



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

CLARA DE AMORIM DE CARVALHO

**GRANULAÇÃO AERÓBIA EM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS DE
VOLUME CONSTANTE: EFEITOS DA REDUÇÃO DO TEMPO DE
SEDIMENTAÇÃO E ADIÇÃO DE CÁLCIO**

FORTALEZA

2018

CLARA DE AMORIM DE CARVALHO

GRANULAÇÃO AERÓBIA EM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS DE
VOLUME CONSTANTE: EFEITOS DA REDUÇÃO DO TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO E
ADIÇÃO DE CÁLCIO

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

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

Coorientador: Me. Antônio Ricardo Mendes Barros.

FORTALEZA

2018

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)

- C322g Carvalho, Clara de Amorim de.
Granulação aeróbia em reator em bateladas sequenciais de volume constante : efeitos da redução do tempo de sedimentação e adição de cálcio / Clara de Amorim de Carvalho. – 2018.
62 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Ambiental, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.
Coorientação: Prof. Me. Antônio Ricardo Mendes Barros.
1. Saneamento. 2. Lodos ativados. 3. Granulação aeróbia. 4. Tempo de sedimentação. 5. Cálcio. I. Título.
CDD 628
-

CLARA DE AMORIM DE CARVALHO

GRANULAÇÃO AERÓBIA EM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS DE
VOLUME CONSTANTE: EFEITOS DA REDUÇÃO DO TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO E
ADIÇÃO DE CÁLCIO

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

Aprovada em: 13 / 12 / 2018.

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. Marcos Erick Rodrigues da Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

A Ercilene, Sérgio, Luíza e Nélma.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me amado mesmo enquanto eu não acreditava Nele.

Aos meus pais, Ercilene e Sérgio, pela sua grandeza de sempre colocar a mim e a minha irmã em primeiro lugar. Vocês são meus exemplos de caráter e sempre farão parte das minhas vitórias.

À minha irmã Luíza, por sempre desbravar novos caminhos e dividir suas descobertas comigo. Sem você nosso lar seria menos alegre.

À minha avó Nélima, por todo o seu cuidado, atenção e generosidade.

Às minhas amigas Mariana, Isabelle e Indirana, por todas as risadas e reflexões. Espero que estejamos sempre nas vidas umas das outras.

Aos meus amigos do Reino do Meio, sem os quais eu teria aprendido e rido muito menos ao longo desses cinco anos.

À Catarina, minha eterna dupla de trabalhos, pelo companheirismo.

À Equipe da Granulação, sem a qual esse trabalho não teria sido possível.

À Profa. Dra. Ana Bárbara de Araújo Nunes e aos colegas do PET Engenharia Ambiental, por todo o aprendizado e crescimento que me proporcionaram.

Ao Prof. Dr. André Bezerra dos Santos, por todas as aulas ministradas, por ter me acolhido no LABOSAN e por orientar a escrita dessa monografia.

Ao M.Sc. Antônio Ricardo Mendes Barros, por ter confiado em mim para integrar a equipe de sua pesquisa de doutorado e por todo o auxílio dado ao presente projeto.

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

“Mais um empurrão e o caixote vai ao porão.”

Autor desconhecido

RESUMO

A granulação aeróbia, desenvolvida em reatores em bateladas sequenciais (RBS), é uma promissora tecnologia de tratamento de águas residuárias. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo investigar duas estratégias de granulação: a diminuição gradual do tempo de sedimentação e a adição de cálcio ao afluente. Também foram estudados os efeitos da operação em regime de volume constante e da adição de uma etapa anaeróbia/anóxica ao ciclo. Foram desenvolvidos dois RBS (R1 e R2) em regime de volume constante, os quais foram operados em ciclos de 6 h com período anaeróbio/anóxico de 90 minutos e tempos de sedimentação de 30, 15, 10 e 5 minutos. Além disso, o R2 foi alimentado com $100 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ L}^{-1}$. As duas estratégias de granulação empregadas foram efetivas, tendo produzido melhora na sedimentabilidade do lodo (R1: $\text{IVL}_{30} = 60,2 \pm 9,1 \text{ mL g}^{-1}$; R2: $\text{IVL}_{30} = 32,0 \pm 4,6 \text{ mL g}^{-1}$) e na retenção de biomassa dos reatores (R1: $8,81 \pm 1,03 \text{ g SST L}^{-1}$; R2: $12,26 \pm 1,34 \text{ g SST L}^{-1}$). Também foram observados grânulos densos e relativamente grandes em ambos os reatores. No reator adicionado de cálcio, os grânulos obtidos mostraram maior proporção PN/PS na matriz de EPS, além de maior acúmulo de cálcio. A operação em regime de volume constante mostrou-se viável, visto que a granulação foi alcançada, e bons desempenhos de remoção de matéria orgânica foram atingidos (R1: de $92,7 \pm 8,4\%$ a $97,1 \pm 2,6\%$; R2: de $93,4 \pm 3,7\%$ a $96,5 \pm 2,2\%$). No entanto, apesar da existência de período anaeróbio/anóxico, foram alcançadas baixas eficiências de remoção de fósforo (R1: de $22,5 \pm 8,7\%$ a $55,4 \pm 14,5\%$; R2: de $37,3 \pm 8,3\%$ a $50,7 \pm 10,0\%$). A remoção de nitrogênio também foi pequena (R1: de $45,9 \pm 23,6\%$ a $58,8 \pm 11,1\%$; R2: de $42,4 \pm 10,4\%$ a $56,1 \pm 10,2\%$). Tal comportamento na remoção de N e P foi possivelmente decorrente da baixa disponibilidade de substrato (matéria orgânica), o qual foi rapidamente consumido na fase aeróbia.

Palavras-Chave: Granulação aeróbia. RBS em volume constante. Tempo de sedimentação. Cálcio.

ABSTRACT

Aerobic granulation carried out in sequencing batch reactors (SBR) is a promising technology for wastewater treatment. In this context, this work investigated two granulation strategies: the stepwise reduction of the settling time and the addition of calcium to the feed composition. The effects of the operation under constant volume conditions and the addition of an anaerobic/anoxic phase to the cycle were also studied. Two SBR systems (R1 and R2) were operated under constant volume regime, with six hour-long cycles, which included an anaerobic/anoxic period of 90 minutes and settling times of 30, 15, 10, and 5 minutes. Besides, R2 was fed with $100 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ L}^{-1}$. Both strategies of granulation were effective, resulting in a sludge with better settling properties (R1: $\text{SVI}_{30} = 60.2 \pm 9.1 \text{ mL g}^{-1}$; R2: $\text{SVI}_{30} = 32.0 \pm 4.6 \text{ mL g}^{-1}$) and a larger sludge retention (R1: $8.81 \pm 1.03 \text{ g TSS L}^{-1}$; R2: $12.26 \pm 1.34 \text{ g TSS L}^{-1}$). Dense and relatively large granules were also observed. The granules obtained in the reactor supplemented with calcium showed an EPS matrix with a higher PN/PS ratio and accumulated calcium. SBR operated under constant volume regime proved to be viable, since granulation was achieved and high organic matter removal efficiency was obtained (R1: between $92.7 \pm 8.4\%$ and $97.1 \pm 2.6\%$; R2: between $93.4 \pm 3.7\%$ and $96.5 \pm 2.2\%$). However, despite the anaerobic/anoxic phase, low phosphorous removal efficiencies were obtained (R1: between $22.5 \pm 8.7\%$ and $55.4 \pm 14.5\%$; R2: between $37.3 \pm 8.3\%$ and $50.7 \pm 10.0\%$). Nitrogen removal performance was also low (R1: between $45.9 \pm 23.6\%$ and $58.8 \pm 11.1\%$; R2: between $42.4 \pm 10.4\%$ and $56.1 \pm 10.2\%$). In both cases, such a behavior in the removal of N and P was possibly due to the low substrate availability (organic matter), which was rapidly consumed in the aerobic phase.

Keywords: Aerobic granulation. Constant volume SBR. Settling time. Calcium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Ciclo de operação de um RBS.....	17
Figura 3.2 - Camadas concêntricas dos grânulos aeróbios.....	18
Figura 3.3 - Teoria de formação de grânulos aeróbios proposta por Beun et al. (1999)...	20
Figura 4.1 - Sistema experimental. (a) Reator controle. (b) Reator cálcio. (c) Bombas dos aeradores. (d) Bombas de alimentação. (e) Refrigerador com afluentes armazenados. (f) Tanque de armazenamento de efluente.....	32
Figura 4.2 - Origem do Inóculo. (a) Imagem de Satélite. (b) Imagem ampliada, mostrando Estação de Tratamento de Esgoto.....	33
Figura 4.3 - Classificação dos grânulos segundo o coeficiente de estabilidade (S).....	38
Figura 5.1 - Índices Volumétricos de Lodo.....	39
Figura 5.2 - Concentração de Sólidos Suspensos Totais no Reator.....	42
Figura 5.3 - Granulometria Realizada ao Final da Etapa IV (225° dia).....	44
Figura 5.4 - Microscopia Óptica dos Reatores 1 e 2 - Etapa IV.....	44
Figura 5.5 - Imagens dos Grânulos dos Reatores 1 e 2 obtidas por MEV.....	46
Figura 5.6 - Imagens obtidas por MEV. (a) Grânulo colonizado por organismos filamentosos. (b) Grânulo fúngicos. (c) Grânulo bacteriano.....	47
Figura 5.7 - Frações de Nitrogênio.....	50
Figura 5.8 - Percentual de Remoção de Fósforo.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Étapas de Operação dos Reatores.....	34
Tabela 5.1	Índices Volumétricos de Lodo Médios por Etapa.....	40
Tabela 5.2	Relação entre Sólidos Suspensos Voláteis e Sólidos Suspensos Totais.....	43
Tabela 5.3	Substâncias Poliméricas Extracelulares (EPS) ao final da Etapa IV.....	48
Tabela 5.4	Composição Química dos Grânulos ao final da Etapa IV.....	48
Tabela 5.5	Remoção de Matéria Orgânica.....	49
Tabela 5.6	Eficiências de Remoção de Nitrogênio, Nitrificação e Desnitrificação.....	50
Tabela 5.7	Alcalinidade e pH.....	53
Tabela 5.8	Remoção de Fósforo.....	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Reatores de Bateladas Sequenciais	16
3.2	Grânulos Aeróbios	17
3.3	Granulação Aeróbia e seus Fatores de Influência	20
3.3.1	<i>Inóculo</i>	21
3.3.2	<i>Composição da alimentação</i>	22
3.3.3	<i>Carga Orgânica Volumétrica (COV)</i>	23
3.3.4	<i>Feast – Famine</i>	24
3.3.5	<i>Tempo de retenção hidráulica</i>	25
3.3.6	<i>Temperatura</i>	25
3.3.7	<i>Oxigênio Dissolvido</i>	26
3.3.8	<i>Alcalinidade e pH</i>	27
3.3.9	<i>Tempo de sedimentação</i>	27
3.3.10	<i>Velocidade mínima de sedimentação e razão H/D</i>	28
3.3.11	<i>Taxa de Aeração e Tensão de Cisalhamento Hidráulico</i>	28
3.3.12	<i>Cátions</i>	30
4	MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1	Reatores	32
4.2	Inóculo	33
4.3	Solução de Alimentação	33
4.4	Ciclo de operação	34

4.5	Métodos Analíticos, procedimentos e cálculos.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	Sedimentabilidade do Lodo.....	39
5.2	Retenção de Biomassa no Reator.....	41
5.3	Caracterização Física dos Grânulos.....	43
5.4	Composição Química dos Grânulos.....	47
5.5	Desempenho do Reator na Remoção de Matéria Orgânica e Nutrientes.....	49
6	CONCLUSÃO.....	56
	REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o sistema de lodo ativado é uma das principais tecnologias de tratamento de efluentes empregadas. Esses sistemas apresentam limitações como: a necessidade de grandes áreas de implantação (devido à necessidade de decantadores e reatores específicos para remoção de nutrientes), a pequena flexibilidade em relação a flutuações de cargas, a capacidade de conversão de cargas orgânicas volumétricas relativamente pequenas (entre 0,5 e 2 kg DQO m⁻³ dia⁻¹) e o excesso de produção de biomassa. Assim, tendo em vista o crescimento populacional e a redução da disponibilidade de espaço nos centros urbanos do país, a necessidade de aperfeiçoamento da tecnologia de lodo ativado torna-se cada vez mais premente (BASSIN, 2011; WAGNER, 2015).

Desse modo, o emprego do lodo granular aeróbio, desenvolvido nos chamados reatores em bateladas sequenciais (RBS), surge como uma alternativa de aprimoramento do lodo ativado (JORDÃO; PESSÔA, 2014; MORGENROTH et al., 1997). Seus constituintes, os grânulos aeróbios, são aglomerados microbianos de constituição regular, densa e forte, suportando efluente com altas cargas orgânicas e resistindo a choque de cargas (LIU; TAY, 2004). Além disso, os RBS, os quais são caracterizados basicamente por operação em ciclos, divididos em etapas de alimentação, reação, sedimentação e descarte, desempenham simultaneamente a função de reator e decantador, diminuindo custos e ocupando espaços menores (BEUN et al., 1999; MORGENROTH et al., 1997). Considerando-se ainda a eliminação da necessidade de bombear correntes de recirculação de lodo e de transporte de líquido entre múltiplos reatores, os RBS promovem uma diminuição do consumo de energia, já tendo sido atingidas reduções entre 58% e 63% (PRONK et al., 2015; VAN DER ROEST et al., 2011).

A biomassa granular aeróbia tem sido aplicada pela RoyalHaskoning DHV Consultoria em parceria com a Universidade Tecnológica de Delft. Em 2005, essa tecnologia foi patenteada com o nome de Nereda®. Todavia, ressalta-se a existência de algumas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) que utilizam a biomassa granular aeróbia e não são associadas à marca Nereda®, como a ETE Yancang WWTP em Haining (China) e outras plantas citadas na literatura (LI et al., 2014).

A primeira ETE com tecnologia de Lodo Granular Aeróbio (LGA) utilizada para o tratamento de esgoto sanitário foi a WWTP EPE na Holanda em 2010 com uma vazão de 1500 m³/h. Antes do projeto e construção dessa ETE, foram desenvolvidos diversos estudos

para otimização dos processos de LGA, como os sistemas piloto instalados em Gansbaai (África do Sul) e Frielas (Portugal) (PRONK et al., 2015)

Desde então, tem-se observado a adoção do LGA em diversos projetos de novas ETEs e até mesmo em upgrade de ETEs (especialmente aquelas que utilizam sistemas de lodo ativado), passando então a utilizar a granulação aeróbia. Atualmente, há mais de 10 ETEs utilizando a tecnologia Nereda® em funcionamento e quase 50 em fase projeto (NEREDA, 2018). No Brasil já são 8 (oito) ETEs no total, algumas em fase de projeto e outras já em operação, a citar a ETE Deodoro no Rio de Janeiro, ETE Jardim São Paulo em Recife e a ETE Sumaré em São Paulo, todas operadas pela BRK Ambiental.

Nesse contexto, existem diversas linhas de pesquisa referentes à granulação aeróbia que ainda estão em andamento, dentre as quais o presente trabalho destaca quatro temas. O primeiro deles refere-se à influência do tempo de sedimentação sobre a granulação aeróbia, sendo relevante devido ao fato de que o baixo tempo de sedimentação é considerado um requisito para a formação de grânulos aeróbios (BEUN et al., 1999). A adoção de baixos valores desse parâmetro operacional relaciona-se à eliminação do lodo floculento, à melhora da sedimentabilidade e ao aumento da retenção de biomassa nos reatores (ADAV; LEE; LAI, 2009; MCSWAIN; IRVINE; WILDERER, 2004a).

O segundo tema é a influência da adição de cálcio sobre a granulação aeróbia (BARAT et al., 2006; FERNÁNDEZ-NAVA et al., 2008; HAO et al., 2016; KOŃCZAK; KAR CZ; MIKSCH, 2014; LIU; SUN, 2011; LIU; LAN; ZENG, 2016; REN et al., 2008; WAN et al., 2015; YE et al., 2016; ZHANG et al., 2015). O cálcio influencia o desenvolvimento de biofilmes a partir de culturas bacterianas de vida livre, afetando a quantidade de biomassa que é aderida, bem como a produção de substâncias extracelulares poliméricas (EPS), além de atuar como uma ponte entre polissacarídeos carregados negativamente (PATRAUCHAN et al., 2005). Desse modo, ele facilita a granulação aeróbia, diminuindo o tempo de formação dos grânulos e melhorando sua força e sedimentabilidade (JIANG et al., 2003).

O terceiro consiste na operação em regime de volume constante, o qual caracteriza-se pela entrada do afluente pelo fundo do reator de forma simultânea à saída do efluente pelo topo. Tem-se que, apesar de essa operação já ser adotada em plantas de lodo granular aeróbio em escala real, como por exemplo as previamente citadas estações holandesas que utilizam a tecnologia Nereda®, a literatura científica correspondente ainda é escassa (DERLON et al., 2016; PRONK et al., 2015; VAN DER ROEST et al., 2011; WANG et al., 2018b).

Por fim, destaca-se também a investigação a respeito da alternância de condições aeróbicas e anaeróbicas nos reatores. Há evidências de que ela favoreça as populações microbianas associadas à remoção de nutrientes, visto que a proliferação dos microrganismos heterotróficos é suprimida pela falta de substrato em condições aeróbicas (ROLLEMBERG et al., 2018). Assim, para favorecer a remoção de fósforo, por exemplo, recomenda-se que a alimentação seja realizada anaerobiamente (BASSIN, 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar processo de granulação aeróbia em reatores operados em bateladas sequenciais (RBS) submetidos a diferentes condições operacionais.

2.2 Objetivos Específicos

1. Avaliar a diminuição do tempo de sedimentação como estratégia para granulação aeróbia;
2. Avaliar a adição de cálcio como estratégia para granulação aeróbia;
3. Avaliar a influência da operação em regime de volume constante (alimentação e descarte simultâneos) e da adoção de ciclo contendo período anaeróbio/anóxico sobre o desempenho dos reatores.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O sistema de lodo ativado é uma tecnologia de tratamento de águas residuárias criada em 1913 na Inglaterra e que se fundamenta na ação dos flocos de lodo, os quais são aglomerados microbiológicos cultivados na presença de oxigênio e responsáveis por clarificar o afluente. Esse tratamento é realizado em dois compartimentos: um compartimento aerado, onde o afluente entra em contato com o lodo, e um decantador, onde o efluente decanta, e o lodo sedimenta. Para manter a concentração de flocos adequada, é realizada a recirculação do lodo obtido no decantador (JORDÃO; PESSÔA, 2014).

A granulação aeróbia é uma variante do processo de lodo ativado (JORDÃO; PESSÔA, 2014) e surgiu apenas no final da década de 1990, sendo desenvolvida nos chamados reatores de batelada sequenciais (RBS)(MORGENROTH et al., 1997), os quais se consagraram como métodos de cultivo preferencial dos grânulos aeróbios (BASSIN, 2011).

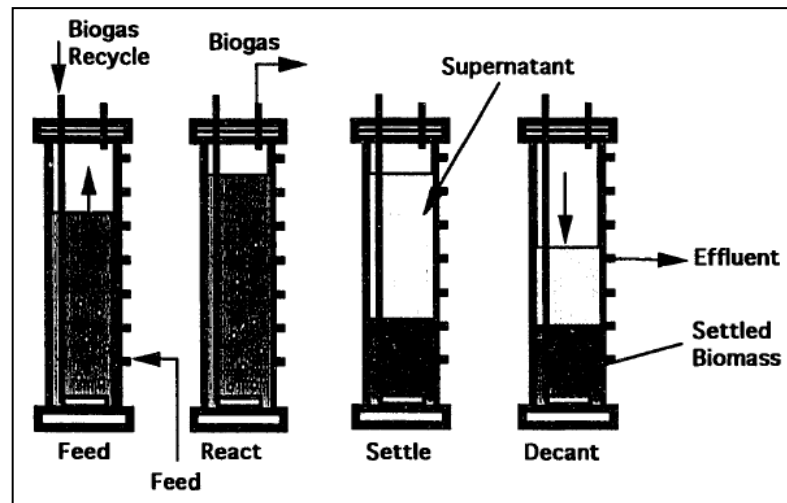
É válido ressaltar que o desenvolvimento da granulação se deu primeiramente em reatores anaeróbios, especialmente em reatores do tipo *upflow anaerobic sludge blanket* (UASB), na década de 1980 (LETTINGA, 1980 *apud* ADAV et al., 2008). A configuração dos RBS também teve origem em estudos envolvendo sistemas anaeróbios, datando de 1960 (WIRTZ; DAGUE, 1996).

3.1 Reatores em Bateladas Sequenciais (RBS)

Conforme relatado por Wirtz e Dague (1996), originalmente os RBS eram destinados a sistemas anaeróbios e possuíam ciclo de operação dividido nas seguintes etapas, conforme ilustrado pela Figura 3.1:

1. Alimentação: entrada do afluente a ser tratado. O biogás é recirculado de volta para o reator, promovendo mistura do líquido;
2. Reação: o conteúdo do RBS é misturado contínua ou intermitentemente, ocorrendo a estabilização do substrato orgânico. Biogás é produzido;
3. Sedimentação: o reator é deixado em repouso para que a biomassa sedimente;
4. Descarte: o sobrenadante (efluente tratado) é bombeado para fora, de modo que o reator volta a seu nível mínimo de projeto.

Figura 3.1 - Ciclo de operação de um RBS



Fonte: Wirtz, Dague (1996)

Quando se iniciou sua aplicação em sistemas aeróbios, os RBS mantiveram ciclos constituídos pelas mesmas etapas. A única mudança foi a substituição da reação anaeróbia pela reação aeróbia, passando a ser realizada a adição de oxigênio através de aeradores localizados no fundo dos reatores (BEUN et al., 1999; MORGENROTH et al., 1997). Isso não significa que não possa ser reservada etapa onde ocorram também reações anaeróbias e anóxicas (JORDÃO; PESSÔA, 2014).

Mais recentemente, alguns estudos têm sido realizados com RBS operados em regime de volume constante (DERLON et al., 2016; WANG et al., 2018b), o qual consiste na entrada do afluente pelo fundo do reator de forma simultânea à saída do efluente pelo topo. Apesar de a literatura a respeito desse tipo de operação ser escassa, ela já é adotada em plantas de lodo granular aeróbio em escala real, tendo-se como exemplo as estações holandesas que utilizam a tecnologia Nereda® (PRONK et al., 2015; VAN DER ROEST et al., 2011).

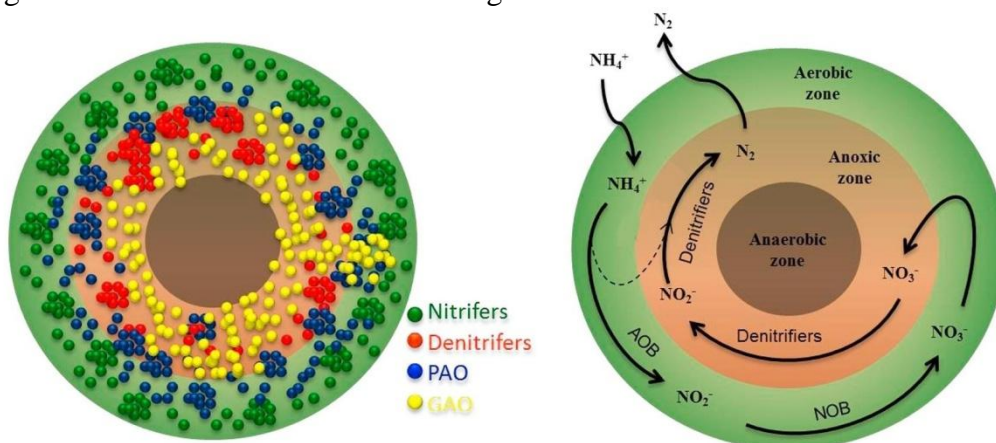
3.2 Grânulos Aeróbios

Em 2004, no primeiro workshop de lodo granular aeróbio, definiu-se que os grânulos aeróbios são agregados de origem microbiana chamados que caracterizam-se por não coagular sob reduzida tensão de cisalhamento hidrodinâmica e por sedimentar significativamente mais rápido que os flocos de lodo ativado (DE KREUK et al., 2005 *apud* DE KREUK; KISHIDA; VAN LOOSDRECHT, 2007). Conforme descrito por De Kreuk, Kishida e Van Loosdrecht (2007), em nova edição do citado workshop, em 2006, foram estabelecidos critérios complementares à definição, os quais, em resumo, são:

1. Os grânulos contêm microrganismos ativos e não se formam com auxílio de material suporte;
2. Os grânulos sedimentam individualmente, diferentemente dos flocos de lodo ativado, os quais coagulam ao sedimentar;
3. O índice volumétrico de lodo após 10 minutos (IVL_{10}) e o índice volumétrico de lodo após 30 minutos (IVL_{30}) devem ser utilizados para caracterizar a alta sedimentabilidade do lodo;
4. Para ser considerado grânulo, o aglomerado deve ter tamanho mínimo de 0,2 mm. Essa medida pode ser ajustada caso a caso, desde que os demais critérios sejam atendidos;
5. O peneiramento é considerado um método adequado separar os grânulos. Sua utilização torna necessária que a matriz de biomassa possua certa resistência (para que não se desfaça quando peneirada).

Além disso, os grânulos aeróbios têm uma constituição regular, densa e forte, suportando efluente com altas cargas orgânicas e resistindo a cargas de choque (LIU; TAY, 2004). Sua estrutura interna está associada com a penetração de substrato e oxigênio (DE KREUK, 2006). Conforme explicitado na Figura 3.2, haverá a formação de três zonas: uma zona aeróbia mais externa, uma zona anóxica intermediária e uma zona anaeróbia interna (FIGUEROA et al., 2009). A aeração intermitente do reator irá influenciar a espessura de cada zona.

Figura 3.2 – Camadas concêntricas dos grânulos aeróbios



Fonte: Adaptado de Nancharaiah e Reddy (2018)

Com a aeração, dá-se início ao período de *Feast* (termo em inglês que pode ser traduzido como banquete), no qual haverá abundância de substrato e oxigênio. O substrato,

diferentemente do oxigênio, se difunde por todo o grânulo, sendo armazenado na forma de polímeros intracelulares chamados polihidrobutiratos (PHB). Na camada mais externa, os organismos heterotróficos aeróbios, de crescimento mais rápido que os organismos autotróficos nitrificantes, levam vantagem na utilização do oxigênio e predominam (VAN LOOSDRECHT *et alii*, 1995 *apud* BASSIN, 2011; BASSIN, 2011).

Em seguida, mais internamente, aonde chega menos oxigênio, os organismos autotróficos nitrificantes se desenvolvem, sendo acompanhados pelos organismos heterotróficos desnitrificantes. O nitrito e nitrato produzidos pelos primeiros formam uma camada anóxica. Nessa zona, as bactérias heterotróficas desnitrificantes utilizarão os compostos NO_x como oxidantes para assimilação do substrato (BASSIN, 2011; FIGUEROA *et al.*, 2009).

No centro do grânulo, o oxigênio não penetra, formando a zona anaeróbia. Nela, os organismos acumuladores de fosfato (PAO, do inglês *polyphosphate-accumulating organisms*) e os organismos acumuladores de glicogênio (GAO, do inglês *glycogen-accumulating organisms*), juntamente com suas subcategorias, os organismos desnitrificantes acumuladores de fosfato (DPAO, do inglês *denitrifying polyphosphate-accumulating organisms*) e os organismos desnitrificantes acumuladores de glicogênio (DGAO, do inglês *denitrifying glycogen-accumulating organisms*), armazenam o substrato anaerobiamente na forma de PHB. A energia para isso provém do consumo do polifosfato e glicogênio armazenados por eles respectivamente (BASSIN *et al.*, 2012; DE KREUK, 2006; FIGUEROA *et al.*, 2009).

Com o consumo completo do substrato, tem início o período de *Famine* (termo do inglês que pode ser traduzido como fome), no qual somente o PHB estará disponível. Pela ausência de substrato externo, a taxa de respiração dos organismos heterotróficos da camada aeróbia cai. Isso permite que o oxigênio (ainda presente devido ao prosseguimento da aeração) tenha uma maior penetração no grânulo. Desse modo, os organismos autotróficos nitrificantes recebem mais oxigênio. Os NO_x são produzidos em nível suficiente para invadir parte da zona anaeróbia, tornando-a anóxica. Assim, PAO e GAO irão ter acesso ao oxigênio e DPAO e DGAO, ao NO_x . Assim, esses organismos irão utilizar os compostos citados para oxidar o PHB armazenado, sendo a energia utilizada para formação de polifosfato e glicogênio respectivamente (BASSIN *et al.*, 2012; DE KREUK *et al.*, 2005 *apud* FIGUEROA *et al.*, 2009).

Ainda, é válido ressaltar que, caso se queira intensificar a remoção de fósforo, conseguida através do grande acúmulo de polifosfato nos PAO e DPAO, é necessário realizar

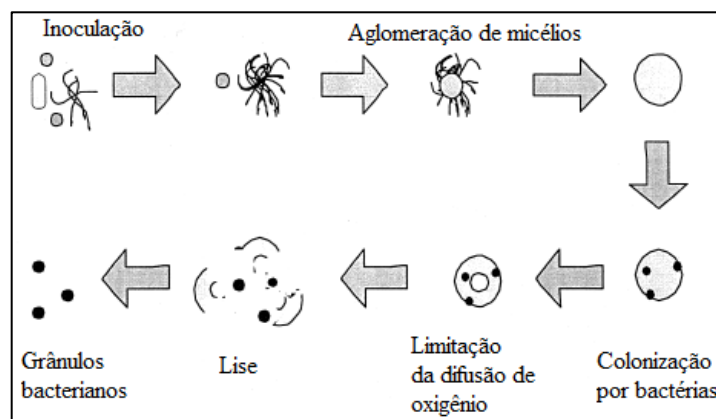
a alimentação sem aeração para que a zona anaeróbia exista por mais tempo. Além disso, deve-se garantir que PAO prevaleça sobre GAO, visto que competem por substrato durante o *Feast* e, que DPAO prevaleça sobre DGAO, já que competem por NO_x durante o *Famine*. (BASSIN, 2011; BASSIN et al., 2012; DE KREUK, 2006; FIGUEROA et al., 2009).

3.3 Granulação Aeróbia e seus Fatores de Influência

Beun et al. (1999) propuseram um mecanismo de granulação aeróbia para reatores inoculados com uma quantidade pequena de células suspensas. Segundo os autores, a formação evoluiria da seguinte forma (Figura 3.3):

1. Fungos passam a prevalecer no reator através da formação de aglomerados de micélios, os quais possuem boa sedimentação. As bactérias, sem conseguir sedimentar de forma rápida o suficiente, tornam-se raras.
2. Os aglomerados fúngicos tornam-se mais compactos devido à tensão de cisalhamento hidráulico no reator.
3. Bactérias colonizam os aglomerados, os quais crescem até um diâmetro de 5 a 6 mm.
4. Devido ao tamanho, a difusão de oxigênio nos aglomerados torna-se ineficaz. Os aglomerados entram em colapso e sofrem lise.
5. Os pedaços dos aglomerados anteriores, fortemente colonizados por bactérias, são grandes o suficiente para permanecerem no reator e crescem, formando grânulos aeróbios predominantemente bacterianos.

Figura 3.3 - Teoria de formação de grânulos aeróbios proposta por Beun et al. (1999)



Fonte: Adaptado de Beun et al. (1999)

Liu e Tay (2002), por sua vez, propõem um mecanismo mais geral para a formação de grânulos aeróbios, dividindo-o em quatro etapas:

1. Etapa 1: Movimentação física provoca o contato entre bactérias. Tal movimentação é gerada: pela força hidrodinâmica, pela força de difusão, pela ação da gravidade, pelo movimento browniano ou pela motilidade das próprias células por meio de flagelos, pseudópodes ou cílios.
2. Etapa 2: Forças de atração mantêm o contato inicial entre as células. Tais forças podem ser: forças de van der Waals, forças de atração entre moléculas polares, tensão superficial, hidrofobia (estimula a agregação de bactérias em uma fase separada da água), forças exercidas por bactérias filamentosas (atuam como pontes), pontes de hidrogênio, interações iônicas, desidratação da superfície celular (a camada de água fortemente aderida à superfície celular é desfeita, possibilitando a interação entre superfícies celulares distintas).
3. Etapa 3: A ação microbiana provoca o amadurecimento do agregado celular formado. Nessa etapa, pode ocorrer a produção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS, do inglês *extracellular polymeric substances*), o crescimento microbiano e mudanças metabólicas ou genéticas induzidas pelo meio que facilitem a agregação celular.
4. Etapa 4: O agregado celular tem sua estrutura tridimensional moldada por forças hidrodinâmicas. Seu tamanho e formato são definidos.

São diversos os fatores que afetam esse processo. Adiante são tratados respectivamente: inóculo, composição da alimentação, carga orgânica volumétrica (COV), *feast-famine*, tempo de retenção hidráulica, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), alcalinidade e pH, tempo de sedimentação, velocidade mínima de sedimentação e razão H/D, taxa de aeração e tensão de cisalhamento hidráulico e, por fim, cátions.

3.3.1 Inóculo

Na maioria dos estudos, os grânulos aeróbios são cultivados a partir de inóculos de lodo ativado (ADAV et al., 2008). As características desses inóculos influenciam a formação dos grânulos. Uma delas é a hidrofobicidade das superfícies celulares. Demonstrou-se que essa propriedade está correlacionada positivamente à aderência de células a flocos de lodo ativado (ZITA; HERMANSSON, 1997a), evidência que é confirmada pela baixa

hidrofobicidade das superfícies das células livres presentes em efluentes de estações de lodo ativado (ZITA; HERMANSSON, 1997b).

Desse modo, a utilização de natureza específica, em oposição aos inóculos convencionais retirados de estações de lodo ativado, pode ser uma estratégia para aperfeiçoar a granulação. Já foi possível, por exemplo, cultivar grânulos aeróbios a partir de inóculos completamente autotróficos nitrificantes e de inóculos constituídos de uma única cultura bacteriana (ZHANG, WU, WANG, 2010; HO et al., 2009 *apud* LEE et al., 2010).

Entretanto, deve-se considerar que a natureza do inóculo não é absoluta, tendo em vista que ocorrerá uma seleção das espécies durante a granulação, e pode ser discreta ou significativa. Liu et al (2010), por exemplo, obtiveram grânulos com comunidades microbianas similares àquelas dos flocos de lodo coexistentes. Já Yang, Li e Yu (2008) conseguiram produzir grânulos predominante fúngicos ou bacterianos a partir do mesmo inóculo apenas variando a alcalinidade a que este foi exposto.

3.3.2 Composição da alimentação

Tem-se registro do cultivo bem sucedido de grânulos aeróbios em RBS alimentados com soluções sintéticas tendo glicose (MOY et al., 2002; TAY et al., 2002), etanol (BEUN et al., 1999; LIU; YANG; TAY, 2004; WANG et al., 2007b), acetato (DANGCONG et al., 1999; MOY et al., 2002; TAY; LIU; LIU, 2001a) e fenol como fonte de carbono (ADAV; LEE, 2008; ADAV; LEE; LAI, 2007; ADAV; LEE; REN, 2007; ADAV; LEE; TAY, 2008; JIANG et al., 2004; JIANG; TAY; TAY, 2002).

Também foi possível obter grânulos aeróbios a partir de efluentes de indústrias de produtos à base de laticínios (ARROJO et al., 2004; SCHWARZENBECK; BORGES; WILDERER, 2005), de processamento de soja (SU; YU, 2005) e de cervejeiras (WANG et al., 2007a).

Nesse contexto, a estrutura e a diversidade microbiana dos grânulos podem ser influenciadas pela alimentação. Liu e Tay (2004) destacam que a glicose está relacionada à formação de grânulos filamentosos, enquanto o acetato associa-se a grânulos não filamentosos e compactos, com predominância de bacilos.

Por sua vez, Jiang et al. (2004) estudaram grânulos que tinham o fenol como fonte de carbono e identificaram uma comunidade microbiológica com características específicas. Havia predominância de proteobactérias beta e gama e de bactérias gram positivas com alto conteúdo guanina-citosina (GC) sendo que estas últimas, previamente, não eram dominantes

nos flocos de lodo ativado. Além disso, os autores observaram que duas das cepas isoladas, as quais se mostravam predominantes, cumpriam funções diferentes na comunidade: a primeira era bastante eficaz na degradação do fenol, estando localizada na camada mais exterior do grânulo, enquanto a segunda, não era hábil para degradar o fenol, mas possuía grande capacidade de agregação, contribuindo para a integridade estrutural do grânulo.

Liu, Yang e Tay (2004) mostraram que maiores valores da razão entre nitrogênio e demanda química de oxigênio (DQO) na alimentação levavam a maiores populações de bactérias nitrificantes e aumentavam a estabilidade dos grânulos, visto que estes tinham suas taxas de crescimento diminuídas pelos microrganismos, tornando-se mais densos. Wang et al. (2007b) também mostraram que grânulos alimentados incrementalmente com amônia desenvolviam mais bactérias nitrificantes, além de também atingirem tamanhos suficientes para o aparecimento da zona anóxica, favorecendo a desnitrificação.

3.3.3 Carga Orgânica Volumétrica (COV)

Kim, Kim e Jang (2008) encontraram que a carga orgânica volumétrica (COV) ideal para o cultivo de grânulos aeróbios seria de $2.52 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Entretanto, valores mais baixos já foram aplicados de forma bem sucedida. Wang et al. (2009) obtiveram grânulos aeróbios com COV entre 1.05 e $1.68 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Os autores observaram que os grânulos possuíam espécies filamentosas, as quais não se distribuíam em camadas, mas aleatoriamente. Tais grânulos eram grandes (4-10 mm) e possuíam uma estrutura pouco compacta, a qual otimizaria a difusão dos baixos níveis de substrato, possibilitando a subsistência do grânulo. No entanto, é preciso ressaltar que foi necessário um longo tempo para a estabilização dos grânulos, de quase um ano.

Já no que se refere a cargas mais altas, Moy et al. (2002) conseguiram obter grânulos aeróbios com COV de $15 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ e ressaltaram que possivelmente poderiam ser obtidos grânulos com cargas ainda mais altas. Os resultados também foram fortemente influenciados também pela fonte de carbono. No reator com glicose, apesar de terem se desenvolvido grânulos filamentosos com COV de 6 e $9 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, os grânulos persistiram nos valores de 12 e $15 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Já no reator com acetato, apesar de os grânulos se mostrarem mais compactos e regulares com $6 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, eles se desintegraram quando o valor foi aumentado para $9 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Os autores acreditam que a estrutura solta produzida pelas bactérias filamentosas nos grânulos de glicose possibilitou que eles se desenvolvessem de forma menos compacta quando expostos a cargas

mais altas, o que permitiria a difusão de nutrientes mesmo com o crescimento do grânulo nas maiores COV, mantendo sua integridade. Em oposição, nos reatores com acetato, a estrutura inicial densa e regular dos grânulos não permitiu que eles, ao crescerem, mantivessem a difusão de nutrientes, levando-os ao colapso.

3.3.4 *Feast – Famine*

Conforme já citado anteriormente, durante o tempo de aeração, ocorrem dois períodos aeróbios: o primeiro, com abundância de substrato é chamado *feast*; e o segundo, com escassez, devido ao prévio consumo do substrato disponível, é chamado *famine* (LEE et al., 2010). Esse fenômeno é de extrema importância para a formação dos grânulos aeróbios.

O período de escassez de substrato parece levar ao aumento da hidrofobicidade das células, estimulando sua aglomeração (BOSSIER; VERSTRAETE, 1996). Tay, Liu e Liu (2001b) reforçaram esses indícios ao investigarem os efeitos do aumento do tempo de aeração de 210 até 229 min em dois RBS, alimentados respectivamente com glicose e acetato. Eles observaram que o tempo necessário para degradação do substrato foi diminuindo com o passar dos ciclos. Dessa forma, o período de fome se tornou cada vez maior, tanto pelo consumo mais rápido do substrato, quanto pelo aumento do tempo de aeração. Foi observado um aumento da hidrofobicidade das paredes celulares em ambos os reatores ao longo do tempo.

O *famine* mostra-se determinante da estabilidade dos grânulos formados, mas não da ocorrência da granulação em si. Liu et al. (2007) tornaram isso evidente ao desenvolverem dois RBS com ciclos de 1h e curto tempo de sedimentação (2min). Essa configuração levou grande parte da biomassa a ser lavada dos reatores no início da operação, gerando altos níveis de substrato no efluente e, assim, assegurando a inexistência do período de fome. A formação de grânulos aeróbios ocorreu rapidamente, em apenas 1 semana, mas os grânulos formados se mostraram instáveis. Em outro estudo, os autores desenvolveram três RBS com ciclos de 1,5 h, 4 h e 8 h, o que gerou períodos de escassez de substrato em torno de 78 min, 198 min e 438min (LIU; TAY, 2008). Mais uma vez, eles observaram que a formação de grânulos ocorria mesmo nos tempos de fome menores, inclusive sendo um pouco mais rápida (16, 19 e 21 dias respectivamente). Também novamente, os grânulos formados com o menor tempo de fome eram instáveis, levando ao colapso do reator.

Ambos os estudos concluem que o menor tempo de retenção hidráulica obtido através da diminuição do tempo de ciclo, a qual também diminui o tempo de fome, criaria

uma pressão de seleção favorável à granulação. Porém, em seguida, seria necessário aumentar o período de escassez para obter grânulos estáveis. Essas conclusões foram reiteradas por Liu et al. (2016), os quais, no entanto, pontuaram que tempos de fome muito longo, poderiam levar ao consumo de EPS, afetando negativamente a performance dos grânulos.

Já McSwain, Irvine e Wilderer (2004) estudaram a importância do período de abundância de substrato. Sua estratégia foi adicionar aeração durante a alimentação, impedindo o acúmulo de substrato e, portanto, diminuindo a quantidade de alimento disponível para o *feast*. Foram desenvolvidos três reatores: o primeiro com alimentação completamente sem aeração durante 90 minutos e os demais com a inclusão da aeração durante os 30 e 60 minutos finais da alimentação respectivamente. Os autores observaram que os grânulos formados no primeiro reator eram densos e lisos, enquanto aqueles formados nos outros reatores eram pouco densos e filamentosos. Segundo eles, o pico de alimentação proporcionado no Reator 1 teria sido responsável por selecionar as bactérias capazes de consumir grandes quantidades de substrato rapidamente, eliminando as bactérias filamentosas e contribuindo para a formação de grânulos de maior qualidade.

3.3.5 – Tempo de detenção hidráulica

Um menor tempo de detenção hidráulica atua como uma pressão seletiva que acelera a granulação e permite tratar cargas orgânicas volumétricas maiores (LEE et al., 2010; LIU et al., 2007; LIU; TAY, 2007, 2008). No entanto, ele pode ser negativo devido à excessiva produção de lodo gerada, o que aumenta a concentração de sólidos suspensos no efluente, e à possível instabilidade dos grânulos, em razão das taxas de crescimento específico elevadas que são desenvolvidas (LIU; TAY, 2007).

3.3.6 - Temperatura

A maioria das pesquisas com granulação aeróbica em RBS são desenvolvidas à temperatura ambiente, entre 20 e 25° C (LEE et al., 2010). No entanto, também existem exemplos de granulação bem-sucedida em outras temperaturas.

Xu et al. (2018) conseguiram cultivar grânulos estáveis e de alta performance a 10° C. Para isso, os autores enfrentaram o crescimento de bactérias filamentosas, seguido do aparecimento de aglomerados bacterianos em forma de bastão. O primeiro problema foi resolvido pela adição de um período de descanso de 20 minutos ao final do ciclo. Esse

período assegurou o consumo total do oxigênio antes da alimentação, retirando a vantagem competitiva no consumo de substrato das bactérias filamentosas. Já a proliferação do lodo em formato de bastão foi resolvida pela separação dele e do lodo granular, realizada pela agitação em um recipiente à parte. Após a devolução do lodo granular ao reator, foi observada a melhora de suas propriedades (aumento do diâmetro e da concentração de sólidos suspensos), sendo alcançada a estabilidade. Nesse período, as taxas de remoção médias de amônia, nitrogênio total e fósforo foram de 98%, 60% e 99% respectivamente. As taxas de remoção de DQO por sua vez ficaram acima de 90% desde o décimo dia do experimento e se mantiveram estáveis até o seu fim.

Por sua vez, Ab Halim et al. (2016) foram bem-sucedidos na obtenção de grânulos aeróbios a 30, 40 e 50° C. Eles observaram que as taxas de remoção de DQO melhoraram com o aumento da temperatura, sendo obtidos valores médios após a estabilização do lodo de 80-85,37%, 91,46-95,37% e 90,39-98,17% respectivamente para as três temperaturas. No entanto, na menor temperatura, as taxas atingiram a estabilidade mais rapidamente (27, 42 e 39 dias respectivamente). Já a remoção de fósforo atingiu valores baixos de 68,5%, 67,0% e 72,46% respectivamente. Em relação à remoção de amônia, após a granulação e a estabilização das taxas, todos os reatores apresentaram taxas de remoção acima de 90%, sendo que o reator a 30° C atingiu a maior taxa, com 97,5%. Já quanto às propriedades do lodo, tem-se que, após a estabilização do lodo, a concentração de sólidos suspensos aumentou (10,6 g L⁻¹, 7,8 g L⁻¹ e 7,0 g L⁻¹ ao final do experimento respectivamente), e o IVL₈ diminuiu (63,21 mL g⁻¹, 47,4 mL g⁻¹ e 24,5 mL g⁻¹ ao final do experimento respectivamente). Além disso, nos reatores, os grânulos acumularam elementos que desempenham papéis importantes na granulação, a saber, ferro, alumínio, magnésio e cálcio, entre outros.

3.3.7 Oxigênio Dissolvido

Em relação aos estudos conduzidos à temperatura ambiente, a menor concentração de oxigênio dissolvido na qual foram cultivados grânulos aeróbios foi desenvolvida por Dangcong et al. (1999), ficando entre 0,7 e 1 mg L⁻¹ para uma temperatura de 18 ± 2° C. Já em relação aos valores mais altos, Wang et al. (2018a) conseguiram cultivar grânulos aeróbios com uma concentração de OD entre 7 e 8 mg L⁻¹ para uma temperatura de 25° C. Esse fator, no entanto, não parece ser uma variável dominante para a granulação (LEE et al., 2010).

3.3.8 Alcalinidade e pH

Yang Li e Yu (2008) sugerem que a alcalinidade e o pH podem ser usados como estratégias para selecionar grânulos aeróbios com populações, estruturas e velocidades de granulação diferentes. Os autores compararam os resultados de dois RBS idênticos, diferindo apenas em relação à alcalinidade: o primeiro não foi alimentado com NaHCO_3 , possuindo uma alcalinidade de apenas $28,7 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ na solução de alimentação, enquanto o segundo foi alimentado com $440 \text{ mg NaHCO}_3 \text{ L}^{-1}$, possuindo uma alcalinidade de $301 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$. Como consequência, nos primeiros 5 dias, o pH de R1 caiu até o valor de 3,0, mantendo-se nesse patamar até o final do experimento. Já o R2 manteve um pH de 8,0 ao longo de todo o experimento.

Como consequência, grânulos foram formados em R1 em uma semana, tornando-se dominantes no reator em 30 dias. Já em R2, os grânulos foram formados em 20 dias, tornando-se dominantes dentro de 45 dias. Além disso, os grânulos diferiram em sua natureza microbiológica, sendo os primeiros formados por fungos (os quais foram favorecido pelo baixo pH), e os segundos, por bactérias. Naturalmente, também foram desenvolvidas estruturas diferentes: os grânulos fúngicos possuíam diâmetro de 7,0 mm, com estrutura mais solta e uma distribuição uniforme de células; já os grânulos bacterianos possuíam diâmetro de 4,8 mm, eram mais densos e possuíam estrutura tal que as bactérias estavam dispostas em sua camada mais externa.

Devido às diferentes configurações, a retenção de biomassa também diferiu e os compactos grânulos bacterianos levaram vantagem. A concentração de sólidos no R2 aumentou continuamente até o patamar de 8 g L^{-1} . No entanto, em R1, devido à maior fragilidade da estrutura granular, os grânulos se partiram, diminuindo a retenção de biomassa no reator de 4,2 para $3,0 \text{ g L}^{-1}$. Além disso, a velocidade de sedimentação desenvolvida após 70 dias em R2, entre 18,0 e $118,8 \text{ m h}^{-1}$, também foi melhor que a desenvolvida por R1, entre 14,4 e 90 m h^{-1} .

3.3.9 Tempo de sedimentação

McSwain, Irvine e Wilderer (2004b) utilizaram dois reatores idênticos (R1 e R2) para comparar os efeitos de dois tempos de sedimentação (10 e 2 minutos respectivamente). Após ser atingido o período de estabilidade, o lodo obtido com o menor tempo de sedimentação possuía menor IVL_{30} (R1: 115 ml g^{-1} , R2: 47 ml g^{-1}) e associava-se a uma

maior retenção de sólidos suspensos (R1: 3,0 g L⁻¹, R2: 8,8 g L⁻¹). Além disso, somente em R2, o lodo flocculento desapareceu completamente. Os grânulos formados nesse reator também eram maiores.

Adav, Lee e Lai (2009) confirmam esses achados. Eles trabalharam com tempos de sedimentação de 10, 7 e 5 minutos e perceberam que a diminuição do tempo de sedimentação levaria as espécies que não promovem boa flocculação a serem lavadas do reator, melhorando a qualidade dos grânulos (diminui o IVL₃₀, aumenta a retenção de sólidos suspensos no reator e aumenta a fração dos grânulos no lodo).

3.3.10 Velocidade mínima de sedimentação e razão H/D

Kong et al. (2009) investigaram a influência da velocidade mínima de sedimentação, que é o menor valor de velocidade que um grânulo deve manter para não ser retirado do reator durante o descarregamento. Eles utilizaram reatores que possuíam o mesmo diâmetro e diferentes alturas, produzindo razões H/D (altura/diâmetro) de 24, 16, 8 e 4 respectivamente. Além disso, o tempo de sedimentação foi diminuído progressivamente de 20 para 5 minutos nas primeiras três semanas de operação.

Diferentemente do que era esperado, a granulação foi atingida nos quatro reatores. No reator que possuía razão H/D de 4, mesmo no quinto dia, quando a velocidade mínima de sedimentação era de apenas 0,6 m/h, foram observados grânulos pequenos, os quais já representavam uma fração de 32,7%, atingindo 60% no dia 15. Além disso, os grânulos estáveis dos quatro reatores atingiram valores próximos de velocidade de sedimentação, tamanho médio e densidade, além de também apresentarem comunidades microbiológicas similares.

Desse modo, os autores concluíram que, apesar de o tempo de sedimentação ser um fator decisivo para a granulação, a velocidade mínima de sedimentação e a razão H/D não o são nas faixas analisadas, o que amplia as possibilidades de design dos RBS.

3.3.11 Taxa de Aeração e Tensão de Cisalhamento Hidráulico

Chen et al. (2007) investigaram os efeitos sobre a formação e estabilidade dos grânulos de quatro diferentes taxas de aeração: 0,8 cm s⁻¹ (Reator R1), 1,6 cm s⁻¹ (Reator R2), 2,4 cm s⁻¹ (Reator R3) e 3,2 cm s⁻¹ (Reator R4).

Em R1, os grânulos cresceram rapidamente, atingindo diâmetros entre 5 e 20 mm após uma semana. No entanto, microrganismos filamentosos predominavam. Além disso, os grânulos desenvolveram pouca resistência (coeficiente de integridade de 86%), alto IVL₃₀ (270mg/L) e baixa remoção de DQO (80-90%). Também havia pouca retenção de biomassa no reator (2,02 g SS L⁻¹) e muitos sólidos suspensos no efluente (1-1,5 g SS L⁻¹). O lodo se deteriorou após um mês.

Em R2, os grânulos desenvolvidos possuíam formato regular e compacto, além de terem aumentado em tamanho mais lentamente que em R1, atingindo 0,86 mm após um mês. Eles demonstraram mais resistência (coeficiente de integridade de 91%), melhor IVL (73 mL g⁻¹) e melhor remoção de DQO (94%), apesar de a retenção de biomassa no reator ser similar à de R1 (2,48 g SS L⁻¹). No entanto, no dia 40, os grânulos se tornaram grandes e filamentosos. Após uma semana eles já alcançavam entre 3 e 10 mm e desenvolviam IVL₃₀ de 272 mL g⁻¹. Como consequência, os grânulos foram lavados do reator, e o efluente atingiu concentração de sólidos suspensos entre 1,2 g SS L⁻¹ e 2,0 g SS L⁻¹.

Em R3 e R4, com maiores taxas de aeração, os resultados foram melhores. Os grânulos aumentaram de tamanho bem mais lentamente que nos demais reatores, variando do dia 40 em diante entre 0,5 e 0,7 mm em R3 e 0,3 e 0,5 mm em R4. Os grânulos maduros eram dominados por bactérias cocciformes e possuíam diversas cavidades, facilitando a transferência de substrato e oxigênio. Além disso, apresentaram alta resistência (coeficientes de integridade de 96% em R3 e 97% em R4), baixo IVL₃₀ (R3: 41 mL g⁻¹, R4: 27 mL g⁻¹) e alta remoção de DQO (R3: 97%, R4: 96%). Os reatores possuíam alta retenção de biomassa (R3: 6-10 g SS L⁻¹, R4: 4-6 g SS L⁻¹) e poucos sólidos suspensos eram encontrados no efluente (0,5 g SS L⁻¹).

Os autores concluíram que, apesar de os grânulos terem aparecido e crescido mais rápido sob as baixas taxas de aeração (0,8 e 1,6 cm s⁻¹), eles se tornaram grandes a ponto de dificultar o fluxo de substâncias, o que os levou ao colapso. Em contrapartida, os grânulos cultivados sob altas taxas de aeração (2,4 e 3,2 cm s⁻¹) desenvolveram-se mais lentamente, passando por fases mais bem definidas (aclimatação, formação e crescimento e, finalmente, maturidade). Desse modo, os autores concluem que a tensão de cisalhamento hidráulico, a qual é promovida principalmente pela aeração, desempenha papel crucial e deve ser grande o suficiente para manter a estabilidade dos grânulos.

3.3.12 Cátions

Jiang et al. (2003) investigaram os efeitos da adição de Ca^{2+} sobre a granulação aeróbica. Para isso, eles utilizaram um reator controle (R1) e um reator onde foi desenvolvida uma concentração de $100 \text{ mg Ca}^{2+}\text{L}^{-1}$ (R2). O reator adicionado de cálcio formou grânulos mais rapidamente (R1: 32 dias, R2: 16 dias). Além disso, após os dois reatores atingirem a estabilidade, R2 apresentou grânulos maduros maiores (R1: 2 mm, R2: 2,8 mm), maior retenção de biomassa (R1: 2 g SS L^{-1} , R2: $7,9 \text{ g SS L}^{-1}$), menor IVL_{30} (R1: 150 mL g^{-1} , R2: 100 mL g^{-1}) e maior eficiência na remoção de DQO (R1: 93%, R2: 98%). Apesar de a quantidade de proteínas extracelulares geradas ter sido equivalente (em torno de 60 mg L^{-1} em ambos), R2 apresentou mais que o dobro de polissacarídeos extracelulares (R1: 41 mg L^{-1} , R2: 92 mg L^{-1}). Tendo em vista esses resultados, os autores concluem levantando duas hipóteses para explicar a melhoria no desempenho da granulação gerada pelo cálcio: os íons cálcio serviriam como pontes para unir superfícies bacterianas ou substâncias extracelulares carregadas negativamente, favorecendo a aglomeração no formato de grânulos, e a maior produção de polissacarídeos estimulada pelos íons cálcio fortaleceria a integridade estrutural dos grânulos.

Por sua vez, Li et al. (2009) investigaram os efeitos da adição de Mg^{2+} sobre a granulação e encontraram resultados semelhantes. Eles utilizaram um reator controle (R1) e um reator onde foi desenvolvida uma concentração de $10 \text{ mg Mg}^{2+} \text{ L}^{-1}$ (R2). O reator adicionado de magnésio formou grânulos primeiro (R1: 17 dias, R2: 4 dias) e atingiu a granulação (considerada pelos autores como alcançada depois que mais de 15% dos grânulos fossem maiores que 0,6 mm) mais rapidamente (R1: 32 dias, R2: 18 dias). Além disso, os grânulos em R2 foram consistentemente maiores que os de R1 ao longo do experimento, tendo se estabilizado em torno de 2,9 mm, enquanto R1 atingiu 1,8 mm. No entanto, os dois reatores tiveram processos similares de evolução do formato e coloração dos grânulos, diferindo somente quanto ao ritmo, que foi mais rápido em R2. Os grânulos também apresentaram estruturas e composições similares, sendo compactos, habitados por bactérias filamentosas na camada externa e colonizados por bacilos e bactérias em forma de cocos na camada interna.

Após atingida a estabilidade, a retenção de biomassa foi maior em R2 (R1: $6,8 \text{ g SS L}^{-1}$, R2: $7,6 \text{ g SS L}^{-1}$), mas os reatores apresentaram valores semelhantes de IVL_{30} (entre 20 e 25 mL g^{-1}). Quanto às remoções de DQO, R2 atingiu valores maiores que R1, mas, na semana final, os valores se aproximaram (R1: 90%, R2: 91%). Não houve diferença

significativa na produção de proteínas extracelulares, mas, ao final, a quantidade de polissacarídeos apresentada em R2 era o dobro da desenvolvida em R1 (R1: cerca de 35 mg L⁻¹, R2: cerca de 70 mg L⁻¹).

Devido à similaridade dos resultados obtidos entre os dois estudos, Li et al. (2009) concluem que os íons magnésio desempenham papel similar aos íons cálcio e supõem os mesmos dois mecanismos levantados por Jiang et al. (2003) para explicar a influência do magnésio sobre a granulação.

Outros cátions que se mostraram positivos aos grânulos aeróbios foram o Al³⁺ (WANG et al., 2012) e o Fe³⁺ (KOŃCZAK; KARCZ; MIKSCH, 2014). Além disso, K⁺ mostrou aumentar a capacidade de agregação entre microrganismos de lodos granulares e floculentos, e Cu²⁺, Fe²⁺ e Zn²⁺ apresentaram efeito similar em lodos floculentos quando em baixas concentrações, apesar de se mostrarem inibidores para lodos granulares (HAO et al., 2016).

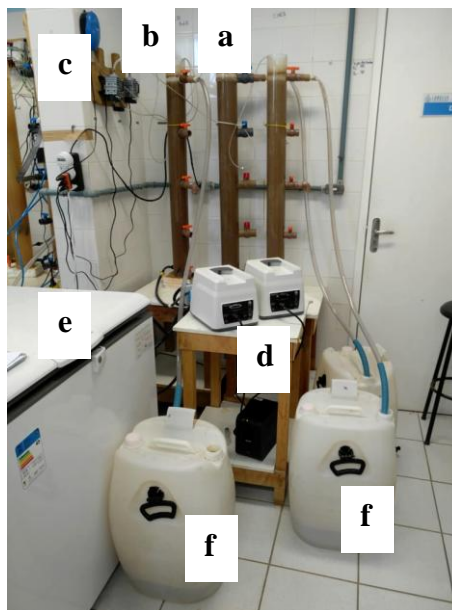
4 MATERIAL E MÉTODOS

Os sistemas experimentais utilizados, bem como a maioria absoluta das análises realizadas, foram desenvolvidos no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABOSAN), localizado no Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.1 Reatores

Dois reatores em acrílico do tipo coluna de bolhas foram utilizados para o cultivo de grânulos aeróbios (Figura 4.1 a,b). Os reatores eram geometricamente idênticos, possuindo 100 mm de diâmetro, 1 m de altura útil e 8 L de volume útil. Na base de cada um deles, foi posicionado um aerador, produzindo uma velocidade ascensional de ar de $1,5 \text{ cm s}^{-1}$. Os reatores foram operados como RBS, com volume constante (DERLON et al., 2016; WANG et al., 2018b). A alimentação e descarte simultâneos foram proporcionados por bombas peristálticas Masterflex modelo BTG 2344, sendo desenvolvida troca volumétrica de 50% e velocidade ascensional do líquido de 1 m h^{-1} . Os sistemas foram mantidos sem refrigeração, à temperatura ambiente (em torno de 25°C).

Figura 4.1 - Sistema experimental. (a) Reator controle. (b) Reator com adição de cálcio. (c) Bombas dos aeradores. (d) Bombas de alimentação. (e) Refrigerador com afluentes armazenados. (f) Tanque de armazenamento de efluente.

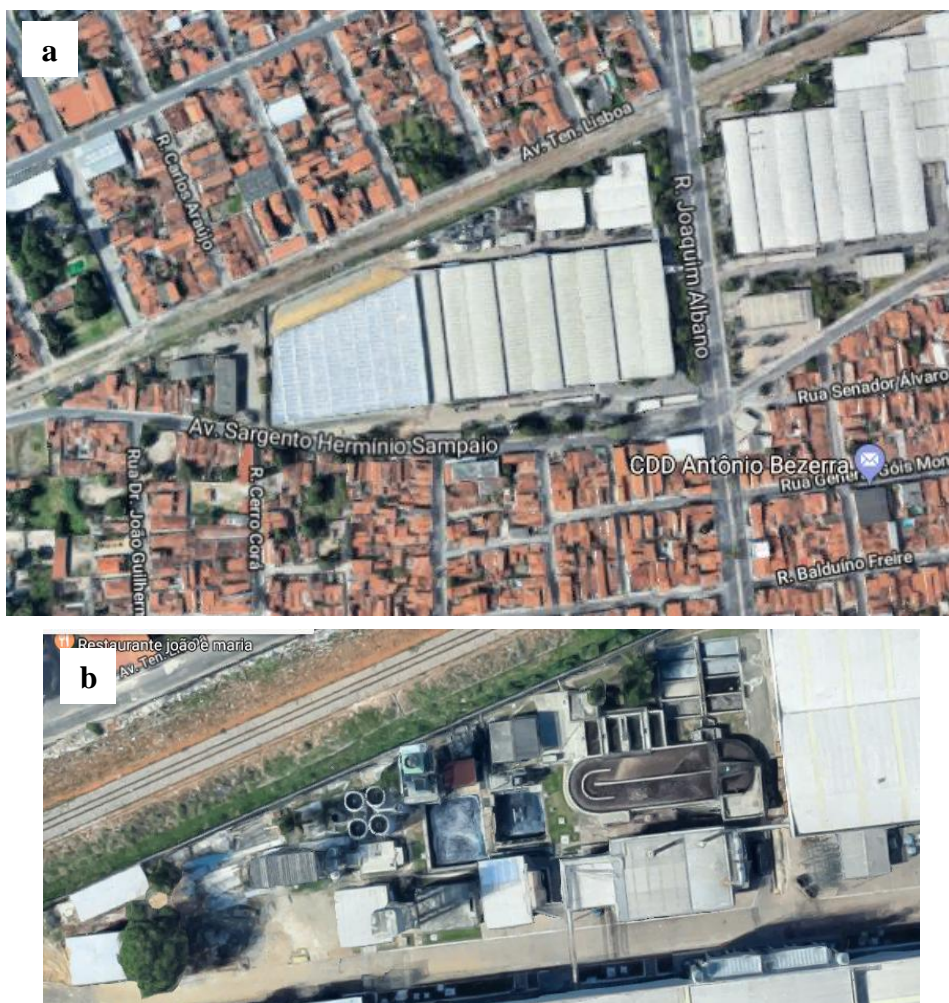


Fonte: Autora (2018)

4.2 Inóculo

O inóculo utilizado era proveniente de um sistema de lodo ativado do tipo carrossel para tratamento de esgoto doméstico. Sua aparência era floculenta, não sendo observada separação do lodo em relação ao líquido, com IVL_{30} de 235 mL g^{-1} e concentração de sólidos de $3,4 \text{ g SS L}^{-1}$. Foram adicionados 4 L de inóculo em cada reator.

Figura 4.2 - Origem do inóculo. (a) Imagem de Satélite. (b) Imagem ampliada, mostrando a estação de tratamento de esgoto



Fonte: Google Maps (2018)

4.3 Solução de Alimentação

A solução de alimentação foi mantida refrigerada a 4° C (Figura 4.1) e era constituída de carbono solúvel na forma de etanol ($800 \text{ mg DQO L}^{-1}$), amônio ($100 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$), fosfato ($10 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$), bicarbonato de sódio como alcalinizante (800 mg

$\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) e 1 ml L^{-1} de solução contendo micronutrientes, a saber (mg L^{-1}): H_3BO_3 (50), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2000), ZnCl_2 (50), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (500), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (38), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (50), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (90), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2000), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (92), $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (162), EDTA (1000) e HCl 36% (1) (SANTOS, 2005). Foram aplicadas COV de $2,4 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ e carga volumétrica de nitrogênio de $0,3 \text{ kg N-NH}_4^+ \text{ m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$. O pH médio da alimentação foi 7,45. A única diferença entre os reatores foi a adição de $100 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ L}^{-1}$ (JIANG et al., 2003) à solução de alimentação do Reator 2 (R2). O Reator 1 (R1) foi mantido como reator de controle.

4.4 Ciclo de operação

Os reatores foram submetidos a quatro configurações consecutivas de ciclos de operação de 6 horas, conforme disposto na Tabela 4.1. Os tempos de sedimentação foram de 30, 15, 10 e 5 minutos para cada uma das quatro etapas respectivamente. Para manter os tempos totais de ciclo constantes, a diminuição dos tempos de sedimentação foi acompanhada pelo aumento dos tempos de aeração, em valores iguais. A alimentação e o descarte simultâneos (regime de volume constante) foram realizados sem aeração e durante 30 minutos em todas as etapas. Também, para todas as etapas, foi reservado um intervalo de 90 minutos entre as fases de alimentação e aeração, no qual o reator foi mantido sem aeração. Cada etapa teve duração de cerca de 6 semanas.

Tabela 4.1 – Etapas de Operação dos Reatores

Fase do Ciclo	Tempo (min)			
	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV
Alimentação e descarte	30	30	30	30
Anaeróbio/anóxico	90	90	90	90
Aeração	210	225	230	235
Sedimentação	30	15	10	5
Total	360	360	360	360

Fonte: Autora (2018)

4.5 Métodos analíticos, procedimentos e cálculos

Para acompanhamento do desempenho dos reatores, foram realizadas as seguintes análises, de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012), e com frequência de duas vezes por semana: demanda química de oxigênio (DQO), amônia (N-NH₄⁺), nitrito (N-NO₂⁻), nitrato (N-NO₃⁻), fosfato (P-PO₄³⁻), índice volumétrico de lodo (IVL) para os tempos de 5, 10 e 30 minutos, sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV).

Para o cálculo das eficiências de remoção de DQO e fósforo, foi utilizada a Equação 4.1. Para o cálculo dos valores relativos ao balanço de nitrogênio (remoção de nitrogênio, eficiência de nitrificação, eficiência de desnitrificação e frações de nitrogênio), foram utilizadas as Equações 4.2 a 4.11 (WAGNER, 2015). Ainda, é válido ressaltar que o valor de ΔXv da Equação 4.2 foi calculado com base nos gráficos de SSV retidos nos reatores em função do tempo, por etapa. Assim, cada etapa foi identificada por um valor de ΔXv .

$$E = \frac{C_{\text{afluente}} - C_{\text{efluente}}}{C_{\text{afluente}}} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

E = Eficiência de Remoção (%)

C_{afluente} = Concentração no afluente (mg L⁻¹)

C_{efluente} = Concentração no efluente (mg L⁻¹)

$$N_{\text{assimilado}} = f_n \times (\Delta Xv + SSV_{\text{efluente}} \times Q) \quad (4.2)$$

Onde:

$N_{\text{assimilado}}$ = Carga de nitrogênio assimilada pela biomassa (mg dia⁻¹)

f_n = Fração de nitrogênio, assumida constante e igual a 0.1 mgN mg⁻¹SSV

ΔXv = Crescimento da biomassa no reator (mg SSV dia⁻¹)

SSV_{efluente} = Sólidos suspensos voláteis no efluente (mg SSV L⁻¹)

Q = Vazão efluente (L dia⁻¹)

$$\Delta Xv = \Delta' \times V \quad (4.3)$$

Onde:

ΔX_v = Crescimento da biomassa no reator (mg SSV dia⁻¹)

Δ' = inclinação do gráfico que expressa os sólidos suspensos voláteis retidos (amostra colhida durante a aeração) em função do tempo de operação (mg SSV L⁻¹ dia⁻¹)

V = volume do reator (L)

$$E_{total} = \frac{(N - NH_4^+)a - (N - NH_4^+)e - (N - NO_x^-)e}{(N - NH_4^+)a} \times 100 \quad (4.4)$$

$$E_{nit} = \frac{Q \times [(N - NH_4^+)a - (N - NH_4^+)e] - Nassimilado}{[Q \times (N - NH_4^+)a] - Nassimilado} \times 100 \quad (4.5)$$

$$E_{desn} = \frac{Q \times [(N - NH_4^+)a - (N - NH_4^+)e - (N - NO_x^-)e] - Nassimilado}{[Q \times (N - NH_4^+)a] - Nassimilado} \times 100 \quad (4.6)$$

$$f_{amônio} = \frac{(N - NH_4^+)e}{(N - NH_4^+)a} \times 100 \quad (4.7)$$

$$f_{nitrito} = \frac{(N - NO_2^-)e}{(N - NH_4^+)a} \times 100 \quad (4.8)$$

$$f_{nitrato} = \frac{(N - NO_3^-)e}{(N - NH_4^+)a} \times 100 \quad (4.9)$$

$$f_{N \text{ assimilado}} = \frac{Nassimilado}{Q \times (N - NH_4^+)a} \times 100 \quad (4.10)$$

$$f_{N_2} = \frac{Q \times [(N - NH_4^+)a - (N - NH_4^+)e - (N - NO_x^-)e] - Nassimilado}{[Q \times (N - NH_4^+)a]} \times 100 \quad (4.11)$$

Onde:

E_{total} = Remoção de nitrogênio (%)

E_{nit} = Eficiência de nitrificação (%)

E_{desn} = Eficiência de desnitrificação (%)

$f_{amônio}$ = Fração de amônio no efluente (%)

$f_{nitrito}$ = Fração de nitrito no efluente (%)

$f_{nitrato}$ = Fração de nitrato no efluente (%)

$f_{N \text{ assimilado}}$ = Fração de nitrogênio assimilado (%)

f_{N_2} = Fração de gás nitrogênio (%)

$(N - NH_4^+)_a$ = Concentração de nitrogênio amoniacal afluyente ($mg L^{-1}$)

$(N - NH_4^+)_e$ = Concentração de nitrogênio amoniacal efluente ($mg L^{-1}$)

$(N - NO_x^-)_e$ = Concentração de nitrogênio na forma de nitrito e de nitrato no efluente ($mg L^{-1}$)

$(N - NO_2^-)_e$ = Concentração de nitrogênio na forma de nitrito no efluente ($mg L^{-1}$)

$(N - NO_3^-)_e$ = Concentração de nitrogênio na forma de nitrato no efluente ($mg L^{-1}$)

$N_{\text{assimilado}}$ = Carga de nitrogênio assimilada pela biomassa ($mg dia^{-1}$)

Q = Vazão efluente ($L dia^{-1}$)

Para avaliar a resistência dos grânulos, ao final da Etapa IV, foram seguidos os procedimentos descritos por Nor-Anuar et al. (2012), os quais consistem basicamente em:

1. Seleção de amostra de grânulos com diâmetro maior que 0,2 mm por peneiramento;
2. Determinação de SST da amostra;
3. Agitação da amostra a 200 rpm durante 10 min;
4. Seleção de grânulos intactos. Determinação de SST da amostra de grânulos despedaçados (passam pela peneira com abertura de 0,2 mm).

Com base no resultados obtidos, foi calculado o coeficiente de estabilidade (S), de acordo com a Equação 4.12 (XAVIER, 2017). Em seguida, os valores foram classificados de acordo com a Figura 4.3.

$$S = \frac{X'}{X} \times 100 \quad (4.12)$$

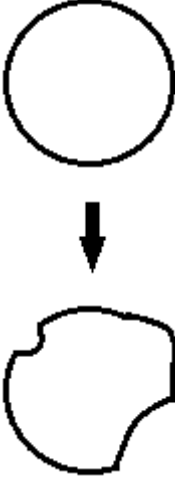


Onde:

S = Coeficiente de estabilidade (%)

X = Sólidos suspensos totais da amostra de grânulos ($g SST L^{-1}$)

X' = Sólidos suspensos totais do material desprendido (depois do teste) ($g SST L^{-1}$)

Figura 4.3 – Classificação dos grânulos segundo o coeficiente de estabilidade (S)

Estabilidade	Muito Estável	Estável	Instável
S (%)	$S < 5$	$5 \leq S \leq 20$	$S > 20$
Desintegração			

Fonte: Adaptado de Nor-Anuar (2012)

Na Etapa IV, foi realizada a quantificação das EPS. Para isso, as frações de polissacarídeos e proteínas foram extraídas conforme os procedimentos descritos por Tay, Liu e Liu (2001) e quantificados respectivamente pelo método fenol-sulfúrico (DUBOIS et al., 1956) e folin-fenol (LOWRY et al., 1951). Além disso, os grânulos foram observados com microscópio óptico.

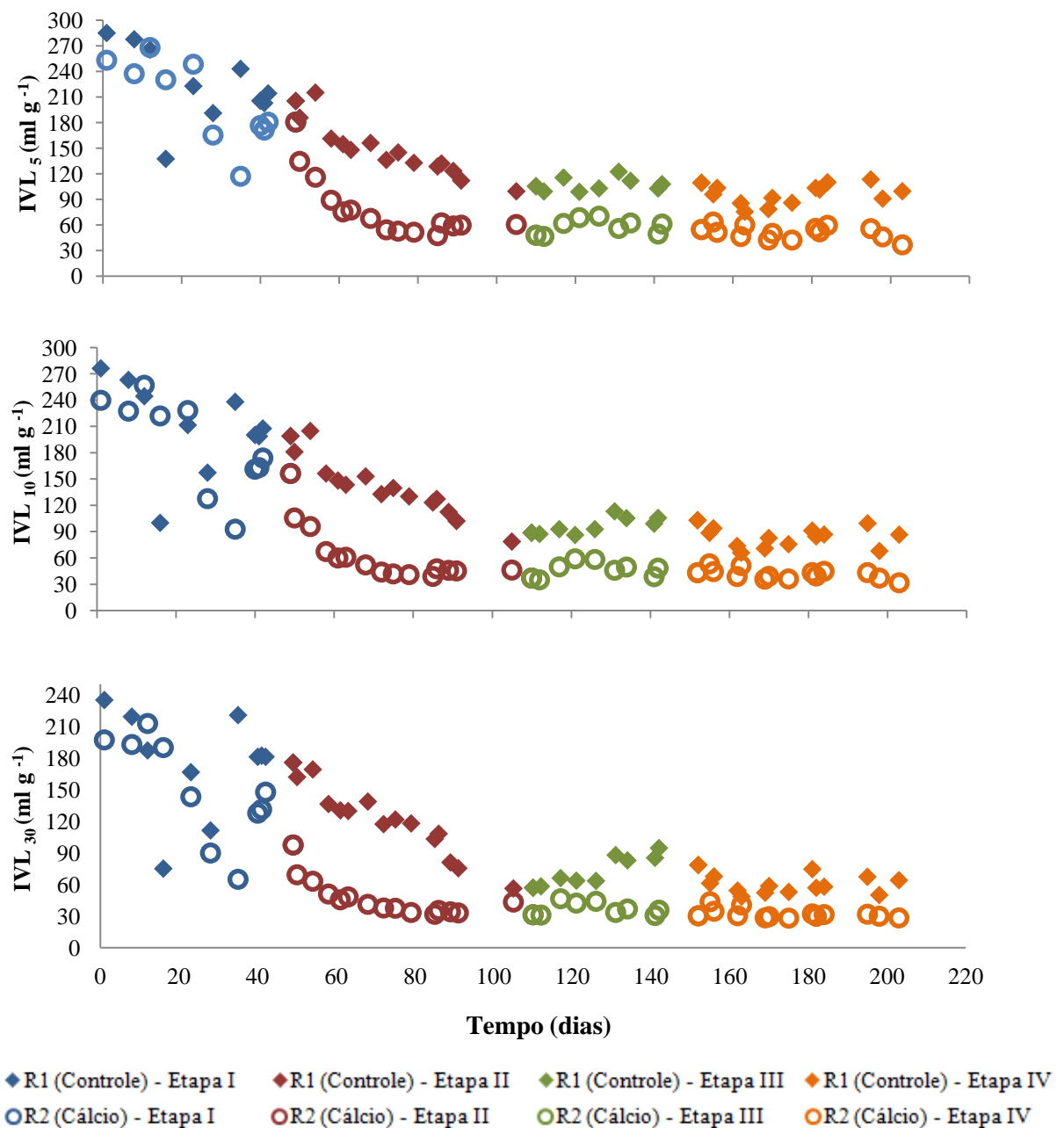
Ainda na quarta etapa, utilizou-se microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Inspect S50 – FEI, com resolução nominal de 3 nm para a obtenção de imagens detalhadas da estrutura dos grânulos. Também foi realizada uma análise química semiquantitativa através de espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS). A preparação das amostras ocorreu como descrito por Motteran, Pereira e Campos (2013). É válido ressaltar que essas análises foram realizadas na Central Analítica da UFC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sedimentabilidade do Lodo

A Figura 5.1 mostra a evolução dos valores de IVL_5 , IVL_{10} e IVL_{30} ao longo do tempo. Em todos os casos, observa-se a queda dos valores, o que indica melhora na sedimentabilidade do lodo com a diminuição dos tempos de sedimentação.

Figura 5.1 – Índices Volumétricos de Lodo



Fonte: Autora (2018)

A Tabela 5.1 exibe as médias de IVL obtidas, possibilitando a avaliação mais precisa do efeito da diminuição dos tempos de sedimentação sobre a sedimentabilidade do lodo. Analisando os valores referentes ao R1, percebe-se que as reduções mais significativas nos valores de IVL ocorreram com a diminuição do tempo de sedimentação de 30 para 15 minutos e de 15 para 10 minutos. No primeiro caso, houve redução de 34% no IVL₅, 32% no IVL₁₀ e 31% no IVL₃₀. No segundo caso, as reduções, calculadas relativamente aos valores de IVL da Etapa I, foram de 18% para o IVL₅, 22% para o IVL₁₀ e 27% para o IVL₃₀. A última diminuição no tempo de sedimentação, de 10 para 5 minutos, também promoveu melhora na sedimentabilidade, apesar de menor. As reduções obtidas foram de 5% para o IVL₅, 6% para o IVL₁₀ e 7% para o IVL₃₀, todas elas calculadas em relação aos valores da Etapa I. Desse modo, ao final do experimento, a redução total obtida foi de 57% para o IVL₅, 60% para o IVL₁₀, e de 66% para o IVL₃₀.

Tabela 5.1 – Índices Volumétricos de Lodo Médios por Etapa

Etapa	IVL ₅ (mL g ⁻¹)		IVL ₁₀ (mL g ⁻¹)		IVL ₃₀ (mL g ⁻¹)	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2
I	224,5 ± 44,9	204,8 ± 49,1	209,7 ± 51,9	189,2 ± 53,7	175,9 ± 49,5	149,7 ± 48,7
II	149,1 ± 32,5	79,3 ± 37,3	142,1 ± 34,2	63,2 ± 32,5	121,5 ± 33,9	46,7 ± 17,8
III	107,4 ± 7,9	58,3 ± 8,8	96,8 ± 9,5	46,8 ± 8,7	73,2 ± 14,3	36,8 ± 6,0
IV	96,1 ± 11,8	51,3 ± 7,7	83,6 ± 11,5	41,5 ± 6,0	60,2 ± 9,1	32,0 ± 4,6

Fonte: Autora (2018)

Essa melhora na sedimentabilidade associada à diminuição do tempo de sedimentação parece ser motivada principalmente pela seleção das comunidades microbiológicas formadoras dos grânulos. Com a diminuição dos tempos de sedimentação, há registros de mudanças significativas obtidas nos perfis de bandas obtidos por Reação em Cadeia da Polimerase (PCR, do inglês Polymerase Chain Reaction) seguida por Electroforese em Gel de Gradiente Desnaturante (DGGE, do inglês Denaturing Gradient Gel Electrophoresis) (ADAV; LEE; LAI, 2009; MCSWAIN; IRVINE; WILDERER, 2004a). Assim, as espécies incapazes de produzir aglomerados de melhor sedimentabilidade estariam sendo lavadas para fora do reator, resultando na eliminação do lodo floculento.

A partir da Tabela 5.1, nota-se também que a adição de cálcio foi bastante relevante na melhora da sedimentabilidade do lodo. Tem-se que, com a diminuição do tempo de sedimentação de 30 para 15 min, a redução percentual do IVL no reator adicionado de

cálcio foi o dobro daquela observada no reator de controle, atingindo cerca de 61% no caso do IVL₅, 67% para o IVL₁₀ e 69% para o IVL₃₀. Os valores de IVL continuaram caindo nas demais etapas de operação, até atingirem, na Etapa IV, redução total de 75% para o IVL₅, 78% para o IVL₁₀ e de 79% para o IVL₃₀ em relação à Etapa I.

A influência positiva do cálcio sobre a sedimentabilidade pode ser explicada pela ação desse cátion como uma ponte entre as superfícies bacterianas, de carga negativa, e as porções negativamente carregadas do EPS (JIANG et al., 2003). Assim, o cálcio intensificaria a coesão dos aglomerados microbianos, tornando-os mais densos e, portanto, mais facilmente sedimentáveis.

Em relação aos valores absolutos, com o término da diminuição do tempo de sedimentação, foi obtido IVL₃₀ de $60,2 \pm 9,1$ mL g⁻¹ no Reator 1. Esse valor condiz com a faixa de IVL encontrada na literatura, tendo em vista que Jiang et al. (2003) obtiveram IVL₃₀ de 172 ± 10 mL g⁻¹ trabalhando com tempo de sedimentação de 2 min, e Aday, Lee e Lai (2009) observaram IVL₃₀ de $38,7 \pm 2,5$ mL g⁻¹ com tempo de sedimentação de 5 min.

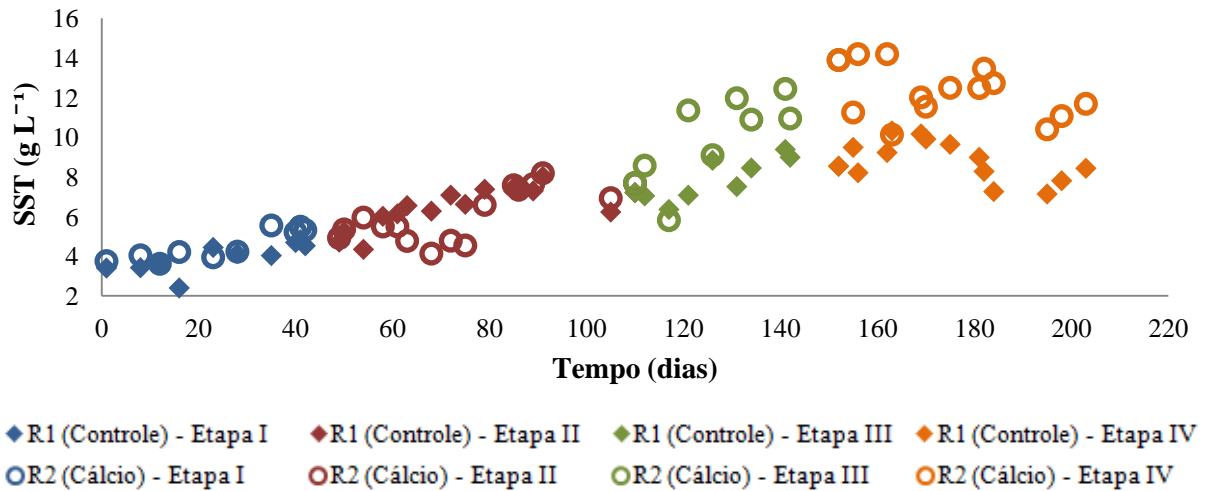
Por sua vez, o Reator 2 apresentou IVL₃₀ de $32,0 \pm 4,6$ mL g⁻¹ na Etapa IV. O valor é bastante inferior ao obtido por Jiang et al. (2003), os quais registraram IVL₃₀ de 73 ± 7 mL g⁻¹ em sistema com estratégias de granulação semelhantes ao presente (reator com alimentação de 100 mg Ca²⁺ L⁻¹ e operado com tempo de sedimentação de 2 minutos). Por outro lado, Ye et al. (2016), apesar de adotarem tempo de sedimentação de 30 minutos, obtiveram valor similar ao do presente estudo, um IVL₃₀ de 37 mL g⁻¹ em reator alimentado com a mesma concentração de cálcio.

Além disso, Derlon et al. (2016), utilizando operação em volume constante, com redução do tempo de sedimentação de 10 para 3 minutos e sem adição de cálcio, obtiveram redução do IVL₃₀ de 150 para 65 mL g⁻¹, a qual é comparável a redução obtida no Reator 1 ao longo do experimento.

5.2 Retenção de Biomassa no Reator

A Figura 5.2 exibe as concentrações de sólidos suspensos totais obtidas. Pode-se perceber o aumento dos valores com a diminuição do tempo de sedimentação, sendo obtidos aumento de 123% no R1 e de 170% no R2 (calculados com base nas médias por etapa). Não são observados padrões consistentes de queda dos SST o que indica que houve um rápido crescimento de biomassa com elevada capacidade de sedimentação durante a diminuição dos tempos de sedimentação, compensando assim a perda de biomassa no efluente.

Figura 5.2 – Concentração de Sólidos Suspensos Totais no Reator



Fonte: Autora (2018)

Nas Etapas I e II, não são evidentes diferenças significativas entre os dois reatores, sendo obtidas médias de $3,95 \pm 0,75$ g SST L⁻¹ para o R1 e $4,54 \pm 0,76$ g SST L⁻¹ para o R2, na primeira etapa, e médias de $6,45 \pm 1,05$ g SST L⁻¹ para o R1 e $5,94 \pm 1,27$ g SST L⁻¹ para o R2, na segunda etapa. Na terceira etapa, os valores do reator com adição de cálcio tornaram-se superiores ao do reator controle (R1: $7,88 \pm 1,06$ g SST L⁻¹; R2: $9,87 \pm 2,21$ g SST L⁻¹) e o padrão se mantém na última etapa (R1: $8,82 \pm 1,03$ g SST L⁻¹; R2: $12,26 \pm 1,34$ g SST L⁻¹).

Esses resultados condizem com a melhora observada nos valores de IVL, visto que, quanto melhor é a sedimentabilidade do lodo, maior será sua retenção no reator. Assim, o aumento da retenção de biomassa observado com ambas as estratégias de granulação empregadas pode ser explicado pelos mesmos mecanismos já citados para a melhora da sedimentabilidade (Seção 5.1).

Em relação à literatura referente aos diferentes tempos de sedimentação, pode-se citar McSwain, Irvine e Wilderer (2004b), cujos reatores operados com tempos de sedimentação de 10 e 2 minutos atingiram retenção de biomassa de 3,0 g SST L⁻¹ e 8,8 g SST L⁻¹, respectivamente. No primeiro caso, o valor obtido em R1 foi bastante superior (R1-10min: $7,88 \pm 1,06$ g SST L⁻¹), e, no segundo, obteve-se valor praticamente idêntico (R1-5min: $8,82 \pm 1,03$ g SST L⁻¹).

Já em relação à adição de cálcio, tem-se que Jiang et al. (2003) trabalharam com tempo de sedimentação de 2 min e obtiveram concentrações de 7,9 g SST L⁻¹ para reator alimentado com 100 mg Ca²⁺ L⁻¹. Utilizando a mesma concentração de cálcio na alimentação, Ye et al. (2016) obtiveram concentrações de 4,8 g SST L⁻¹ para um tempo de sedimentação de

30 min. No primeiro caso, os resultados no presente estudo foram superiores e, no segundo, equivalentes (R2 - 5min: $12,26 \pm 1,34$ g SST L⁻¹; R2 - 30 min: $4,54 \pm 0,76$ g SST L⁻¹).

Além disso, Derlon et al. (2016), utilizando operação em volume constante, com tempo de sedimentação de 3 minutos e sem adição de cálcio, obtiveram retenção de biomassa de 6 g SST L⁻¹, a qual representa metade da concentração obtida no presente estudo (R2 - 5min: $12,26 \pm 1,34$ g SST L⁻¹).

A Tabela 5.2 mostra a relação entre sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos totais nos reatores. Essa razão indica a quantidade de material inerte contida no lodo, tendo em vista que os sólidos suspensos voláteis são representativos do material orgânico presente na amostra. Observa-se que o reator adicionado de cálcio apresentou percentuais menores, indicando que possuía uma quantidade maior de material inerte.

Esse resultado é compatível com o apresentado por Ren et al. (2008). Os autores trabalharam com reator alimentado com 92 mg Ca²⁺ L⁻¹ e encontraram proporção decrescente de SSV/SST. A tendência associava-se ao acúmulo de cálcio nos grânulos, ocorrida principalmente na forma de precipitados de CaCO₃ em suas regiões centrais.

Desse modo, é possível que as menores razões de SSV/SST encontradas no presente estudo para o reator de cálcio também estejam associadas à formação de precipitados de cálcio. Tal acúmulo pode causar redução da bioatividade dos grânulos, conforme observados por Ren et al. (2008), mas parece não ter afetado as eficiências de remoção encontradas no presente estudo.

Tabela 5.2 – Relação entre Sólidos Suspensos Voláteis e Sólidos Suspensos Totais

Etapa	SSV/SST (%) - Média	
	R1	R2
I	$68 \pm 5\%$	$70 \pm 6\%$
II	$76 \pm 4\%$	$61 \pm 9\%$
III	$79 \pm 4\%$	$67 \pm 12\%$
IV	$81 \pm 4\%$	$71 \pm 7\%$

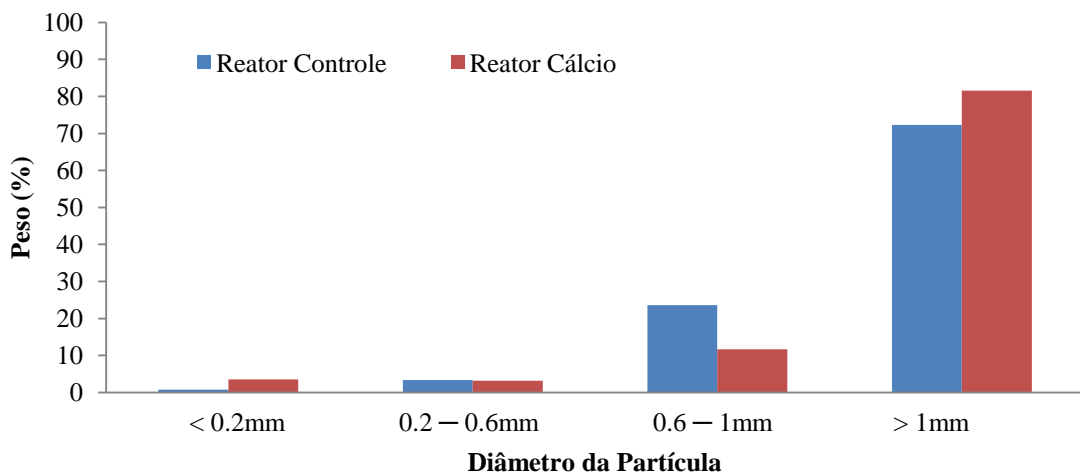
Fonte: Autora (2018)

5.3 Caracterização Física dos Grânulos

A Figura 5.3 mostra a distribuição granulométrica obtida ao final da quarta etapa. Observa-se que ambos os reatores apresentaram distribuições similares, com predominância

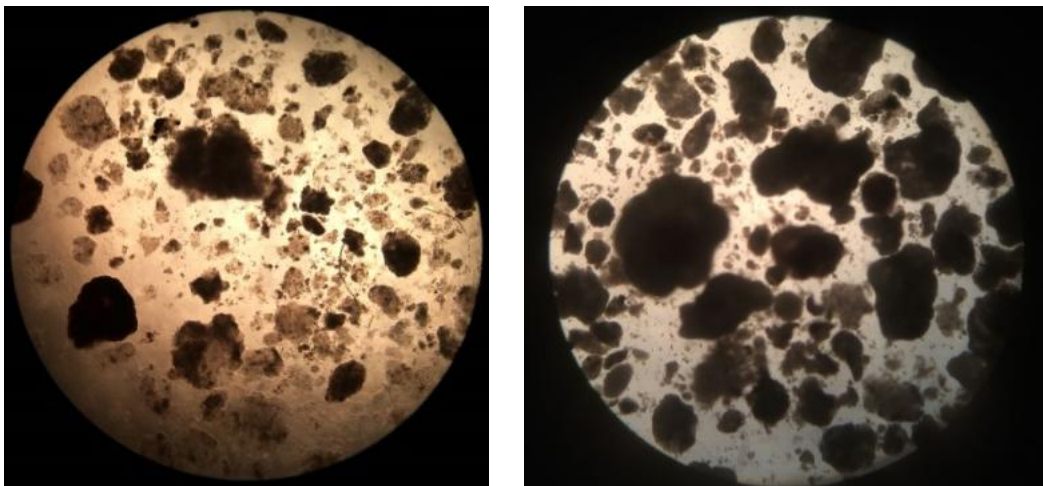
dos grânulos com diâmetros maiores que 1 mm, os quais representaram 72,3% e 81,6% dos grânulos nos Reatores 1 e 2, respectivamente. Percebe-se que a adição de cálcio teve um efeito discreto sobre o tamanho dos grânulos, tendo aumentado a proporção de grânulos maiores que 1 mm e de aglomerados menores que 0,2 mm (R1: 0,73%, R2: 3,58%). Esse efeito encontra-se ilustrado na Figura 5.4. Também é válido ressaltar que as frações de lodo granular, definido como aquele que possui diâmetro maior que 0,2 mm (DE KREUK; KISHIDA; VAN LOOSDRECHT, 2007), foram de 99,3% e 96,4% para os reatores controle e adicionado de cálcio, respectivamente. Isso mostra o bom desenvolvimento da granulação em ambos os reatores, possivelmente advindo da seleção natural causada pela diminuição gradativa do tempo de sedimentação de ambos os reatores.

Figura 5.3 – Granulometria Realizada ao Final da Etapa IV (225° dia)



Fonte: Autora (2018)

Figura 5.4 – Microscopia Óptica dos Reatores 1 e 2 - Etapa IV



Fonte: Autora (2018)

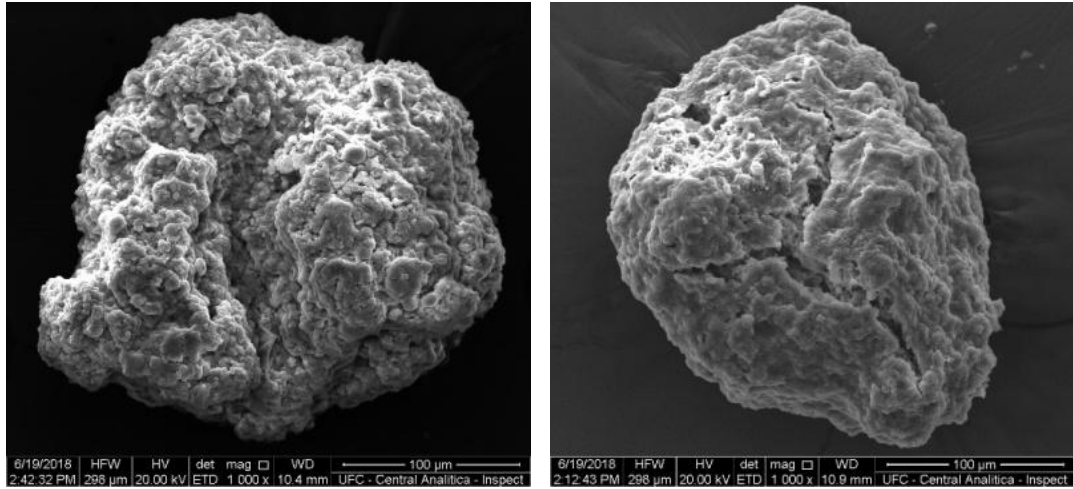
Em relação à diminuição dos tempos de sedimentação, tem-se que Liu e Sun (2011) encontraram pelo menos 98,7% dos grânulos menores que 1 mm trabalhando com tempo de sedimentação de 15 minutos e que Arrojo et al. (2004) encontraram 94% dos grânulos maiores do que 1 mm, trabalhando com tempo de sedimentação de 1 min e efluente sintético. Desse modo, a fração encontrada no presente estudo para o reator controle com tempo de sedimentação de 5 minutos mostrou-se intermediária aos estudos citados e mais próxima do valor de Arrojo et al. (2004).

Já em relação à adição de cálcio, o resultado obtido em R2 com 5 minutos de sedimentação (81,6% de grânulos maiores do que 1 mm) é semelhante ao descrito por Liu et al. (2010), que obtiveram cerca de 80% de grânulos com diâmetros maiores que 1 mm em reator alimentado com $40 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ L}^{-1}$ e com tempo de sedimentação de 1 minuto.

Em relação às análises de resistência dos grânulos realizadas ao final da Etapa IV, os coeficientes de estabilidade (S) obtidos foram $27,0 \pm 5,5\%$ para R1 e $28,1 \pm 2,1\%$ para R2, o que indica que a adição de cálcio não promoveu mudança significativa na resistência dos grânulos. A partir da classificação apresentada por Nor-Anuar et al. (2012) (Figura 4.3), percebe-se que ambos os reatores apresentaram grânulos instáveis. Os resultados podem ser comparados com aqueles apresentados por Jiang et al. (2003). Os autores utilizaram um método analítico que consistia em submeter os grânulos à agitação e aferir a mudança de turbidez produzida. Quanto menor o desvio obtido, maior seria a força dos grânulos. Os autores obtiveram desvios de 330 ± 14 e 67 ± 18 NTU para os reatores controle e adicionado de $100 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ L}^{-1}$, respectivamente. Desse modo, mesmo considerando que são esperadas divergências ao se comparar resultados de métodos analíticos diferentes, pode-se constatar que o presente estudo não apresentou a mesma melhora significativa na resistência dos grânulos com a adição de cálcio que foi obtida por Jiang et al. (2003).

Por fim, a estrutura dos grânulos pode ser observada em detalhe na Figura 5.5, a qual mostra as imagens obtidas por MEV ao final da Etapa IV. Percebe-se que os grânulos apresentaram estrutura coesa, com poucas cavidades, em especial no reator adicionado de cálcio. Esse fato merece atenção, tendo em vista que o baixo número de cavidades em grânulos está associado à baixa difusão de substrato e conseqüente ocorrência de morte celular (MOY et al., 2002). Caso tivesse ocorrido morte celular em nível significativo no presente estudo, teria sido observada a desintegração dos grânulos, acompanhada pela diminuição da retenção de biomassa. No entanto, conforme evidenciado pela Figura 5.2, a retenção de biomassa só aumentou, não havendo padrões significativos de queda, assim como os valores de eficiência de remoção de carbono, nitrogênio e fósforo não foram afetados.

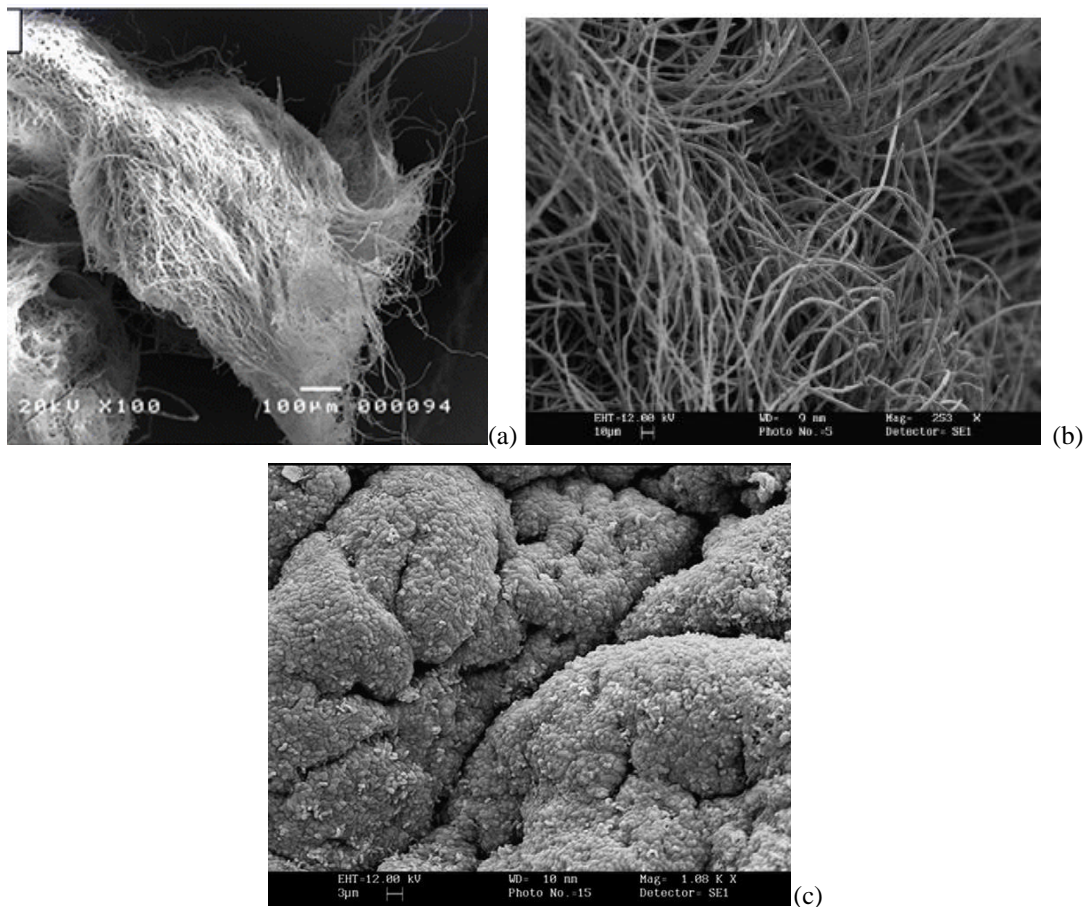
Figura 5.5– Imagens dos Grânulos dos Reatores 1 e 2 obtidas por MEV - Etapa IV



Fonte: Autora (2018)

Em comparação com a Figura 5.6 (a), que exhibe grânulos com crescimento de organismos filamentosos, percebe-se que esse crescimento não foi significativo no presente estudo. Esse fato é bastante positivo tendo em vista que o crescimento de organismos filamentosos é uma causa comum de falha em RBS, estando associada ao desenvolvimento de grânulos grandes e pouco densos, com limitação da difusão de substrato até o núcleo anaeróbio devido ao tamanho (LEE et al., 2010). Além disso, a comparação com as Figuras 5.3 (b) e (c) permite identificar a predominância de comunidades bacterianas nos grânulos formados, não havendo sinais de desenvolvimento de fungos.

Figura 5.6 - Imagens obtidas por MEV (a) Grânulo colonizado por organismos filamentosos. (b) Grânulo fúngico. (c) Grânulo bacteriano.



Fonte: (a) Chen et al. (2007); (b) e (c) Yang, Li e Yu (2008)

5.4 Composição Química dos Grânulos

A Tabela 5.3 exibe a quantificação obtida de EPS ao final da Etapa IV. Diferentemente do que foi observado por Jiang et al. (2003), em cujo estudo a quantidade de polissacarídeos no EPS dobrou com a alimentação adicionada de $100 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ L}^{-1}$, no presente trabalho, ocorreu uma pequena diminuição da quantidade observada. No entanto, a razão PS/PN diminuiu, o que é um resultado positivo, tendo em vista que a maior proporção de proteínas no EPS está associada à melhora na sedimentabilidade do lodo (BASUVARAJ; FEIN; LISS, 2015). De fato, o Reator 2 apresentou valores de IVL menores que o Reator 1, reforçando a referida associação.

Tabela 5.3 - Substâncias Poliméricas Extracelulares (EPS) ao final da Etapa IV

Etapa	mg PS*/ mg SSV		mg PN**/ mg SSV		PS/PN	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2
IV	93,2 ± 7,6	86,8 ± 8,2	43,8 ± 4,5	50,3 ± 4,9	2,1	1,7

Fonte: Autora (2018). Observação: * Polissacarídeos ** Proteínas

A Tabela 5.4 exibe os elementos químicos encontrados nos grânulos dos Reatores 1 e 2. Os dados são provenientes da espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS), realizada com auxílio de MEV. Pode-se perceber que ambos os grânulos apresentaram predominância de carbono e oxigênio, além de também estarem presentes potássio, fósforo, sódio, enxofre e cloro. Além disso, no reator adicionado de cálcio, esse elemento estava presente nos grânulos. No entanto o percentual encontrado (1,1%) é bastante inferior aqueles obtidos por Wan et al. (2015), os quais variaram entre 11,4% e 21,2% (descritos nos dados suplementares do referido artigo). Desse modo, caso tenham se formado precipitados de cálcio nos grânulos do R2, como parecem indicar as proporções de SSV/SST encontradas, essa formação ocorreu em níveis muito menores do que a observada por Wan et al. (2015).

Tabela 5.4 - Composição Química dos Grânulos ao final da Etapa IV

Elemento Químico	Percentual em Peso	
	Reator Controle	Reator Cálcio
C	33,5%	43,2%
O	39,8%	36,0%
K	9,9%	8,0%
P	8,2%	6,1%
Na	7,5%	4,4%
Ca	-	1,1%
S	0,3%	0,7%
Cl	0,8%	0,4%
Al	-	0,1%

Fonte: Autora (2018)

5.5 Desempenho do Reator na Remoção de Matéria Orgânica e Nutrientes

A Tabela 5.5 apresenta as remoções de matéria orgânica médias por etapa. Nota-se que não houve diferença significativa entre as etapas e entre os reatores. Em relação aos tempos de sedimentação, a literatura reforça os resultados encontrados. McSwain, Irvine e Wilderer (2004) obtiveram $96 \pm 1\%$ de remoção de matéria orgânica para tempos de sedimentação de 10 e 2 min, e Adav, Lee e Lai (2009) encontraram valores em torno de 95% para tempos de sedimentação de 10, 7 e 5 min. Já no que se refere à adição de cálcio, resultado diferente foi encontrado por Jiang et al. (2003), o qual observou um aumento significativo da remoção de matéria orgânica (de 93% para 98%) com a adição de $100 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ L}^{-1}$ à alimentação.

Tabela 5.5 – Remoção de Matéria Orgânica

Etapa	Remoção Média de DQO (%)	
	R1	R2
I	$93,9 \pm 2,2\%$	$96,5 \pm 2,2\%$
II	$93,1 \pm 4,8\%$	$95,1 \pm 3,4\%$
III	$97,1 \pm 2,6\%$	$94,8 \pm 4,8\%$
IV	$92,7 \pm 8,4\%$	$93,4 \pm 3,7\%$

Fonte: Autora (2018)

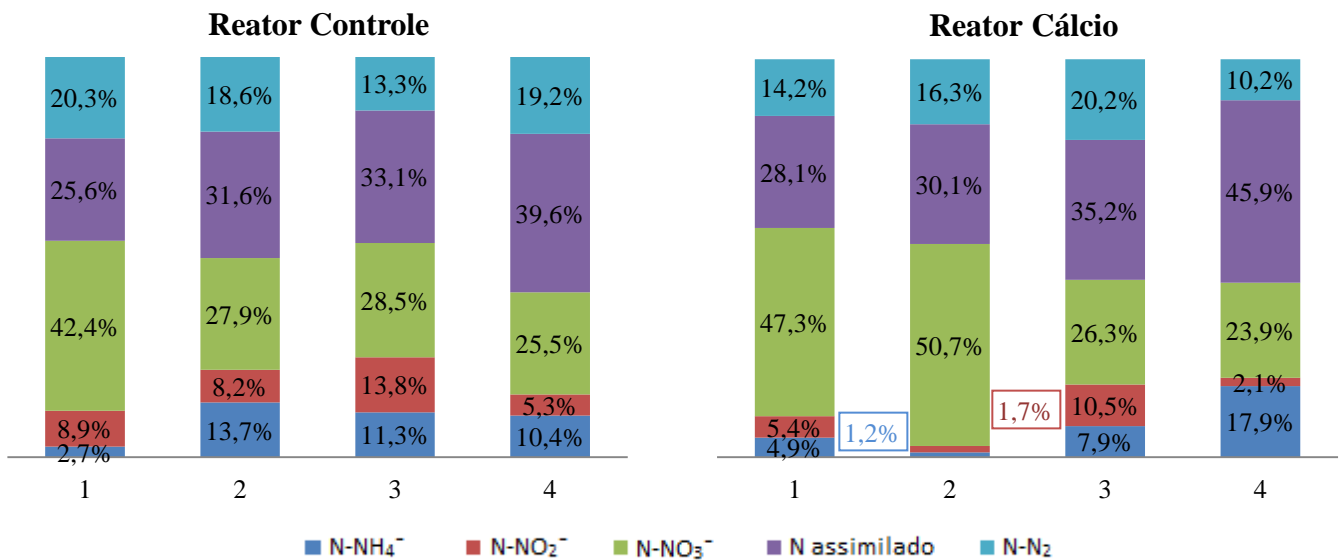
A Figura 5.7 mostra, por etapa e por reator, as frações de nitrogênio nas quais o nitrogênio afluente é transformado, e a Tabela 5.6 reúne as eficiências das diversas vias de remoção de nitrogênio. Nota-se que a nitrificação completa é a grande responsável pela conversão de amônio (frações de nitrato variando entre 25,5% e 42,4% no R1 e entre 23,9% e 50,7% no R2), tendo sido alcançados altas eficiências de nitrificação ao longo do experimento (entre $79,2 \pm 12,5\%$ e $96,1 \pm 3,5\%$ para R1 e entre $66,3 \pm 19,7\%$ e $98,1 \pm 1,9\%$ para R2).

O resultado é diferente do encontrado por Mosquera-Corral et al. (2011), os quais investigaram a remoção de nitrogênio em quatro etapas de operação, caracterizadas por decrescentes valores de COV ($1,75, 0,7, 0,38$ e $0,35 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ respectivamente) e razão afluente DQO/N ($17,5, 7, 3,8$ e $3,5 \text{ mg COD mg}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$ respectivamente). As razões DQO/N cada vez menores propiciariam um ambiente propício para a nitrificação porque beneficiariam os organismos autotróficos nitrificantes, em detrimento dos organismos heterotróficos aeróbios. No entanto, foram observadas eficiências incipientes de nitrificação.

Os autores atribuem os resultados à baixa retenção de biomassa no reator, tendo em vista que, para as COV menores que $1 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ (Etapas II a IV), os grânulos formados colapsaram, e a biomassa retida no reator diminuiu de 8 g SS/L ao final da Etapa I para 5 g SS/L ao final da Etapa III e 2 g SS/L ao final da Etapa IV. A baixa qualidade dos grânulos teria sido devida à falta de substrato, causada pela diminuição da COV.

Em contrapartida, no presente estudo foram desenvolvidas COV de $2,4 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ e razão afluyente DQO/N de $8 \text{ mg DQO mg}^{-1} \text{ N-NH}_4$. Desse modo, é razoável sugerir que o substrato foi fornecido em quantidade adequada para formação de grânulos estáveis, ao mesmo tempo em que a razão DQO/N foi pequena o suficiente para favorecer os organismos nitrificantes, resultando em altas eficiências de nitrificação.

Figura 5.7 - Frações de Nitrogênio



Fonte: Autora (2018)

Tabela 5.6 - Eficiências de Remoção de Nitrogênio, Nitrificação e Desnitrificação

Etapa	Reator Controle			Reator Cálcio		
	E_{total}	E_{nit}	E_{desn}	E_{total}	E_{nit}	E_{desn}
I	$45,9 \pm 23,6\%$	$96,1 \pm 3,5\%$	$27,8 \pm 29,1\%$	$42,4 \pm 10,4\%$	$93,2 \pm 5,1\%$	$19,2 \pm 16,6\%$
II	$50,2 \pm 11,3\%$	$79,2 \pm 12,5\%$	$25,6 \pm 18,2\%$	$46,4 \pm 11,7\%$	$98,1 \pm 1,9\%$	$20,9 \pm 23,0\%$
III	$46,5 \pm 9,0\%$	$82,9 \pm 10,4\%$	$17,2 \pm 20,6\%$	$55,4 \pm 9,7\%$	$88,4 \pm 10,1\%$	$29,6 \pm 17,2\%$
IV	$58,8 \pm 11,1\%$	$80,4 \pm 14,0\%$	$23,7 \pm 29,0\%$	$56,1 \pm 10,2\%$	$66,3 \pm 19,7\%$	$17,7 \pm 18,8\%$

Fonte: Autora (2018). Observação: a eficiência de remoção de amônio é complementar à fração de amônio presente no efluente e a eficiência de assimilação é igual à fração de nitrogênio assimilado. Esses valores não estão incluídos devido a já terem sido apresentados na Figura 5.7.

Em relação à desnitrificação, tem-se que, em ambos os reatores, as frações de nitrito e nitrato somadas são sempre visivelmente superiores à fração de gás nitrogênio. Isso, juntamente com as baixas eficiências de desnitrificação atingidas (entre $17,2 \pm 20,6\%$ e $27,8 \pm 29,1\%$ no R1 e entre $17,7 \pm 18,8\%$ e $29,6 \pm 17,2\%$ no R2), evidencia a baixa ocorrência da desnitrificação.

Resultado semelhante foi encontrado por Zhong et al. (2013). Os autores operaram o mesmo reator com COV de $0,9856 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ e razão DQO/N de $5 \text{ mg DQO mg}^{-1} \text{ N}$, desenvolvendo duas etapas. Na primeira, o ciclo de 6 h se dividia em 8 minutos de alimentação, 60 minutos de reação anóxica, 260 minutos de reação aeróbia, 3 minutos de sedimentação, 14 minutos de descarte e 15 minutos de intervalo. Na segunda etapa, os ciclos foram mantidos inalterados com exceção da alimentação e reação, as quais foram divididas em 4 pulsos idênticos, compreendendo 2 min de alimentação, 30 minutos de reação anóxica e 50 min de reação aeróbia.

Na primeira configuração, foi alcançada alta remoção de DQO ($92,4\text{-}95,2\%$) e remoção de amônio de quase 100%. No entanto, a desnitrificação foi pequena, ocorrendo acúmulo de nitrato no reator, o que tornou a remoção de nitrogênio baixa, variando entre $48,1$ e $59,5\%$, os quais são bastantes próximos dos valores encontrados no presente trabalho. Pelo acompanhamento dos níveis de nitrogênio, DQO, oxigênio e pH ao longo de um ciclo, os autores perceberam que a baixa desnitrificação era causada pela ausência de substrato ao final do período de aeração. Ocorria que, durante a alimentação e o período anóxico, havia abundância de DQO e nitrato (tanto proveniente da alimentação, quanto restante do ciclo anterior), e este último era inteiramente desnitrificado. No entanto, com o início da reação aeróbia, a DQO era rapidamente consumida. A nitrificação só tinha início quando os níveis de DQO já estavam próximos a zero, pois só então o consumo de oxigênio por parte dos organismos heterotróficos diminuía, permitindo sua utilização pelos nitrificantes autotróficos. Desse modo, quando o nível de nitrato atingia níveis suficientes para a ocorrência da desnitrificação, já não havia mais DQO suficiente no meio para ocorrência do processo. É possível que a mesma situação tenha ocorrido nesse trabalho.

Uma alternativa para aumentar a eficiência de desnitrificação e, conseqüentemente, a remoção de nitrogênio, seria estabelecer a alimentação por pulsos, seguindo o exemplo de Zhong et al. (2013). A estratégia consiste em fazer com que o nitrato produzido durante um período de aeração seja consumido no período anóxico seguinte, quando haverá abundância de DQO, devido à alimentação sem aeração. Assim, uma pequena porção de nitrogênio afluente é convertida em nitrato após cada aeração e consumida na

seguinte. Como consequência, quando o ciclo termina, só há um pequeno acúmulo de nitrato, proveniente da última aeração e não uma grande quantidade, como ocorre na alimentação em um só pulso. Desse modo, há menos nitrato efluente e a eficiência de remoção de nitrogênio aumenta, o que se comprova pelo atingimento de eficiências de remoção de nitrogênio entre 89,7 e 92,4%.

Outra possível estratégia para potencializar a desnitrificação seria a redução do oxigênio dissolvido durante a aeração. Mosquera-Corral et al. (2005) realizaram estudo utilizando COV de $1,6 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, razão DQO/N de $8 \text{ mg DQO mg}^{-1} \text{ N}$ e ciclo de operação de 3 h dividido em: 3 minutos de alimentação, 169 minutos de aeração, 3 minutos de sedimentação e 5 minutos de descarte. Eles compararam a operação com OD a 100% e 40% de saturação. Com a redução do oxigênio disponível, diminuiu a ocorrência da nitrificação, o que ficou evidente pelo crescimento da fração de amônio no efluente (0,04% no reator com saturação de 100% para 2,14% no reator com saturação de 40%). Apesar disso, ocorreu um crescimento relativo da zona anóxica em relação à zona aeróbia, tendo em vista que os baixos níveis de oxigênio também levaram à diminuição do consumo de oxigênio pelos organismos heterotróficos aeróbios. A limitação da atividade desses organismos também permitiu que mais substrato penetrasse até a zona anóxica. Com disponibilidade de substrato e NO_x , a atividade dos organismos heterotróficos desnitrificantes aumentou. Desse modo, a remoção total de nitrogênio cresceu, passando de 8% para 44,8%. No entanto, a estratégia deve ser ajustada, visto que foi relatada a deterioração dos grânulos com a menor concentração de OD.

Também, é válido ressaltar a relação da remoção biológica de nitrogênio com a alcalinidade e o pH, cujos valores observados encontram-se resumidos na Tabela 5.7. Tem-se que a nitrificação (Equação 5.1) insere H^+ no meio, consumindo alcalinidade, enquanto que a desnitrificação (Equação 5.2), consome H^+ , devolvendo alcalinidade para o meio. Quando ambas as reações estão equilibradas, a alcalinidade efluente é próxima à afluente. Assim, como a eficiência de nitrificação foi alta e a de desnitrificação, baixa, a alcalinidade efluente foi bastante inferior à de entrada (diminuição de mais de 50%). No entanto, a alcalinidade afluente não foi completamente consumida, permitindo que o pH se mantivesse levemente básico. Isso permitiu o desenvolvimento de grânulos bacterianos ao invés de grânulos fúngicos (YANG; LI; YU, 2008), o que se evidencia pelas imagens de MEV obtidas.

Tabela 5.7 - Alcalinidade e pH

Parâmetro	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
pH	7,0 --- 8,0	7,8 --- 8,2	7,2 --- 8,0
Alcalinidade	700 mg CaCO ₃ ·L ⁻¹	300 mg CaCO ₃ ·L ⁻¹	

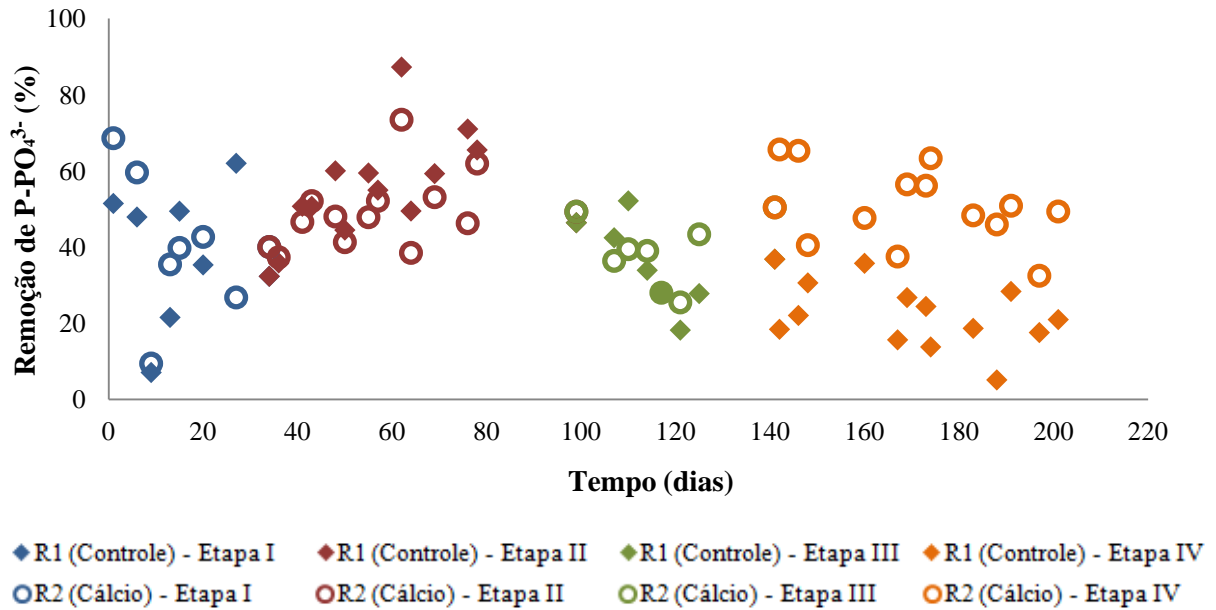
Fonte: Autora (2018)



Em relação à assimilação de nitrogênio pela biomassa, percebe-se que ela se alterna com a nitrificação como principal processo de remoção de amônio. Também, como a eficiência da nitrificação diminui e a de assimilação sobe (de 25,6% para 39,6% em R1 e de 28,1% para 45,9% em R2), tem-se que a assimilação é o processo que impulsiona o crescimento observado da remoção de nitrogênio (de 45,9±23,6% para 58,8±11,1% em R1 e de 42,4±10,4% para 56,1±10,2% em R2). Tendência de crescimento semelhante foi observada por Wagner (2015) durante o início da operação de um RBS com volume de trabalho de 118,7 L, COV de 1,07 ± 0,29 kg DQO m⁻³ dia⁻¹ e razão DQO/N em torno de 3,7. A eficiência de assimilação cresceu de 3,5 para 64,6% nos primeiros 67 dias, coincidindo com o período de maturação dos grânulos. Depois que os grânulos se tornaram estáveis, a eficiência diminuiu para 5%, permanecendo próxima a esse valor até o final do experimento.

A Figura 5.8 e a Tabela 5.8 mostram as remoções de fósforo obtidas nos reatores. Nota-se que os valores mantiveram-se baixos durante todo o experimento, sendo bastante inferiores, por exemplo, a remoção de 92% obtida por Zhang et al. (2015). O resultado contraria o esperado, visto que a operação do reator com alimentação sem aeração, seguida por etapa anaeróbia/anóxica tinha por objetivo justamente estimular o desenvolvimento de PAO ao fornecer abundância de substrato e ausência de oxigênio. Isso deveria permitir o acúmulo do substrato na forma de PHB, gerando reservas energéticas suficientes para a captura de fósforo e formação de polifosfato durante o período aeróbio subsequente.

Figura 5.8 - Percentual de Remoção de Fósforo



Fonte: Autora (2018)

Tabela 5.8 - Remoção de Fósforo

Etapa	Remoção Média de Fósforo (%)	
	R1	R2
I	39,2 ± 19,2%	40,3 ± 19,7%
II	55,4 ± 14,5%	49,1 ± 10%
III	35,5 ± 12%	37,3 ± 8,3%
IV	22,5 ± 8,7%	50,7 ± 10,0%

Fonte: Autora (2018)

Uma possível explicação para a baixa performance na remoção de fósforo seria a influência da troca volumétrica (50%) e da COV correspondente (2,4 kg DQO m⁻³ dia⁻¹) aplicadas. Wang et al. (2018) operaram RBS de volume constante, com alimentação de afluente sintético em regime anóxico/anaeróbico e perceberam que a remoção de fósforo foi reduzida pela metade (de 62,8% para 33,8%) com a redução da troca volumétrica de 90% para 50%, a qual foi compatível com redução da COV de 3,6 kg DQO m⁻³ dia⁻¹ para 1,4 kg DQO m⁻³ dia⁻¹. Os autores sugerem que o efeito teria se dado em razão da competição por alimento entre PAO e bactérias heterotróficas desnitrificantes durante o período anaeróbico/anóxico. Enquanto que a razão entre a remoções de COD e nitrogênio foram de 29,1 e 21,1, a razão entre a remoções de COD e fósforo foram bem maiores, de 120,5 e 104,2. Isso indica que a eficiência das bactérias heterotróficas desnitrificantes na assimilação de substrato é superior à

desenvolvida pelos PAO. Assim, quando há menos substrato disponível, elas predominam. Desse modo, possíveis estratégias para o aumento da remoção de fósforo seriam o aumento da COV e da troca volumétrica desenvolvida.

Ainda, é relevante avaliar os resultados obtidos no R2 à luz do estudo desenvolvido por Zhang et al. (2015). Os autores perceberam que, ao trabalhar com concentração de cálcio na alimentação superior a 79 mg/L, a maior parte do fósforo presente no reator era precipitada junto com cálcio na forma de fosfato. Desse modo, menos fosfato ficava disponível para formação de polifosfato a ser armazenado pelos PAO. Com isso, ocorria a conversão do metabolismo desses organismos para a assimilação de glicogênio (GAO). Os autores advertem, que, a longo prazo, essa transformação pode gerar a diminuição da remoção de fósforo. No entanto, no presente estudo, o que foi observado foi o aumento, de modo geral, da remoção de fósforo no reator adicionado de cálcio de 100 mg $\text{Ca}^{2+} \text{L}^{-1}$, em especial na Etapa IV, quando o reator já vinha sendo exposto às concentrações de cálcio a mais tempo. Dessa forma, é provável que não tenha havido precipitação de fosfato ligado ao cálcio. De fato, essa hipótese condiz com os valores de pH desenvolvidos, visto que, no pH 8, a precipitação de fosfato em relação ao carbonato de cálcio é bastante reduzida (REN et al., 2008).

Por fim, deve-se destacar que, os resultados associados à remoção de matéria orgânica e nutrientes, quando analisados em conjunto, mostram que não houve diferença significativa entre a atividade metabólica dos grânulos do reator controle e o suplementado com cálcio. Assim, o acúmulo de material inerte nos grânulos do reator suplementado com cálcio, o qual foi citado na Seção 5.2, parece não ter sido suficiente para diminuir a bioatividade dos grânulos, diferentemente do que foi observado por Ren et al. (2008).

6 CONCLUSÃO

A diminuição do tempo de sedimentação mostrou-se uma eficiente estratégia para a granulação aeróbia, tendo produzido lodo com boa sedimentabilidade e elevada retenção de biomassa nos reatores, além de ter promovido a formação de grânulos densos e relativamente grandes. Por sua vez, a suplementação de cálcio na alimentação também promoveu melhora na sedimentabilidade do lodo e maior retenção de biomassa, além de ter acarretado o aumento da proporção de PN/PS na matriz de EPS dos grânulos. Além disso, apesar de os grânulos formados no reator suplementado de cálcio terem acumulado mais material inerte na forma de precipitados de cálcio, esse acúmulo não interferiu negativamente nos valores de eficiência de remoção encontrados. Assim, a suplementação de cálcio como estratégia de granulação também se mostrou eficiente.

A operação em regime de volume constante mostrou-se viável, tendo sido possível a granulação e tendo sido atingidos bons desempenhos de remoção de matéria orgânica. No entanto, a adição de período anaeróbio/anóxico ao ciclo não promoveu os níveis de remoção de fósforo esperados. Devido à baixa eficiência de desnitrificação, a remoção de nitrogênio também foi baixa. Em ambos os casos, tal comportamento na remoção de N e P foi possivelmente decorrente da baixa disponibilidade de substrato (matéria orgânica), o qual foi rapidamente consumido na fase aeróbia.

Desse modo, sugere-se que sejam investigadas estratégias de melhoria do desempenho da remoção de fósforo e nitrogênio, a saber o aumento da carga orgânica volumétrica e da troca volumétrica para o primeiro caso e alimentação em pulsos e redução da concentração de oxigênio dissolvido para o segundo.

REFERÊNCIAS

- AB HALIM, M. H. et al. Influence of high temperature on the performance of aerobic granular sludge in biological treatment of wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 271–280, 2016.
- ADAV, S. S. et al. Aerobic granular sludge: Recent advances. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 5, p. 411–423, 2008.
- ADAV, S. S.; LEE, D. J. Single-culture aerobic granules with *Acinetobacter calcoaceticus*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 78, n. 3, p. 551–557, 2008.
- ADAV, S. S.; LEE, D. J.; LAI, J. Y. Effects of aeration intensity on formation of phenol-fed aerobic granules and extracellular polymeric substances. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 77, n. 1, p. 175–182, 2007.
- ADAV, S. S.; LEE, D. J.; REN, N. Q. Biodegradation of pyridine using aerobic granules in the presence of phenol. **Water Research**, v. 41, n. 13, p. 2903–2910, 2007.
- ADAV, S. S.; LEE, D. J.; TAY, J. H. Extracellular polymeric substances and structural stability of aerobic granule. **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1644–1650, 2008.
- ADAV, S. S.; LEE, D.; LAI, J. Aerobic granulation in sequencing batch reactors at different settling times. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5359–5361, 2009.
- 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.
- ARROJO, B. et al. Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors. **Water Research**, v. 38, n. 14–15, p. 3389–3399, 2004.
- BARAT, R. et al. Calcium effect on enhanced biological phosphorus removal. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 12, p. 29–37, 2006.
- BASSIN, J. P. Tecnologia de Granulação Aeróbia (Lodo Granular Aeróbio). In: **Processos biológicos avançados para tratamento de efluentes e técnicas de biologia molecular para o estudo da diversidade microbiana**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. p. 368.
- BASSIN, J. P. et al. Measuring biomass specific ammonium, nitrite and phosphate uptake rates in aerobic granular sludge. **Chemosphere**, v. 89, n. 10, p. 1161–1168, 2012.
- BASUVARAJ, M.; FEIN, J.; LISS, S. N. Protein and polysaccharide content of tightly and loosely bound extracellular polymeric substances and the development of a granular activated sludge floc. **Water Research**, v. 82, p. 104–117, 2015.
- BEUN, J. J. et al. Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. **Water Research**, v. 33, n. 10, p. 2283–2290, 1999.
- BOSSIER, P.; VERSTRAETE, W. Triggers for microbial aggregation in activated sludge? **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 45, n. 1–2, p. 1–6, 1996.

- CHEN, Y. et al. Structure and stability of aerobic granules cultivated under different shear force in sequencing batch reactors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 76, n. 5, p. 1199–1208, 2007.
- DANGCONG, P. et al. Aerobic granular sludge—a case report. **Water Research**, v. 33, n. 3, p. 890–893, 1999.
- DE KREUK, M. K. **Aerobic Granular Sludge: Scaling up a new technology**. [s.l.: s.n.].
- DE KREUK, M. K.; KISHIDA, N.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Aerobic granular sludge – state of the art. **Water Science & Technology**, v. 55, n. 8–9, p. 75, 2007.
- DERLON, N. 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**, v. 105, p. 341–350, 2016.
- DUBOIS, M. et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956.
- FERNÁNDEZ-NAVA, Y. et al. Denitrification of wastewater containing high nitrate and calcium concentrations. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 7976–7981, 2008.
- FIGUEROA, M. et al. Nitrogen removal in aerobic granular systems. In: CERVANTES, F. J. (Ed.). **Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution**. [s.l.] IWA Publishing, 2009. p. 432.
- HAO, W. et al. The biological effect of metal ions on the granulation of aerobic granular activated sludge. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 44, p. 252–259, 2016.
- JIANG, H. L. et al. Ca²⁺ augmentation for enhancement of aerobically grown microbial granules in sludge blanket reactors. **Biotechnology Letters**, v. 25, n. 2, p. 95–99, 2003.
- JIANG, H. L. et al. Bacterial diversity and function of aerobic granules engineered in a sequencing batch reactor for phenol degradation. **Applied and environmental microbiology**, v. 70, n. 11, p. 6767, 2004.
- JIANG, H. L.; TAY, J. H.; TAY, S. T. L. Aggregation of immobilized activated sludge cells into aerobically grown microbial granules for the aerobic biodegradation of phenol. **Letters in Applied Microbiology**, v. 35, n. 5, p. 439–445, 2002.
- JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 7. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2014.
- KIM, I. S.; KIM, S. M.; JANG, A. Characterization of aerobic granules by microbial density at different COD loading rates. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 1, p. 18–25, 2008.
- KOŃCZAK, B.; KAR CZ, J.; MIKSCH, K. Influence of Calcium, Magnesium, and Iron Ions on Aerobic Granulation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 174, n. 8, p. 2910–2918, 2014.

KONG, Y. et al. Aerobic granulation in sequencing batch reactors with different reactor height/diameter ratios. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 45, n. 5, p. 379–383, 2009.

LEE, D. J. et al. Advances in aerobic granule formation and granule stability in the course of storage and reactor operation. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 6, p. 919–934, 2010.

LI, J. et al. Aerobic sludge granulation in a full-scale sequencing batch reactor. **BioMed Research International**, v. 2014, 2014.

LI, X. M. et al. Enhanced aerobic sludge granulation in sequencing batch reactor by Mg²⁺ augmentation. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 64–67, 2009.

LIU, L. et al. Comparison of Ca²⁺ and Mg²⁺ enhancing aerobic granulation in SBR. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 382–387, 2010a.

LIU, X. et al. Understanding of aerobic granulation enhanced by starvation in the perspective of quorum sensing. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, n. 8, p. 3747–3755, 2016.

LIU, Y. J.; SUN, D. D. Calcium augmentation for enhanced denitrifying granulation in sequencing batch reactors. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 4, p. 987–992, 2011.

LIU, Y. Q. et al. Starvation is not a prerequisite for the formation of aerobic granules. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 76, n. 1, p. 211–216, 2007.

LIU, Y. Q. 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**, v. 46, n. 6, p. 520–525, 2010b.

LIU, Y. Q.; LAN, G. H.; ZENG, P. Size-dependent calcium carbonate precipitation induced microbiologically in aerobic granules. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 341–348, 2016.

LIU, Y. Q.; TAY, J. H. Influence of cycle time on kinetic behaviors of steady-state aerobic granules in sequencing batch reactors. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 41, n. 4, p. 516–522, 2007.

LIU, Y. Q.; TAY, J. H. Influence of starvation time on formation and stability of aerobic granules in sequencing batch reactors. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 980–985, 2008.

LIU, Y.; TAY, J. H. The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge. **Water Research**, v. 36, n. 7, p. 1653–1665, 2002.

LIU, Y.; TAY, J. H. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. **Biotechnology Advances**, v. 22, n. 7, p. 533–563, 2004.

LIU, Y.; YANG, S. F.; TAY, J. H. Improved stability of aerobic granules by selecting slow-growing nitrifying bacteria. **Journal of Biotechnology**, v. 108, n. 2, p. 161–169, 2004.

LOWRY, O. H. et al. Protein Measurement with the Folin Phenol Reagent. **J. Biol. Chem.**, v. 193, n. 1, p. 265–275, 1951.

MCSWAIN, B. S.; IRVINE, R. L.; WILDERER, P. A. The influence of settling time on the formation of aerobic granules. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 10, p. 195–202, 2004a.

MCSWAIN, B. S.; IRVINE, R. L.; WILDERER, P. A. The effect of intermittent feeding on aerobic granule structure. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 11–12, p. 19–25, 2004b.

MORGENROTH, E. et al. Aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor. **Water Research**, v. 31, n. 12, p. 3191–3194, 1997.

MOSQUERA-CORRAL, A. et al. Effects of oxygen concentration on N-removal in an aerobic granular sludge reactor. **Water Research**, v. 39, n. 12, p. 2676–2686, 2005.

MOSQUERA-CORRAL, A. et al. Aerobic granulation in a mechanical stirred SBR: Treatment of low organic loads. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 155–161, 2011.

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**, 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**, v. 34, n. 6, p. 407–412, 2002.

NANCHARAI, Y. V.; REDDY, G. K. K. Aerobic granular sludge technology: Mechanisms of granulation and biotechnological applications. **Bioresource Technology**, v. 247, n. August 2017, p. 1128–1143, 2018.

NEREDA. Nereda® Technology – Wastewater Treatment Solutions by Royal Haskoning DHV. Disponível em: <<https://www.royalhaskoningdhv.com/nereda>>. Acesso em: 17 nov. 2018.

NOR-ANUAR, A. et al. Strength characteristics of aerobic granular sludge. **Water Science and Technology**, v. 65, n. 2, p. 309–316, 2012.

PATRAUCHAN, M. A. et al. Calcium influences cellular and extracellular product formation during biofilm-associated growth of a marine *Pseudoalteromonas* sp. **Microbiology**, v. 151, n. 9, p. 2885–2897, 2005.

PRONK, M. et al. Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment. **Water Research**, v. 84, p. 207–217, 2015.

REN, T. T. et al. Calcium spatial distribution in aerobic granules and its effects on granule structure, strength and bioactivity. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3343–3352, 2008.

ROLLEMBERG, S. L. DE S. et al. Aerobic granular sludge: Cultivation parameters and removal mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 270, n. August, p. 678–688, 2018.

- SANTOS, A. B. DOS. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 10, p. 253–259, 2005.
- SCHWARZENBECK, N.; BORGES, J. M.; WILDERER, P. A. Treatment of dairy effluents in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 66, n. 6, p. 711–718, 2005.
- SU, K.-Z.; YU, H.-Q. Formation and Characterization of Aerobic Granules in a Sequencing Batch Reactor Treating Soybean-Processing Wastewater. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 8, p. 2818–2827, 2005.
- 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**, v. 33, n. 3, p. 222–226, 2001a.
- TAY, J. H.; LIU, Q. S.; LIU, Y. Microscopic observation of aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor. **Journal of Applied Microbiology**, v. 91, n. 1, p. 168–175, 2001b.
- TAY, S. T. L. et al. Presence of anaerobic Bacteroides in aerobically grown microbial granules. **Microbial Ecology**, v. 44, n. 3, p. 278–285, 2002.
- VAN DER ROEST, H. F. et al. Towards sustainable waste water treatment with Dutch Nereda® technology. **Water Practice and Technology**, v. 6, n. 3, p. 3–6, 2011.
- WAGNER, Jamile. **Processo de Granulação Aeróbia em Reatores em Bateladas Sequenciais em Condições de Baixa Carga Orgânica**. 2015. 191 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/135783>>. Acesso em: 29 nov. 2018.
- WAN, C. et al. Calcium precipitate induced aerobic granulation. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 32–37, 2015.
- WANG, H. et al. Simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor with high dissolved oxygen: Effects of carbon to nitrogen ratios. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 1145–1152, 2018a.
- WANG, Q. et al. Aerobic granules cultivated with simultaneous feeding/draw mode and low-strength wastewater: Performance and bacterial community analysis. **Bioresource Technology**, v. 261, p. 232–239, ago. 2018b.
- WANG, S. et al. Formation of aerobic granules by Mg²⁺ and Al³⁺ augmentation in sequencing batch airlift reactor at low temperature. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 35, n. 7, p. 1049–1055, 2012.
- WANG, S. G. et al. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 11, p. 2142–2147, 2007a.

- WANG, S. G. et al. Aerobic granules for low-strength wastewater treatment: Formation, structure, and microbial community. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 7, p. 1015–1020, 2009.
- WANG, X. H. et al. Improved stability and performance of aerobic granules under stepwise increased selection pressure. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 41, n. 3, p. 205–211, 2007b.
- WIRTZ, R. A; DAGUE, R. R. Enhancement of granulation and start-up in the anaerobic sequencing batch reactor. **Water Environment Research**, v. 68, n. 5, p. 883–892, 1996.
- XAVIER, Jéssica Antunes. **Granulação Natural da Biomassa em Reator Operado em Bateladas Sequenciais para Tratamento de Esgoto Sanitário**. 2017. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/176916>>. Acesso em: 29 nov. 2018.
- XU, J. et al. Cultivation and stable operation of aerobic granular sludge at low temperature by sieving out the batt-like sludge. **Chemosphere**, v. 211, p. 1219–1227, 2018.
- 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**, v. 43, n. 1, p. 8–14, 2008.
- YE, C. et al. The shift of the microbial community in activated sludge with calcium treatment and its implication to sludge settleability. **Bioresource Technology**, v. 207, p. 11–18, 2016.
- ZHANG, H. L. et al. Calcium effect on the metabolic pathway of phosphorus accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems. **Water Research**, v. 84, p. 171–180, 2015.
- ZHONG, C. et al. High-rate nitrogen removal and its behavior of granular sequence batch reactor under step-feed operational strategy. **Bioresource Technology**, v. 134, p. 101–106, 2013.
- ZITA, A.; HERMANSSON, M. Effects of bacterial cell surface structures and hydrophobicity on attachment to activated sludge flocs. **Applied And Environmental Microbiology**, v. 63, n. 3, p. 1168–1170, 1997a.
- ZITA, A.; HERMANSSON, M. Determination of bacterial cell surface hydrophobicity of single cells in cultures and in wastewater in situ. **FEMS Microbiology Letters**, v. 152, n. 2, p. 299–306, 1997b.