,7 d⁻¹, e Metcalf e Eddy (2003) indicam um valor dessa constante variando entre 1,5 e 5,0 d⁻¹. Portanto, nota-se que, no geral, os lodos dos dois reatores apresentaram taxas de crescimento altas quando comparadas ao que a literatura diz sobre lodos granulares, apresentando valores mais próximos às constantes normalmente observadas nos lodos ativados.

As constantes de meia saturação (K_{ss}) obtidas das bactérias heterotróficas foram menores que 2 mg DQO·L⁻¹, sendo valores próximos àqueles típicos desse parâmetro, reportados por Metcalf e Eddy (2003), que estão na faixa entre 1 e 5 mg DQO·L⁻¹, demonstrando, assim, a grande afinidade desses microrganismos ao substrato utilizado (acetato). Ademais, a diferença dos valores dessa constante entre os dois reatores foi muito pequena, podendo-se afirmar que a presença dos antibióticos, apesar de terem interferido em termos de cinética (na taxa de crescimento), como visto anteriormente, não afetaram os microrganismos em termos de assimilação, ou seja, na afinidade das bactérias heterotróficas com o substrato em questão.

Com relação aos organismos nitrificantes, os valores médios das constantes cinéticas encontram-se na Tabela 4. Pode-se perceber que a constante específica máxima de crescimento (μ_m) foi sutilmente maior em R1 para as BOAs, em comparação ao R2, e igual nos dois reatores para as BONs. Com isso, depreende-se que as bactérias oxidadoras de amônia apresentaram uma taxa de reprodução levemente mais acelerada em R1, porém a diferença é tão pequena que não se pode afirmar que a presença de fármacos prejudicou o crescimento dos organismos nitrificantes.

Tabela 4 – Valores das constantes cinéticas das bactérias nitrificantes para os reatores LGA R1 (controle) e R2 (fármacos)

Reator	Grupo de Bactéria	μ_m (d ⁻¹)	K_{sn} (mg N·L ⁻¹)
R1	BOA	0,5	1,4
	BON	0,1	1,1
R2	BOA	0,4	1,7
	BON	0,1	1,5

Fonte: Autor (2019).

Ao comparar os valores dessa constante entre os dois grupos de bactérias nitrificantes, nota-se que as BOAs possuem crescimento de 4 a 5 vezes mais rápido que as BONs, nos permitindo inferir que há uma tendência de acúmulo de nitrito no reator (XAVIER, 2017), já que teoricamente há uma alta taxa de conversão de amônia a nitrito, e baixa taxa de conversão deste a nitrato. Entretanto, mesmo com essa limitação de BONs, os valores de eficiência de nitrificação mantiveram-se altos (entre 92% e 96,3%) durante toda a operação, provavelmente porque o período anóxico do ciclo é suficientemente grande para promover toda a conversão de NO_2^- a NO_3^- .

Ressalta-se que todas as constantes μ_m encontradas foram similares àquelas reportadas pela literatura. Tais valores foram para as BOAs e BONs, respectivamente, de 0,3 d⁻¹ e 0,2 d⁻¹ para Rollemborg et al. (2019b) e de 0,1 d⁻¹ e 0,3 d⁻¹ para Fang et al. (2009).

O valor da constante de meia saturação (K_{sn}) tanto das bactérias oxidadoras de amônia quanto das oxidadoras de nitrito também apresentou uma variação desprezível entre os reatores 1 e 2. Essa situação permite inferir que os antibióticos presentes em R2 não alteraram a capacidade de assimilação de amônia por parte das BOAs e de nitrito pelas BONs. Por fim, ao comparar tais valores com a literatura existente, nota-se que, no geral, os dois grupos de bactérias nitrificantes cultivados apresentaram excelente afinidade com os substratos utilizados, pois foram consideravelmente menores que os obtidos por Fang et al. (2009), ou seja, K_{sn} de 9,1 mg N-NH₄⁺·L⁻¹ para as BOAs e de 4,85 mg N-NO₂⁻·L⁻¹ para as BONs, por exemplo.

Com relação aos organismos desnitrificantes, a Tabela 5 demonstra os valores das taxas de consumo médias de nitrogênio (mg N/g SSV/h) da desnitrificação endógena e exógena, tanto via nitrito quanto via nitrato.

Tabela 5 – Taxas de consumo médias (mg N/g SSV/h) no processo de desnitrificação para os reatores LGA R1 (controle) e R2 (fármacos)

Reator	Aceptor	Condição	
		Endógena	Exógena
R1	NO ₂ ⁻	7,1	37,5
	NO ₃ ⁻	3,9	50,2
R2	NO ₂ ⁻	11,8	90,7
	NO ₃ ⁻	6,0	106,2

Fonte: Autor (2019).

Observa-se, primeiramente, que todas as taxas de consumo médias sob a condição exógena, ou seja, utilizando a matéria orgânica extracelular (acetato) como doador de elétrons, foram consideravelmente maiores que a endógena, sendo o resultado esperado. No geral, os valores da taxa de consumo para a desnitrificação endógena foram menores que os obtidos por Rolleberg et al. (2019b) quando estes utilizaram LGA, porém maiores quando utilizaram LAC, principalmente via nitrito, possivelmente por causa da maior quantidade de SPE presente no lodo granular aeróbio, o qual passa a ser utilizado como fonte de carbono, na ausência de acetato.

Também pode ser observado que, comparando-se uma mesma situação em reatores diferentes, as taxas de consumo médias foram sempre maiores em R2, levantando uma hipótese de que, por terem menos SPE e apresentarem os microrganismos mais expostos, conforme mostra a Figura 12B, os grânulos deste reator permitiam uma melhor penetração do substrato, fazendo com que os organismos desnitrificantes o consumissem mais rapidamente que os de R1, os quais apresentaram grânulos mais compactos, e conseqüentemente, uma difusão mais dificultada. No entanto, tal aumento na rapidez das reações aparentemente não interferiu no resultado final, visto que as eficiências de remoção de nitrogênio foram semelhantes nos dois reatores.

Rolleberg et al. (2019b) obtiveram, na desnitrificação exógena, valores de 36,5 mg N-NO₂⁻/g SSV/h e 57 mg N-NO₃⁻/g SSV/h para o LGA, percebendo-se uma grande semelhança com os dados obtidos nesse trabalho em R1. Já em relação à desnitrificação endógena nesse mesmo reator, o valor médio foi similar para a via nitrito (8,0 mg N-NO₂⁻/g SSV/h) e bastante acima para a via nitrato (12,5 mg N-NO₃⁻/g SSV/h).

Por fim, com relação aos testes respirométricos de fósforo, foram analisados os parâmetros de liberação e absorção de fosfato pelos OAFs e ODAFs. No reator 1, as taxas

de liberação variaram de 2 a 5 mg P-PO₄³⁻/g SSV/h, enquanto, em R2, variaram de 1 a 3 mg P-PO₄³⁻/g SSV/h. Portanto, pode-se afirmar que, no geral, houve maiores taxas de liberação de fosfato no reator sem a presença de fármacos, levando a crer que estes de certa forma inibem a ação dos organismos responsáveis pela liberação/acumulação de fósforo. Porém, levando em conta os dados dos dois reatores, obtiveram-se valores um pouco menores desse parâmetro, quando comparados com o experimento de Rolleberg et al. (2019b), que relataram um valor de aproximadamente 6,2 mg P-PO₄³⁻/g SSV/h.

Os dados referentes à absorção de fosfato pelos microrganismos responsáveis pela remoção de fósforo encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de absorção de fosfato (mg P-PO₄³⁻/g SSV/h) dos OAFs e ODAFs para os reatores LGA R1 (controle) e R2 (fármacos)

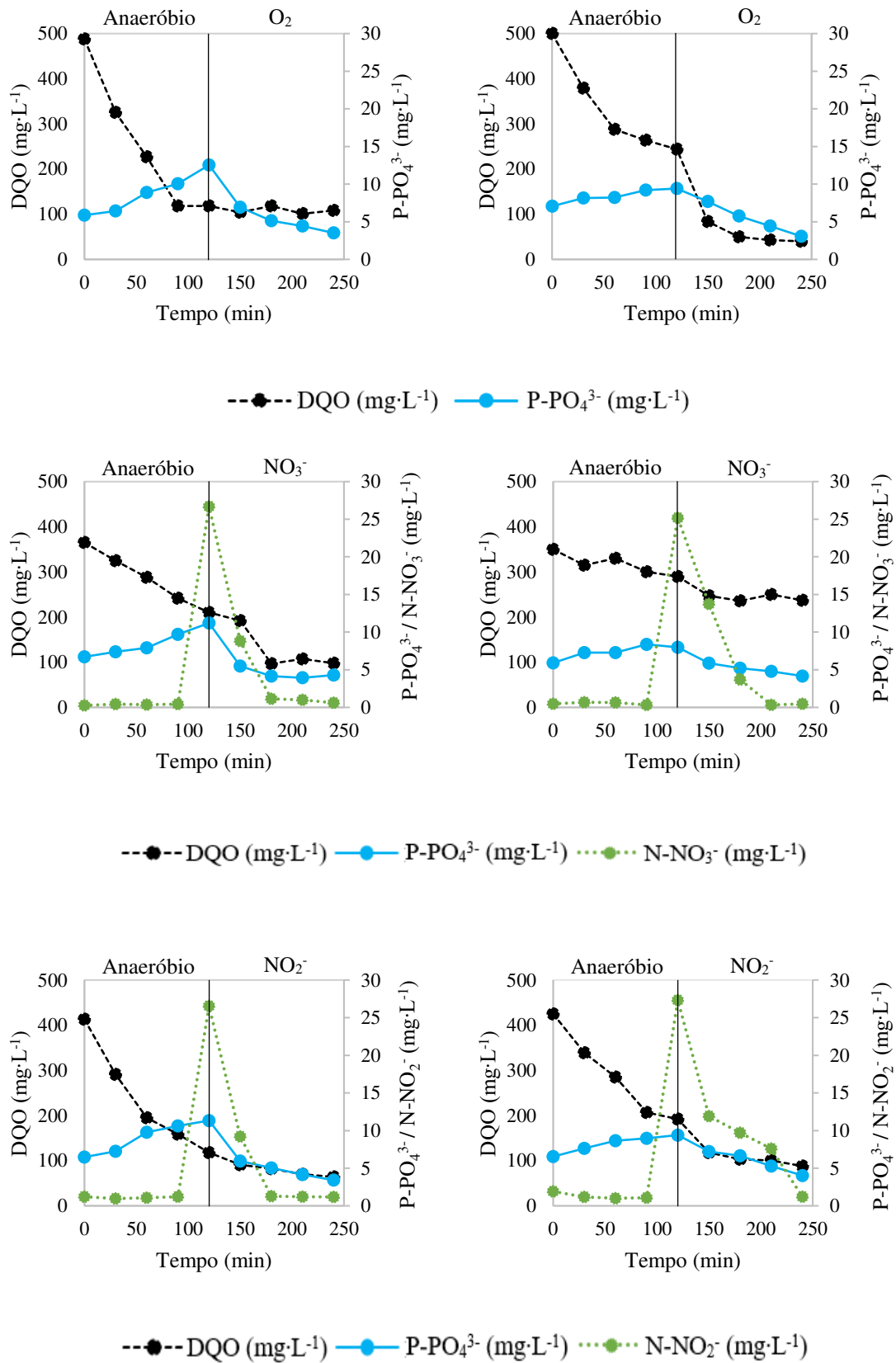
Reator	Grupo de Microrganismos		
	OAF	ODAF (via NO ₃ ⁻)	ODAF (via NO ₂ ⁻)
R1	4,5	2,4	2,1
R2	4,9	1,2	1,2

Fonte: Autor (2019).

Pode-se perceber que a absorção dos OAFs é consideravelmente maior que dos ODAFs, provavelmente em decorrência da maior quantidade do primeiro grupo no lodo dos sistemas em comparação ao segundo. Não houve diferenças significativas nas absorções de OAFs entre R1 e R2, porém, com relação aos ODAFs, notou-se uma diminuição desse valor em torno de 2 vezes, no reator com a presença dos antibióticos. Tais resultados provavelmente ocorreram devido aos ODAFs serem mais sensíveis aos poluentes, os quais novamente parecem ter afetado negativamente um grupo específico de microrganismos.

Nota-se, pela inclinação dos gráficos de concentração de P-PO₄³⁻, que, após a introdução do acceptor de elétrons (O₂ para os OAFs e NO₃⁻ ou NO₂⁻ para os ODAFs), a diminuição da concentração de fosfato foi mais acentuada em R1 que em R2, para as três situações (Figura 15). Tal observação confirma os dados apresentados na Tabela 6, que demonstra uma maior absorção por parte dos ODAFs presentes no reator 1, enquanto os OAFs mantiveram valores similares nos dois reatores. Entretanto, ressalta-se que todos os microrganismos em questão atingiram um patamar de concentração de fosfato semelhante ao final de cada teste, em torno de 5 mg P-PO₄³⁻·L⁻¹.

Figura 15 – Parâmetros biocinéticos dos OAFs e ODAFs em R1 (esquerda) e R2 (direita)



Fonte: Autor (2019).

Essa situação também pode ser explicada pelo fato de as concentrações do íon fosfato, nas condições anaeróbias, terem atingido patamares mais altos em R1 que em R2, logo após da introdução do aceptor de elétrons. Nos pontos referentes aos 120 minutos de teste, observa-se que no reator 1, a concentração de fosfato esteve sempre acima de 11 mg P-PO₄³⁻·L⁻¹ enquanto, no reator 2, esteve sempre abaixo de 10 mg P-PO₄³⁻·L⁻¹. Com isso, também podem ser confirmados os dados obtidos de liberação, que indicam uma faixa de valores maior no reator controle, justificando essa queda mais acentuada do gráfico de concentração de PO₄³⁻ após a introdução dos aceptores.

Por fim, comparando-se somente o comportamento dos ODAFs, percebe-se que a velocidade de consumo de nitrito e nitrato como aceptores de elétrons é menor no reator com adição de fármacos, principalmente nos minutos finais dos testes respirométricos. Ressalta-se que, apesar disso, as taxas de desnitrificação ainda são maiores no reator 2, possivelmente por causa dos outros microrganismos desnitrificantes, como ODAGs e ODHs, os quais não têm os metabolismos inseridos nos cálculos para plotagem dos gráficos de remoção de fósforo. Observa-se, também, que, entre esses dois processos, o consumo de nitrito é ainda mais lento, fato que pode ser confirmado pela Tabela 5, visto que as taxas de desnitrificação exógena via nitrito foram menores que as taxas via nitrato.

6. CONCLUSÃO

A presença dos antibióticos trimetoprima e sulfametoxazol não interferiu no processo de formação e maturação dos grânulos, visto que os valores da relação IVL_{30}/IVL_5 foram similares em ambos os reatores, havendo, no final do experimento, uma predominância de grânulos nos reatores e uma conseqüente melhoria da sedimentabilidade, que pode ser confirmada, também, pela diminuição dos valores de IVL_5 e IVL_{30} . Por sua vez, o reator 2 apresentou, no geral, valores menores de SSV, em comparação ao reator 1, sugerindo que os fármacos interferiram negativamente na estrutura dos grânulos, os quais passaram a ser mais suscetíveis às pressões de seleção impostas. Além disso, a quantidade total de SPE também foi predominantemente menor em R2, afetando diretamente a morfologia dos grânulos, os quais apresentaram formato e superfície mais irregulares, enquanto em R1 foram mais densos e com superfície lisa, corroborando o fato de que estes apresentaram uma quantidade maior de SPE.

Os percentuais de remoção de trimetoprima foram baixos, com média de 25% na última etapa, enquanto os de sulfametoxazol foram, no geral, mais altos, chegando a atingir valores maiores que 80%. Em termos de matéria orgânica e nutrientes, durante todo o experimento foram observados altos percentuais de remoção de DQO e valores medianos de remoção de nitrogênio e fósforo, não havendo diferenças significativas de remoção de carbono e nutrientes entre os reatores.

As constantes de meia saturação dos organismos heterotróficos e nitrificantes não apresentaram variações relevantes entre R1 e R2, bem como a constante de crescimento (μ_m) das BOAs e BONs. Entretanto, o valor desse parâmetro para os OHs foi levemente menor no reator 2, levando a crer que os antibióticos causam uma diminuição da produção de lodo no reator. Além disso, as absorções na desnitrificação via nitrito e via nitrato foram maiores em R2, e com relação ao fósforo, tanto a taxa de absorção quanto a de liberação foram, no geral, maiores em R1.

Portanto, nota-se que, apesar de não terem interferido nas eficiências de remoção de matéria orgânica e nutrientes, como relatado pela literatura, os antibióticos trimetoprima e sulfametoxazol afetaram alguns mecanismos de remoção, pois foram observadas diferenças relevantes nos valores das constantes cinéticas das referidas reações.

REFERÊNCIAS

- AB HALIM, Mohd Hakim et al. Influence of high temperature on the performance of aerobic granular sludge in biological treatment of wastewater. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], 2016.
- ADAV, S. S.; LEE, D. J.; TAY, J. H. Activity and Structure of Stored Aerobic Granules. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 28, n. 11, p. 1227–1235, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09593332808618883>>
- ADAV, Sunil S. et al. Degradation of phenol by Acinetobacter strain isolated from aerobic granules. **Chemosphere**, [s. l.], v. 67, n. 8, p. 1566–1572, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565350601736X>>. Acesso em: 12 ago. 2019.
- ADAV, Sunil S. et al. Aerobic granular sludge: Recent advances. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 411–423, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975008000438>>. Acesso em: 31 jul. 2018.
- ADAV, Sunil S.; LEE, Duu-Jong; LAI, Juin-Yih. Aerobic granulation in sequencing batch reactors at different settling times. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 100, n. 21, p. 5359–5361, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409006269>>. Acesso em: 21 out. 2019.
- ADAV, Sunil S.; LEE, Duu-Jong; LAI, Juin-Yih. Potential cause of aerobic granular sludge breakdown at high organic loading rates. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 85, n. 5, p. 1601–1610, 2010.
- ALVARINO, T. et al. Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 278, p. 506–513, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.031>>
- APHA. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater**. 22. ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012.
- BARROS, A. R. M. **Avaliação dos parâmetros cinéticos de biomassa gerada em sistemas de lodo ativado**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.
- BARROS, Antônio Ricardo Mendes et al. Effect of calcium addition on the formation and maintenance of aerobic granular sludge (AGS) in simultaneous fill/draw mode sequencing batch reactors (SBRs). **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 255, p. 109850, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479719315683?via%3Dihub>>. Acesso em: 22 nov. 2019.

BEUN, J. J. et al. Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. **Water Research**, [s. l.], v. 33, n. 10, p. 2283–2290, 1999.

BEUN, J. J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. Aerobic granulation. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 41, n. 4–5, p. 41–48, 2000. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0033942842&partnerID=40&md5=9edc2a9328fc150993f4b7782fc67fc9>>

BUARQUE, P. M. C. **Avaliação da remoção de micropoluentes emergentes e nitrogênio em sistemas anaeróbios e microaeróbios seguidos de filtros biológicos percoladores sujeitos à aeração natural e forçada**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

CARBALLA, Marta et al. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. **Water Research**, [s. l.], v. 41, n. 10, p. 2139–2150, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540700111X>>. Acesso em: 3 set. 2019.

CHANDRAN, Kartik; SMETS, Barth F. Single-step nitrification models erroneously describe batch ammonia oxidation profiles when nitrite oxidation becomes rate limiting. **Biotechnology and Bioengineering**, [s. l.], v. 68, n. 4, p. 396–406, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(20000520\)68:4%3C396::AID-BIT5%3E3.0.CO](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(20000520)68:4%3C396::AID-BIT5%3E3.0.CO)>

CHEN, Cuiqun et al. Cultivating granular sludge directly in a continuous-flow membrane bioreactor with internal circulation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 309, p. 108–117, 2017.

CORSINO, S. F. et al. Study of aerobic granular sludge stability in a continuous-flow membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, [s. l.], 2016.

CORSINO, Santo Fabio et al. Cultivation of granular sludge with hypersaline oily wastewater. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s. l.], v. 105, p. 192–202, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830515300883>>. Acesso em: 28 ago. 2019.

CORSINO, Santo Fabio et al. Aerobic granular sludge treating high strength citrus wastewater: Analysis of pH and organic loading rate effect on kinetics, performance and stability. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 214, p. 23–35, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.087>>

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environmental health perspectives**, [s. l.], v. 107 Suppl, n. Suppl 6, p. 907–938, 1999. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10592150>>

DE AQUINO, Sérgio Francisco; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Remoção de fármacos e desreguladores

endócrinos em estações de tratamento de esgoto: Revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.

DE KREUK, M. K.; KISHIDA, N.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Aerobic granular sludge – state of the art. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 55, n. 8–9, p. 75–81, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.2166/wst.2007.244>>

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**, [s. l.], v. 39, n. 18, p. 4476–4484, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135405005063>>. Acesso em: 13 ago. 2019.

DERLON, Nicolas et al. Formation of aerobic granules for the treatment of real and low-strength municipal wastewater using a sequencing batch reactor operated at constant volume. **Water Research**, [s. l.], v. 105, p. 341–350, 2016.

DOS SANTOS, A. B. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 253–259, 2005.

DUBOIS, Michel. et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ac60111a017>>

FANG, Fang et al. Kinetic analysis on the two-step processes of AOB and NOB in aerobic nitrifying granules. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 83, n. 6, p. 1159–1169, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00253-009-2011-y>>

FIGUEROA, M. et al. Nitrogen removal in aerobic granular systems. In: **Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution**. [s.l: s.n.]. p. 373–401.

FIGUEROA, M. et al. Filamentous bacteria existence in aerobic granular reactors. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [s. l.], v. 38, n. 5, p. 841–851, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00449-014-1327-x>>

FRANCA, Rita D. G. et al. Stability of aerobic granules during long-term bioreactor operation. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 228–246, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975017301337>>. Acesso em: 12 jun. 2018.

GAO, Dawen et al. Comparison of four enhancement strategies for aerobic granulation in sequencing batch reactors. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 186, n. 1, p. 320–327, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410014093?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 ago. 2019.

JEWELL, Kevin S. et al. New insights into the transformation of trimethoprim during biological wastewater treatment. **Water Research**, [s. l.], v. 88, p. 550–557, 2016.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.026>>

JOSS, Adriano et al. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. **Water Research**, [s. l.], v. 40, n. 8, p. 1686–1696, 2006. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135406001126>>. Acesso em: 28 out. 2019.

KANG, Abbass Jafari et al. Variation in bacterial community structure of aerobic granular and suspended activated sludge in the presence of the antibiotic sulfamethoxazole. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 261, n. January, p. 322–328, 2018. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.054>>

KANG, Abbass Jafari et al. Removal of antibiotic sulfamethoxazole by anoxic/anaerobic/oxic granular and suspended activated sludge processes. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 251, n. October 2017, p. 151–157, 2018. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.021>>

KASSOTAKI, Elissavet et al. Enhanced sulfamethoxazole degradation through ammonia oxidizing bacteria co-metabolism and fate of transformation products. **Water Research**, [s. l.], v. 94, p. 111–119, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135416300811>>. Acesso em: 3 set. 2019.

KENT, Timothy R.; BOTT, Charles B.; WANG, Zhi Wu. State of the art of aerobic granulation in continuous flow bioreactors. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 36, n. 4, p. 1139–1166, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.03.015>>

KIM, In S.; KIM, Sung-Min; JANG, Am. Characterization of aerobic granules by microbial density at different COD loading rates. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 99, n. 1, p. 18–25, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406006547>>. Acesso em: 11 ago. 2019.

KIM, Sungpyo; AGA, Diana S. Potential Ecological and Human Health Impacts of Antibiotics and Antibiotic-Resistant Bacteria from Wastewater Treatment Plants. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, [s. l.], v. 10, n. 8, p. 559–573, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15287390600975137>>

KÜMMERER, Klaus. Pharmaceuticals in the Environment. **Annual Review of Environment and Resources**, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 57–75, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-environ-052809-161223>>

LEE, Duu-jong et al. Advances in aerobic granule formation and granule stability in the course of storage and reactor operation. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 28, n. 6, p. 919–934, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.08.007>>

LIN, Y. M.; LIU, Y.; TAY, J. H. Development and characteristics of phosphorus-accumulating microbial granules in sequencing batch reactors. **Applied Microbiology**

and Biotechnology, [s. l.], v. 62, n. 4, p. 430–435, 2003. Disponível em:
<<https://doi.org/10.1007/s00253-003-1359-7>>

LIN, Y. M.; SHARMA, P. K.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. The chemical and mechanical differences between alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic flocculent sludge and aerobic granular sludge. **Water Research**, [s. l.], v. 47, n. 1, p. 57–65, 2013. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135412006604>>. Acesso em: 6 set. 2019.

LIU, Lin et al. Behavior of antibiotics and antibiotic resistance genes in aerobic granular reactors: Interrelation with biomass concentration. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [s. l.], v. 139, n. March, p. 18–23, 2019. Disponível em:
<<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.02.004>>

LIU, Yong-Qiang et al. Formation, physical characteristics and microbial community structure of aerobic granules in a pilot-scale sequencing batch reactor for real wastewater treatment. **Enzyme and Microbial Technology**, [s. l.], v. 46, n. 6, p. 520–525, 2010. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014102291000030X>>. Acesso em: 5 ago. 2019.

LIU, Yong-Qiang et al. Effects of hydraulic retention time on aerobic granulation and granule growth kinetics at steady state with a fast start-up strategy. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 100, n. 1, p. 469–477, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00253-015-6993-3>>

LIU, Yu et al. A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules. **Journal of Biotechnology**, [s. l.], v. 102, n. 3, p. 233–239, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165603000300>>. Acesso em: 6 ago. 2019.

LIU, Yu et al. Selection pressure-driven aerobic granulation in a sequencing batch reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 67, n. 1, p. 26–32, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00253-004-1820-2>>

LIU, Yu; LIU, Qi Shan. Causes and control of filamentous growth in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 115–127, 2006.

LIU, Yu; TAY, Joo-Hwa. The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge. **Water Research**, [s. l.], v. 36, n. 7, p. 1653–1665, 2002. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135401003797?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 ago. 2019.

LIU, Yu; TAY, Joo Hwa. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. **Biotechnology Advances**, 2004.

LIU, Yu; WANG, Zhi-wu; TAY, Joo-hwa. A unified theory for upscaling aerobic

granular sludge sequencing batch reactors. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 23, p. 335–344, 2005.

LOWRY, O. H. et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent. **The Journal of biological chemistry**, United States, v. 193, n. 1, p. 265–275, 1951.

LV, Yi et al. Microbial communities of aerobic granules: Granulation mechanisms. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 169, p. 344–351, 2014.

MCSWAIN, B. S. et al. Composition and Distribution of Extracellular Polymeric Substances in Aerobic Flocs and Granular Sludge. **Applied and Environmental Microbiology**, [s. l.], v. 71, n. 2, p. 1051–1057, 2005. Disponível em: <<https://aem.asm.org/content/71/2/1051>>

METCALF e EDDY (2003). **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. McGraw Hill, 4th edition, 1819p.

MOGHADDAM, S. S.; MOGHADDAM, M. R. A. Cultivation of aerobic granules under different pre-anaerobic reaction times in sequencing batch reactors. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 142, p. 149–154, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586615000246?via%3Dihub>>. Acesso em: 13 ago. 2019.

MORGENROTH, E. et al. Aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor. **Water Research**, [s. l.], v. 31, n. 12, p. 3191–3194, 1997. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135497002169>>. Acesso em: 29 jul. 2019.

MOSQUERA-CORRAL, A. et al. Effects of oxygen concentration on N-removal in an aerobic granular sludge reactor. **Water Research**, [s. l.], v. 39, n. 12, p. 2676–2686, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405002356>>. Acesso em: 18 jun. 2018.

MOTTERAN, F.; PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M. The behaviour of an anaerobic baffled reactor (ABR) as the first stage in the biological treatment of hog farming effluents. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 299–310, 2013.

MOY, B. Y. P. et al. High organic loading influences the physical characteristics of aerobic sludge granules. **Letters in Applied Microbiology**, [s. l.], v. 34, n. 6, p. 407–412, 2002. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1046/j.1472-765X.2002.01108.x>>

MUDA, Khalida et al. The effect of hydraulic retention time on granular sludge biomass in treating textile wastewater. **Water Research**, [s. l.], v. 45, n. 16, p. 4711–4721, 2011.

NANCHARAI AH, Y. V.; REDDY, G. K. K. Aerobic granular sludge technology: Mechanisms of granulation and biotechnological applications. **Bioresource Technology**, 2018.

NANCHARAI, Y. V.; SARVAJITH, M.; LENS, P. N. L. Selenite reduction and ammoniacal nitrogen removal in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor. **Water Research**, [s. l.], v. 131, p. 131–141, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135417310230>>. Acesso em: 18 jun. 2018.

PEYONG, Yet Nee et al. The effect of organic loading rates and nitrogenous compounds on the aerobic granules developed using low strength wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 67, p. 52–59, 2012.

PRONK, M. et al. Effect and behaviour of different substrates in relation to the formation of aerobic granular sludge. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 99, n. 12, p. 5257–5268, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00253-014-6358-3>>

RAMOS, Carlos; SUÁREZ-OJEDA, María Eugenia; CARRERA, Julián. Long-term impact of salinity on the performance and microbial population of an aerobic granular reactor treating a high-strength aromatic wastewater. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 198, p. 844–851, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852415013632>>. Acesso em: 2 ago. 2019.

RIVERA-UTRILLA, José et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513010436>>. Acesso em: 28 out. 2019.

ROLLEMBERG, Silvio Luiz de Sousa et al. Aerobic granular sludge: Cultivation parameters and removal mechanisms. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 270, n. August, p. 678–688, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.130>>

ROLLEMBERG, Silvio Luiz de Sousa et al. Effects of carbon source on the formation, stability, bioactivity and biodiversity of the aerobic granule sludge. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 278, n. January, p. 195–204, 2019. a.

ROLLEMBERG, Silvio Luiz de Sousa et al. Comparison of the dynamics, biokinetics and microbial diversity between activated sludge flocs and aerobic granular sludge. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 294, n. September, p. 122106, 2019. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122106>>

SARMA, Saurabh Jyoti; TAY, Joo Hwa; CHU, Angus. Finding Knowledge Gaps in Aerobic Granulation Technology. **Trends in Biotechnology**, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 66–78, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.07.003>>

SCHMIDT, Susan; WINTER, Josef; GALLERT, Claudia. Long-Term Effects of Antibiotics on the Elimination of Chemical Oxygen Demand, Nitrification, and Viable Bacteria in Laboratory-Scale Wastewater Treatment Plants. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 63, n. 3, p. 354–364, 2012.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00244-012-9773-4>>

SCHWARZENBECK, N.; ERLEY, R.; WILDERER, P. A. Aerobic granular sludge in an SBR-system treating wastewater rich in particulate matter. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 49, n. 11–12, p. 41–46, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.2166/wst.2004.0799>>

SENGAR, Ashish et al. Aerobic granulation technology: Laboratory studies to full scale practices. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 197, p. 616–632, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618318171>>. Acesso em: 5 ago. 2018.

SHOW, Kuan-Yeow; LEE, Duu-Jong; TAY, Joo-Hwa. Aerobic Granulation: Advances and Challenges. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [s. l.], v. 167, n. 6, p. 1622–1640, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12010-012-9609-8>>

SILVA FILHO, Heraldo Antunes et al. Seleção de substratos padrões para ensaios respirométricos aeróbios com biomassa de sistemas de lodo ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 141–150, 2015.

SUÁREZ, Sonia et al. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 125–138, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11157-008-9130-2>>

SZABÓ, Enikő et al. Microbial population dynamics and ecosystem functions of anoxic/aerobic granular sludge in sequencing batch reactors operated at different organic loading rates. **Frontiers in Microbiology**, [s. l.], v. 8, n. MAY, p. 1–14, 2017.

TAY, J. H.; LIU, Q. S.; LIU, Y. The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 57, n. 1, p. 227–233, 2001. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s002530100766>>

TAY, J. H.; LIU, Q. S.; LIU, Y. Microscopic observation of aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor. **Journal of Applied Microbiology**, [s. l.], v. 91, n. 1, p. 168–175, 2001. b. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1046/j.1365-2672.2001.01374.x>>

TAY, J. H.; LIU, Q. S.; LIU, Y. The role of cellular polysaccharides in the formation and stability of aerobic granules. **Letters in applied microbiology**, England, v. 33, n. 3, p. 222–226, 2001. c.

TAY, J. H.; YANG, S. F.; LIU, Y. Hydraulic selection pressure-induced nitrifying granulation in sequencing batch reactors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 59, n. 2, p. 332–337, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00253-002-0996-6>>

TAY, Joo-Hwa; JIANG, Helong; TIONG-LEE TAY, Stephen. High-Rate Biodegradation of Phenol by Aerobically Grown Microbial Granules. **Journal of**

Environmental Engineering-asce - J ENVIRON ENG-ASCE, [s. l.], v. 130, 2004.

VAN HAANDEL, A. C.; MARAIS, G. V. R. **O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operações**. Campina Grande: Epgraf, 1999.

WAGNER, J. **Processo de granulação aeróbia em reatores em bateladas sequenciais em condições de baixa carga orgânica**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

WAN, Chunli et al. Formation of filamentous aerobic granules: role of pH and mechanism. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 98, n. 19, p. 8389–8397, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00253-014-5857-6>>

WAN, Chunli et al. Formation of bacterial aerobic granules: Role of propionate. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 197, p. 489–494, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852415012523>>. Acesso em: 7 nov. 2018.

WANG, Dong-bo et al. Biological phosphorus removal in sequencing batch reactor with single-stage oxic process. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 99, n. 13, p. 5466–5473, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407009315>>. Acesso em: 22 ago. 2019.

WEISSBRODT, David G. et al. Assessment of bacterial and structural dynamics in aerobic granular biofilms. **Frontiers in Microbiology**, [s. l.], v. 4, n. JUL, p. 1–18, 2013.

WILÉN, Britt-Marie et al. Microbial community structure in activated sludge floc analysed by fluorescence in situ hybridization and its relation to floc stability. **Water Research**, [s. l.], v. 42, n. 8–9, p. 2300–2308, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135407007579>>. Acesso em: 2 ago. 2019.

WINKLER, M. K. H.; KLEEREBEZEM, R.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Integration of anammox into the aerobic granular sludge process for main stream wastewater treatment at ambient temperatures. **Water Research**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 136–144, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135411006324>>. Acesso em: 6 set. 2019.

XAVIER, J. A. **Granulação natural da biomassa em reator operado em bateladas sequenciais para tratamento de esgoto sanitário**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

XU, Hui; LIU, Yu; TAY, Joo-Hwa. Effect of pH on nickel biosorption by aerobic granular sludge. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 97, n. 3, p. 359–363, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240500177X>>. Acesso em:

6 ago. 2019.

YANG, S. F.; LI, X. Y.; YU, H. Q. Formation and characterisation of fungal and bacterial granules under different feeding alkalinity and pH conditions. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 8–14, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359511307002735>>. Acesso em: 13 ago. 2019.

YANG, Shu-Fang; TAY, Joo-Hwa; LIU, Yu. Inhibition of free ammonia to the formation of aerobic granules. **Biochemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 41–48, 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X03001220>>. Acesso em: 20 ago. 2019.

YANG, Yang et al. Enhanced aerobic granulation, stabilization, and nitrification in a continuous-flow bioreactor by inoculating biofilms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 98, n. 12, p. 5737–5745, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00253-014-5637-3>>

ZAFIRIADIS, Ilias et al. Inhibition of the respiratory chain reactions in denitrifying EBPR biomass under simultaneous presence of acetate and electron acceptor. **New Biotechnology**, [s. l.], v. 36, p. 42–50, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1871678416322981>>. Acesso em: 7 out. 2019.

ZHANG, Hanmin et al. Aerobic granulation with low strength wastewater at low aeration rate in A/O/A SBR reactor. **Enzyme and Microbial Technology**, [s. l.], v. 49, n. 2, p. 215–222, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141022911000974?via%3Dihub>>. Acesso em: 9 ago. 2019.

ZHANG, Quanguo; HU, Jianjun; LEE, Duu-Jong. Aerobic granular processes: Current research trends. **Bioresour. Technol.**, [s. l.], 2016.

ZHAO, Xia et al. Remediation of pharmaceuticals and personal care products using an aerobic granular sludge sequencing bioreactor and microbial community profiling using Solexa sequencing technology analysis. **Bioresour. Technol.**, [s. l.], v. 179, p. 104–112, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414017398>>. Acesso em: 2 ago. 2019.

ZHENG, Yu-Ming et al. Formation and instability of aerobic granules under high organic loading conditions. **Chemosphere**, [s. l.], v. 63, n. 10, p. 1791–1800, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505010799>>. Acesso em: 29 set. 2018.

ZITA, Anna; HERMANSSON, Malte. Determination of bacterial cell surface hydrophobicity of single cells in cultures and in wastewater in situ. **FEMS Microbiology Letters**, [s. l.], v. 152, n. 2, p. 299–306, 1997. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378109797002140>>. Acesso em: 2 ago. 2019.