

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL**

GILBERTO CAYE DAUDT

**DESEMPENHO E EMISSÕES DE ÓXIDO NITROSO DE
REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS COM GRÂNULOS
AERÓBIOS PARA TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO**

Florianópolis (SC)

2015

GILBERTO CAYE DAUDT

**DESEMPENHO E EMISSÕES DE ÓXIDO NITROSO DE
REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS COM GRÂNULOS
AERÓBIOS PARA TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO**

Dissertação submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental da
Universidade Federal de Santa
Catarina como parte dos requisitos
para a obtenção do grau de **Mestre
em Engenharia Ambiental**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rejane
Helena Ribeiro da Costa.

Florianópolis (SC)

2015

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da Universidade Federal de Santa Catarina

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Daudt, Gilberto Caye

Desempenho e emissões de óxido nitroso de reator em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios para tratamento de esgoto sanitário / Gilberto Caye Daudt ; orientadora, Rejane Helena Ribeiro da Costa - Florianópolis, SC, 2015. 141 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Tratamento de efluentes. 3. Grânulos aeróbios. 4. Nitrogênio. 5. Óxido nitroso. I. Costa, Rejane Helena Ribeiro da. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III. Título.

“Desempenho e emissões de óxido nitroso de reator em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios para tratamento de esgoto sanitário”

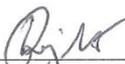
GILBERTO CAYE DAUDT

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:



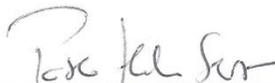
Prof.^a Rejane Helena Ribeiro da Costa, Dr.^a.
(Orientadora)



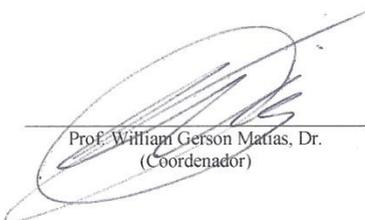
Prof. Paulo Belli Filho, Dr.



Prof.^a Delmira Beatriz Wolff, Dr.^a.



Prof. Pablo Héleno Sezerino, Dr.



Prof. William Gerson Matias, Dr.
(Coordenador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
FEVEREIRO/2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial:

À professora Rejane, pela orientação desta pesquisa e pelo conhecimento passado ao longo do curso de mestrado.

Aos meus pais, Geraldo e Liliana, e à minha família (avós e irmão), pela base familiar e pela educação que recebi, sempre com grande incentivo ao estudo e com apoio às minhas decisões.

À Carol, pela companhia, pelo apoio e pelos bons momentos compartilhados durante o mestrado.

À amiga Ombak, pela constante presença em meu dia a dia e por guiar meus objetivos e prioridades.

À Lorena, por toda a ajuda ao longo da pesquisa, tanto na parte experimental quanto na parte de planejamento e de organização das atividades.

A todos os bolsistas de iniciação científica, pela importante ajuda durante as coletas, ciclos, análises laboratoriais e visitas ao reator.

Ao Sr. Hélio, pela ajuda com a manutenção e conserto do reator.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) e ao Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU), por fornecerem a estrutura física e pessoal para a realização do curso de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos de mestrado.

Ao Laboratório de Farmacotécnica da UFSC, pela viabilização das análises de granulometria.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar um reator em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios (RBSG) em escala piloto utilizado para tratar esgoto sanitário. Estudos têm revelado os RBSG como uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes, com biomassa de ótima sedimentabilidade e ampla diversidade microbiana. O tratamento da matéria carbonácea e de nutrientes é efetuado em um único tanque, em ciclos operacionais, gerando um efluente final de alta qualidade. O óxido nitroso (N_2O) é um dos principais gases contribuintes para o efeito estufa antrópico, com potencial de aquecimento global cerca de 296 vezes superior ao do CO_2 . Por isso, a quantificação da emissão de N_2O por sistemas biológicos de tratamento de efluentes vem ganhando destaque em pesquisas recentes. Nesse contexto, foi feita uma avaliação do desempenho do reator quanto à eficiência do tratamento e quanto às conversões das diferentes formas de nitrogênio no tratamento de esgoto sanitário. O reator foi inoculado com lodo ativado convencional de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) e foram aplicadas condições seletivas (força de cisalhamento provocada pela aeração e reduzido tempo de sedimentação) para favorecer a formação dos grânulos aeróbios e o *wash-out* das partículas de menores dimensões. A biomassa granular aeróbia passou a predominar no reator a partir do 84º dia de operação, e as partículas atingiram diâmetro médio de 342 μm . A concentração média de biomassa no RBSG foi de 584 ± 147 mg SSV/L, e as eficiências médias de remoção de DBO, de DQO, de NH_4^+-N e de SST foram 78%, 63%, 72% e 58%, respectivamente. Observou-se a ocorrência de nitrificação incompleta, com acúmulo de nitrito. A produção de N_2O ocorreu, principalmente, durante a etapa anóxica do ciclo do reator. O pico de emissão de N_2O ocorreu no início da etapa de aeração, devido à agitação causada pelas bolhas de ar, que promovia o *stripping* do N_2O acumulado nos interstícios do meio líquido. Do total de nitrogênio desnitrificado, $89 \pm 5\%$ correspondeu a N_2 , e $11 \pm 5\%$ correspondeu a N_2O . A conversão de nitrogênio afluente em N_2O apresentou o valor médio de $2,8 \pm 1,2\%$, e o Fator de Emissão (FE) verificado foi de 95,6 g N_2O -N/pessoa·ano.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes; Reator em bateladas sequenciais; Lodo granular aeróbio; Nitrificação; Desnitrificação; Óxido nitroso.

ABSTRACT

This work aimed to investigate a pilot scale aerobic granular sequencing batch reactor (GSBR) used to treat sanitary wastewater. Studies have revealed the GSBR as a promising technique to treat effluents, with a fast biomass sedimentation and a wide microbial diversity. The treatment of carbonaceous matter and nutrients is carried out in a single tank, in operational cycles, reaching a high effluent quality. Nitrous oxide (N_2O) is a major contributor to anthropogenic greenhouse effect, with a global warming potential 296 times higher than CO_2 . Therefore, the quantification of N_2O emissions by biological wastewater treatment systems has been gaining attention in recent researches. In this context, the performance of the GSBR was assessed in terms of efficiency of the treatment and in terms of the conversion of different forms of nitrogen during the wastewater treatment. Conventional activated sludge from a wastewater treatment plant (WWTP) was inoculated in the reactor, and selective conditions were applied (shear force caused by the aeration and reduced settling time) to favor the aerobic granules formation and the wash-out of smaller particles. The aerobic granular sludge started to prevail in the reactor from the 84th operation day, and the particles reached average diameter of 342 μm . The average biomass concentration in the GSBR was 584 ± 147 mg VSS/L, and the average removal efficiencies of BOD, COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TSS were 78%, 63%, 72% and 58%, respectively. It was observed the occurrence of incomplete nitrification, with nitrite accumulation. N_2O production occurred mainly during the anoxic phase of the reactor cycle. The peak emission of N_2O occurred early in the aeration phase, due to the agitation caused by the air bubbles, which released the accumulated N_2O from the interstices of the liquid medium. Of the total denitrified nitrogen, $89 \pm 5\%$ corresponded to N_2 , and $11 \pm 5\%$ corresponded to N_2O . The total influent nitrogen conversion to N_2O presented a mean value of $2.8 \pm 1.2\%$, and the Emission Factor (EF) found was 95.6 g $\text{N}_2\text{O-N}$ /person·year.

Keywords: Wastewater treatment; Sequencing batch reactor; Aerobic granular sludge; Nitrification; Denitrification; Nitrous oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variáveis que potencializam a emissão de N ₂ O durante a remoção biológica de nitrogênio de efluentes e possíveis causas de influência.....	47
Figura 2 – Combinação de processos que ocorrem em um grânulo aeróbio.....	50
Figura 3 – Concentração de OD e de substrato em um grânulo aeróbio.....	51
Figura 4 – Mecanismo de formação dos grânulos	52
Figura 5 – Esquema do sistema experimental utilizado.....	57
Figura 6 – Tanque externo de armazenamento (5.000 L) e tanque interno de equalização (1.000 L) com agitador mecânico.....	58
Figura 7 – Dimensões e fotografia do RBSG utilizado na pesquisa.....	59
Figura 8 – Tanque de aeração e linha de distribuição da ETE Insular.....	60
Figura 9 – Etapas do ciclo operacional do RBSG.....	62
Figura 10 – Sequência temporal e duração das fases do ciclo do reator.....	63
Figura 11 – Efluente tratado (sobrenadante) e biomassa granular (sedimentada), durante etapa de sedimentação do ciclo do RBSG.	63
Figura 12 – Pannel de comando eletrônico com CLP.....	64
Figura 13 – Mangueira condutora de gases – vista de baixo e vista de cima.....	71
Figura 14 – Analisador de N ₂ O por raios infravermelhos, modelo <i>Guardian SP</i>	71
Figura 15 – Comportamento genérico da variação da concentração de N ₂ O ao longo do tempo.	74
Figura 16 – Área hachurada do gráfico, utilizada no cálculo da emissão de N ₂ O.	74
Figura 17 – Curva granulométrica referente ao 1° dia de operação do reator (predomínio de biomassa flocular).	83
Figura 18 – Curva granulométrica referente ao 84° dia de operação do reator (predomínio de biomassa granular).	83
Figura 19 – Variação do diâmetro médio das partículas e da porcentagem de grânulos no reator ao longo do período de operação. .	84
Figura 20 – Evolução temporal da biomassa presente no reator – formação de grânulos	86

Figura 21 – Grânulo de grandes dimensões observado em microscópio óptico (lente objetiva de 4x de aumento) e a olho nu.....	86
Figura 22 – Variação do IVL_5 , do IVL_{10} e do IVL_{30} ao longo do período de operação do reator.....	87
Figura 23 – Variação da concentração de SST e da relação SSV/SST no licor misto do reator.....	89
Figura 24 – Variação da relação A/M ao longo do período de operação do reator.....	90
Figura 25 – Variação de θ_c ao longo do período de operação do reator.....	92
Figura 26 – Variação de μ_{obs} ao longo do período de operação do reator.....	93
Figura 27 – Variação do Y_{obs} ao longo do período de operação do reator.....	95
Figura 28 – Variação das concentrações de DQO total afluente e efluente ao reator, e respectivas eficiências de remoção.....	96
Figura 29 – Variação das concentrações de DQO solúvel afluente e efluente ao reator, e respectivas eficiências de remoção.....	98
Figura 30 – Variação das concentrações de DBO afluente e efluente ao reator, e respectivas eficiências de remoção.....	99
Figura 31 – Variação das concentrações de SST afluente e efluente ao RBSG.....	100
Figura 32 – Variação das concentrações de amônia afluente e efluente ao reator, e respectivas eficiências de remoção.....	102
Figura 33 – Concentrações de nitrito e de nitrato no efluente do reator.....	103
Figura 34 – Variação da concentração de DQO solúvel ao longo de um ciclo padrão de operação do RBSG (133° dia).....	105
Figura 35 – Variação das concentrações de amônia, de nitrito e de nitrato ao longo de um ciclo padrão de operação do RBSG (133° dia).	106
Figura 36 – Variação das concentrações de OD, de pH e de temperatura ao longo de um ciclo padrão de operação do RBSG (133° dia).	109
Figura 37 – Variação da concentração de N_2O emitido em um ciclo padrão.....	111
Figura 38 – Distribuição percentual do nitrogênio desnitrificado a N_2 e a N_2O	113
Figura 39 – Carga de nitrogênio afluente e efluente ao RBSG e emissão de nitrogênio desnitrificado.....	116

Figura 40 – Variação temporal dos percentuais de conversão de
NT afluyente em N_2O 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos e frequências das análises realizadas.....	65
Tabela 2 – Classificação da sedimentação do lodo de acordo com o IVL_{30} , sugerida por Von Sperling (2002).....	67
Tabela 3 – Características do esgoto sanitário e cargas aplicadas no reator durante a pesquisa.	81
Tabela 4 – Propriedades granulométricas das partículas durante o período de granulação.	82
Tabela 5 – Quantidade de nitrogênio desnitrificado a N_2O e a N_2 por ciclo do RBSG.	114
Tabela 6 – Porcentagem de nitrogênio total afluyente convertido em N_2O	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BOA	Bactérias oxidadoras de amônia
BON	Bactérias oxidadoras de nitrito
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CASAN	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CLP	Controlador Lógico Programável
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Centro Tecnológico da UFSC
CV	Carga Volumétrica aplicada
DBO_{5,20}	Demanda Bioquímica de Oxigênio referente a 5 dias a 20° C
DQO_S	Demanda Química de Oxigênio solúvel
DQO_T	Demanda Química de Oxigênio total
EB	Esgoto bruto
ENS	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FE	Fator de Emissão
FEBV	Fator de Emissão Baseado na Vazão
Finep	Financiadora de Estudos e Projetos
GEE	Gases de Efeito Estufa
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
IVL	Índice Volumétrico de Lodo
LABEFLU	Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos
LIMA	Laboratório Integrado de Meio Ambiente
min	minuto
NDA	Nitrificação e Desnitrificação Alternadas
NDS	Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas
NT	Nitrogênio Total
OD	Oxigênio Dissolvido
pH	Potencial hidrogeniônico
PPGEA	Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da UFSC
ppm	Partes por milhão

PRONEX	Programa de Apoio a Núcleos de Excelência
RBS	Reator em Bateladas Sequenciais
RBSG	Reator em Bateladas Sequenciais com Grânulos
RENUTRES	Projeto de pesquisa “Remoção Biológica de Nitrogênio e Fósforo de Esgoto Sanitário”
RU	Restaurante Universitário da UFSC
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG^0	Varição da energia livre de Gibbs
$\varnothing_{(0,1)}$	Diâmetro para o qual a porcentagem granulométrica passante é 10%
$\varnothing_{(0,5)}$	Diâmetro para o qual a porcentagem granulométrica passante é 50%
$\varnothing_{(0,9)}$	Diâmetro para o qual a porcentagem granulométrica passante é 90%
θ_c	Tempo de retenção de sólidos (ou idade do lodo)
A^2O	Sistema anóxico-anaeróbio-aeróbio
A/M	Relação alimento/microrganismo
C/N	Relação carbono/nitrogênio
L	Litro
n	Quantidade de matéria (medida em mols)
N_2O-N	Óxido nítrico expresso em termos de nitrogênio
NH_4^+-N	Íon amônio expresso em termos de nitrogênio
$NO_2^- -N$	Nitrito expresso em termos de nitrogênio
$NO_3^- -N$	Nitrato expresso em termos de nitrogênio
NO_x^-	Compostos nitrogenados oxidados (nitrito e nitrato)
P	Pressão
R	Constante universal dos gases ideais
T	Temperatura
T_{sed}	Tempo de sedimentação
V	Volume
μ_{obs}	Velocidade específica observada de crescimento da biomassa
Y_{obs}	Fator de rendimento observado da biomassa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	25
2. OBJETIVOS.....	29
2.1 Objetivo geral.....	29
2.2 Objetivos específicos	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1 Tratamento biológico de efluentes	31
3.2 Efluentes nitrogenados	32
3.3 Remoção biológica de nitrogênio de efluentes.....	33
3.3.1 Processos de Nitrificação e Desnitrificação	34
3.3.2 Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas e Nitrificação e Desnitrificação Alternadas	36
3.3.3 Outros processos de remoção biológica de nitrogênio	37
3.3.3.1 Desnitrificação aeróbia.....	38
3.3.3.2 Processo Anammox.....	39
3.3.4 Processos envolvendo nitrificação parcial e oxidação anaeróbia do amônio	40
3.4 A importância da contabilização da fração de óxido nitroso (N ₂ O).....	42
3.4.1 Emissões de N ₂ O em sistemas de tratamento de efluentes.....	43
3.4.2 Fatores que levam à formação de N ₂ O	44
3.4.3 Fatores que intensificam a emissão de N ₂ O	46
3.5 Biomassa granular aeróbia	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
4.1 Sistema experimental.....	57
4.2 Origem e captação do efluente	58
4.3 Reator	58
4.4 Inóculo.....	59
4.5 Formação dos grânulos.....	60
4.6 Estratégia de operação do reator.....	61
4.7 Monitoramento do reator	64
4.8 Análises Físico-Químicas e Biológicas	65
4.9 Índice Volumétrico de Lodo (IVL)	66
4.10 Carga Volumétrica Aplicada	68
4.11 Tempo de Retenção de Sólidos (θ_c).....	68

4.12	Velocidade específica observada de crescimento da biomassa (μ_{obs}).....	69
4.13	Fator de rendimento observado da biomassa (Y_{obs})	69
4.14	Medição de óxido nitroso.....	70
4.15	Cálculos referentes ao N_2O	72
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
6.	CONCLUSÕES.....	121
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	123
	REFERÊNCIAS.....	125

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O aporte de altas cargas de nitrogênio nos corpos d'água devido à atividade humana, seja na forma de efluentes domésticos ou industriais, causa um grande desequilíbrio no meio. Desta forma, o conhecimento do metabolismo microbiano interferente no ciclo do nitrogênio e o desenvolvimento de processos e técnicas eficientes de tratamento de efluentes nitrogenados assumem grande importância na preservação ambiental em locais que recebem estes tipos de despejos.

Ressalta-se que a remoção de nitrogênio do efluente líquido não deve ter como consequência o lançamento de compostos nitrogenados poluentes na atmosfera. O óxido nitroso (N_2O) é um dos principais gases contribuintes para o efeito estufa antrópico, com potencial de aquecimento global cerca de 300 vezes superior ao do CO_2 (FORSTER et al., 2007).

A quantificação da emissão de N_2O em processos de remoção biológica de nitrogênio de efluentes vem ganhando destaque em pesquisas científicas. A quantidade de N_2O emitida por sistemas de tratamento de efluentes, que até pouco tempo atrás era considerada desprezível, está cada vez mais consolidada como um fator que deve ser contabilizado em balanços de nitrogênio em processos de nitrificação/desnitrificação. Visto que o óxido nitroso apresenta um elevado potencial de aquecimento global, o entendimento de seus mecanismos de ação e o monitoramento de suas emissões adquirem inegável importância e atenção da comunidade científica (BORTOLI et al., 2012).

Durante mais de um século, o processo convencional de lodos ativados serviu como modelo padrão de sistemas de tratamento biológico de efluentes. Entretanto, esta técnica apresenta como principal inconveniente a má sedimentação da biomassa, que se encontra na forma de flocos, o que pode comprometer a qualidade do efluente final e exigir grandes áreas para dispor os decantadores secundários.

Para superar os inconvenientes inerentes aos sistemas convencionais de lodos ativados, um número crescente de institutos e universidades vem focando suas pesquisas em um novo processo, no qual a biomassa granular aeróbia substitui a biomassa floculenta convencional. Recentemente, uma técnica inovadora, com comprovada eficiência, tornou-se disponível para aplicação em sistemas de tratamento de efluentes domésticos e industriais. Essa nova técnica, conhecida como tecnologia Nereda[®], baseia-se em características

específicas da biomassa granular aeróbia, e foi a primeira do gênero a ser aplicada em larga escala (DE KREUK, 2006). Na prática, essa nova tecnologia se distingue do processo de lodos ativados convencional pela significativa redução do consumo de energia e de produtos químicos, pela robustez, pela compacidade e pela notável redução nos custos de investimento e de operação.

Nesse contexto, reatores em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios (RBSG) têm sido propostos como uma opção promissora para o tratamento biológico de efluentes domésticos e industriais, devido à eficiência e à robustez deste tipo de sistema. Com esta tecnologia, é possível obter elevadas remoções de matéria orgânica e de nutrientes, produzindo um efluente final de alta qualidade (DEZOTTI et al., 2011). No entanto, a dinâmica da remoção de nutrientes neste processo ainda não é totalmente compreendida, sendo necessário explorar mais profundamente esta linha de pesquisa.

Na literatura científica atual, são escassos os relatos de estudos sobre a emissão de N_2O por sistemas de tratamento de efluentes que utilizam biomassa granular aeróbia. Os poucos estudos que contemplam este tópico geralmente são referentes a sistemas alimentados com esgoto sintético (SHI et al., 2011; QUAN et al., 2012; RATHNAYAKE et al., 2013; WEI et al., 2014), sendo ainda mais escassos os relatos referentes à emissão de N_2O por biomassa granular aeróbia alimentada com esgoto sanitário.

No Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) do Centro Tecnológico (CTC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), alguns trabalhos referentes à tecnologia de biomassa granular aeróbia foram realizados. Entre eles, cita-se: Jungles (2011), que desenvolveu grânulos aeróbios em reatores em bateladas sequenciais (RBS) com diferentes tipos de substrato (esgoto sanitário e acetato), e avaliou o desempenho dos reatores quanto à remoção de matéria carbonácea, de nitrogênio e de fósforo; Wagner (2011), que estudou o desenvolvimento de grânulos aeróbios no tratamento de esgoto doméstico em RBS submetido a diferentes condições operacionais (variação da duração do ciclo, variação da carga orgânica aplicada e variação do tempo de sedimentação) para fins de comparação quanto à eficiência do tratamento e quanto ao processo de granulação; e a modelagem matemática do comportamento de um RBSG que foi feita por Akaboci (2013), utilizando o *Activated Sludge Model n. 3* (ASM3) e o programa AQUASIM. Outros trabalhos estão sendo desenvolvidos, tanto sobre a

dinâmica e composição microbiana da biomassa granular aeróbia (GUIMARÃES et al., 2013) quanto sobre a remoção do nitrogênio de esgoto sanitário em reator RBS com grânulos (WAGNER et al., 2014).

Com este trabalho, pretende-se avançar no conhecimento referente ao comportamento dos compostos nitrogenados em um RBSG, com foco na emissão de N_2O por esse sistema biológico de tratamento de efluentes. Optou-se por realizar a alimentação do reator com esgoto sanitário, em vez de esgoto sintético, de forma a proporcionar uma melhor compreensão quantitativa e qualitativa dos mecanismos de remoção de nutrientes que ocorrem neste tipo de sistema de tratamento de efluentes em escala real.

Este estudo fez parte do projeto de pesquisa “Remoção Biológica de Nitrogênio e Fósforo de Esgoto Sanitário – RENUTRES”, realizado na rede cooperativa de pesquisa "Desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias de tratamento terciário de esgotos sanitários", com financiamento da FINEP e do CNPq. O estudo também contou com o financiamento do Programa de Apoio a Núcleos de Excelência (PRONEX), que subsidia o projeto “Tecnologias inovadoras para a sustentabilidade do saneamento básico de Santa Catarina”, com financiamento do CNPq e da FAPESC.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o desempenho de um reator em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios (RBSG), em escala piloto, utilizado para tratar esgoto sanitário, com foco nas transformações de nitrogênio e nas emissões de óxido nitroso.

2.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- 1) Avaliar o desenvolvimento de biomassa granular aeróbia no RBSG;
- 2) Avaliar o desempenho do reator em relação à eficiência do tratamento (remoção de matéria carbonácea e de nitrogênio);
- 3) Avaliar a conversão das diferentes formas de nitrogênio no esgoto sanitário e a emissão de N_2O pelo reator.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tratamento biológico de efluentes

As águas residuárias podem apresentar composições e concentrações amplamente variáveis, que dependem principalmente das atividades desenvolvidas na região de captação do efluente e das condições de tempo momentâneas. Em geral, as águas residuárias contêm uma complexa mistura de componentes orgânicos e inorgânicos, dissolvidos e em suspensão. Em estações de tratamento de efluentes (ETEs), os contaminantes devem ser removidos ou reduzidos a concentrações aceitáveis, e o processo a ser utilizado depende do tipo e da quantidade de águas residuárias a serem tratadas, bem como de aspectos ambientais e econômicos relevantes (ETTERER, 2006).

O tratamento biológico de efluentes é realizado, principalmente, por bactérias, além de receber contribuição de organismos como protozoários, fungos, algas e vermes. As reações que ocorrem no sistema dão origem ao fenômeno de depuração da massa líquida, caracterizado pela conversão de matéria orgânica em produtos mineralizados inertes (VON SPERLING, 2002).

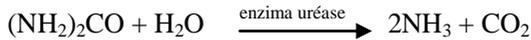
Diversos sistemas de tratamento de efluentes foram desenvolvidos com base na seleção das comunidades microbianas mais adequadas em cada situação. O consórcio bacteriano escolhido deve apresentar atividade metabólica própria, que promova a redução dos poluentes a níveis estabelecidos pela legislação, e também deve produzir biomassa com estrutura (flocos e grânulos, por exemplo) que possibilite uma fácil separação do efluente final (ETTERER, 2006).

Os objetivos gerais do tratamento biológico de efluentes domésticos são: (1) transformar (oxidar) constituintes biodegradáveis dissolvidos e suspensos em produtos menos agressivos ao meio ambiente, (2) capturar e incorporar sólidos coloidais em suspensão e não sedimentáveis em flocos biológicos ou em biofilme, (3) transformar ou remover nutrientes, como nitrogênio e fósforo, e (4) em alguns casos, remover traços específicos de compostos e constituintes orgânicos (METCALF & EDDY, 2003).

Estações de tratamento de esgotos reproduzem os mesmos processos que ocorrem em um corpo d'água após o lançamento de águas residuárias. Entretanto, os processos que ocorrem em uma estação de tratamento de efluentes ocorrem em ambiente controlado e são mais eficientes, devido à utilização de tecnologia (VON SPERLING, 2002).

3.2 Efluentes nitrogenados

Dentre as principais fontes de nitrogênio orgânico lançado no meio ambiente, assumem maior importância o esgoto doméstico, os dejetos de animais e alguns efluentes industriais com alto teor proteico (SANTOS, 2011). No caso de efluentes, tanto sanitários quanto industriais, o nitrogênio orgânico sofre uma rápida desaminação a uréia. Em seguida, a ureia é hidrolisada pela enzima uréase e ocorre liberação de amônia (GRAY, 1992).



Segundo Henze et al. (2008), aproximadamente 90% do nitrogênio presente no esgoto sanitário bruto está sob a forma de amônia ou de componentes orgânicos instáveis que são facilmente convertidos a amônia por meio de reações de amonificação. Em condições de pH neutro (próximo a 7,0), a amônia encontra-se predominantemente sob a forma de íon amônio (NH_4^+).

O esgoto doméstico geralmente contém uma quantidade de nitrogênio acima do que é requerido pelos microrganismos para realizarem a oxidação da matéria carbonácea. Dessa forma, apenas uma fração do nitrogênio é removida por atividade heterotrófica convencional e utilizada pelos microrganismos para síntese celular. A fração de nitrogênio não consumida pelos organismos heterotróficos, quando descartada em corpos d'água receptores, pode estimular a atividade foto-autotrófica. Isso pode ocasionar o fenômeno de eutrofização, havendo elevada geração de biomassa algal e causando alterações significativas no corpo d'água receptor (GRAY, 1992).

O lançamento de efluentes contendo elevadas concentrações de nitrogênio em corpos hídricos também pode ter grande influência na dinâmica do oxigênio dissolvido (OD) no meio, visto que a oxidação de cada grama de amônio requer aproximadamente 4,3 gramas de oxigênio. Dessa forma, o lançamento de efluentes com elevados valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) nitrogenada promove a redução da quantidade de oxigênio dissolvido no meio, uma vez que o oxigênio é consumido durante o processo de nitrificação. Ainda, no caso de o pH estar básico, o íon amônio se transforma em amônia livre, que pode ser tóxica para organismos aquáticos em determinadas concentrações (PRATES, 1997).

Em alguns casos, o efluente bruto pode apresentar uma baixa relação carbono/nitrogênio (C/N). Nessas situações, a matéria carbonácea presente no esgoto pode não ser suficiente para que ocorra uma completa desnitrificação. Sistemas de tratamento biológico de efluentes costumam solucionar esta questão com a adição de uma fonte externa de carbono orgânico, que fica disponível aos microrganismos para a realização da desnitrificação sem limitação por carbono. Nesses sistemas, a eficiência de remoção de nitrogênio varia em função da razão de reciclo (TEIXEIRA et al., 2008).

3.3 Remoção biológica de nitrogênio de efluentes

As técnicas utilizadas para a remoção de nitrogênio de efluentes estão geralmente focadas em alcançar elevadas eficiências juntamente com custos reduzidos. A remoção biológica de nitrogênio pode ser realizada de diferentes maneiras, havendo uma crescente otimização de sistemas, processos e estratégias de tratamento sendo reportados na literatura. A busca incessante por técnicas cada vez mais avançadas e eficientes vem trazendo opções de tratamento para uma ampla gama de efluentes, como sanitário, industrial, agropecuário, com alta carga ou baixa carga (POLLICE et al., 2002).

No caso do tratamento biológico, geralmente o objetivo final é converter nitrogênio amoniacal a nitrogênio gasoso, sua forma inerte, por meio de processos de nitrificação e desnitrificação. No caso de tratamento físico-químico, a remoção no nitrogênio amoniacal pode ser feita por precipitação com fosfato de magnésio ou por *stripping*, que são viáveis, porém apresentam custos mais elevados do que os processos de tratamento biológicos (FUX et al., 2002).

A escolha do processo ou sistema de tratamento biológico a ser utilizado depende fundamentalmente dos tipos de microrganismos que serão responsáveis por metabolizar os diferentes compostos nitrogenados. Reatores biológicos operados em condições aeradas possibilitam a predominância de microrganismos aeróbios, que oxidam moléculas orgânicas e inorgânicas por meio da respiração aeróbia. Por outro lado, em reatores biológicos operados em condições anaeróbias, são favorecidos microrganismos capazes de utilizar o metabolismo fermentativo ou a respiração anaeróbia. Dessa forma, os processos de oxidação podem ocorrer por diferentes vias do metabolismo microbiano, o que possibilita o desenvolvimento de diversas configurações de

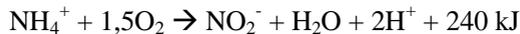
reatores biológicos que resultam em variantes dos processos aeróbios e anaeróbios tradicionais (VAZOLLER, 1988).

3.3.1 Processos de Nitrificação e Desnitrificação

O processo de nitrificação consiste na oxidação da amônia a nitrato, via nitrito. A primeira etapa (conversão de amônia a nitrito) é realizada por bactérias oxidadoras de amônia (BOA), como, por exemplo, as do gênero *Nitrosomonas*. A segunda etapa (conversão de nitrito a nitrato) é realizada por bactérias oxidadoras de nitrito (BON), como, por exemplo, as do gênero *Nitrobacter*.

Apenas uma pequena fração de nitrogênio amoniacal é metabolizada por organismos heterotróficos durante o tratamento de efluentes, sendo a maior parte oxidada por bactérias quimio-autotróficas (bactérias que utilizam o CO₂ como principal fonte de carbono e que obtêm energia por meio de reações químicas com compostos reduzidos). Bactérias autotróficas são aptas a utilizarem o nitrogênio como fonte de energia em uma via não assimilativa, e por isso caracterizam-se pela sua baixa taxa de crescimento (TORTORA et al., 2009).

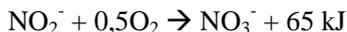
Nas duas etapas de oxidação biológica do íon amônio, as bactérias nitrificantes quimio-autotróficas utilizam amônio ou nitrito como fonte de energia, amônio como fonte de nitrogênio, oxigênio como receptor final de elétrons e carbonato como fonte de carbono (GRAY, 1992). Como citado anteriormente, a primeira etapa do processo é a oxidação do íon amônio a nitrito, apresentada na seguinte reação:



Esta reação é catalisada predominantemente por bactérias do gênero *Nitrosomonas*. Entretanto, outras bactérias também têm sido identificadas, como as pertencentes aos gêneros *Nitrospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosocytis* e *Nitrosogloea* (GRAY, 1992).

Gray (1992) também menciona a liberação de cátions de hidrogênio no processo de oxidação da amônia a nitrito, o que ocasiona uma queda no pH do efluente. Isto pode se configurar como um problema em sistemas fechados, ou com longo tempo de retenção, pois a redução do pH é capaz de inibir ou mesmo de evitar que ocorra a nitrificação.

Na segunda etapa da nitrificação, ocorre a oxidação do nitrito a nitrato:



O gênero *Nitrobacter* é considerado responsável por esta etapa, porém os gêneros *Nitrocystis*, *Nitrococcus* e *Nitrospina* também têm sido citados (SANTOS, 2011).

O processo global de nitrificação de amônio a nitrato necessita de elevada quantidade de oxigênio, em torno de 4,5 gramas de O_2 por grama de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oxidado (GRAY, 1992). Esta elevada quantidade de oxigênio demandada pela nitrificação é um dos motivos pelos quais efluentes nitrogenados são passíveis de causar grande impacto ambiental quando lançados em corpos hídricos receptores.

O segundo processo da remoção biológica de nitrogênio de efluentes é a desnitrificação, através da qual os íons NO_2^- ou NO_3^- são utilizados como receptores de elétrons para a oxidação de carbono orgânico, em condições anóxicas, sendo removidos do líquido por meio da redução a N_2 . Dentre as variedades de bactérias heterotróficas que promovem a desnitrificação em condições anóxicas, destacam-se as *Pseudomonas*, as *Paracoccus*, as *Alcaligenes*, as *Thiobacillus* e as *Bacillus*. A desnitrificação ocorre na presença de uma fonte de carbono que funciona como doador de elétrons, enquanto NO_3^- age como receptor de elétrons na cadeia respiratória (SÁNCHEZ et al., 2000).

A nitrificação e a desnitrificação podem ocorrer simultaneamente em um floco de lodo (processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas – NDS), desde que a profundidade de penetração de oxigênio no floco seja limitada e que haja substrato suficiente para a desnitrificação no interior do floco (POCHANA e KELLER, 1999).

De acordo com estudos de Ilies e Mavinic (2001), a temperatura é capaz de afetar tanto a nitrificação quanto a desnitrificação. Foi verificado que a temperatura ótima para o crescimento de bactérias nitrificantes está na faixa de 28 a 36°C, sendo esperado pouco crescimento abaixo de 4°C (SANTOS, 2011).

O pH é outro parâmetro que exerce influência sobre os microrganismos que metabolizam compostos nitrogenados. Para o processo de nitrificação, o valor ótimo de pH está em torno de 7,5. Ainda, o pH pode inibir bactérias do gênero *Nitrobacter*, além de determinar a dissociação iônica da amônia. O íon amônio e o ácido nitroso não dissociado são tóxicos para as bactérias que realizam

nitrificação, sendo que concentrações de 10-150 mg/L destes compostos inibem bactérias *Nitrosomonas* e concentrações de 0,1-1,0 mg/L inibem bactérias *Nitrobacter* (ABREU, 1994).

3.3.2 Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas e Nitrificação e Desnitrificação Alternadas

Dependendo da espessura do floco ou do biofilme formado pela biomassa, pode ocorrer o processo de nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) em condições aeradas, visto que a profundidade de penetração do oxigênio é limitada pela atividade microbiana (MÜNCH et al., 1996). Consequentemente, em grânulos aeróbios, a camada externa é aeróbia, o que permite que ocorra nitrificação, e a camada interna é anóxica, o que permite que ocorra desnitrificação.

Segundo Münch et al. (1996), os principais parâmetros que governam a NDS em lodo granular são a concentração de OD na massa líquida, o tamanho dos grânulos e a atividade microbiana. Diversos estudos mostram que elevadas concentrações de OD favorecem a nitrificação, mas limitam a desnitrificação, enquanto baixas concentrações de OD favorecem a desnitrificação, mas limitam a nitrificação (BEUN et al., 2001; DE KREUK et al., 2005a). Com relação ao tamanho dos grânulos, a máxima remoção de nitrogênio foi observada com diâmetros médios de 1,3 mm (DE KREUK et al., 2005a). Entretanto, ainda não é conhecida nenhuma técnica para controlar o tamanho das partículas. Os parâmetros que influenciam o tamanho das partículas são a relação alimento/microrganismo (A/M) e a hidrodinâmica durante a fase de mistura (LI et al., 2011).

Além da dimensão espacial, a dimensão temporal também influencia a profundidade de penetração do oxigênio em biofilmes granulares. Estudos de modelagem e medições com micro-sensores mostraram que o oxigênio penetra muito mais profundamente nos grânulos ao final da fase de aeração do que no início, devido à diminuição da atividade microbiana com o passar do tempo de aeração (YILMAZ et al., 2008). A partir do momento em que a matéria carbonácea estiver oxidada e a amônia tiver sido totalmente nitrificada, o oxigênio penetra completamente no biofilme, o que também interfere na desnitrificação devido à inibição por oxigênio (MEYER et al., 2005).

Sob a perspectiva de operação de reatores com grânulos, a redução da concentração de OD foi proposta como solução para melhorar a NDS em lodo granular aeróbio (BEUN et al., 2001). Isto foi

confirmado por testes em escala laboratorial (DE KREUK et al., 2005a), entretanto também foi reportado que baixas concentrações de OD podem promover a desintegração dos grânulos (MOSQUERA-CORRAL et al., 2005).

Além da diminuição da concentração de OD, a adição de uma fase anóxica após a aeração também foi testada com o objetivo de se obter a remoção de NO_x^- acumulados (KISHIDA et al., 2006; YILMAZ et al., 2008). A introdução de uma fase anóxica leva a uma separação temporal da nitrificação e da desnitrificação. Assim, a remoção de nitrogênio, em vez de ocorrer pelo processo de NDS, passa a ocorrer principalmente via nitrificação e desnitrificação alternadas (NDA). Xavier et al. (2007) concluíram, por meio de um estudo de modelagem, que o processo de NDA promoveria uma maior remoção de nitrogênio do que o processo de NDS.

Um inconveniente da inclusão de uma etapa anóxica posterior à aeração é o fato de que poderá não haver matéria orgânica disponível para desnitrificação. Por isso, foi proposta outra estratégia de NDA, combinando condições anóxicas/aeróbicas com alimentação escalonada (*step-feeding*) (CHEN et al., 2011). Com essa estratégia, tem-se um aporte de matéria orgânica ao longo do tempo, o que favorece a ocorrência de desnitrificação.

Lochmatter et al. (2013) investigaram o potencial de diferentes estratégias de aeração para obter remoção de nitrogênio e de fósforo. Foram testadas duas estratégias de NDS e duas de NDA. As estratégias de NDA apresentaram alternância de fases aeróbicas e anóxicas após o período de alimentação do reator. Também foram variadas as concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) de forma a detectar limitações devido à falta de substrato orgânico. Os resultados indicaram que elevadas concentrações de DQO melhoraram a remoção de nitrogênio, mostrando que a desnitrificação era limitada pela DQO. A aeração intermitente com períodos anóxicos foi ainda mais eficiente quanto à remoção de nitrogênio, resultando em remoções de 78,3% para a menor carga de DQO testada.

3.3.3 Outros processos de remoção biológica de nitrogênio

Outros processos relacionados com a remoção biológica de nitrogênio em sistemas de tratamento de efluentes, além da nitrificação/desnitrificação usualmente realizadas, têm sido descritos

como alternativas promissoras frente a tecnologias usuais. Em geral, essas técnicas visam o aumento da eficiência e a redução de custos operacionais. Entre esses processos, pode-se citar a desnitrificação aeróbia, a oxidação anaeróbia do amônio e a desnitrificação por bactérias nitrificantes litoautotróficas.

3.3.3.1 Desnitrificação aeróbia

Para estabelecer o balanço de nitrogênio em sistemas de tratamento de efluentes, costumava-se considerar apenas os processos de nitrificação e de desnitrificação, sem contabilizar reações microbiológicas atípicas de fixação de nitrogênio, nitrificação heterotrófica, amonificação e desnitrificação aeróbias. Isto explicaria a dificuldade em fechar os balanços de massa em muitos sistemas de tratamento (PATUREAU et al., 2000).

A compreensão e a exploração dessas reações possibilitaram o desenvolvimento de novos sistemas, frente às disposições convencionais que combinam nitrificação e desnitrificação em duas fases separadas. Estudos realizados por Kshirsagar et al. (1995) demonstraram a viabilidade de combinar nitrificação e desnitrificação em um único reator aeróbio, inoculando lodo ativado com *Thiosphaera pantotropa*, de conhecida atividade desnitrificante aeróbia.

Patureau et al. (2000) produziram uma mistura com amostras de um ecossistema natural e de lodo ativado, que foi progressivamente adaptada alternando-se fases aeróbias e anóxicas na presença de nitrato, com o objetivo de enriquecer a microflora de bactérias desnitrificantes aeróbias. A influência do OD e da razão C/N na cinética de redução aeróbia do nitrato foi estudada em cultura contínua, e um ensaio contendo cultura de *Microvirgula Aerodenitrificans* foi realizado em paralelo nas mesmas condições. Foi demonstrado não haver influência do OD na ocorrência de desnitrificação aeróbia quando a concentração permanecia acima de um valor mínimo de 0,35 mg/L para a associação de microrganismos e acima de 4,5 mg/L para *M. Aerodenitrificans*. A uma carga de 160 mg NO₃⁻/m³·dia, a velocidade de desnitrificação foi de 122 e 66 mg NO₃⁻/m³·dia, respectivamente. O aumento de carga aumentou a atividade de *M. Aerodenitrificans* em maior proporção, comparada à associação.

De acordo com Patureau et al. (2000), isto mostra que o sistema enzimático desnitrificante e o sistema de respiração com oxigênio funcionam em conjunto, ou seja, o oxigênio não inibe diretamente a

atividade e síntese de enzimas desnitrificantes. No entanto, quando a concentração de OD diminui além do valor mínimo, a atividade das enzimas desnitrificantes é aumentada.

3.3.3.2 Processo Anammox

O termo Anammox refere-se à oxidação anaeróbia da amônia, um método completamente autotrófico que pode ser utilizado para a remoção de nitrogênio de efluentes. Esse processo microbiológico foi descoberto nos anos 80 (Mulderer et al., 1989), sendo que os estudos para sua aplicação em águas residuárias tiveram início apenas na década de 90.

A conversão de nitrogênio por Anammox funciona como um atalho no ciclo do nitrogênio. Nesse processo, o íon amônio é convertido a nitrogênio gasoso, sendo o nitrito utilizado como acceptor de elétrons. As bactérias utilizam CO_2 como fonte de carbono, assim como as bactérias nitrificantes (HENZE et al., 2008).

Ainda, de acordo com Henze et al. (2008), as vantagens de se utilizar Anammox para remoção de nitrogênio são diversas: não há necessidade de se adicionar uma fonte externa de carbono; apenas 50% da amônia precisa ser oxidada a nitrito; o crescimento bacteriano (produção de lodo) é bastante reduzido, e; o reduzido requerimento de energia e de doadores de elétrons faz com que o processo Anammox contribua para a sustentabilidade do sistema de tratamento.

A oxidação anaeróbia da amônia ocorre de acordo com a seguinte reação:



A energia livre de Gibbs (ΔG^0) para esta reação está na mesma ordem de grandeza que a energia livre do processo de nitrificação aeróbia (cujo $\Delta G^0 = -362 \text{ kJ/mol}$), revelando que o processo de Anammox é quase tão favorável quanto o processo de nitrificação aeróbia (MULDER et al., 1995).

A partir dos estudos de Graaf et al. (1996), de Mulder et al. (1995) e de Strous et al. (1998), foi proposta a relação estequiométrica da oxidação anaeróbia do amônio, mostrada na reação a seguir:



A literatura especializada atual vem reportando um crescente número de casos envolvendo grandes perdas de nitrogênio em sistemas de tratamento biológico de efluentes. Isso pode indicar que a oxidação anaeróbia da amônia ocorre mais frequentemente do que se esperava. De forma a aumentar a compreensão sobre o processo e sua eficiência, tanto em ambientes naturais como em sistemas de tratamento, é importante identificar outros microrganismos com essa capacidade, visto que os organismos que realizam Anammox conhecidos são extremamente difíceis de serem cultivados em culturas puras (EGLI et al., 2001).

3.3.4 Processos envolvendo nitrificação parcial e oxidação anaeróbia do amônio

Outros sistemas biológicos de nitrificação nos quais a amônia é parcialmente convertida a nitrito (sem formar nitrato) têm surgido como alternativa de combinação com a desnitrificação autotrófica por oxidação anaeróbia do amônio. Assim, o processo torna-se autossustentável, pois não há necessidade de adição de nitrito ou de uma fonte externa de carbono, o que possibilita uma significativa economia de oxigênio (energia) com a nitrificação parcial em relação ao processo convencional (FUX et al., 2002).

O processo SHARON (*Single reactor system for High Ammonium Removal Over Nitrite*) é um sistema utilizado para tratar biologicamente efluentes com altas cargas de nitrogênio. Durante o processo, bactérias oxidantes de amônia (BOA) (*Nitrosomonas*) promovem a conversão parcial da amônia a nitrito aerobicamente, de acordo com a seguinte reação:

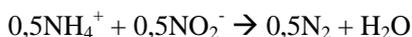
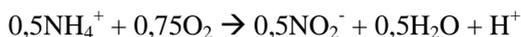


Dentre as condições de operação do processo, tem-se um curto tempo de retenção hidráulica – TRH (cerca de 1 dia) e altas temperaturas (35°C), o que faz com que as bactérias oxidantes de nitrito (BON) (*Nitrobacter*) sejam lavadas do reator. Dessa forma, as altas temperaturas, associadas ao reduzido TRH, atuam como fatores de seletividade de microrganismos, visto que a 35°C a velocidade máxima de crescimento (μ_{\max}) das BON é aproximadamente metade da μ_{\max} das BOA (0,5 e 1,0 dia⁻¹, respectivamente) (KEMPEN et al., 2001).

No processo OLAND (*Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification*), o fornecimento de oxigênio é feito em

quantidade estequiométrica suficiente apenas para que a nitrificação ocorra até o nitrito. Posteriormente, com a escassez de aceptores de elétrons, o nitrito formado é consumido na oxidação do restante do nitrogênio amoniacal (VERSTRAETE e PHILIPS, 1998).

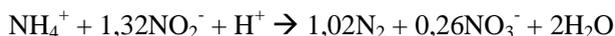
Algumas espécies de *Nitrosomonas* presentes no lodo nitrificante são capazes de obter energia suficiente para manutenção celular por meio da combinação de processos de nitrificação parcial e de desnitrificação, apresentados nas reações mostradas a seguir (VERSTRAETE e PHILIPS, 1998).



Em comparação com o processo de nitrificação e desnitrificação convencional, o processo OLAND alcança uma economia de 62,5% de oxigênio (energia) e de 100% de agente redutor (fonte de carbono orgânico). Outra vantagem do processo é a possibilidade de se realizar em uma única fase a oxidação direta da amônia a nitrogênio gasoso (VERSTRAETE e PHILIPS, 1998).

Elevadas perdas de nitrogênio têm sido verificadas em reatores operados com baixa concentração de OD e com efluentes com baixa DQO. Nesses casos, é provável que ocorra um processo de desnitrificação autotrófica realizado por bactérias tipo Anammox (SLIEKERS et al., 2002). Bactérias que oxidam amônio a nitrito necessitam de oxigênio, enquanto bactérias que convertem nitrito a nitrogênio gasoso são anaeróbias. Sliekers et al. (2002) demonstraram que ambos os tipos de bactéria podem coexistir em um único reator, desde que sejam mantidas condições de oxigênio limitado no sistema.

No processo CANON (*Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite*), ocorre a conversão parcial da amônia a nitrito por BOA sob oxigênio limitado. Em seguida, bactérias Anammox realizam a conversão do nitrito produzido junto com parte do amônio remanescente a nitrogênio gasoso, ocorrendo a formação de pequena quantidade de nitrato, como mostrado nas seguintes reações (SLIEKERS et al., 2002):



De acordo com Slikers et al. (2002), para que o processo CANON possa ocorrer em um único reator, a oxidação aeróbia do amônio deve remover todo o oxigênio dissolvido, visto que bactérias Anammox são reversivelmente inibidas por baixas concentrações de oxigênio (0,5% da saturação do ar). Portanto, o aporte de amônia no reator deve ser mantido acima do fornecimento de oxigênio.

3.4 A importância da contabilização da fração de óxido nitroso (N_2O)

O óxido nitroso é um dos componentes naturais da atmosfera, e sua fonte natural mais importante é a desnitrificação (redução do nitrato a N_2O , por via microbiológica). Diversas atividades humanas aumentam as taxas de desnitrificação, e conseqüentemente promovem a emissão de N_2O para a atmosfera (CRUTZEN et al., 2007).

De acordo com o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), entre os gases de efeito estufa (GEE), o N_2O é um dos mais importantes, uma vez que possui tempo de vida na atmosfera de 114 anos e apresenta um potencial de aquecimento global 296 vezes maior do que o do CO_2 (IPCC, 2007). Ainda, o N_2O contribui com a destruição da camada de ozônio, devido à reação com o oxigênio atômico na estratosfera, formando óxido nítrico (NO) (MOSIER, 1998). Entre os GEE, o N_2O é considerado o terceiro mais importante contribuinte para o aumento da temperatura do planeta (FORSTER et al., 2007).

A concentração atmosférica de N_2O tem aumentado como resultado das atividades humanas, perturbando o ciclo natural do nitrogênio. Desde a era pré-industrial, a concentração de N_2O na atmosfera aumentou 16%, de 270 a 319 ppb (em volume) (DENMAN et al., 2007). Dados apresentados por Osada et al. (1995) indicaram que a concentração de N_2O na atmosfera está aumentando a uma razão de 0,2-0,3% por ano, corroborando a importância de se desenvolver métodos e tecnologias para a medição e o controle das emissões deste gás. Ainda, de acordo com o IPCC (2006), a concentração de N_2O aumentou na atmosfera relativamente mais no período entre 1998 e 2005 do que entre o último ciclo glacial-interglacial.

3.4.1 Emissões de N₂O em sistemas de tratamento de efluentes

É geralmente aceito que a remoção biológica de nitrogênio de águas residuárias ocupa uma importante posição entre os processos microbianos de emissão de N₂O (KAMPSCHREUR et al., 2009). Assim, emissões de óxido nitroso em sistemas de tratamento de efluentes têm ganhado atenção recentemente devido ao seu potencial de aquecimento global. Estações de tratamento de efluentes são fontes antrópicas de N₂O para a atmosfera e, segundo Law et al. (2012), são responsáveis pela emissão de 3,2 a 10% das emissões antrópicas totais. Itokawa et al. (2001) e Tallec et al. (2006) demonstraram que grandes quantidades de N₂O são produzidas durante as reações de remoção de nitrogênio, como a nitrificação e a desnitrificação. Por isso, a compreensão e o controle das emissões de N₂O têm se tornado uma necessidade urgente do tratamento biológico de efluentes.

A tecnologia de reatores em bateladas sequenciais (RBS) é bastante utilizada para o tratamento de esgotos sanitários. Nesse processo de tratamento, a amônia é transformada em N₂ via nitrificação e desnitrificação ao longo das etapas do ciclo operacional. O N₂O é gerado como subproduto ou como produto intermediário sob determinadas condições, tais como fornecimento insuficiente de oxigênio durante o período de aeração, inibição de oxigênio ou escassez de carbono durante a desnitrificação nos períodos de sedimentação e anóxico (SUN et al., 2013).

As emissões de N₂O em reatores com estágios anóxico-anaeróbio-aeróbio (*anoxic-anaerobic-oxic* – A²O) e em RBS foram medidas e comparadas por Sun et al. (2013), de forma a estimar o fluxo deste gás em ETEs urbanas. Foi verificado que as zonas/períodos de aeração foram os maiores contribuintes para a emissão de N₂O, tanto no reator A²O quanto no RBS.

No caso do sistema A²O, 96,9% das emissões de N₂O ocorreram na zona aeróbia do tanque de tratamento biológico. No caso do reator RBS, 99,9% da emissão total de N₂O ocorreu durante o período de aeração e de alimentação do tanque (SUN et al., 2013). Ainda, o monitoramento realizado por Sun et al. (2013) indicou que aproximadamente 6,52% do nitrogênio afluente foi emitido na forma de N₂O no reator RBS, sendo esta porcentagem 3,35 vezes mais alta do que a verificada no sistema A²O.

Yang et al. (2013) mediram as emissões de N_2O em dois reatores piloto operando com nitrificação parcial/Anammox, um deles com aeração intermitente e o outro com aeração contínua. Como o N_2O não costuma ser identificado como um subproduto de reações anammox, esperava-se que sua emissão não fosse ocorrer. No entanto, os autores verificaram que 0,4 a 2 % da carga de nitrogênio foi convertida a óxido nitroso nos dois reatores.

Neste mesmo estudo, foi analisada a influência da carga de nitrogênio aplicada e da intensidade de aeração na emissão de N_2O . Constatou-se que o aumento da carga aplicada ocasionava um aumento da emissão de N_2O , como era de se esperar. Não foram verificadas diferenças significativas de emissão de N_2O entre os processos de aeração contínua e aeração intermitente. Também foi concluído que uma elevada fração de N_2O era emitida para a atmosfera, enquanto apenas uma pequena parte era emitida dissolvida no efluente (YANG et al., 2013).

Estudos recentes comprovam que a emissão de N_2O por sistemas biológicos de tratamento de efluentes podem exceder a emissão indireta de CO_2 relacionada com o consumo de energia (DAELMAN et al., 2013). Ainda, segundo os mesmo autores, a emissão de N_2O apresenta uma dinâmica sazonal que ainda não está completamente compreendida.

Apesar do crescente número de estudos que reportam emissões de N_2O , pouco se sabe quanto às reais emissões de N_2O por processos de remoção biológica de efluentes. Isto se deve principalmente ao fato de as emissões ocorrerem em condições específicas e muitas vezes em períodos curtos, e também pela dificuldade de quantificação das emissões de reatores em escala real (BORTOLI et al., 2012). Por isso, esse assunto tem sido muito discutido e apresenta resultados bastante divergentes na literatura.

3.4.2 Fatores que levam à formação de N_2O

Apesar de o N_2O poder ser formado durante a oxidação incompleta da hidroxilamina a nitrito, os processos de desnitrificação nitrificante e de desnitrificação heterotrófica são amplamente considerados os dois principais processos responsáveis pela emissão de N_2O durante a remoção biológica de nitrogênio (KIM et al., 2010; WUNDERLIN et al., 2012). O N_2O é um dos intermediários da desnitrificação, e a quantidade de N_2O emitida é relativa à enzima N_2O

redutase (KIMOCHI et al., 1998). Por sua vez, a atividade da enzima N_2O redutase depende de parâmetros operacionais tais como a concentração de OD e a concentração de nitrito (KAMPSCHEUR et al., 2009).

Algumas BOA podem reduzir NO_2^- e liberar N_2O sob condições limitantes de oxigênio, por meio da desnitrificação nitrificante (KIM et al., 2010). Entretanto, ainda são escassas as informações sobre a contribuição das BOA para a produção de N_2O em reatores com biomassa granular.

Estudos anteriores de Kampschreur et al. (2009) revelaram que o N_2O pode ser produzido como um produto intermediário durante a desnitrificação biológica com inibição por altas concentrações de oxigênio. A transformação de amônia em nitrito (nitritação) e a desnitrificação nitrificante por BOA também foram identificadas como duas importantes rotas de produção de N_2O , que ocorrem sob limitações de oxigênio ou com o acúmulo de nitrito (TALLEC et al., 2006).

Nas últimas duas décadas, a relação entre a emissão de N_2O e diversos parâmetros operacionais (concentração de OD, razão DQO/N, pH, idade do lodo, salinidade) foi investigada (TSUNEDA et al., 2005; RASSAMEE et al., 2011). Entretanto, a grande maioria desses estudos foi realizada em escala laboratorial utilizando-se esgoto sintético. Percebe-se, portanto a necessidade de se avançar no conhecimento sobre as emissões de N_2O em sistemas de tratamento de esgoto sanitário, de forma a se obter resultados mais representativos de ETEs em escala real.

O fator de emissão de N_2O em processos biológicos de tratamento de esgoto foi estimado pelo IPCC (2007) em 0,035% da carga de nitrogênio afluente. Entretanto, verificou-se que esse valor não apresenta adequada confiabilidade. Isso se explica pelo fato de o estudo tomado como referência, feito na ETE de New Hampshire (EUA), não ter sido suficiente para determinar a emissão de N_2O tanto por nitrificação quanto por desnitrificação.

Pesquisas posteriores sobre a emissão de N_2O por ETEs em escala real sugeriram que a porcentagem de nitrogênio afluente convertida a N_2O pode variar e apresentar valores mais elevados ou mais reduzidos do que o inicialmente previsto, tais como 0,001% (SÜMER et al., 1995), 0,02% (SOMMER et al., 1998), 0,01-0,08% (KIMOCHI et al., 1998), 0,47% (PEU et al., 2006), 2,3-4% (KAMPSCHEUR et al., 2008), 0,6-25% (FOLEY et al., 2010). Dessa forma, nota-se que grandes diferenças entre emissões de N_2O foram observadas baseadas em resultados de monitoramento. Ainda existe uma

aparente falta de estudos sobre a quantidade de N_2O emitida por ETES, o que dificulta a estimativa da emissão total e a compreensão das características da emissão de N_2O em diferentes processos de tratamento.

Assim, percebe-se que os estudos sobre a produção e a emissão de N_2O em diferentes condições e processos apresentam uma grande variação. Portanto, é clara a necessidade de se aprofundar as pesquisas para se determinar com maior precisão as causas e as condições específicas que favorecem ou inibem a emissão de N_2O por sistemas biológicos de tratamento de efluentes (BORTOLI et al., 2012).

3.4.3 Fatores que intensificam a emissão de N_2O

Diversos fatores relacionados à operação de sistemas biológicos de remoção de nitrogênio podem interferir na quantidade de N_2O emitido, tanto durante a nitrificação quanto durante a desnitrificação. Entre esses fatores, pode-se destacar a relação DQO/N, a concentração de OD, a concentração de NO_2^- e o pH (BERNET et al., 1996; TSUNEDA et al., 2005). Os principais fatores envolvidos encontram-se apresentados na figura 1.

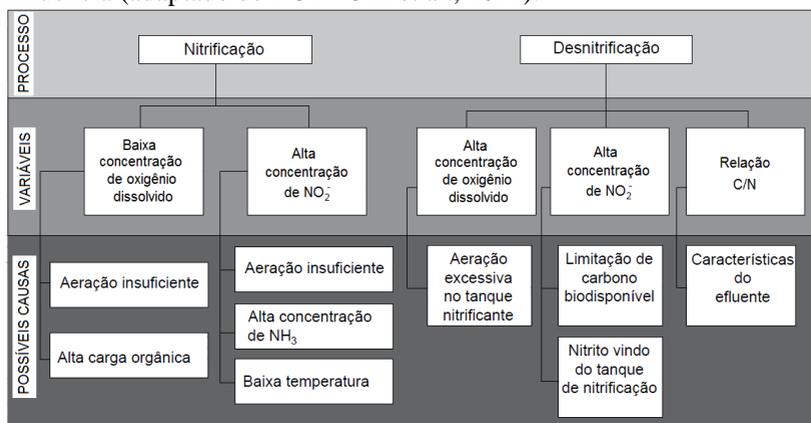
A disponibilidade de carbono é um dos importantes fatores que regulam a geração de N_2O . Quanto à relação entre a quantidade de carbono e a quantidade de nitrogênio presente no afluente, foi reportado que uma razão de DQO/N menor do que 3,5 promove maior produção de N_2O do que quando esta razão está acima de 3,5. Experimentos realizados por Itocawa et al. (2001) com relações DQO/N de 2,4, 3,5 e 5,0 revelaram emissões de 24,4, 59,2 e 0%, respectivamente, de N_2O em relação ao nitrogênio removido.

Bernet et al. (1996) reportaram que com a relação C/N acima de 18, observou-se completa desnitrificação, ou seja, sem a formação de N_2O . Entretanto, elevadas relações C/N (acima de 10) em reatores sequenciais ou pré-desnitrificantes podem promover o aumento da desnitrificação aeróbia, elevando as emissões de N_2O (VAN NIEL et al., 1993).

Kargi e Pamukoglu (2003) relataram que, além da relação DQO/N, o tipo de fonte de carbono também influencia a emissão de N_2O . Acetato e metanol, por exemplo, ambos utilizados como suplemento de carbono em etapas desnitrificantes do tratamento biológico, promovem emissões de N_2O de diferentes magnitudes. Foi verificado que o potencial de emissão de N_2O durante a desnitrificação

com acetato é mais do que 70 vezes superior à emissão de N_2O na desnitrificação com metanol, sob as mesmas condições de operação (ADOUANI et al., 2010).

Figura 1 – Variáveis que potencializam a emissão de N_2O durante a remoção biológica de nitrogênio de efluentes e possíveis causas de influência (adaptado de BORTOLI et al., 2012).



Um dos parâmetros mais importantes com relação à emissão de N_2O é a concentração de OD, visto que baixas concentrações de OD durante a nitrificação ocasionam uma elevada produção de N_2O (KAMPSCHREUR et al., 2008). De acordo com Tallec et al. (2006), a produção de N_2O é muito reduzida sob condições de aeração completa, sem limitações de oxigênio.

Goreau et al. (1980) verificaram que concentrações de OD abaixo de 0,5 mg/L em culturas puras de *Nitrosomonas sp.* ocasionaram elevada produção de N_2O , entre 3,1 e 9,9% do nitrogênio removido, enquanto concentrações de OD acima de 3,5 mg/L foram associadas produções de N_2O de cerca de 0,26%. Em estudo realizado por Morley e Baggs (2010), foi verificado que em efluentes com baixa concentração inicial de OD houve redução total do NO_3^- a N_2 . Quando a concentração de OD foi aumentada para 0,9 mg/L, fornecendo-se como fonte de carbono ácido butírico e ácido glutâmico, houve considerável aumento na emissão de N_2O .

Ahn et al. (2010), ao realizarem medições em ETEs em escala real, observaram que a queda do oxigênio dissolvido levou ao aumento da emissão de N_2O . Entretanto, o aumento repentino da concentração de

OD também pode ocasionar o aumento da emissão de N_2O , pelo fato de as BOA terem taxa de crescimento maior que as BON. Isso faz com que haja o acúmulo de NO_2^- e, conseqüentemente, o aumento da produção de N_2O .

Em reatores aeróbios, a produção de N_2O pode ser atribuída basicamente à desnitrificação incompleta realizada pelas BOA. Sob escassez de oxigênio, o nitrito é utilizado pelas BOA como acceptor final de elétrons, de forma a tentar manter o oxigênio mínimo necessário para que ocorra a oxidação da amônia a hidroxilamina (YU et al., 2010). Tsuneda et al. (2005) destacaram que o OD interfere diretamente na eficiência da desnitrificação, atuando principalmente na enzima óxido nitroso redutase que, por sofrer maior inibição pelo OD que as demais enzimas envolvidas, faz com que o N_2O se acumule no meio.

Também foi verificado por Kampschreur et al. (2009) que a vazão de ar nos tanques de nitrificação interfere diretamente na quantidade de N_2O emitida para a atmosfera. Essa influência se dá pelo fato de que com vazões baixas de ar, não são mantidas condições mínimas necessárias para nitrificação, enquanto vazões elevadas promovem o *stripping* do N_2O .

Concentrações elevadas de NO_2^- também podem interferir positivamente na emissão de N_2O , fazendo do NO_2^- um dos parâmetros importantes no controle da emissão de N_2O durante a nitrificação em sistemas de lodos ativados. Isso foi observado por Beaumont et al. (2004) e por Shaw et al. (2006) em reatores com predominância de microrganismos *Nitrosomonas europaea* e *Nitrospira spp.*, respectivamente.

Kampschreur et al. (2009) verificaram que alterações repentinas nas condições ambientais e de operação de sistemas de tratamento de efluentes também podem causar um aumento da emissão de N_2O durante a remoção biológica de nitrogênio. A justificativa para isso seria o fato de que os microrganismos necessitam de um tempo para se adaptarem às novas condições. Antes dessa adaptação, as reações metabólicas ocorreriam de forma incompleta, o que explicaria o aumento da produção de N_2O . Dessa forma, dentre as alterações ambientais e de operação que afetariam a emissão de N_2O , pode-se citar a carga de alimentação de amônia (BURGESS et al., 2002), a concentração de NO_2^- e a concentração de OD (KAMPSCHREUR et al., 2009).

Relatos da literatura indicam que o pH é um fator que também exerce influência sobre a emissão de N_2O . Em estudo envolvendo

culturas puras de *Nitrosomonas europaea*, Hynes e Knowles (1984) constataram uma elevada emissão de N_2O em pH acima de 8,5. Ainda, de acordo com Graff et al. (2010), os níveis de produção de N_2O pelas BOA em pH entre 6,3 e 7,7 foram baixos, entre 1 e 2% do nitrogênio removido.

3.5 Biomassa granular aeróbia

Os grânulos consistem em biomassa microbiana agregada com elevada densidade, contendo milhões de microrganismos por grama de biomassa. A gama de espécies de microrganismos presentes nos grânulos é bastante ampla, tendo cada uma delas uma função específica na degradação de poluentes presentes em efluentes (LIU e TAY, 2004).

De acordo com De Kreuk (2006), grânulos apresentam velocidade de sedimentação superior aos flocos de lodo ativado, e apresentam uma estrutura na qual a posição dos microrganismos não é alterada rapidamente como nos flocos de lodo ativado. Ainda, segundo o autor, a estrutura dos grânulos é formada por biomassa e por polímeros extracelulares, sem a necessidade de utilização de meio suporte, e deve apresentar diâmetro mínimo de 0,2 mm.

Segundo Liu et al. (2010), a biomassa é considerada predominantemente granular quando o diâmetro de pelo menos 50 % das partículas é superior a 200 μm . O processo de granulação estará concluído, de acordo com De Kreuk et al. (2005b), quando a quantidade de grânulos corresponder a 80% dos sólidos presentes no reator.

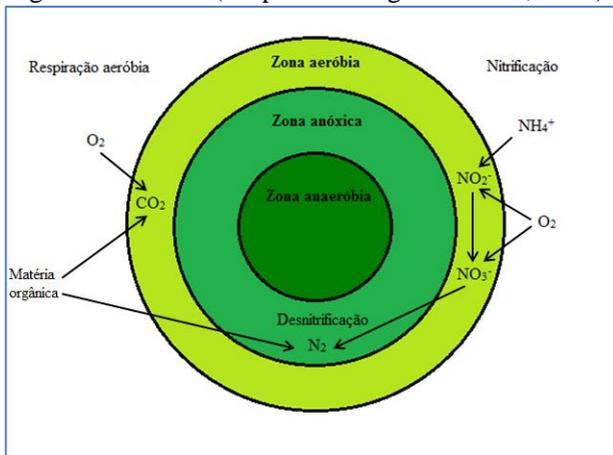
Os grânulos apresentam forma esférica, com diâmetro variando de 0,2 a 5,0 mm, e densidade muito superior à do lodo ativado convencional. Entre as principais características dos grânulos aeróbios, pode-se destacar (ADAV et al., 2008):

- Excelente sedimentabilidade, o que facilita a separação do efluente tratado do lodo granular;
- Forma regular, lisa e arredondada;
- São visíveis e formam uma fase separada no líquido durante as fases de aeração e de sedimentação;
- Propiciam grande retenção de biomassa no reator, aumentando a capacidade de suportar altas cargas orgânicas;
- Estrutura microbiana densa e forte;
- No seu interior, há a presença de zonas aeróbias e anóxicas, o que permite que diferentes processos biológicos sejam realizados no mesmo sistema;

- Capazes de suportar altas velocidades de fluxo;
- Menos vulneráveis à toxicidade de compostos químicos e metais pesados em comparação com lodo em suspensão;
- Não necessitam de material suporte (requerido em outros sistemas com biofilme), diminuindo os custos de investimento;
- Proporcionam redução do custo de operação de uma planta de tratamento em pelo menos 20% e diminuição do espaço requerido em 75%.

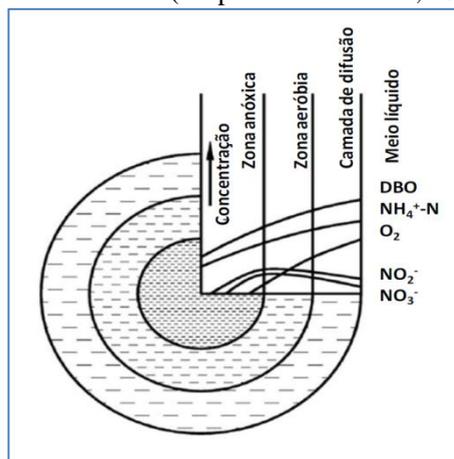
A tecnologia de lodo granular apresenta a grande vantagem de permitir a remoção de matéria carbonácea (DQO) e de nutrientes (nitrogênio e fósforo) em um único reator biológico. Os mecanismos para a remoção de nutrientes com grânulos aeróbios são basicamente os mesmos utilizados para o processo de lodos ativados convencionais, porém de forma simultânea em diferentes regiões dos grânulos (DEZZOTI et al., 2011). O processo de NDS é um dos importantes mecanismos atuantes nos grânulos aeróbios, sendo que a ocorrência desse processo está ligada à presença de uma zona aeróbia na parte externa do grânulo (onde ocorre a nitrificação) e uma zona anóxica interna (onde ocorre a desnitrificação), como ilustrado na figura 2. O perfil da concentração de oxigênio dissolvido e de substrato em um grânulo aeróbio encontra-se apresentado na figura 3.

Figura 2 – Combinação de processos que ocorrem em um grânulo aeróbio (adaptado de Figueroa et al., 2009).



Nos últimos dez anos, muitas pesquisas vêm sendo realizadas visando o estudo dos grânulos aeróbios, tanto para obter informações adicionais a respeito da formação dessas estruturas microbianas compactas, como também devido à possibilidade de a tecnologia de grânulos aeróbios formar a base de um novo e compacto sistema de tratamento de águas residuárias (DEZZOTI et al., 2011).

Figura 3 – Concentração de OD e de substrato em um grânulo aeróbio (adaptado de He et al., 2009).



3.5.1 Formação de grânulos aeróbios

Na literatura, existem diversos estudos que propõem mecanismos na tentativa de descrever o processo de granulação, embora não haja um consenso a respeito do processo de evolução do lodo ativado para lodo granular (DEZZOTI et al., 2011). De acordo com Liu e Tay (2002), inicialmente, a biogranulação envolve interações entre células, contemplando fenômenos biológicos, físicos e químicos, os quais estão relacionados com a formação de associações multicelulares bastante estáveis e contíguas. Estes autores propuseram as seguintes etapas correspondentes ao processo de granulação aeróbia:

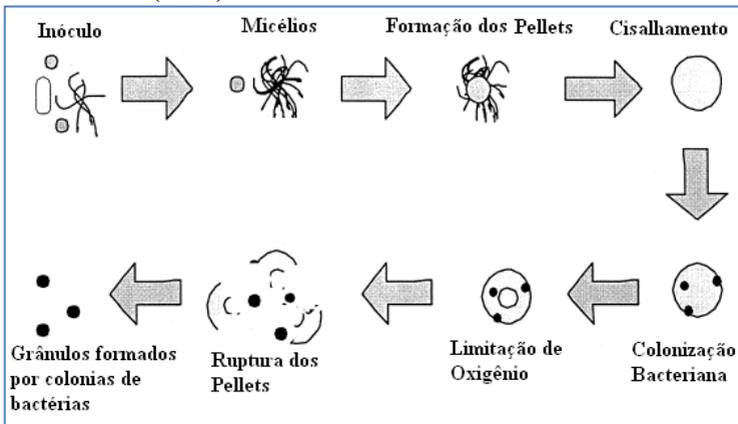
- 1) Contato entre microrganismos para formar agregados por forças hidrodinâmicas, difusivas, gravitacionais e/ou termodinâmicas;
- 2) Estabilização dos contatos multicelulares resultantes das forças de atração inicial, as quais compreendem forças físicas, químicas e bioquímicas;

3) Maturação da agregação celular por meio da produção de polímeros extracelulares, crescimento de grupamentos celulares e mudanças metabólicas, os quais facilitam a interação entre células e resultam em uma estrutura microbiana organizada;

4) Formação e estabilização da estrutura tridimensional do agregado microbiano no estado estacionário, por meio de forças de cisalhamento hidrodinâmicas.

Beun et al. (1999) também propuseram um modelo de formação de grânulos aeróbios (figura 4). Segundo esse modelo, primeiramente são formados agregados com micélios devido aos fungos que dominam o sistema nas fases iniciais de operação. Os pequenos agregados e as bactérias individuais acabam sendo descartados do reator por apresentarem baixas velocidades de sedimentação. Dessa forma, durante o período de partida, a biomassa consiste principalmente de agregados filamentosos formados por fungos. As forças de estresse aplicadas ocasionam a compactação desses agregados, até alcançarem cerca de 6mm, e em seguida ocorre a ruptura, provavelmente devido a limitações de oxigênio no interior.

Figura 4 – Mecanismo de formação dos grânulos proposto por BEUN et al. (1999).



Assim, os agregados funcionam como matriz de imobilização para as bactérias aderidas a eles, permanecendo no reator. As bactérias podem formar microcolônias, que no momento da ruptura dos agregados são grandes o suficiente para sedimentarem e ficarem retidas no reator. As microcolônias resultam nos primeiros grânulos formados por

bactérias, que posteriormente passam a predominar no sistema (BEUN et al., 1999).

3.5.2 Reatores com grânulos aeróbios

O desempenho do processo de lodos ativados depende fundamentalmente das características de sedimentabilidade do lodo presente no reator. Os flocos microbianos devem ser separados da água residuária tratada em decantadores e uma porção deles é retornada ao reator. Entretanto, em alguns casos podem surgir flocos que apresentam problemas de sedimentação, o que acarreta o arraste de lodo junto ao efluente tratado, prejudicando a eficiência do tratamento. Na maioria das vezes, essa perda de lodo junto com o efluente tratado é ocasionada pelo crescimento excessivo de microrganismos filamentosos, o que influencia negativamente as propriedades de sedimentação do lodo (DEZZOTI et al., 2011).

Em processos de tratamento biológico de efluentes, normalmente utiliza-se biomassa suspensa na forma de lodo. Entretanto, grande parte dos sistemas que utilizam biomassa suspensa enfrenta problemas associados à separação entre o lodo e o efluente tratado, geralmente relacionados com uma baixa velocidade de sedimentação do lodo. Diferentemente do que ocorre em um sistema de lodos ativados convencional, a granulação aeróbia é um processo no qual microrganismos crescem aglomerados em uma estrutura densa conhecida como grânulo. A excelente propriedade de sedimentação dos grânulos assegura uma fácil separação efluente-biomassa e um enriquecimento biológico no reator (ANJIE, 2009).

Em geral, quanto maior e mais denso for o floco, mais rápida será a sedimentação. Flocos de lodos ativados convencionais costumam crescer na faixa de 30 a 1800 μm de diâmetro, mas apresentam densidade não muito acima da densidade da água. Ainda, flocos e agregados de flocos se embarçam durante a sedimentação, e por isso a velocidade de sedimentação é bastante baixa. O resultado de baixa sedimentabilidade na separação biomassa-água é a perda de sólidos suspensos com o efluente final. Se o lodo não estiver adequadamente compacto, a recirculação de sólidos é dificultada, reduzindo a eficiência do tratamento. Em casos de deterioração das propriedades de sedimentação do lodo, a carga hidráulica do sistema deve ser reduzida ou o tempo de sedimentação aumentado. As despesas para construir e operar decantadores eficientemente geralmente são altas, para evitar

descargas de matéria orgânica no efluente final e violação dos limites de DQO permitidos (ETTERER, 2006).

Os grânulos aeróbios são cultivados preferencialmente em reatores em bateladas sequenciais (RBS), nos quais o modo de operação é dividido em ciclos temporais. Esses ciclos caracterizam-se pelas etapas de enchimento, de reação (aeróbia, anóxica ou anaeróbia), de sedimentação e de descarte do efluente tratado sobrenadante (DEZZOTI et al., 2011). O final de cada ciclo é marcado pela sedimentação rápida dos grânulos (retendo-os no reator), e somente as partículas que possuem determinado tamanho e densidade, capazes de sedimentar rapidamente, são retidas no reator. Partículas com velocidades de sedimentação menores, tais como flocos microbianos, são arrastadas do sistema, permitindo somente o desenvolvimento de grânulos aeróbios (LIU e TAY, 2002).

De acordo com Anjie (2009), o processo de granulação microbiana que transforma bioflocos em grânulos de rápida sedimentação poderia eliminar potenciais problemas de sedimentação de lodo e resultar em significantes reduções nas dimensões de decantadores secundários. Dezzoti et al. (2011) destacam que reatores com grânulos aeróbios, além de poderem representar a solução para a operação de reatores onde está presente lodo com características de má sedimentabilidade, ainda representam uma economia de investimento inicial, pois não há necessidade de utilização de material suportes. Os mesmos autores também salientam que a formação de um gradiente de oxigênio e a presença de uma ampla gama de microrganismos no interior dos grânulos aeróbios possibilitam a remoção simultânea de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo.

Wagner e Costa (2013) estudaram o processo de granulação aeróbia em um RBS em escala piloto alimentado com esgoto sanitário. As cargas orgânicas aplicadas não ultrapassaram o valor de 2 kg DQO/m³·dia. Após 140 dias de operação, a biomassa passou a ser constituída predominantemente por grânulos compactos e maduros (com diâmetro médio de 0,7 mm) e com boa sedimentabilidade (IVL₃₀ em torno de 53 mL/g). As eficiências médias observadas de remoção de DQO e de NH₄⁺-N foram de 92% e 96%, respectivamente. Dessa forma, os autores comprovaram que grânulos aeróbios podem ser formados utilizando-se esgoto sanitário, com remoções efetivas de carbono e de amônia.

Jungles et al. (2014) também estudaram um RBS inoculado com lodo ativado convencional, e verificaram o processo de granulação

aeróbia. Após 30 dias de operação, os primeiros grânulos observados apresentaram diâmetro médio de 0,1 mm, e a concentração de biomassa no reator alcançou o valor máximo de 4.000 mg SSV/L. Após a estabilização do sistema, as eficiências de nitrificação e de remoção de DQO permaneceram na faixa de 90%. Os autores identificaram as *Nitrosomonas spp* como sendo as BOA predominantes nos grânulos aeróbios.

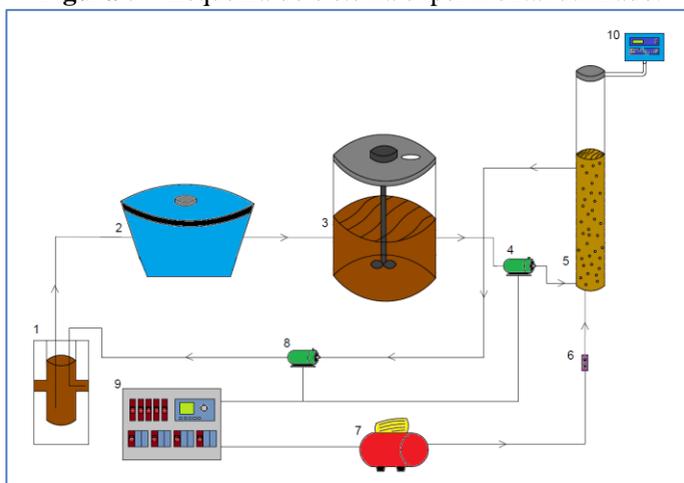
4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos e as análises referentes ao RBSG foram realizados no Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU) e no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS), Centro Tecnológico (CTC), da UFSC. O reator esteve localizado nas instalações experimentais do LABEFLU, próximo ao restaurante universitário (RU). A parte experimental dessa pesquisa, que envolveu a formação dos grânulos aeróbios e o monitoramento do desempenho do RBSG quanto à remoção de matéria orgânica e de nitrogênio, teve duração de 181 dias.

4.1 Sistema experimental

O sistema experimental utilizado foi composto por: (1) poço de visita (na rede pública de esgoto sanitário); (2) tanque de armazenamento; (3) tanque intermediário com misturador; (4) bomba de alimentação do reator; (5) reator em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios (RBSG); (6) rotâmetro; (7) compressor de ar; (8) bomba para descarte do efluente; (9) painel de comando eletrônico com controlador lógico programável (CLP), e; (10) medidor de N_2O . Na figura 5 está apresentado um esquema do sistema experimental.

Figura 5 – Esquema do sistema experimental utilizado.



4.2 Origem e captação do efluente

Apesar de muitos estudos relativos ao lodo granular aeróbio utilizarem esgoto sintético de composição conhecida, com o propósito de obter resultados mais padronizados e evitar grandes variações na carga afluyente, nesta pesquisa optou-se por utilizar esgoto sanitário. Dessa forma, foi possível simular condições mais próximas da realidade de um sistema de tratamento de efluentes, que deve estar apto a resistir a oscilações nas concentrações de substrato, de nutrientes e de sólidos totais afluentes.

O efluente utilizado no estudo (esgoto sanitário bruto) era captado em um poço de visita da rede pública de esgoto sanitário do bairro Pantanal, nas dependências da UFSC. A captação era feita com a utilização de uma motobomba submersa (modelo Schneider BSC – 94 – $\frac{3}{4}$ CV 60 Hz). Essa bomba hidráulica lançava o efluente em um tanque de armazenamento de 5.000 L (externo ao laboratório), de onde o esgoto escoava por gravidade a um tanque de equalização de 1.000 L (dentro do laboratório) com agitador mecânico (figura 6).

Figura 6 – Tanque externo de armazenamento (esquerda) e tanque interno de equalização com agitador mecânico (direita).

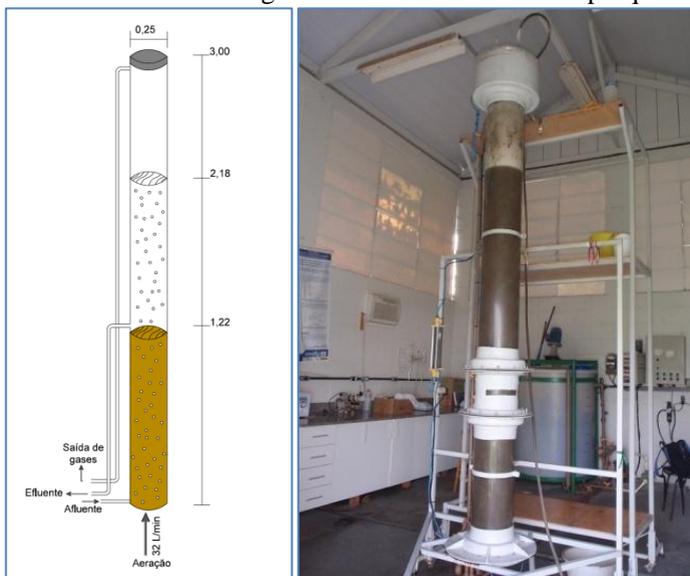


4.3 Reator

O reator estudado (figura 7) era constituído por uma coluna cilíndrica de acrílico, com 2,18 metros de altura útil e 25 centímetros de diâmetro interno. Essa configuração corresponde a um volume útil de aproximadamente 107 litros durante o período de aeração, sendo 98

litros referentes à parte líquida e 9 litros referentes às bolhas de ar distribuídas na coluna líquida. A disposição dos sensores de nível e dos tubos de saída do reator proporcionava a troca de 56 % do volume líquido a cada ciclo, ou seja, a cada batelada eram tratados 55 litros de esgoto.

Figura 7 – Dimensões e fotografia do RBSG utilizado na pesquisa.



A aeração do licor misto foi realizada por um compressor (modelo Wayne Wetzell profissional – WV 15, 230 L, 3 hp), que enviava ar comprimido para o reator, atravessando um difusor circular de membrana. A linha de ar comprimido era composta por filtros, válvulas reguladoras de pressão e rotâmetro para medição da vazão de ar (que era mantida em $32 \text{ L}_{\text{ar}}/\text{min}$ durante a aeração).

4.4 Inóculo

Inicialmente, foram coletados 40 litros de lodo (biomassa flocular aeróbia) da ETE Insular (sistema de lodos ativados com nitrificação), da CASAN, localizada em Florianópolis (SC). O lodo foi

coletado na linha de distribuição, que conduz o licor misto dos tanques de aeração para os decantadores secundários (figura 8).

Figura 8 – Tanque de aeração (esquerda) e linha de distribuição (direita) da ETE Insular.



Os 40 litros de lodo foram inoculados no reator, e o restante do volume útil do reator foi completado com esgoto bruto da rede pública. A partir deste momento, a alimentação do reator com esgoto bruto passou a ocorrer em bateladas sequenciais.

O inóculo de lodo teve como objetivo fornecer ao reator biomassa ativa para que o processo de granulação aeróbia fosse iniciado. Dessa forma, durante o período de *start-up* do reator, parte dos flocos de lodo ativado foi gradualmente sendo convertida em grânulos.

4.5 Formação dos grânulos

Os grânulos aeróbios foram formados aplicando-se condições de operação do reator que promovessem um estresse seletivo nas partículas, de forma a eliminar as partículas indesejadas (partículas menores, com baixa densidade e com má sedimentabilidade) e a manter as partículas desejadas (partículas maiores, com elevada densidade e com boa sedimentabilidade). As condições seletivas aplicadas nesta pesquisa foram a força de cisalhamento provocada pela aeração e o tempo de sedimentação reduzido.

A elevada aeração ($32 \text{ L}_{\text{ar}}/\text{min}$) promoveu um fluxo ascensional de bolhas de ar na coluna líquida, gerando uma força de cisalhamento nos flocos de biomassa. Esse cisalhamento foi responsável por provocar a raspagem da parte exterior das partículas, mantendo apenas a parte interior (mais densa) dos flocos.

Em conjunto com as forças de cisalhamento provocadas pelas bolhas de ar ascendentes, o tempo de sedimentação reduzido promoveu a seleção das partículas mais densas, que foram mantidas no reator, e a eliminação das partículas com pior sedimentabilidade, que foram removidas do reator por *wash-out*. Com o decorrer do tempo, a biomassa passou a ser formada predominantemente por grânulos aeróbios.

Com base nos estudos realizados por Shi et al. (2010) e por Wagner (2011), inicialmente programou-se o tempo de sedimentação para 25 minutos. Este tempo de sedimentação foi reduzido paulatinamente, de forma a obter a seleção das partículas com melhores características de sedimentação sem causar muito estresse na biomassa advinda de uma ETE de lodos ativados com aeração prolongada (Insular). O valor final do tempo de sedimentação utilizado foi 8 minutos.

Combinando-se esses fatores seletivos (cisalhamento das partículas e reduzido tempo de sedimentação), ocorreu a formação dos grânulos, até o momento em que o reator passou a ser considerado um RBSG. De acordo com Liu et al. (2010), a biomassa foi considerada predominantemente granular quando pelo menos 50% das partículas apresentou diâmetro superior a 0,2 mm.

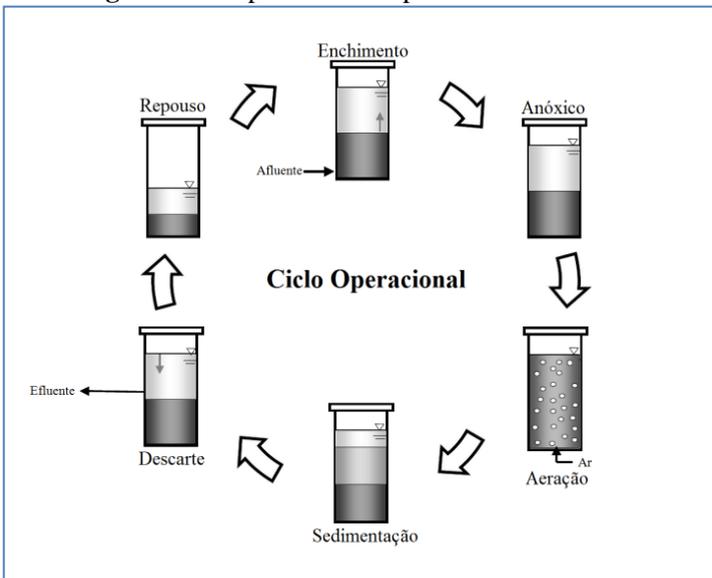
4.6 Estratégia de operação do reator

O período de monitoramento do reator teve duração de 181 dias, durante os quais o reator foi mantido em condições de operação favoráveis à ocorrência de nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS). Inicialmente, o reator passou por um período de *start-up* (84 dias), quando ocorreu a aclimatação da biomassa inoculada e o processo de granulação aeróbia. Após a formação dos grânulos, teve-se um período de operação mais estável do reator, quando o lodo passou a ser constituído predominantemente por biomassa granular. Na figura 9 estão apresentadas as etapas do ciclo operacional do reator.

A bomba de alimentação do reator foi calibrada para que o tempo de enchimento (EN) ficasse em torno de 3 minutos. Após o enchimento, o reator permanecia sem aeração por 10 minutos, sendo este o período anóxico (AN) do ciclo. Em seguida, iniciava-se a aeração (AE) do licor misto, mantida por um período de 3 horas e 30 minutos (variando até 3 horas e 35 minutos, em função do tempo de sedimentação), de forma a oferecer condições adequadas para os

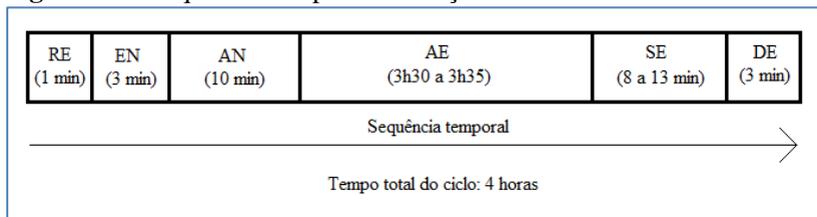
microrganismos realizarem a depuração do esgoto bruto (oxidação da matéria carbonácea e NDS). O período de aeração era seguido pela etapa de sedimentação (SE), quando o efluente era mantido sem agitação/aeração (com tempo de sedimentação entre 8 e 13 minutos), o que proporcionava a separação de fases do licor misto. Em seguida, ocorria o descarte (DE) do efluente tratado e clarificado (sobrenadante). Após o descarte, seguia-se um período de repouso (RE) da biomassa sedimentada (durante 1 minuto), antes do enchimento do reator. Este período de repouso tinha como propósito oferecer maior segurança ao sistema, evitando que o descarte ocorresse simultaneamente ao enchimento, o que provocaria o arraste dos grânulos para fora do reator.

Figura 9 – Etapas do ciclo operacional do RBSG.



Na figura 10 está apresentada a sequência temporal das fases do ciclo do reator, bem como a duração de cada fase. Na figura 11 tem-se uma imagem da etapa de sedimentação, com destaque para a separação de fases do licor misto. Pode-se perceber a nítida divisão entre o efluente sobrenadante (clarificado) e a biomassa granular (sedimentada).

Figura 10 – Sequência temporal e duração das fases do ciclo do reator.



RE: repouso; EN: enchimento; AN: etapa anóxica; AE: etapa aeróbia;
SE: sedimentação; DE: decantação.

Figura 11 – Efluente tratado (sobrenadante) e biomassa granular (sedimentada), durante etapa de sedimentação do ciclo do RBSG.



Todas as etapas do ciclo eram controladas por meio de um painel de comando eletrônico com controlador lógico programável (CLP) (figura 12) conectado à bomba de enchimento, à bomba de descarte, ao compressor e aos sensores de nível.

Figura 12 – Painel de comando eletrônico com CLP.



Após passar pelo processo de tratamento, o efluente era descartado do sistema por meio de um conjunto de bomba hidráulica e condutos de PVC, e em seguida era lançado de volta na rede coletora pública, em um ponto a jusante da captação.

4.7 Monitoramento do reator

O monitoramento do reator era realizado duas vezes por semana. Os dois procedimentos de monitoramento realizados semanalmente serão aqui denominados de (i) ciclos e (ii) coletas simples.

Nos ciclos, eram coletadas amostras em 16 momentos de funcionamento do reator: **(1)** final do ciclo anterior (C.A.); **(2)** entrada (esgoto bruto); **(3)** 1' (mistura); **(4)** 5'; **(5)** 10'; **(6)** 15'; **(7)** 20'; **(8)** 25'; **(9)** 30'; **(10)** 1h; **(11)** 1h30'; **(12)** 2h; **(13)** 2h30'; **(14)** 3h; **(15)** 3h30', e; **(16)** saída (efluente sobrenadante, tratado e clarificado). Dessa forma, pôde-se acompanhar a variação das concentrações dos diferentes parâmetros analisados ao longo do ciclo do reator.

Nas coletas simples, eram coletadas amostras em 3 momentos: **(1)** entrada (esgoto bruto); **(2)** 1' (mistura), e; **(3)** saída (efluente sobrenadante, tratado e clarificado). Com essas amostras, foi possível acompanhar as condições gerais de funcionamento do reator e determinar as eficiências de remoção obtidas.

As amostras coletadas eram posteriormente utilizadas para realizar as análises físico-químicas e biológicas apresentadas na tabela 1. De forma a tornar os resultados mais precisos, as análises foram realizadas em duplicata (amostras filtradas) e em triplicata (amostras não filtradas).

4.8 Análises Físico-Químicas e Biológicas

Foram realizadas análises tanto de parâmetros específicos para a pesquisa (referentes às frações de nitrogênio) quanto de parâmetros gerais para fins de monitoramento do desempenho do reator. Para realizar as análises referentes a esses parâmetros, as amostras coletadas no RBSG foram levadas às instalações laboratoriais do LABEFLU e do LIMA, no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.

Na tabela 1 estão apresentadas as análises realizadas e seus respectivos métodos e frequências. As metodologias para a realização das análises seguiram, em sua maioria, as recomendações do *Standard Methods* (APHA, 2005).

Tabela 1 – Métodos e frequências das análises realizadas.

Parâmetro	Método	Frequência
Oxigênio dissolvido, pH, temperatura.	Sonda Multiparâmetros de Qualidade da Água (<i>Environmental Monitoring Systems</i> - YSI 6820 V2)	2x por semana (ciclo completo e coleta simples)
Nitrogênio Total (NT)	Método da digestão com persulfato (kit Hach)	2x por semana (ciclo completo e coleta simples)
Nitrogênio Amoniacal (NH ₃ -N)	Método do salicilato com cianureto (kit Hach)	2x por semana (ciclo completo e coleta simples)
Nitrito (NO ₂ ⁻) e Nitrato (NO ₃ ⁻)	Cromatografia Iônica (cromatógrafo de íons modelo DIONEX ICS-5000, da marca <i>Thermo Scientific</i>)	2x por semana (ciclo completo e coleta simples)
Óxido nitroso (N ₂ O)	Analizador de gases (<i>Guardian SP – Edinburgh</i>) baseado em tecnologia de infravermelhos com comprimentos de onda duplos não dispersivos.	2x por semana (ciclo completo e coleta simples)

Parâmetro	Método	Frequência
Demanda Química de Oxigênio (DQO _{solúvel} e DQO _{total})	Método colorimétrico de refluxo fechado. Leitura em espectrofotômetro HACH®, modelo DR-4000.	2x por semana (ciclo completo e coleta simples)
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO _{5,20})	Método manométrico com digestão de 5 dias a 20°C (em base agitadora HACH®, modelo BOD-TRACK).	2x por semana (ciclo completo e coleta simples)
Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e Sólidos Suspensos Fixos (SSF)	Método gravimétrico	2x por semana (ciclo completo e coleta simples)
Índice Volumétrico do Lodo (IVL)	Índice de Mohlman	2x por semana (ciclo completo e coleta simples)
Microscopia	Microscopia óptica	1x por semana
Granulometria	Analisador dimensional de partículas por difração a <i>laser</i> (modelo <i>Mastersizer 2000</i> , da marca <i>Malvern Instruments</i>) / Lupa (para grânulos maiores que 2000 µm)	1x por semana

4.9 Índice Volumétrico de Lodo (IVL)

O IVL₃₀ foi determinado utilizando-se a equação 1:

$$IVL_{30} = \frac{H_{30} \times 10^6}{H_0 \times SST}$$

(Equação 1)

Onde:

IVL_{30} = Índice Volumétrico de Lodo (mL/g);

H_{30} = Altura de lodo sedimentado após 30 minutos (m);

H_0 = Altura da lâmina d'água na proveta de decantação (m);

SST = Concentração de sólidos em suspensão totais da amostra (mg/L);

10^6 = Fator de conversão de miligrama para grama e de litro para mililitro.

A interpretação dos resultados de IVL_{30} foi feita de acordo com as faixas de sedimentação sugeridas por Von Sperling (2002), mostradas na tabela 2.

Tabela 2 – Classificação da sedimentação do lodo de acordo com o IVL_{30} , sugerida por Von Sperling (2002).

IVL_{30} (mL/g)	Sedimentação
0 a 50	Ótima
50 a 100	Boa
100 a 200	Média
200 a 300	Ruim
> 300	Péssima

Quando se trabalha com biomassa granular, é aconselhável calcular, além do IVL_{30} , valores de IVL referentes a outros tempos, devido ao fato de a sedimentação dos grânulos ocorrer mais rapidamente do que a sedimentação do lodo flocular. Essa metodologia de determinação do IVL em diferentes momentos foi proposta por Schwarzenbeck et al. (2004), sob a denominação de “IVL dinâmico”. Nesta pesquisa, foram calculados os valores de IVL referentes aos tempos de 5, 10 e 30 minutos.

Os Índices Volumétricos de Lodo referentes a 5 e a 10 minutos de sedimentação (IVL_5 e IVL_{10} , respectivamente) foram calculados de maneira análoga ao IVL_{30} , para fins de comparação. Em um reator com grânulos, devido às boas características de sedimentação das partículas, o IVL_5 , o IVL_{10} e o IVL_{30} tendem a apresentar valores próximos. Em uma situação ideal, tem-se o mesmo valor para o IVL_5 , o IVL_{10} e o IVL_{30} , o que indica que a totalidade do processo de sedimentação ocorreu em um intervalo de 5 minutos.

4.10 Carga Volumétrica Aplicada

Para o cálculo da carga volumétrica (CV) aplicada ao reator, utilizou-se a equação 2.

$$CV = \frac{S_i \times Q_d}{V_u \times 1000} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

CV = Carga volumétrica aplicada (kg DQO/m³·dia ou kg NH₄⁺-N/m³·dia);

S_i = Concentração de DQO ou de NH₄⁺-N no esgoto bruto (g/m³);

Q_d = Vazão diária de esgoto (m³/dia);

V_u = Volume útil do reator (m³).

4.11 Tempo de Retenção de Sólidos (θ_c)

Para o cálculo do tempo de retenção de sólidos (idade do lodo) no reator, utilizou-se a equação 3.

$$\theta_c = \frac{X_{SSV} \times V_R}{\frac{X_f \times V_e}{t_c}} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde:

θ_c = Tempo de retenção de sólidos ou idade do lodo (dia);

X_{SSV} = Concentração de SSV no licor misto (g SSV/L);

V_R = Volume de líquido no reator (L);

X_f = Concentração de SSV no esgoto tratado (g SSV/L);

V_e = Volume de efluente descartado do reator ao final do ciclo (L);

t_c = Tempo do ciclo (dia).

4.12 Velocidade específica observada de crescimento da biomassa (μ_{obs})

A velocidade específica observada de crescimento da biomassa é inversamente relacionada com o tempo de retenção de sólidos. Assim, o coeficiente μ_{obs} pode ser determinado utilizando-se a equação 4.

$$\mu_{obs} = \frac{1}{\theta_c}$$

(Equação 4)

Onde:

μ_{obs} = Velocidade específica observada de crescimento da biomassa (dia^{-1});

θ_c = Tempo de retenção de sólidos ou idade do lodo (dia).

4.13 Fator de rendimento observado da biomassa (Y_{obs})

A relação entre a produção de biomassa e a remoção de substrato é chamada de fator de rendimento observado da biomassa. Para o cálculo deste fator, foi utilizada a equação 5, proposta por Liu e Tay (2007).

$$Y_{obs} = \frac{[(X_{SSVf} - X_{SSVi}) \times V_u + X_f \times V_{en}]/t_c}{(C_i - C_f) \times V_{en}/t_c}$$

(Equação 5)

Onde:

Y_{obs} = Fator de rendimento observado da biomassa (g SSV/g DQO);

X_{SSVi} = Concentração de SSV no reator no início do ciclo de operação (g SSV/L);

X_{SSVf} = Concentração de SSV no reator no final do ciclo de operação (g SSV/L);

V_u = Volume útil do reator (L);

X_f = Concentração de SSV no efluente do reator (fim do ciclo de operação) (g SSV/L);

V_{en} = Volume de enchimento do reator (L);

C_i = Concentração de DQO no esgoto afluente ao reator (início do ciclo de operação) (g DQO/L);

C_f = Concentração de DQO no esgoto efluente ao reator (final do ciclo de operação) (g DQO/L);

t_c = Tempo do ciclo de operação (dia).

Quando o reator atinge estado estacionário e a concentração de biomassa se mantém constante, o fator Y_{obs} corresponde à produção líquida de lodo, e a equação 5 pode ser simplificada como mostrado na equação 6.

$$Y_{obs} = \frac{X_f}{C_i - C_f}$$

(Equação 6)

4.14 Medição de óxido nitroso

Para realizar a medição de N_2O , a parte superior do reator foi fechada com uma tampa hermética que só permitia a saída de ar por meio de uma mangueira de PVC transparente a ela conectada (figura 13). Essa mangueira conduziu o fluxo de ar advindo do reator ao fundo de um recipiente contendo 4 litros de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 3M com adição de 20 mL de uma solução de 0,4% de timolftaleína (indicador de pH). Essa solução foi preparada de acordo com as instruções do manual de operação e de manutenção do sistema automático de teste de potencial metanogênico (BIOPROCESS CONTROL, 2013).

A função da solução de NaOH era capturar o CO_2 , de forma a eliminar uma possível interferência deste gás nas medições de N_2O , conforme foi observado por Hassouna et al. (2013). Ao passar pela solução de NaOH, o ar borbulhava através do líquido, sendo em seguida capturado por uma mangueira conectada ao analisador de gases, que indicava a concentração de N_2O do fluxo gasoso.

O analisador de gases utilizado (modelo *Guardian SP*, do fabricante *Edinburgh*) (figura 14) baseia-se em tecnologia de raios infravermelhos com comprimento de onda duplo não dispersivo, sendo este tipo de equipamento frequentemente utilizado em pesquisas similares (MEZZARI et al., 2013; ANGNES et al., 2013; MIKOLA et al., 2014). A faixa de detecção do equipamento é de 0-1000 ppm, com precisão de 2 ppm. O equipamento efetuava a leitura da concentração de N_2O continuamente, e os dados eram coletados a cada 15 segundos.

Figura 13 – Mangueira condutora de gases – vista de baixo (esquerda) e vista de cima (direita).



Figura 14 – Analisador de N_2O por raios infravermelhos, modelo *Guardian SP*.



4.15 Cálculos referentes ao N₂O

A seguir, encontra-se apresentada a metodologia matemática utilizada para calcular a emissão de N₂O pelo RBSG.

- Conversão de unidades

A concentração de N₂O detectada pelo analisador de gases é expressa em ppm_v (partes por milhão, em volume), sendo:

$$1 \text{ ppm } N_2O \text{ no ar} = \frac{1 \text{ L } N_2O}{10^6 \text{ L ar}}$$

Para proceder com os cálculos seguintes, necessita-se obter a concentração em gramas de N₂O por litro de ar. Esta conversão é feita utilizando-se a Lei dos Gases Ideais. Ressalta-se que a maioria dos gases reais comporta-se como um gás ideal em condições distantes da transição de fases (pontos de liquefação e de sublimação). Portanto, nas condições de realização do experimento, o N₂O pôde ser considerado um gás ideal. A Lei dos Gases Ideais pode ser expressa da seguinte forma:

$$P \times V = n \times R \times T$$

(Equação 7)

Onde:

P = Pressão local, em [atm];

V = Volume ocupado pelo gás, em [L];

n = Quantidade mássica do gás, em [mols];

R = Constante universal dos gases = 0,08205746, em [atm.L/mol.K];

T = Temperatura (Kelvin).

Com esta equação, é possível determinar a massa de N₂O correspondente a 1 litro de N₂O:

$$\frac{P \times V}{R \times T} = n = \frac{\text{massa } N_2O}{\text{massa molar } N_2O}$$

Para uma condição de 25°C (298,15 K) e 1 atm, tem-se:

$$\frac{1 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,08205746 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298,15 \text{ K}} = \frac{\text{massa } N_2O}{44 \frac{\text{g } N_2O}{\text{mol } N_2O}}$$

$$\text{massa } N_2O = 1,7985 \text{ g}$$

Portanto, em 1 L de N_2O , tem-se 1,7985 gramas de N_2O . Voltando à relação inicial e substituindo o numerador:

$$1 \text{ ppm } N_2O = \frac{1 \text{ L } N_2O}{10^6 \text{ L ar}} = \frac{1,7985 \text{ g } N_2O}{10^6 \text{ L ar}}$$

Portanto, tem-se:

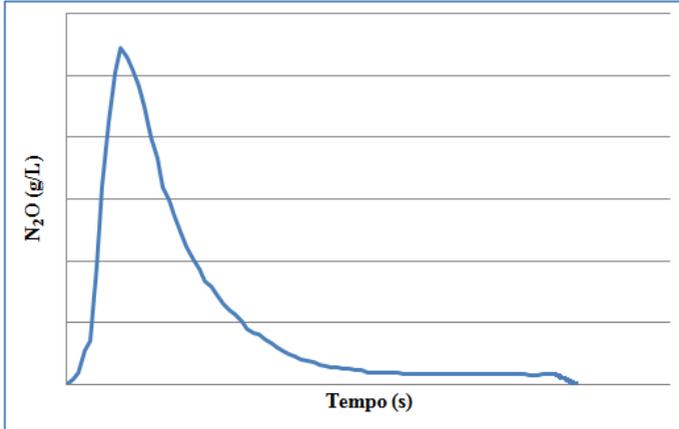
$$1 \text{ ppm } N_2O = \frac{1,7985 \times 10^{-6} \text{ g } N_2O}{\text{L ar}}$$

Assim, a 25°C, 1 ppm de N_2O corresponde a $1,7985 \cdot 10^{-6}$ g N_2O por litro de ar. Este valor é dependente da temperatura dentro do reator (variável ao longo dos meses de monitoramento), e por isso este cálculo teve de ser corrigido para a temperatura em que o reator se encontrava em cada dia de monitoramento de N_2O .

- Cálculo da área do gráfico

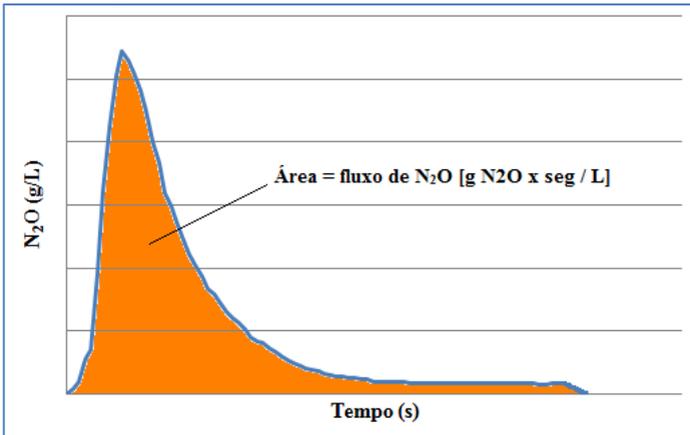
Em seguida, é traçado um gráfico da concentração de N_2O emitida pelo reator (em gramas de N_2O /litro de ar) *versus* tempo (em segundos). O intervalo entre as diversas medições de N_2O foi de 15 segundos, o que permitiu o traçado de uma curva de concentração de N_2O ao longo do ciclo do reator. A forma geral do gráfico indica um pico de concentração de N_2O no início da aeração, seguido de um decaimento até que a concentração atinja valores reduzidos, como exemplificado na figura 15.

Figura 15 – Comportamento genérico da variação da concentração de N_2O ao longo do tempo.



A área sob a curva de variação de concentração do N_2O ao longo do tempo representa o fluxo de N_2O (em gramas de $N_2O \cdot \text{segundo} / L_{\text{ar}}$) advindo do reator (figura 16).

Figura 16 – Área hachurada do gráfico, utilizada no cálculo da emissão de N_2O .



Como as coordenadas dos pontos experimentais que formam essa curva são conhecidas, a área sob a curva pode ser determinada por meio do cálculo de uma integral definida, utilizando-se o método do trapézio composto.

De acordo com o método do trapézio composto utilizado para o cálculo da integral definida, tem-se:

$$\int (C_{N_2O} \times dt) = (C_{N_2O_1} + C_{N_2O_2}) * \frac{\Delta t}{2} + (C_{N_2O_2} + C_{N_2O_3}) * \frac{\Delta t}{2} + \dots + (C_{N_2O_{n-1}} + C_{N_2O_n}) * \frac{\Delta t}{2},$$

(Equação 8)

Onde:

- $\int (C_{N_2O} \times dt)$ = Integral da variação da concentração de N_2O ao longo do tempo (numericamente igual à área sob a curva do gráfico), em [g N_2O ·segundo/ L_{ar}];

- $C_{N_2O_1}$ = Concentração de N_2O referente ao primeiro ponto do gráfico, em [g N_2O / L_{ar}];

- $C_{N_2O_2}$ = Concentração de N_2O referente ao segundo ponto do gráfico, em [g N_2O / L_{ar}];

- $C_{N_2O_x}$ = Concentração de N_2O referente ao x-ésimo ponto do gráfico, em [g N_2O / L_{ar}];

- $C_{N_2O_n}$ = concentração de N_2O referente ao último ponto do gráfico, em [g N_2O / L_{ar}];

- Δt = intervalo de tempo entre duas medições consecutivas de N_2O (igual a 15 segundos).

- Cálculo da massa total de N_2O liberada

Determinada a integral da concentração de N_2O ao longo do tempo (em gramas de N_2O ·segundo/ L_{ar}), pode-se calcular a massa total de N_2O liberada em um ciclo do reator. Para isso, multiplica-se o valor da integral $\int (C_{N_2O} \times dt)$ pela vazão de aeração, de acordo com a equação 9:

$$m_{N_2O} = \int (C_{N_2O} \times dt) \times Q_{ar} \times \frac{1}{60}$$

(Equação 9)

Onde:

- m_{N_2O} = Massa total de N_2O liberada, em [gramas];
- $\int (C_{N_2O} \times dt)$ = Integral da variação da concentração de N_2O ao longo do tempo, em [g N_2O ·segundo/L_{ar}];
- Q_{ar} = Vazão de ar fornecida pelo compressor de aeração, em [Litros/minuto];
- $\frac{1}{60}$ = Fator de conversão de [Litros/minuto] para [Litros/segundo].

Para efetuar cálculos posteriores referentes às conversões de nitrogênio no RBSG, é necessário determinar a massa de N presente na quantidade de N_2O calculada. Para isso, considera-se apenas a massa referente aos átomos de nitrogênio da molécula de N_2O , e desconsidera-se a massa referente aos átomos de oxigênio, de acordo com a equação 10.

$$m_{N_2O-N} = m_{N_2O} \times \frac{28 \frac{g N}{mol N_2O}}{44 \frac{g N_2O}{mol N_2O}} \quad \text{(Equação 10)}$$

Onde:

- m_{N_2O-N} = Massa de N_2O expressa em termos de nitrogênio, em [gramas de N_2O-N];
- m_{N_2O} = Massa de N_2O , em [gramas de N_2O];
- 28 = Massa molar do N_2O expressa em termos de nitrogênio, em [gramas de $N_2O-N/mol N_2O$];
- 44 = Massa molar do N_2O , em [gramas de $N_2O/mol N_2O$].

- Cálculos referentes à desnitrificação

A massa de nitrogênio liberada para a atmosfera pelo processo de desnitrificação foi calculada por meio da equação 11. Essa equação relaciona o volume de efluente tratado em uma batelada com as concentrações de nitrogênio total (NT: nitrogênio orgânico + nitrogênio amoniacal + nitrito + nitrato) do afluente e do efluente do reator.

$$m_{Nd} = (NT_A - NT_E) \times V_{et} \times \frac{1}{1000} \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde:

- m_{Nd} = Massa de nitrogênio desnitrificada, em [gramas];
- NT_A = Concentração de nitrogênio total afluente ao reator, em [mg N/litro];
- NT_E = Concentração de nitrogênio total efluente ao reator, em [mg N/litro];
- V_{et} = Volume de efluente tratado em uma batelada, em [litros];
- $\frac{1}{1000}$ = Fator de conversão de [miligrama] para [grama].

A fração de nitrogênio transformado em N_2 será, portanto, igual à diferença entre a massa total de nitrogênio desnitrificado (m_{Nd}) e a massa liberada de óxido nitroso expressa em termos de nitrogênio (m_{N_2O-N}), de acordo com a equação 12.

$$m_{N_2} = m_{Nd} - m_{N_2O-N} \quad \text{(Equação 12)}$$

Onde:

- m_{N_2} = Massa de N_2 liberada, em [gramas de N];
- m_{Nd} = Massa total de nitrogênio desnitrificado, em [gramas de N];
- m_{N_2O-N} = Massa de N_2O expressa em termos de nitrogênio, em [gramas de N_2O-N].

Pode-se, então, calcular as porcentagens de desnitrificação correspondentes a N_2O e a N_2 , de acordo com as equações 13 e 14.

$$D_{N_2O} (\%) = \frac{m_{N_2O-N}}{m_{Nd}} \times 100 \quad \text{(Equação 13)}$$

$$D_{N_2} (\%) = \frac{m_{N_2}}{m_{Nd}} \times 100 \quad \text{(Equação 14)}$$

Onde:

- D_{N_2O} = Fração da desnitrificação correspondente à formação de N_2O , em [%];

- D_{N_2} = Fração da desnitrificação correspondente à formação de N_2 , em [%];
- m_{N_2O-N} = Massa de N_2O liberado expressa em termos de nitrogênio, em [gramas de N_2O-N];
- m_{N_2} = Massa de N_2 liberado, em [gramas de N];
- m_{Nd} = Massa total de nitrogênio desnitrificado, em [gramas de N].

- Cálculo da conversão de nitrogênio afluyente em óxido nitroso

Um dos principais objetivos desta pesquisa foi determinar a porcentagem do nitrogênio afluyente ao reator que é convertido a óxido nitroso durante as etapas do tratamento. Essa porcentagem pode ser calculada por meio da equação 15.

$$Conversão_{N_{af} \rightarrow N_2O-N} (\%) = \frac{m_{N_2O-N}}{NT_A \times \frac{1}{1000} \times V_{et}} \times 100 \quad \text{(Equação 15)}$$

Onde:

- $Conversão_{N_{af} \rightarrow N_2O-N}$ = Fração do nitrogênio afluyente ao reator convertido a N_2O , em [%];
- m_{N_2O-N} = Massa de N_2O liberado expressa em termos de nitrogênio, em [gramas de N_2O-N];
- NT_A = Concentração de nitrogênio total afluyente ao reator, em [mg N/litro];
- $\frac{1}{1000}$ = Fator de conversão de [mg/L] para [g/L];
- V_{et} = Volume de efluente tratado em uma batelada, em [litros].

- Fator de Emissão (FE)

O fator de emissão de N_2O foi calculado relacionando-se a massa de N_2O liberada, a geração *per capita* de esgoto e o volume de efluente tratado, por meio da equação 16.

$$FE = m_{N_2O-N} \times \frac{Q_{ep}}{V_{et}} \times 365 \quad \text{(Equação 16)}$$

Onde:

- FE = Fator de Emissão de N₂O, em [gramas de N₂O-N/pessoa·ano];
- m_{N₂O-N} = Massa de N₂O liberado em um ciclo, expressa em termos de nitrogênio, em [gramas de N₂O-N];
- Q_{ep} = Geração *per capita* diária de esgoto, em [L_{esgoto}/pessoa·dia];
- V_{et} = Volume de efluente tratado em um ciclo, em [litros].

- Fator de Emissão Baseado na Vazão (FEBV) – *flow-based emission factor*

O fator de emissão baseado na vazão foi calculado utilizando-se a equação 17.

$$FEBV = \frac{m_{N_2O}}{V_{et}}$$

(Equação 17)

Onde:

- FEBV = Fator de emissão baseado na vazão, em [g N₂O/L];
- m_{N₂O} = Massa de N₂O emitida em um ciclo, em [gramas de N₂O];
- V_{et} = Volume de efluente tratado em um ciclo, em [litros].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características do afluente

As características do esgoto sanitário utilizado para alimentar o reator e as cargas aplicadas durante o período estudado estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 – Características do esgoto sanitário e cargas aplicadas no reator durante a pesquisa.

Parâmetro	Unidade	Média	Mínimo	Máximo
DQO_{total}	mg/L	335 ± 123 (n = 27)	169	661
DQO_{solúvel}	mg/L	207 ± 96 (n = 27)	96	428
DBO_{5, 20}	mg/L	210 ± 73 (n = 27)	90	388
NH₄⁺-N	mg/L	46 ± 6 (n = 27)	36	58
Carga orgânica total	kg DQO _t /m ³ ·dia	1,1 ± 0,4 (n = 27)	0,6	2,2
Carga orgânica solúvel	kg DQO _s /m ³ ·dia	0,7 ± 0,3 (n = 27)	0,3	1,4
Carga nitrogenada	kg NH ₄ ⁺ -N/m ³ ·dia	0,16 ± 0,02 (n = 27)	0,12	0,2

Percebe-se que a composição do esgoto bruto apresentou variações durante o período analisado. Dentre os fatores responsáveis por essa variação, pode-se destacar a flutuação natural do aporte de despejos na rede de esgotos sanitários e a influência do aporte de águas de chuva, principalmente por infiltração na tubulação. É importante ressaltar que a composição do esgoto sanitário utilizado nesta pesquisa encontra-se na mesma faixa de valores observados durante cerca de 15 anos em estudos realizados no LABEFLU (CAMPOS et al., 2002; NETO et al., 2010; COSTA et al., 2011; WAGNER e COSTA, 2013).

De acordo com as faixas de concentração estipuladas por Metcalf e Eddy (2003), o esgoto sanitário utilizado nesta pesquisa foi

considerado de baixa concentração para a variável $DQO_{\text{solúvel}}$ e de alta concentração para a variável NH_4^+-N .

5.2 Formação dos grânulos

Desde o primeiro dia de funcionamento do reator, as condições de operação favoreceram a formação de grânulos aeróbios. No 56º dia de operação do reator, alcançou-se, pela primeira vez, uma porcentagem de grânulos acima de 50%. No entanto, essa porcentagem teve um sensível declínio nas semanas seguintes, ficando novamente abaixo de 50%. A partir do 84º dia de operação, o reator adquiriu estabilidade, apresentando uma porcentagem de grânulos permanentemente acima de 50%. Portanto, somente a partir desse momento o reator passou a ser considerado um RBSG, visto que a etapa de granulação havia sido realizada com sucesso.

Na tabela 4 pode-se observar a evolução temporal das propriedades granulométricas das partículas presentes no reator durante o período de granulação. As variáveis $\varnothing_{(0,1)}$, $\varnothing_{(0,5)}$ e $\varnothing_{(0,9)}$ correspondem aos diâmetros para os quais as porcentagens de grânulos com diâmetro inferior a este valor são 10%, 50% e 90%, respectivamente. Foram considerados grânulos todas as partículas com diâmetro maior ou igual a 200 μm , de acordo com Liu et al. (2010).

Tabela 4 – Propriedades granulométricas das partículas durante o período de *start-up*.

Tempo de operação (dias)	$\varnothing_{(0,1)}$ (μm)	$\varnothing_{(0,5)}$ (μm)	$\varnothing_{(0,9)}$ (μm)	$\varnothing_{\text{médio}}$ (μm)	Grânulos (%)
1	17,3	60,0	158,8	87,2	5,6
7	42,2	132,0	318,2	167,6	25,5
14	46,1	135,6	339,8	175,2	28,0
20	42,0	123,9	291,5	153,2	22,5
34	43,4	145,3	366,3	184,5	31,8
41	46,8	152,1	368,8	191,6	33,1
48	49,9	189,3	429,9	219,5	45,0
56	58,6	217,9	537,8	267,9	52,0
62	60,9	225,7	605,0	289,9	53,2
69	64,2	202,8	577,5	276,5	48,6
76	62,4	206,3	504,4	255,2	49,4
84	65,7	243,4	584,1	295,3	57,2

As curvas granulométricas dos sólidos presentes no reator logo após a inoculação do lodo (1° dia) e ao final do período de granulação (84° dia), com o RBSG operando de modo estável, encontram-se apresentadas nas figuras 17 e 18, respectivamente.

Figura 17 – Curva granulométrica referente ao 1° dia de operação do reator (predomínio de biomassa flocular).

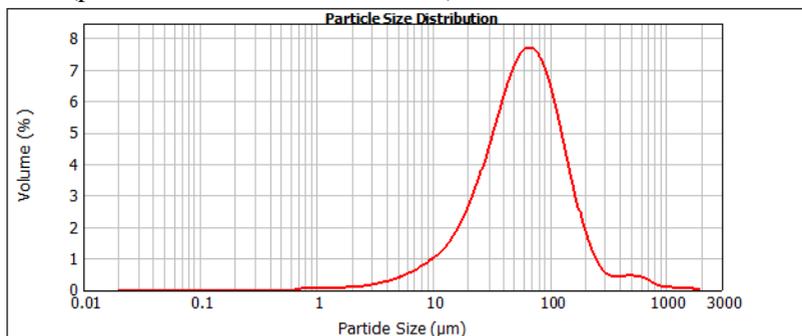
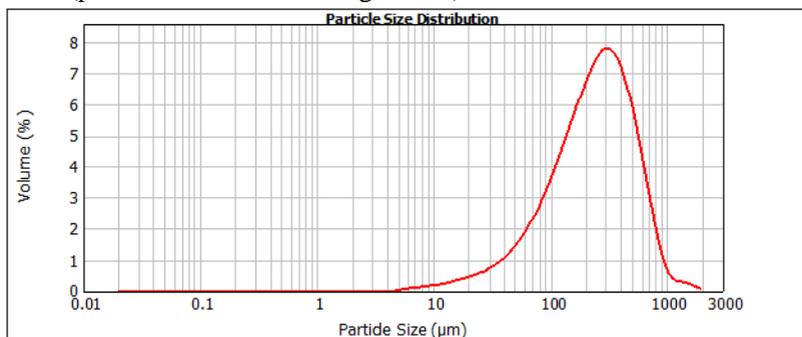


Figura 18 – Curva granulométrica referente ao 84° dia de operação do reator (predomínio de biomassa granular).

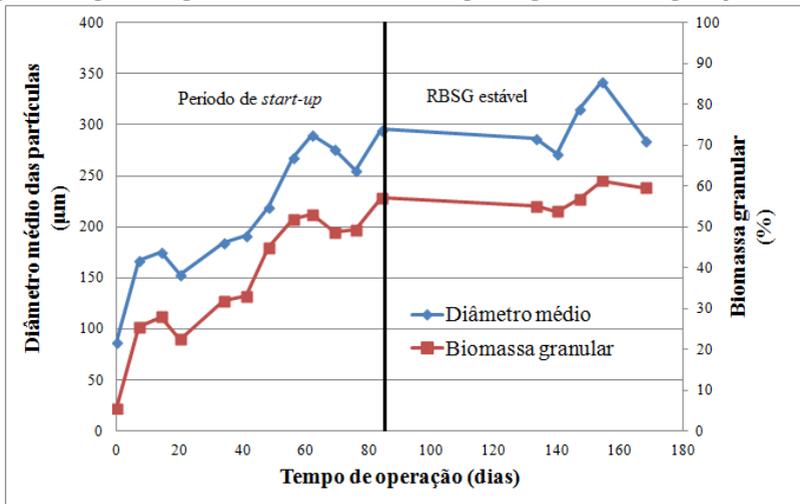


Comparando-se as curvas, é possível perceber o deslocamento da curva granulométrica no sentido crescente do eixo das abscissas (em escala logarítmica), indicando o aumento do diâmetro das partículas que compunham o lodo aeróbio existente no reator. Ainda, nota-se que as partículas de menor diâmetro existentes no momento de início de operação do reator (partículas de até 10 µm) praticamente não estavam mais presentes ao final do período de granulação.

A explicação para isso é o fato de as condições de operação do reator (reduzido tempo de sedimentação e cisalhamento provocado pelas bolhas de ar) serem seletivas e promoverem o *wash-out* das partículas menores e com piores características de sedimentação. Segundo Beun et al. (1999), o reduzido tempo de sedimentação é fundamental para selecionar apenas os microrganismos com boas características de sedimentação, fazendo com que os microrganismos com má sedimentação sejam lavados do reator. Assim, restam no reator apenas aquelas partículas que apresentam boas características de sedimentação, fato que está diretamente relacionado com o curto tempo de sedimentação utilizado em um reator em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios.

Na figura 19 observa-se o aumento progressivo do diâmetro médio das partículas presentes no reator. Durante o período de *start-up*, o diâmetro médio das partículas passou de 87 μm (1° dia) a 295 μm (84° dia). A partir do momento em que a biomassa granular passou a predominar no reator, o diâmetro médio das partículas se manteve próximo a 300 μm , alcançando um pico de 342 μm no 154° dia de operação.

Figura 19 – Variação do diâmetro médio das partículas e da porcentagem de grânulos no reator ao longo do período de operação.



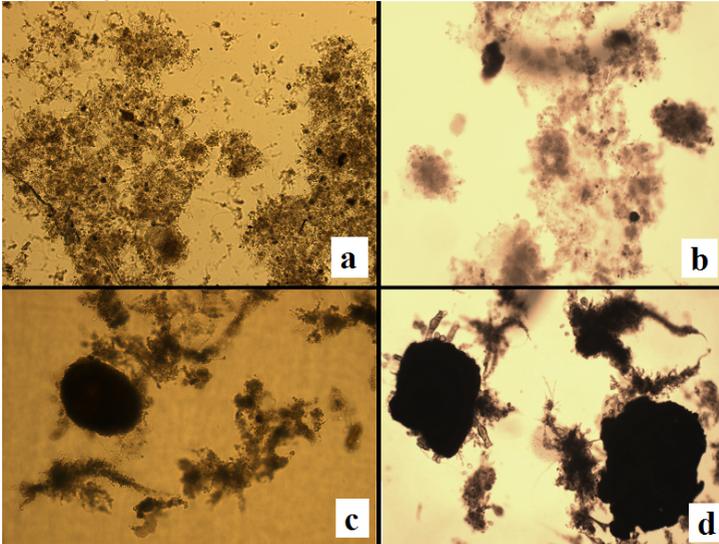
Em termos de porcentagem da biomassa correspondente aos grânulos aeróbios, também é possível notar que houve um aumento progressivo durante o período de monitoramento. A porcentagem de grânulos passou de 5,6% (1° dia) a 57,2% (84° dia), quando o reator passou a ser considerado um RBSG. Posteriormente, durante o período de operação estável do RBSG, a porcentagem de grânulos se manteve próxima a 60%, alcançando um pico de 61,3% no 154° dia de operação.

Segundo De Kreuk et al. (2005b), apesar de a biomassa ser considerada predominante aeróbia quando o diâmetro de pelo menos 50% das partículas for superior a 200 μm , o processo de granulação só estará concluído quando a quantidade de grânulos corresponder a 80% dos sólidos presentes no reator. Portanto, nota-se que neste trabalho obteve-se biomassa predominantemente granular, porém não foi atingido o estágio de granulação total, uma vez que a porcentagem de grânulos não superou o valor de 61,3%.

A formação dos grânulos e a alteração do aspecto da biomassa presente no reator também foram verificadas por meio de microscopia óptica. Ao analisar a figura 20, é possível perceber os diferentes tipos de agregação microbiana ao longo do tempo de operação do reator. Em (a) – 1° dia de operação – nota-se a biomassa dispersa em flocos, com aspecto característico de um sistema de lodos ativados convencional. Já em (b) – 23° dia de operação – observa-se a formação incipiente de alguns grânulos, de dimensões reduzidas, porém ainda com a presença predominante de flocos de lodo. Em (c) – 93° dia de operação – quando o reator já era considerado um RBSG, nota-se um grânulo aeróbio bem formado e com aspecto diferenciado da biomassa em flocos. Em (d) – 171° dia de operação – é nítida a presença de grânulos densos e compactos.

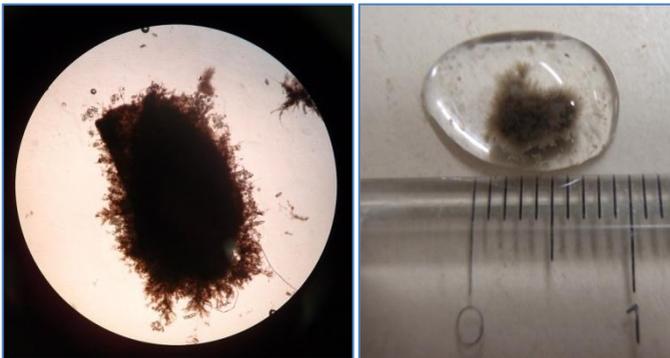
Na figura 21, tem-se a imagem de um grânulo com elevadas dimensões (cerca de 6 mm), visualizado em microscópio óptico e a olho nu. Nota-se um aspecto irregular na superfície do grânulo, característica típica de grânulos aeróbios formados com esgoto sanitário, diferentemente de grânulos formados com esgoto sintético, que apresentam superfície mais lisa e regular.

Figura 20 – Evolução temporal da biomassa presente no reator – formação de grânulos: (a) 1° dia; (b) 23° dia; (c) 93° dia; (d) 171° dia.



(a), (b) e (c): aumento de 100 vezes ; (d): aumento de 40 vezes.

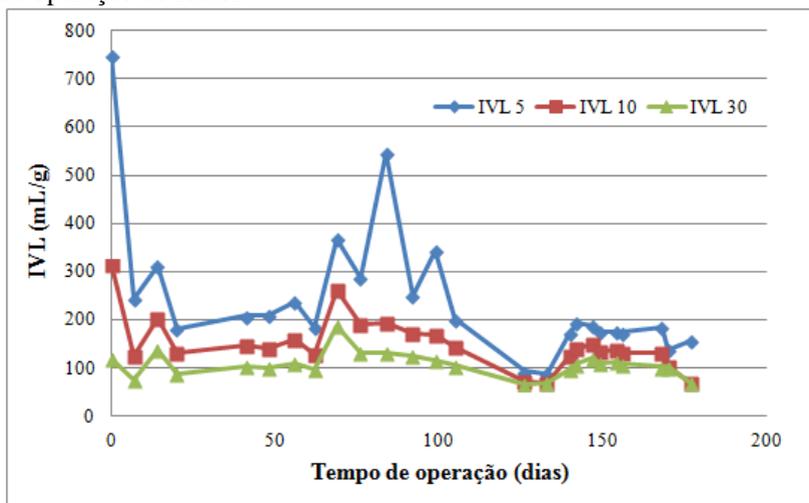
Figura 21 – Grânulo de grandes dimensões observado em microscópio óptico com lente objetiva de 4x de aumento (esquerda) e a olho nu (direita).



5.3 Variação do Índice Volumétrico de Lodo (IVL)

O IVL auxiliou a interpretação das informações referentes à composição dos sólidos presentes no reator e às suas características de compactidade e de sedimentação. O IVL_5 , o IVL_{10} e o IVL_{30} foram analisados durante todo o período de monitoramento, e sua evolução pode ser visualizada na figura 22.

Figura 22 – Variação do IVL_5 , do IVL_{10} e do IVL_{30} ao longo do período de operação do reator.



Verifica-se que, à medida que o diâmetro médio das partículas e a porcentagem de grânulos no reator aumentaram, o IVL_5 , o IVL_{10} e o IVL_{30} passaram a ter valores cada vez mais próximos entre si. Esse comportamento do IVL foi semelhante ao verificado nos estudos de Akaboci (2013), Schwarzenbeck et al. (2004) e Zhang et al. (2011). Dessa forma, fica evidente a melhoria das características de sedimentação do lodo em função das características físicas dos grânulos, tais como tamanho e densidade elevados.

Nota-se que o IVL_{30} passou por uma variação de 120 mL/g (1° dia) para 69 mL/g (177° dia), ou seja, foi aproximadamente reduzido à metade. Isso indica que a biomassa presente no reator, independente de ter aumentado ou diminuído em valores absolutos, ficou mais densa e com uma maior compactidade. Quanto ao IVL_{10} , nota-se que ele variou

de 313 mL/g (1° dia) para 69 mL/g (177° dia). A maior variação ocorreu com o IVL₅, que passou de 746 mL/g (1° dia) para 158 mL/g (177° dia), ou seja, sofreu uma redução de 79%.

A maior diferença entre os valores de IVL ocorreu nas primeiras semanas de monitoramento, quando as partículas com características de má sedimentação estavam sendo lavadas do reator. Logo após, a diferença entre os IVL passou a ser menos expressiva. A partir do 105° dia, o IVL₁₀ e o IVL₃₀ apresentaram valores muito próximos ou idênticos. Entretanto, em nenhum momento o IVL₅, o IVL₁₀ e o IVL₃₀ apresentaram o mesmo valor, o que representaria a situação ideal, com a totalidade da sedimentação tendo ocorrido em 5 minutos. Mesmo assim, os baixos valores de IVL₁₀ e de IVL₃₀ verificados caracterizam a biomassa do RBSG estudado como sendo de boa sedimentação, sendo inclusive considerada de ótima sedimentação (IVL < 100 mL/g), nas últimas semanas de operação, de acordo com Metcalf e Eddy (2003).

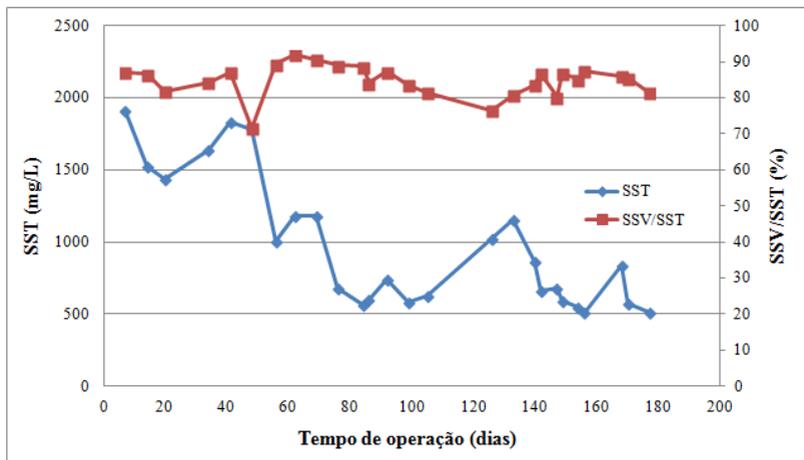
5.4 Concentração de sólidos e relação A/M

Na figura 23, estão apresentadas as concentrações de SST no licor misto ao longo do período de operação do reator. Também é apresentada a relação SSV/SST durante o mesmo período, sendo esta relação um indicativo da quantidade de biomassa presente no lodo do reator.

A quantidade inicial de SST no reator foi de aproximadamente 2.000 mg/L. Ao longo do período de monitoramento, essa concentração de sólidos foi sendo gradativamente reduzida, atingindo o valor de 561 mg/L no dia em que a biomassa granular passou a predominar no reator. Essa diminuição da concentração de sólidos foi causada pela aplicação das condições seletivas para a formação de grânulos, que promoveram a eliminação de partículas com características de má sedimentação.

A redução da concentração de SST durante o período de granulação é frequente em pesquisas envolvendo reatores com grânulos. Em estudo realizado por Rosman et al. (2013), foi relatado que a lavagem da biomassa durante a granulação reduziu a concentração de SST de 5.300 para 2.200 mg/L. Adav et al. (2009) também verificaram perda de sólidos durante a fase de granulação da biomassa, devido ao fato de as partículas serem lavadas do reator durante a etapa inicial de operação.

Figura 23 – Variação da concentração de SST e da relação SSV/SST no licor misto do reator.



Outros autores também observaram um decaimento da concentração de sólidos do reator durante o processo de granulação, porém com um posterior aumento da concentração após a formação dos grânulos. Wagner (2011) relatou uma redução da concentração de biomassa durante o processo de granulação e lavagem do lodo em um RBS, tendo a concentração diminuído de 1.600 para 200 mg SSV/L ao longo dos primeiros 7 dias de operação do reator. No entanto, à medida que os grânulos foram sendo formados, a autora observou uma recuperação da biomassa, que teve sua concentração aumentada gradualmente até atingir 1.500 mg SSV/L após 100 dias de operação. Jungles et al. (2014) observaram um comportamento similar do lodo, que foi inicialmente lavado do reator durante os primeiros dias de operação, e posteriormente teve sua concentração aumentada de 940 mg SSV/L (8º dia de operação) para 3.920 mg SSV/L (91º dia de operação). Nesse caso, ainda foi constatada uma nova redução da biomassa, que acabou se mantendo estável em 1.500 mg SSV/L a partir do 120º dia de operação do reator.

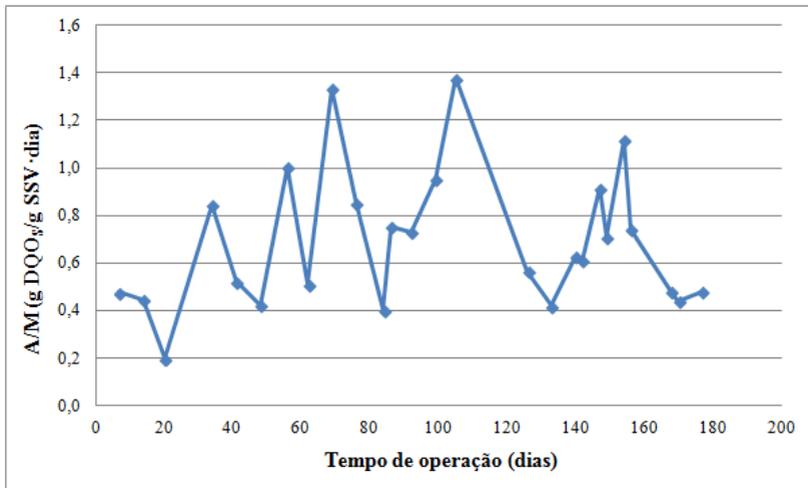
Após a estabilização do RBSG, o valor médio da concentração de SST permaneceu em 701 mg/L, cerca de um terço da concentração inicial. Dessa forma, nota-se que a quantidade de biomassa presente no reator sofreu uma considerável redução durante o período de formação dos grânulos. Entretanto, a relação SSV/SST não variou muito ao longo do tempo de operação, apresentando um valor médio de 0,85, sem

grandes oscilações. Portanto, durante o período de monitoramento do reator, apesar da redução da quantidade total de sólidos no reator, a porcentagem de biomassa no lodo foi mantida praticamente constante em 85%.

Akaboci (2013), operando o mesmo reator estudado na presente pesquisa, também observou uma redução da concentração de SST. Entretanto, o autor reportou que a concentração de SST durante o período estável do RBSG ficou acima de 1.500 mg/L, valor duas vezes superior ao obtido no presente estudo.

A relação A/M indica a razão entre a quantidade de matéria orgânica aplicada e a quantidade de microrganismos presentes no lodo. Essa relação é um importante fator que regula a granulação aeróbia, e a sua variação ao longo do período de monitoramento do reator pode ser vista na figura 24.

Figura 24 – Variação da relação A/M ao longo do período de operação do reator.



A relação A/M apresentou valores mínimos e máximos de 0,20 e 1,38 g DQO₅/g SSV·dia, respectivamente, durante o período de operação do reator. Essa amplitude de valores é decorrente tanto da variação da quantidade de SSV presentes no reator quanto da oscilação da concentração de DQO₅ no esgoto bruto.

O valor médio da relação A/M durante os primeiros 84 dias de operação do reator (período de formação dos grânulos) foi de 0,64 g

DQO_s/g SSV·dia. Durante o período de operação estável do RBSG, a relação A/M apresentou um valor médio de 0,73 g DQO_s/g SSV·dia. Percebe-se, portanto, que ocorreu um pequeno aumento do valor médio da relação A/M (14%) no período de operação estável do RBSG em relação ao período de formação dos grânulos. Essa diferença está relacionada com os fatores externos previamente citados, e também com o fato de a quantidade de SSV ter sido reduzida por causa da eliminação das partículas com características de má sedimentação. Assim, com menos microrganismos presentes no reator, havia maior quantidade de matéria orgânica disponível por microrganismo.

5.5 Parâmetros biocinéticos

Os microrganismos presentes em um sistema biológico permanecem ativos por determinado período de tempo, durante o qual consomem substrato e se multiplicam. Os parâmetros biocinéticos referem-se às variáveis que dependem dessa dinâmica ecológica e às suas relações entre si. Nesta pesquisa, foram investigados os seguintes parâmetros biocinéticos: (i) tempo de retenção de sólidos ou idade do lodo (θ_c), (ii) velocidade específica observada de crescimento dos microrganismos (μ_{obs}), e (iii) fator de rendimento observado da biomassa (Y_{obs}).

5.5.1 Idade do lodo (θ_c)

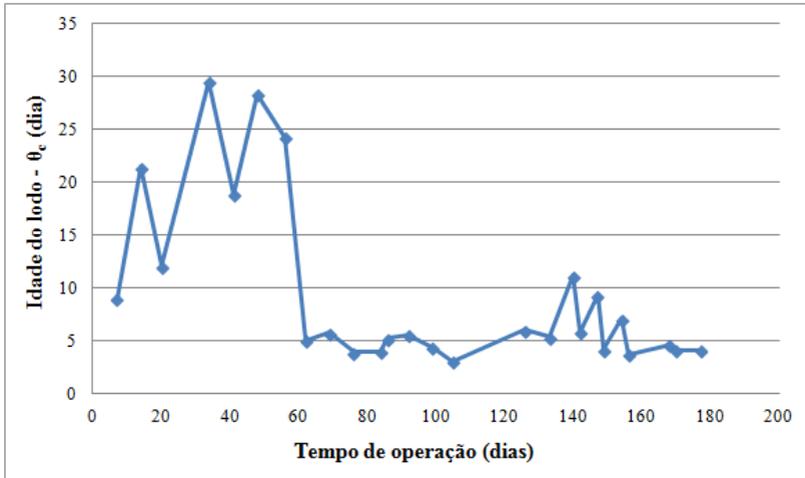
A variação de θ_c ao longo do tempo de operação do reator pode ser observada na figura 25. Durante o período analisado, não foram feitas descargas manuais do lodo, e, portanto, não houve um controle da idade do lodo.

Durante as primeiras semanas do período de formação dos grânulos, a idade do lodo sofreu grandes oscilações, variando de 9 dias (1° dia) até 29 dias (34° dia). No 62° dia, o valor de θ_c baixou para 6 dias. A idade do lodo média durante o período de granulação foi de 15 dias.

Quando o reator atingiu maior estabilidade, com predomínio da biomassa granular, a idade do lodo parou de oscilar tanto, e apresentou um valor médio de 6 dias. Esse baixo valor de θ_c está intimamente relacionado com a baixa concentração de sólidos no RBSG (701 mg SST/L), uma vez que baixos valores de θ_c não favorecem o acúmulo de lodo no reator. Akaboci (2013) verificou um comportamento de θ_c

oposto ao verificado neste estudo, ou seja, o autor observou um aumento de θ_c , que variou entre 10 e 20 dias após o período de formação dos grânulos. Nesse caso, a concentração de sólidos observada ficou acima de 1.500 mg/L, corroborando a importância de se manter a idade de lodo elevada quando se deseja aumentar a quantidade de sólidos do sistema.

Figura 25 – Variação de θ_c ao longo do período de operação do reator.

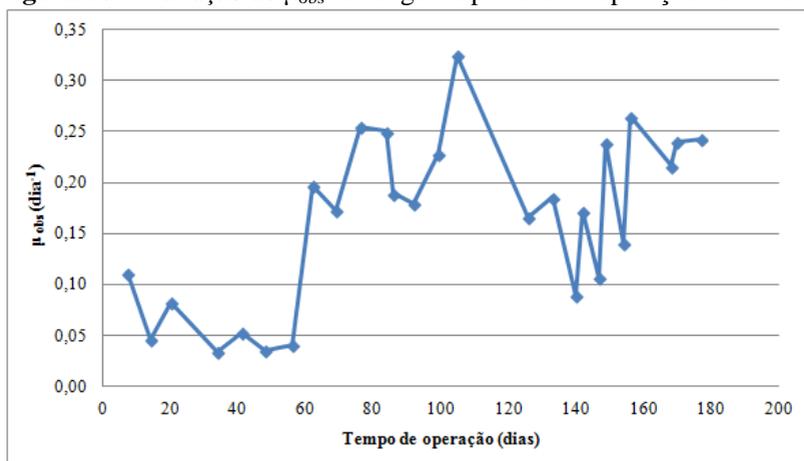


É grande a variação de valores de θ_c em reatores em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios reportada na literatura. Liu e Tay (2007) verificaram um aumento de θ_c de 3,8 para 32,3 dias ao alterar a duração do ciclo de um RBSG de 1,5 para 8 horas. Chen et al. (2008), ao aumentarem a carga orgânica de 6 para 12 kg DQO/m³·dia, observaram um aumento de θ_c de 3,65 para 13,29 dias. Beun et al. (1999) constataram uma oscilação de θ_c de 0,6 a 11,7 dias durante a formação de grânulos aeróbios em um reator em bateladas sequenciais submetido a uma carga orgânica de 7,5 kg DQO/m³·dia. Portanto, percebe-se que o valor médio observado para a idade do lodo do RBSG nesta pesquisa (6 dias) encontra-se dentro das faixas de valores reportadas na literatura referente a reatores com biomassa granular aeróbia.

5.5.2 Velocidade específica observada de crescimento dos microrganismos (μ_{obs})

A velocidade específica de crescimento da biomassa apresenta uma relação inversamente proporcional à idade do lodo. Na figura 26, estão apresentados os valores de μ_{obs} durante o período de operação do reator.

Figura 26 – Variação de μ_{obs} ao longo do período de operação do reator.



O valor inicial de μ_{obs} (1º dia de operação) foi de 0,11 dia⁻¹. Esse valor diminuiu nos primeiros dias de operação do reator, durante o processo de lavagem da biomassa, chegando a atingir o valor de 0,04 dia⁻¹ no 48º dia de monitoramento. A partir do 62º dia, ocorreu um aumento de μ_{obs} para valores acima de 0,17 dia⁻¹. Durante o período de formação de grânulos, o valor médio de μ_{obs} foi de 0,12 dia⁻¹.

No 105º dia, quando o RBSG já havia adquirido estabilidade granular, houve um pico de μ_{obs} , quando o valor chegou a 0,32 dia⁻¹. Nas semanas seguintes o valor de μ_{obs} diminuiu e oscilou entre 0,09 e 0,26 dia⁻¹. Durante o período de predomínio da biomassa granular no reator, o valor médio de μ_{obs} foi de 0,20 dia⁻¹.

Esses resultados são diferentes do que foi verificado em estudo feito por Akaboci (2013), no qual μ_{obs} foi diminuindo à medida que os grânulos foram sendo formados. Um fator que pode ter influenciado o aumento de μ_{obs} ao longo do tempo no presente estudo é o aumento observado da relação A/M mencionado anteriormente, que passou de

0,64 g DQO_s/g SSV-dia (durante o período de granulação) para 0,73g DQO_s/g SSV-dia (quando os grânulos já estavam formados). Dessa forma, a disponibilidade de matéria orgânica por microrganismo aumentou, o que é condizente com o aumento da velocidade de crescimento da biomassa, conforme foi verificado por Chen et al. (2008).

5.5.3 Fator de rendimento observado da biomassa (Y_{obs})

O fator de rendimento observado da biomassa relaciona a quantidade de biomassa (SSV) gerada com a quantidade de matéria orgânica (DQO) degradada. De acordo com Jordão e Pessôa (2009), o valor de Y_{obs} depende: (i) da idade do lodo, uma vez que o aumento da idade do lodo promove o aumento da autodestruição dos microrganismos; (ii) da temperatura (diminui com a elevação da temperatura), uma vez que a taxa de respiração endógena aumenta com a elevação da temperatura, e; (iii) da quantidade de SSV não biodegradável afluente ao sistema. Os valores de Y_{obs} durante o período de monitoramento do reator estão apresentados na figura 27.

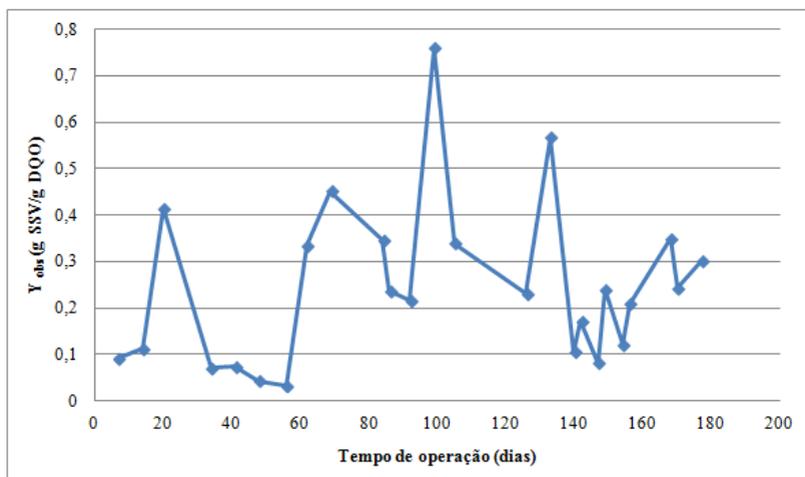
Houve grande variação de Y_{obs} durante o tempo de operação do reator. A tendência inicial foi o decréscimo de Y_{obs} , que passou de 0,09 g SSV/g DQO (1° dia) para 0,03 g SSV/g DQO (56° dia). Nas semanas seguintes, Y_{obs} voltou a aumentar e atingiu o valor de 0,45 g SSV/g DQO no 69° dia.

No período inicial de operação do reator (formação de grânulos), Y_{obs} apresentou o valor médio de 0,20 g SSV/g DQO. Durante o período de predomínio da biomassa granular no reator, o valor médio de Y_{obs} subiu para 0,28 g SSV/g DQO. Esses valores encontram-se abaixo do valor reportado por Akaboci (2013), de 0,62 g SSV/g DQO, e também abaixo da faixa observada por Mosquera-Corral et al. (2011), de 0,33 a 0,48 g SSV/g DQO, ambos estudos envolvendo biomassa granular aeróbia.

Esses valores podem, a princípio, sugerir que houve um aumento da taxa de produção de biomassa à medida que os grânulos foram sendo formados. Entretanto, essa dedução não é necessariamente correta. Pelo fato de o fator Y_{obs} ser calculado com base na concentração de SSV no efluente do reator, é importante comparar o modo de operação do reator em cada um dos períodos. Como mencionado anteriormente, durante as primeiras semanas de operação do reator

ocorreu uma perda maior de biomassa no efluente final, por causa da redução do tempo de sedimentação. Ou seja, nesse caso, parte do descarte de sólidos a cada ciclo era causado pela diminuição do tempo de sedimentação, e não só pelo crescimento da biomassa no reator.

Figura 27 – Variação do Y_{obs} ao longo do período de operação do reator.



Os parâmetros biocinéticos referentes a grânulos aeróbios dependem de diversos fatores internos e externos ao sistema, e esta pesquisa não teve como objetivo realizar uma análise minuciosa desses parâmetros. Entretanto, os resultados obtidos, quando comparados com outros estudos, podem servir para auxiliar a compreensão do funcionamento de um RBSG em escala piloto alimentado com esgoto sanitário em condições de clima subtropical.

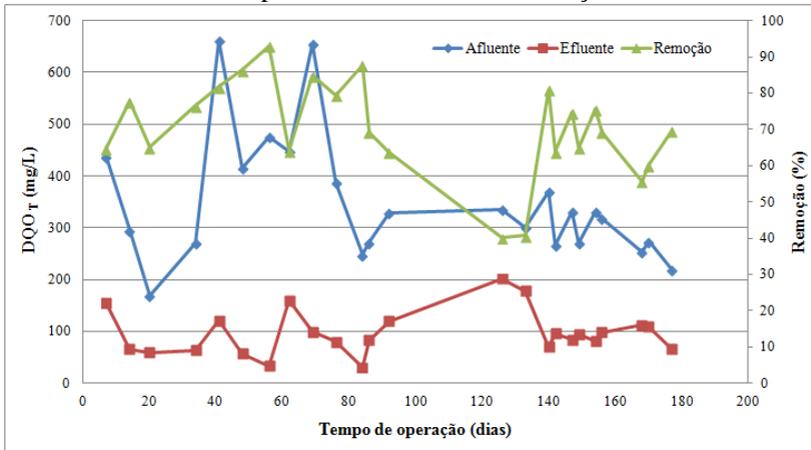
5.6 Remoção de matéria orgânica, de sólidos suspensos e de nitrogênio

5.6.1 Comportamento das variáveis DQO total, DQO solúvel e DBO_{5,20}

Realizou-se a avaliação do comportamento da matéria carbonácea por meio do monitoramento das variáveis DQO total (DQO_T), DQO solúvel (DQO_S) e DBO referente a 5 dias a 20°C (DBO_{5,20}).

Como pode ser visto na figura 28, houve uma grande oscilação na concentração de DQO_T do esgoto bruto, que variou de 169 a 661 mg/L. Essa variação é típica de esgotos sanitários em condições reais, e fez com que o sistema estivesse submetido a diferentes cargas orgânicas ao longo do tempo. Durante o período monitorado, a DQO_T do esgoto bruto apresentou um valor médio de 335 ± 123 mg/L.

Figura 28 – Variação das concentrações de DQO total afluente e efluente ao reator, e respectivas eficiências de remoção.



Durante as primeiras semanas de operação do reator, quando a biomassa era predominantemente formada por flocos, com uma concentração média de SSV de 1.143 mg/L, a eficiência média de remoção de DQO_T foi 78%. Essa remoção relativamente satisfatória deve-se parcialmente à elevada quantidade de biomassa presente no reator durante as primeiras semanas de operação.

Após a lavagem da biomassa e a formação dos grânulos, a concentração de SSV diminuiu para 584 mg/L, e a eficiência média de remoção de DQO_T passou para 61%. Esse valor, apesar de não ser elevado, pode ser considerado positivo, uma vez que o RBSG foi operado com uma baixa concentração de biomassa, que foi perdida durante o período de *start-up* do reator. A concentração média de DQO_T no efluente do RBSG foi de 121 mg/L. A partir do 140° dia de operação, quando o RBSG alcançou seu estágio mais estável, a eficiência média de remoção de DQO_T foi de 68%, atingindo picos de 81% de remoção.

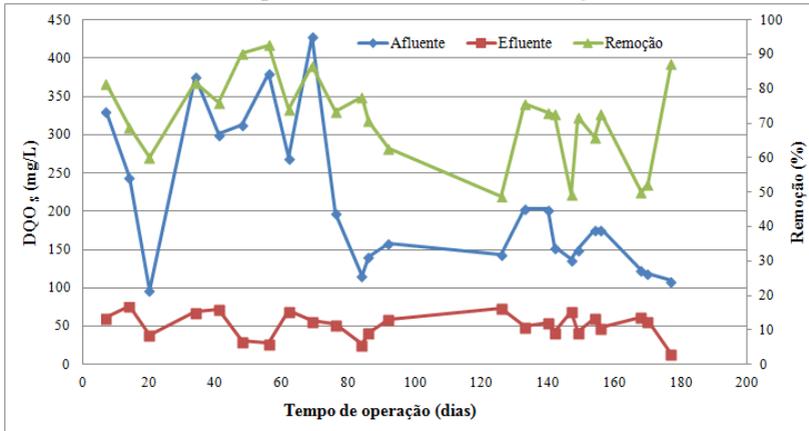
De acordo com Von Sperling (2002), a concentração média de SSV em um sistema de lodos ativados é de cerca de 3.000 mg/L. Ou seja, mesmo com uma concentração de biomassa 5 vezes menor do que em um sistema de lodos ativados convencional, o RBSG alcançou uma remoção média de DQO_T de 68%, chegando a ultrapassar 80% em algumas ocasiões.

Durante o período de formação de grânulos, a concentração média de DQO_T afluente foi de 405 mg/L. Após a formação dos grânulos, a concentração média de DQO_T afluente passou para 283 mg/L. Esse fato também pode ter afetado o desempenho do RBSG e evitado que fossem alcançadas maiores eficiências, uma vez que a aplicação de menores cargas orgânicas pode prejudicar a eficiência de remoção, em termos percentuais.

A DQO_S do esgoto bruto também apresentou grande oscilação, uma vez que também depende da flutuação das características do esgoto sanitário. Os valores de DQO_S do esgoto bruto variaram entre 96 a 428 mg/L, como pode ser visto na figura 29. Durante o período monitorado, a DQO_S apresentou um valor médio de 207 ± 96 mg/L.

O comportamento da DQO_S foi muito similar ao da DQO_T. Durante as primeiras semanas de operação do reator, quando a biomassa era predominantemente formada por flocos com uma concentração de SSV de 1.143 mg/L, a remoção média de DQO_S foi de 78%. Após a lavagem da biomassa e a formação dos grânulos, a concentração de SSV diminuiu para 584 mg/L, e a eficiência média de remoção de DQO_S passou para 63%. A partir do 140° dia de operação, quando o RBSG alcançou seu estágio mais estável, a eficiência média de remoção de DQO_S foi de 66%, atingindo picos de 88% de remoção. A concentração média de DQO_S no efluente do RBSG foi de 55,0 mg/L.

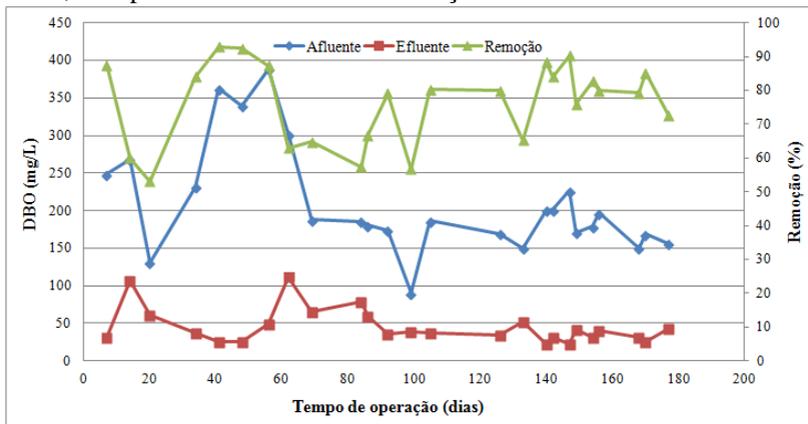
Figura 29 – Variação das concentrações de DQO solúvel afluente e efluente ao reator, e respectivas eficiências de remoção.



Novamente, ressalta-se que esse valor não deve ser analisado isoladamente, e sim em relação aos diversos fatores envolvidos. Primeiramente, deve-se considerar a concentração de sólidos presentes no RBSG, que era metade do valor verificado na etapa de formação dos grânulos. Além disso, como mencionado anteriormente, houve uma diminuição da concentração de DQO_s afluente ao reator, que passou de 278 mg/L (durante a formação dos grânulos) para 151 mg/L (após a formação dos grânulos). Essa diminuição da carga orgânica aplicada pode ter influenciado o desempenho do RBSG, em termos de percentuais de remoção. Dessa forma, nota-se que a baixa concentração de DQO_s afluente, juntamente com a diminuição da concentração de SSV no reator, podem ter evitado que o RBSG alcançasse maiores eficiências, uma vez que a aplicação de menores cargas orgânicas e a presença de menos microrganismos podem prejudicar a eficiência de remoção.

Assim como ocorreu com a DQO_T e com a DQO_s, a DBO do esgoto bruto também apresentou uma oscilação característica de esgotos sanitários, variando entre 90 e 388 mg/L, e apresentando um valor médio de 210 ± 73 mg/L ao longo do período de monitoramento, como pode ser visto na figura 30.

Figura 30 – Variação das concentrações de DBO afluente e efluente ao reator, e respectivas eficiências de remoção.



O valor médio de DBO afluente ao reator durante o período de formação de grânulos foi de 265 mg/L. Após a formação dos grânulos, quando o RBSG adquiriu maior estabilidade, a DBO média afluente diminuiu para 173 mg/L. Entretanto, mesmo com essa redução de carga orgânica aplicada, a eficiência média de remoção de DBO aumentou de 74 para 78%. Novamente, embora essa diferença não tenha sido muito elevada, ela é notável pelo fato de a quantidade de biomassa presente no reator ter sido reduzida à metade (passou de 1.143 para 584 mg SSV/L). Ou seja, mesmo com a diminuição da concentração de microrganismos no sistema, a eficiência de remoção aumentou. Os valores médios de DBO efluente antes e após a formação dos grânulos foram 59,6 e 36,4 mg/L, respectivamente.

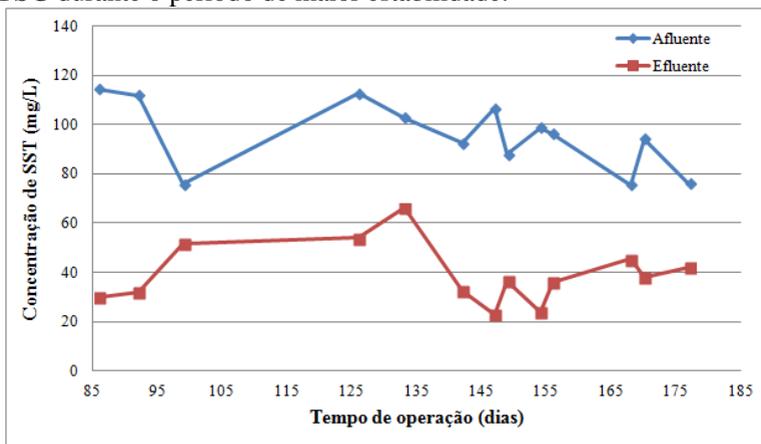
O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina, por meio da Resolução n° 430/2011, que efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários devem respeitar certas condições para serem lançados em corpos hídricos receptores. Quanto à DBO_{5,20}, o valor máximo permitido é de 120 mg/L, sendo que esse limite só poderá ser ultrapassado caso o sistema atinja eficiência mínima de remoção de 60%. Em âmbito estadual, as condições exigidas para lançamento de efluentes sanitários são um pouco mais restritivas. De acordo com a Lei n° 14.675/2009, que instituiu o Código Estadual de Meio Ambiente de Santa Catarina, o valor máximo permitido para DBO_{5,20} é de 60 mg/L, sendo que esse limite só poderá ser ultrapassado caso o sistema de tratamento atinja eficiência mínima de remoção de

80%. Portanto, de acordo com a legislação vigente, o efluente do RBSG atendeu às exigências mínimas referentes à remoção de matéria orgânica, respeitando tanto a legislação federal quanto a legislação estadual.

5.6.2 Comportamento dos sólidos suspensos

A avaliação do desempenho do reator quanto à remoção de material particulado foi feita com base nas concentrações de SST no esgoto bruto e no efluente tratado. Na figura 31, são apresentadas as concentrações de SST afluente e efluente ao reator. Foi considerado somente o período estável do RBSG, visto que, durante a formação dos grânulos, o *wash-out* do lodo comprometeu a caracterização e a interpretação dos valores de SST efluentes ao reator.

Figura 31 – Variação das concentrações de SST afluente e efluente ao RBSG durante o período de maior estabilidade.



As concentrações de SST afluente e efluente ao reator apresentaram valores médios de 93 ± 17 e 39 ± 13 mg SST/L, respectivamente, durante o período de operação estável do RBSG. A eficiência de remoção de SST variou entre 32 e 72%, apresentando um valor médio de $58 \pm 16\%$.

De acordo com a Resolução CONAMA n° 430/2011, o lançamento de esgotos sanitários deve ser precedido de tratamento que garanta uma remoção mínima de 20% de sólidos suspensos totais, após desarenação. O Código Estadual de Meio Ambiente de Santa Catarina

(Lei nº 14.675/2009) estabelece que o limite para materiais sedimentáveis deve ser fixado pelo órgão licenciador em cada caso, após estudo de impacto ambiental realizado pelo interessado. Assim, nota-se que a qualidade do efluente do RBSG atendeu aos requisitos federais quanto à remoção de material particulado. Portanto, verifica-se que o RBSG pode, de fato, ser utilizado como uma unidade única de tratamento para a remoção de sólidos, não havendo a necessidade de inserção de um decantador a jusante do RBSG para a retirada do material particulado restante.

5.6.3 Comportamento da série nitrogenada

A avaliação do comportamento do nitrogênio foi realizada com base nos monitoramentos da série nitrogenada (amônia, nitrito e nitrato) e da remoção de nitrogênio total.

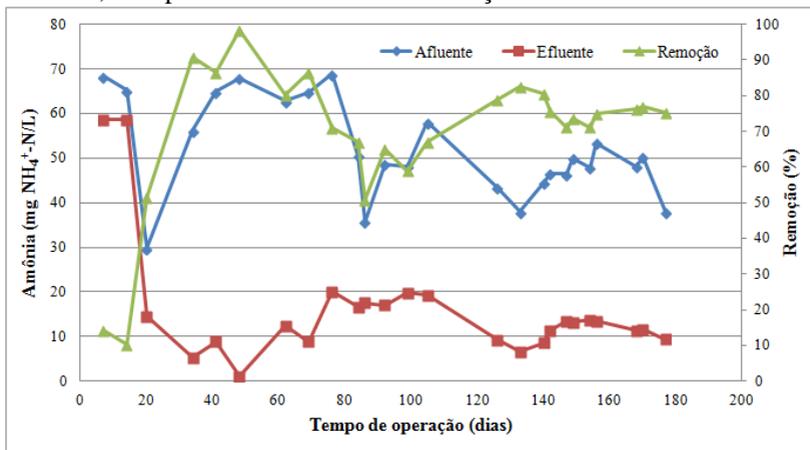
A concentração de nitrogênio amoniacal afluente ao reator também sofreu considerável oscilação durante o período de monitoramento, como pode ser visto na figura 32. Essa variação da concentração de amônia, assim como a variação da concentração de DQO, é típica de esgotos sanitários em condições reais, e fez com que o sistema estivesse submetido a diferentes cargas nitrogenadas ao longo do tempo. Durante o período monitorado, a concentração de nitrogênio amoniacal variou entre 11 e 69 mg NH_4^+ -N/L, e apresentou um valor médio de 52 ± 11 mg NH_4^+ -N/L.

Durante as primeiras semanas de operação do reator, quando a biomassa era predominantemente formada por flocos, a remoção média de NH_4^+ -N foi de 65%. Após a lavagem da biomassa e a formação dos grânulos, a eficiência média de remoção de NH_4^+ -N aumentou para 72%, tendo atingido valores acima de 83%. Esses resultados são condizentes com estudos de Mosquera-Corral et al. (2005), de Qin e Liu (2006) e de Wei et al. (2012), que apontam a boa eficiência da biomassa granular em remover nitrogênio amoniacal de águas residuárias.

É importante observar que esse aumento na eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal verificado durante a fase de predomínio de biomassa granular foi alcançado com uma menor concentração de microrganismos no reator. Ou seja, mesmo com a diminuição da concentração de biomassa, que passou de 1.143 para 584 mg SSV/L, houve um aumento na eficiência de remoção de amônia. Assim, percebe-se que os microrganismos existentes nos grânulos consumiram o nitrogênio amoniacal mais intensamente do que os

microrganismos presentes nos flocos, mesmo estando em menor quantidade.

Figura 32 – Variação das concentrações de amônia afluente e efluente ao reator, e respectivas eficiências de remoção.



Durante a o período de formação de grânulos, a concentração média de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ afluente ao reator foi de 60 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$. Após a formação dos grânulos, a concentração média de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ afluente passou para 46 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$. Portanto, a redução da concentração de nitrogênio amoniacal ocasionou a diminuição da carga nitrogenada aplicada. Esse fato pode ter influenciado o desempenho do RBSG, e feito com que ele não atingisse a máxima eficiência possível, uma vez que a aplicação de menores cargas nitrogenadas pode prejudicar a eficiência de remoção, em termos percentuais.

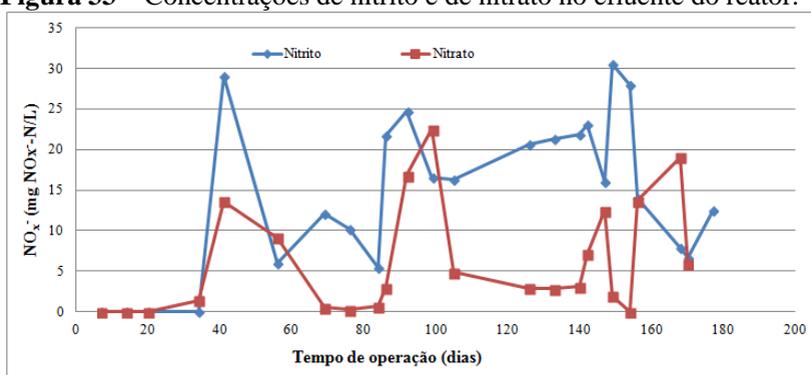
Akaboci (2013), ao operar um RBSG alimentado com esgoto contendo concentrações de nitrogênio amoniacal próximas a 90 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$ (muito superior aos valores observados no presente estudo), verificou maiores eficiências de remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$, próximas a 85%. Além disso, a concentração de biomassa reportada pelo autor foi de aproximadamente 1.500 mg SSV/L, cerca de 3 vezes superior ao verificado na presente pesquisa. Isso indica que a baixa concentração de microrganismos verificada no RBSG no presente estudo pode ter limitado remoções mais elevadas de nitrogênio amoniacal.

Os valores médios de concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ efluente do reator antes e após a formação dos grânulos foram 20,5 e 13,0 mg/L,

respectivamente. De acordo com a Resolução CONAMA n° 430/2011, a concentração máxima permitida de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ em efluentes tratados para que seu lançamento em corpos hídricos receptores seja permitido é de 20 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, sendo que não há um valor específico para esgoto sanitário. Verifica-se, portanto, que após a biomassa granular passar a predominar no reator, o limite de lançamento de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ foi respeitado, e o efluente do RBSG atendeu a legislação.

A variação das concentrações de nitrito e de nitrato efluentes do reator pode ser vista na figura 33.

Figura 33 – Concentrações de nitrito e de nitrato no efluente do reator.



Nas primeiras semanas, a formação de nitrito e de nitrato foi baixa, sendo as concentrações de $\text{NO}_x^-\text{-N}$ próximas a zero. Essa baixa formação de $\text{NO}_x^-\text{-N}$ pode ser explicada pelo fato de que os microrganismos nitrificantes (autotróficos) são relativamente sensíveis a variações ambientais, e sua velocidade de crescimento é menor do que a das bactérias heterotróficas (WIJFFELS e TRAMPER, 1995). Portanto, os organismos nitrificantes demoraram mais para se estabilizarem após serem submetidos a elevado estresse ao serem retirados da ETE Insular, inoculados no reator e passarem pelo processo de lavagem da biomassa. Ainda, de acordo com Bernet e Sperandio (2009), o crescimento de bactérias nitrificantes ocorre de maneira mais lenta e escassa, em comparação aos microrganismos heterotróficos.

Durante as semanas seguintes de operação do reator, a biomassa nitrificante foi adquirindo maior estabilidade, e a formação de $\text{NO}_x^-\text{-N}$ passou a ocorrer de forma mais expressiva. Durante o período de formação dos grânulos, a concentração média de nitrito no efluente do

reator foi 7,0 mg NO_2^- -N/L. Para o nitrato, a concentração média verificada foi 3,1 NO_3^- -N/L.

Após a formação dos grânulos, quando o RBSG passou a funcionar de maneira mais estável, as concentrações médias de nitrito e de nitrato no efluente do reator foram 18,8 mg NO_2^- -N/L e 7,8 mg NO_3^- -N/L, respectivamente. Portanto, percebe-se que a formação de NO_X^- -N aumentou mais de 160% após a formação dos grânulos, mesmo com a diminuição da carga de amônia afluyente ao reator, como mencionado anteriormente. Por outro lado, a remoção de NT no RBSG não foi muito expressiva, atingindo uma eficiência média de 26,5%.

Dessa forma, verifica-se que o acúmulo de nitrito foi intensificado com a formação dos grânulos, uma vez que não ocorreu a nitrificação completa do nitrogênio amoniacal a nitrato. Esse acúmulo de nitrito no RBSG merece atenção, e será discutido nos tópicos adiante.

5.7 Monitoramento dos ciclos operacionais do RBSG

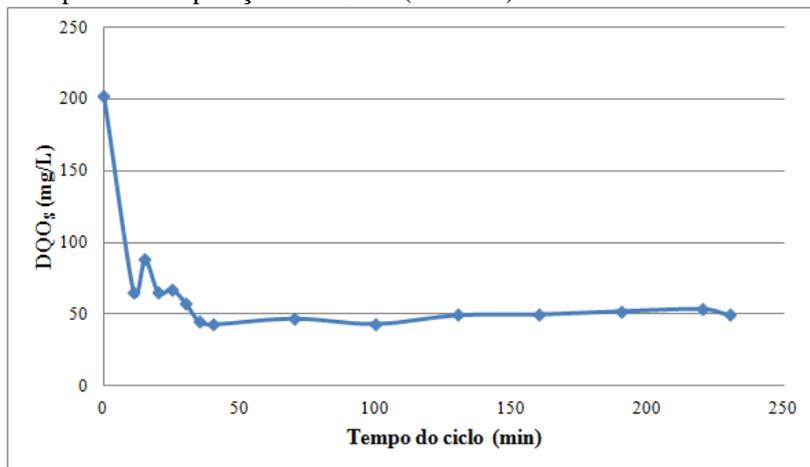
As concentrações de DQO solúvel, da série de nitrogênio (NH_4^+ -N, NO_2^- -N e NO_3^- -N) e de variáveis físico-químicas (pH, OD e temperatura) foram monitoradas ao longo de ciclos operacionais do reator. Os comportamentos dessas variáveis encontram-se apresentados nas figuras 34, 35 e 36, referentes a um ciclo padrão de operação do RBSG. Os dados referem-se ao ciclo realizado no 133º dia de operação do reator, que foi considerado representativo dos demais ciclos monitorados.

No 133º dia de operação do reator, as concentrações de SST e de SSV eram 1157 mg/L e 935 mg/L, respectivamente, o que corresponde a uma relação SSV/SST de 81%. Os valores de IVL estavam muito próximos, sendo o IVL_5 , o IVL_{10} e o IVL_{30} iguais a 88, 71 e 71 mL/g, respectivamente. Ou seja, o IVL_{10} apresentou o mesmo valor do IVL_{30} , indicando uma rápida sedimentação, uma vez que todo o lodo sedimentou em um intervalo de 10 minutos. Nesse mesmo dia, o diâmetro médio das partículas presentes no reator era 287 μm , sendo 55% da biomassa composta por grânulos.

5.7.1 Comportamento da DQO solúvel ao longo do ciclo

Na figura 34, é possível visualizar o comportamento da DQO ao longo do ciclo do RBSG.

Figura 34 – Variação da concentração de DQO solúvel ao longo de um ciclo padrão de operação do RBSG (133º dia).



Nota-se que a maior redução da concentração de DQO_s ocorreu nos momentos iniciais do ciclo. Após os primeiros 40 minutos do ciclo, a maior parte da matéria carbonácea rapidamente degradável já havia sido consumida pelos microrganismos. A partir desse ponto, a concentração se manteve praticamente constante. Nesse ciclo, os valores de DQO_s inicial e final foram 203 e 49 mg/L, respectivamente, correspondendo a uma eficiência de 76% de remoção de DQO_s.

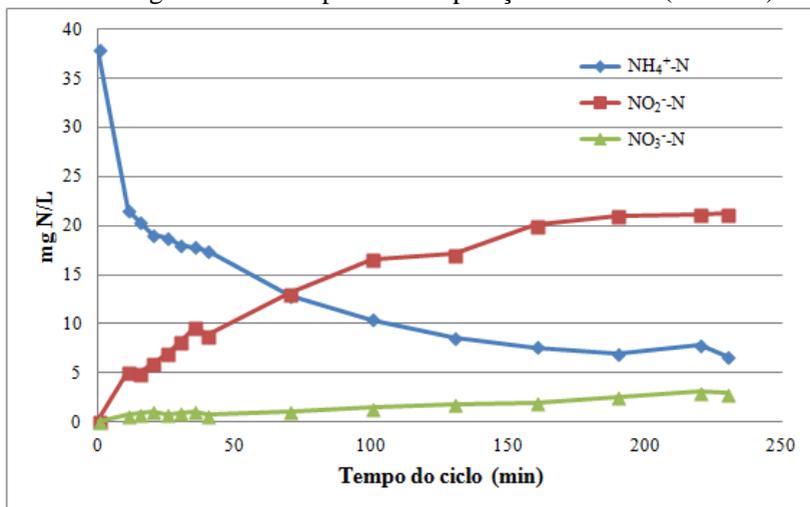
5.7.2 Comportamento da série nitrogenada ao longo do ciclo

Na figura 35, estão apresentadas as variações das concentrações de amônia, de nitrito e de nitrato ao longo do ciclo do RBSG.

O gráfico indica um decréscimo da concentração de amônia nos primeiros minutos do ciclo, que cai de 38,0 para 21,6 mg NH₄⁺-N/L. Esse decaimento ocorre devido ao processo de diluição do esgoto bruto com o licor misto do ciclo anterior presente no reator, e não por causa do processo de nitrificação. Em seguida, durante os primeiros 40 minutos do ciclo (período de maior consumo de DQO_s pela biomassa), nota-se um pequeno declínio da concentração de amônia, que passa de 21,6 para 17,4 mg NH₄⁺-N/L. O processo de nitrificação se intensifica

após os primeiros 40 minutos, a partir do momento em que a concentração de DQO_s se mantém aproximadamente constante. Ao final do ciclo, verificou-se uma concentração de amônia de 6,6 mg NH₄⁺-N/L, correspondendo a uma remoção de 83%.

Figura 35 – Variação das concentrações de amônia, de nitrito e de nitrato ao longo de um ciclo padrão de operação do RBSG (133° dia).



Diferentemente da DQO, a concentração de amônia só se estabiliza após um período de 200 minutos, necessitando de ciclos com maior duração. Wagner (2011), utilizando esgoto sanitário coletado no mesmo ponto de captação da presente pesquisa, verificou, em um RBSG de 11 L, que ciclos com duração de 3 horas resultavam em baixo desempenho do reator quanto à remoção (conversão) da amônia (18% de eficiência). Quando a duração dos ciclos passou para 4 horas, os resultados foram mais satisfatórios (69-96% de eficiência).

O comportamento do nitrito foi o oposto do comportamento da amônia. Durante os minutos iniciais, a concentração de nitrito aumentou de 0,11 para 5,19 mg NO₂⁻-N/L, pois ocorreu a mistura do esgoto bruto (pobre em nitrito) com o licor misto do ciclo anterior presente no reator (rico em nitrito). A partir desse momento, a concentração de nitrito passou a aumentar até o final do ciclo, quando alcançou o valor final de 21,27 mg NO₂⁻-N/L. Nota-se, portanto, que o processo de nitrificação não ocorreu de forma completa, pois, caso tivesse ocorrido, teria sido verificada uma notável oxidação de nitrito para a formação de nitrato.

A concentração de nitrato, por sua vez, não apresentou tanta variação ao longo do ciclo quanto as concentrações de amônia e de nitrito. Apesar de a concentração de nitrato ter aumentado de 0,04 mg NO_3^- -N/L (esgoto bruto) para 2,91 mg NO_3^- -N/L (fim do ciclo), a análise do gráfico permite concluir que essa variação foi muito inferior às variações de concentração de amônia e de nitrito. Assim, com a baixa formação de nitrato, não foi observada uma desnitrificação muito expressiva. Apesar de a remoção de amônia ter atingido 83%, como mencionado anteriormente, a remoção de nitrogênio total (NT) observada neste ciclo foi de apenas 24,5%.

O acúmulo de nitrito verificado no RBSG pode ter diversas causas, tais como concentração de OD, pH e temperatura. Sabe-se que o pH e a temperatura influenciam a formação de NH_3 e de HNO_2 , que podem agir como inibidores das bactérias atuantes nos processos de nitrificação e de nitratação. Estudos feitos por Wang et al. (2007), Figueroa et al. (2008), Jungles (2011), Wagner (2011) e Akaboci (2013), todos envolvendo biomassa granular aeróbia, também corroboram a ocorrência de acúmulo de nitrito nesse tipo de sistema.

De acordo com Van Haandel et al. (2009), em condições de temperaturas próximas a 20°C, a velocidade de nitratação é maior do que a de nitrificação, o que não favorece o acúmulo de nitrito. Porém, quando a temperatura está próxima a 25°C, a velocidade de nitratação é maior do que a de nitratação, o que favorece o acúmulo de nitrito. Isso ajudaria a explicar o acúmulo de nitrito verificado no ciclo do RBSG, uma vez que a temperatura ficou muito próxima a 25°C durante a maior parte do ciclo, como será apresentado mais adiante.

Em alguns casos, o acúmulo de nitrito é visto como uma característica desejável, uma vez que possibilita a remoção de nitrogênio pela via curta ou nitrificação parcial (CIUDAD et al., 2005). Essa rota de transformação do nitrogênio só é possível se a nitratação for inibida, sem prejudicar a oxidação do nitrogênio amoniacal. Assim, o nitrito acumulado poderá ser reduzido a formas gasosas de nitrogênio sem ter sido antes convertido a nitrato (JIANLONG E NING, 2004; CIUDAD et al., 2007).

Zhong et al. (2009) e Aslan et al. (2009) citam o controle do OD, do pH, das concentrações de NH_3 e de ácido nitroso livre (HNO_2) como sendo fatores-chave para o acúmulo de nitrito. Essa rota de remoção de nitrogênio apresenta algumas vantagens em relação à desnitrificação a partir do nitrato, tais como: (i) menor demanda de oxigênio, (ii) redução de aproximadamente 40% do substrato necessário

para a desnitrificação heterotrófica, (iii) redução da produção de lodo, e (iv) possível aumento da velocidade de desnitrificação (TURK e MAVINIC, 1989).

Apesar de o acúmulo de nitrito beneficiar a desnitrificação em alguns casos, isso não ocorreu no presente estudo, uma vez que a remoção de NT não alcançou um valor muito expressivo, atingindo apenas 24,5% de eficiência. Além disso, como será discutido nos tópicos adiante, a elevada concentração de nitrito pode ter sido uma das causas responsáveis pela geração de N_2O pelo RBSG.

5.7.3 Comportamento das variáveis OD, pH e temperatura ao longo do ciclo

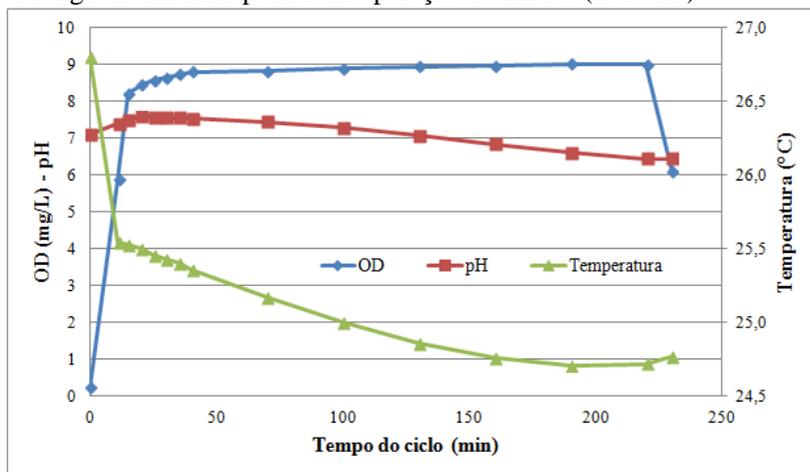
Na figura 36, são mostrados os valores de OD, de pH e de temperatura verificados ao longo de um ciclo do RBSG.

O OD no esgoto bruto apresentou o valor de 0,24 mg/L. Nos primeiros instantes da fase de aeração, quando ocorreu a mistura do esgoto bruto com o lodo presente no reator, o OD aumentou para 5,8 mg/L. Após os primeiros 5 minutos de aeração, o OD se manteve permanentemente acima de 8,2 mg/L durante toda a etapa aeróbia, atingindo o valor de 9,0 mg/L ao final da aeração. As altas concentrações de OD verificadas são consequência da elevada vazão de ar (32 L/min) fornecida ao RBSG para manter a força de cisalhamento responsável por formar e manter os grânulos aeróbios. Ao final do ciclo, após a etapa de sedimentação, o efluente do RBSG apresentou uma redução da concentração de OD para 6,1 mg/L, uma vez que a aeração havia sido cessada.

Estudos de Ni et al. (2009) e de Yuan e Gao (2010) indicaram que a concentração de OD no licor misto interfere consideravelmente na eficiência de remoção de nitrogênio em um RBSG, devido à difusão de oxigênio para o interior dos grânulos. As BON apresentam uma maior afinidade com o oxigênio do que as BOA, fazendo com que, sob baixas concentrações de OD, a velocidade de formação de nitrito seja superior à de formação de nitrato (CARRERA et al., 2004; VÁZQUEZ-PADÍN et al., 2010). Valores de OD abaixo de 2 mg/L podem favorecer o acúmulo de nitrito no meio líquido, segundo Garrido et al. (1997). Entretanto, conforme mostrado no gráfico, os valores de OD ao longo do ciclo ficaram muito acima disso, variando de 5,8 mg/L no início da aeração a 9,0 ao final da aeração. Portanto, conclui-se que a

concentração de OD não foi responsável pelo acúmulo de nitrito verificado no RBSG.

Figura 36 – Variação das concentrações de OD, de pH e de temperatura ao longo de um ciclo padrão de operação do RBSG (133º dia).



O pH do esgoto bruto apresentou o valor de 7,11, muito próximo da neutralidade. Após a mistura do esgoto bruto com o lodo do reator, nos primeiros minutos da aeração, foi verificado um pequeno aumento do pH para 7,58. A partir desse momento, o pH passou a diminuir ao longo do ciclo, atingindo um valor final de 6,45. Esse comportamento do pH foi devido à ocorrência do processo de nitrificação, como mencionado anteriormente. Sabe-se que condições aeróbias favorecem a nitrificação, que tem como consequências a redução do pH e o consumo de alcalinidade (VON SPERLING, 2002; METCALF & EDDY, 2003), como pôde ser verificado neste estudo.

A temperatura inicial do esgoto bruto era 26,8°C. Após a homogeneização do esgoto bruto com o lodo do reator, a temperatura da mistura diminuiu para 25,6°C, uma vez que o lodo encontrava-se a uma temperatura inferior à do esgoto bruto. Durante todo o ciclo, a temperatura foi gradativamente reduzida até atingir o valor final de 24,8°C. Essa redução de 0,8°C durante o período de aeração pode ser explicada pelo fato de a injeção de ar na coluna líquida causar um resfriamento do sistema, uma vez que a temperatura do ar estava mais baixa do que a temperatura do esgoto bruto (que permanecia no

reservatório externo exposto ao sol, antes de passar para o reservatório interno). Portanto, houve a transferência de calor do licor misto para as bolhas de ar, que acabavam por escapar para a atmosfera, reduzindo a temperatura do sistema. Como mencionado anteriormente, de acordo com Van Haandel et al. (2009), a temperatura observada nesse ciclo (próxima a 25°C) pode ter sido um dos fatores responsáveis pelo acúmulo de nitrito observado.

Entretanto, o comportamento da temperatura não foi assim em todos os ciclos. Em alguns casos, houve um aumento da temperatura. Esse aumento da temperatura ocorria geralmente nos dias com temperaturas mais amenas e com a presença de sol, uma vez que o ar era mais rapidamente aquecido pelo sol do que o esgoto no reservatório. Dessa forma, ocorria a transferência de calor do ar para a massa líquida durante a aeração. Em outros casos, a temperatura se manteve praticamente constante ao longo do ciclo, sem sofrer alterações.

5.8 Emissões de N₂O

No momento em que a biomassa granular passou a predominar no reator (84° dia de operação), foi iniciado o monitoramento da emissão de N₂O pelo RBSG. De forma a elucidar mais claramente os resultados obtidos, as emissões de N₂O serão aqui analisadas separadamente em: (i) durante o ciclo operacional do RBSG, e (ii) durante o período de monitoramento do RBSG.

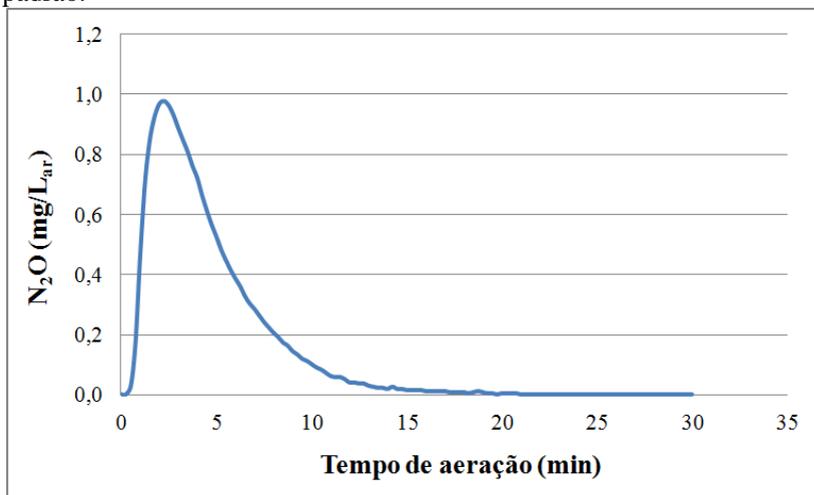
5.8.1 Emissões de N₂O durante o ciclo operacional do RBSG

A variação da concentração de N₂O emitido pelo RBSG em um ciclo padrão pode ser observada na figura 37. Essa figura refere-se ao monitoramento realizado no 170° dia de operação do reator, que pôde ser considerado representativo dos demais ciclos monitorados. As medições de N₂O indicaram que a emissão não foi constante durante as etapas do ciclo, havendo momentos nos quais a emissão era elevada e momentos nos quais a emissão era reduzida.

Foi verificado que a emissão de N₂O tinha início no começo da etapa de aeração de cada ciclo do RBSG. O pico de concentração de N₂O ocorria nos momentos iniciais da aeração, entre os tempos de 2' e de 2'30". O valor médio da concentração de pico de N₂O foi de 1,035 ± 0,467 mg/L_{ar} (ou 580 ± 262 ppm) Após alguns minutos de aeração, a

emissão de N_2O diminuía até tornar-se nula, como pode ser observado na figura 37, referente ao monitoramento realizado no 170º dia de operação do RBSG.

Figura 37 – Variação da concentração de N_2O emitido em um ciclo padrão.



Em média, a totalidade das emissões de N_2O ocorreu no intervalo compreendido entre 0 e 24 minutos de aeração. No entanto, nos primeiros 7 minutos da etapa aeróbia a maior parte do N_2O acumulado já havia sido liberada para a atmosfera.

O fato de o pico de emissão de N_2O ocorrer no início da aeração não significa que este seja o momento de maior produção de N_2O pelos microrganismos. Yang et al. (2013) realizaram estudo sobre a emissão de N_2O por um reator de único estágio com processo de nitrificação parcial/anammox, e sugeriram que durante a etapa anóxica do ciclo de um reator em bateladas sequenciais ocorre a produção de N_2O pelos microrganismos presentes no licor misto. No entanto, como não há fluxo de ar durante a etapa anóxica, o N_2O produzido fica retido nos interstícios do licor misto, se acumulando durante esta etapa. Mello et al. (2013), ao investigarem a emissão de N_2O por uma ETE de lodos ativados com aeração intermitente, observaram que menos de 1% do N_2O produzido era emitido na ausência de aeração.

Portanto, quando a aeração tem início, o N_2O que havia sido acumulado no licor misto durante a etapa anóxica é liberado. Isso ocorre

devido à agitação provocada pelas bolhas de ar ascendentes, o que provoca um pico na concentração de N_2O emitido no início da fase aeróbia e faz com que o início da aeração promova uma alta liberação de N_2O . Após alguns minutos, todo o N_2O acumulado acaba sendo liberado para a atmosfera, e a emissão diminui para valores próximos de zero.

Sun et al. (2013) avaliaram a emissão de N_2O por um sistema de tratamento de efluentes com etapas anóxicas/anaeróbias/aeróbias (A^2O) e também verificaram um acúmulo de N_2O no licor misto durante as etapas de sedimentação e de decantação, quando a desnitrificação ocorria sob baixos valores de DQO.

A suposição de que o N_2O emitido no começo da etapa aeróbia tenha sido produzido durante a etapa anóxica é coerente com estudos de outros autores. Kampschreur et al. (2008) verificaram que altas concentrações de OD durante a nitrificação dificultam a produção de N_2O pelos microrganismos. No caso do RBSG em estudo, os valores de OD durante a etapa aeróbia se mantiveram entre 8,0 e 9,2 mg/L, ou seja, muito próximo do valor de saturação de OD, o que evitaria a formação de N_2O .

Ainda, de acordo com Tallec et al. (2006), a produção de N_2O fica extremamente reduzida em condições de aeração completa (sem limitação de oxigênio), tal como ocorre durante a etapa aeróbia do ciclo do RBSG. Entretanto, segundo Kampschreur et al. (2009), apesar de a aeração elevada não favorecer a formação de N_2O , altas vazões de ar aumentam a emissão deste gás para a atmosfera, pelo fato de promoverem o *stripping* do N_2O . No presente estudo, este fenômeno pôde ser verificado e confirmado. Castro-Barros et al. (2015), ao analisarem as emissões de N_2O por um reator de lodo granular em escala real, também constataram um comportamento similar. Os autores verificaram o acúmulo de N_2O na fase líquida concomitantemente com a baixa conversão de amônia durante os períodos de aeração reduzida. Quando a aeração era intensificada, ocorria a emissão de N_2O por *stripping*.

O fato de a concentração de OD durante a etapa anóxica também ser elevada (próxima a 4,0 mg/L) corrobora a hipótese de que a formação de N_2O ocorre durante esta etapa. Tsuneda et al. (2005) verificaram que o OD interfere diretamente na eficiência da desnitrificação, atuando principalmente na enzima óxido nitroso redutase. Essa enzima, por sofrer maior inibição pelo OD que as demais enzimas envolvidas, faz com que, sob elevadas concentrações de OD, o N_2O se acumule no meio. Ou seja, elevados valores de OD durante a

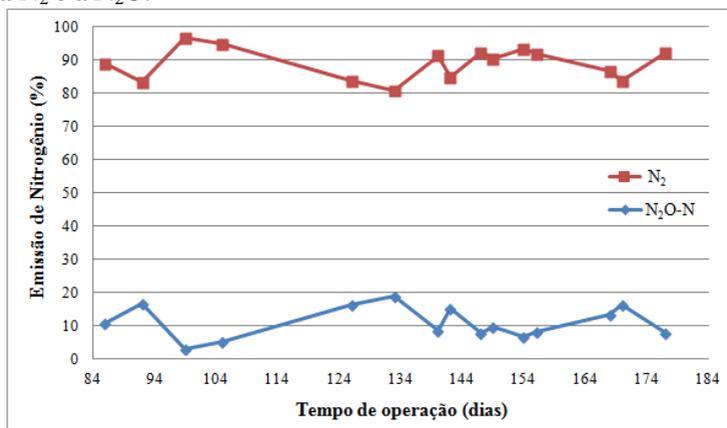
etapa anóxica dificultariam a ocorrência de desnitrificação completa a N_2 , e causariam um acúmulo de N_2O , uma vez que a enzima responsável pela redução do N_2O a N_2 teria sido inibida.

Outro fator que provavelmente exerceu influência na produção de N_2O pelo RBSG foi o fato de ter ocorrido acúmulo de nitrito durante a nitrificação. Estudos realizados por Beaumont et al. (2004) e por Shaw et al. (2006) indicaram que concentrações elevadas de NO_2^- podem interferir positivamente na emissão de N_2O , fazendo do NO_2^- uma das variáveis importantes no controle da emissão de N_2O durante a nitrificação em sistemas de lodos ativados. De acordo com Kim et al. (2010), algumas BOA podem reduzir NO_2^- e liberar N_2O sob determinadas condições, por meio da desnitrificação nitrificante.

5.8.2 Emissões de N_2O durante o período de monitoramento do RBSG

Calculou-se a quantidade total de nitrogênio desnitrificado em cada ciclo do reator com base nas concentrações de nitrogênio total afluente e efluente ao RBSG. A partir deste valor, e com a utilização das equações 8 e 9, foram calculadas as frações absolutas e percentuais (em relação ao nitrogênio desnitrificado) de N_2O e de N_2 liberados por desnitrificação. Na figura 38, pode-se analisar a variação das porcentagens de emissão de nitrogênio desnitrificado sob a forma de N_2O e de N_2 ao longo do período de monitoramento do RBSG.

Figura 38 – Distribuição percentual do nitrogênio desnitrificado a N_2 e a N_2O .



Do total de nitrogênio desnitrificado, a maior parte foi convertida em N_2 ($89 \pm 5\%$), enquanto apenas uma fração reduzida foi convertida em N_2O ($11 \pm 5\%$). Isso indica que, embora o processo de desnitrificação não tenha ocorrido de maneira ideal, a produção de N_2 predominou sobre a produção de N_2O , em uma razão de 9:1.

Na tabela 5, estão apresentadas as quantidades mássicas e percentuais de nitrogênio emitido por ciclo do RBSG por meio da desnitrificação.

Tabela 5 – Quantidade de nitrogênio desnitrificado a N_2O e a N_2 por ciclo do RBSG.

Desnitrificação				
Parâmetro	Composto	Média (n = 15)	Mínimo	Máximo
Massa (grama/ciclo)	N_2O-N	$0,09 \pm 0,04$	0,017	0,138
	N_2	$0,77 \pm 0,34$	0,490	1,592
	Total	$0,86 \pm 0,35$	0,55	1,71
Porcentagem (%)	N_2O-N	$11,0 \pm 4,8$	3,1	19,1
	N_2	$89,0 \pm 4,8$	80,9	96,9

A proporção média de N_2O emitido em relação ao nitrogênio total desnitrificado ($11,0 \pm 4,8\%$) verificada nessa pesquisa encontra-se dentro da faixa de valores observados por Foley et al. (2010), em estudo envolvendo sete ETEs na Austrália. Os autores reportaram uma ampla oscilação entre as porcentagens de nitrogênio desnitrificado a N_2O em relação ao nitrogênio total desnitrificado, variando de 0,06 a 25,3%. Vê-se, portanto, um comportamento similar entre o reator estudado no presente trabalho e as estações australianas de tratamento estudadas. Apesar de as condições de operação dos sistemas envolvidos não serem idênticas, a comparação é válida, uma vez que todos os sistemas em questão envolviam processos biológicos aeróbios e localizavam-se em regiões de clima tropical/subtropical.

Verificou-se uma emissão média de 0,09 g N_2O-N por ciclo do RBSG. Considerando o volume de efluente tratado em um ciclo do reator, e assumindo uma geração *per capita* de 160 L_{esgoto} /pessoa-dia, obteve-se, por meio da equação 16, um Fator de Emissão (FE) de N_2O de 95,6 g N_2O-N /pessoa-ano. Este valor está bastante acima do FE proposto pelas diretrizes do IPCC (2006), de 3,2 g N_2O /pessoa-ano (ou seja, 2,04 g N_2O-N /pessoa-ano) para o caso de estações de tratamento de esgoto com processos de nitrificação e desnitrificação controlados. Entretanto, o FE proposto pelo IPCC foi determinado com base em um único experimento de Czepiel et al. (1995), realizado em uma ETE em

Durham, no norte dos Estados Unidos (clima temperado). Sugere-se que a emissão de N_2O em sistemas de tratamento de efluentes localizados em regiões de clima tropical pode ser superior à emissão em regiões de clima temperado (BROTTO et al., 2010), o que ajudaria a explicar o FE obtido no presente estudo.

Apesar de o FE de N_2O obtido nesta pesquisa ser superior ao FE proposto pelo IPCC (2006), ele está de acordo com diversos estudos que reportam a emissão de N_2O por sistemas de lodos ativados. Daelman et al. (2013), ao estudarem a emissão de N_2O por uma ETE municipal de lodos ativados, reportaram um fator de emissão de 256 g N_2O -N/pessoa·ano. Este valor de FE reportado pelo autor é 125 vezes superior ao FE proposto pelo IPCC, e inclusive muito superior ao FE obtido na presente pesquisa. Mello et al. (2013), ao investigarem a emissão de N_2O por uma ETE de lodos ativados com aeração intermitente, observaram um FE de 8,76 g N_2O /pessoa·ano, isto é, 5,57 g N_2O -N/pessoa·ano. Esse FE observado pelos autores também é mais alto do que o FE proposto pelo IPCC (2006), embora seja inferior ao observado na presente pesquisa.

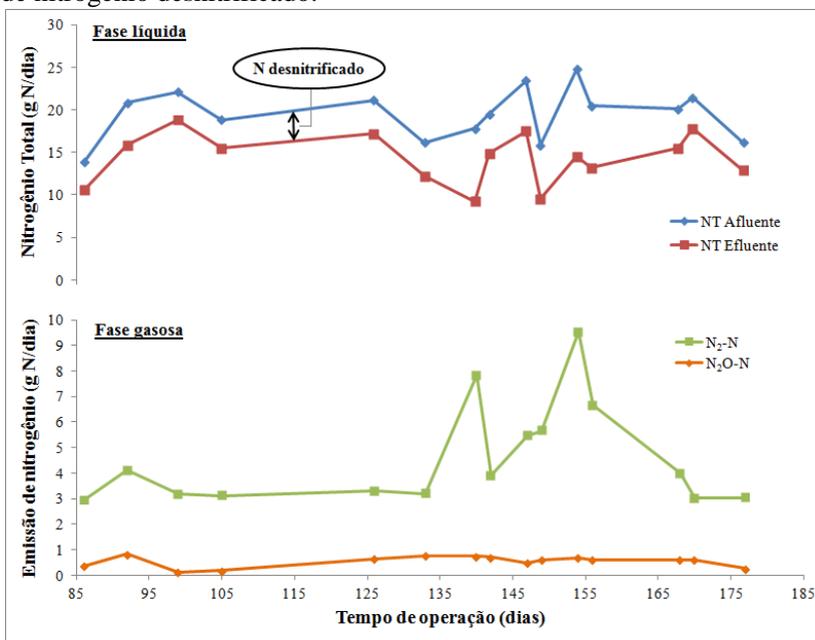
De forma a possibilitar uma visualização mais ampla dos processos envolvendo o nitrogênio, foi plotado o gráfico apresentado na figura 39. Nesta figura, pode-se observar a diferença entre a carga de NT afluente e a carga de NT efluente do reator (fase líquida). Essa diferença corresponde à quantidade de nitrogênio que foi removida da fase líquida por desnitrificação. A quantidade de nitrogênio desnitrificado (fase gasosa) lançada na atmosfera sob as formas de N_2 e de N_2O também pode ser visualizada na mesma figura.

Como mencionado anteriormente, nota-se que a maior parte da carga de nitrogênio desnitrificado foi emitida na forma de N_2 . Também foi verificada a emissão de N_2O em todos os monitoramentos realizados, embora a carga de emissão de N_2O tenha apresentado valores inferiores às cargas de emissão de N_2 . Em termos quantitativos, as cargas médias de emissão de nitrogênio para a atmosfera foram de $4,61 \pm 2,03$ g N_2 -N/dia e de $0,54 \pm 0,22$ g N_2O -N/dia.

O fator de emissão baseado na vazão (FEBV), calculado por meio da equação 17, foi de $2,57 \cdot 10^{-3}$ g N_2O /L. Este valor é bastante superior ao fator relatado por Mello et al. (2013), de $8,0 \cdot 10^{-5}$ g N_2O /L, referente a um sistema de lodos ativados com aeração intermitente. Entretanto, os autores desse estudo realizaram a pesquisa em uma região de clima subtropical úmido, localizada a 600 metros de altitude, durante o inverno, diferentemente das condições de realização do presente

estudo. Além disso, não foi reportada pelos autores a ocorrência de acúmulo de nitrito no sistema. Essas condições podem ajudar a explicar a baixa emissão de N_2O verificada pelos autores, em relação aos valores obtidos na presente pesquisa.

Figura 39 – Carga de nitrogênio afluyente e efluente ao RBSG e emissão de nitrogênio desnitrificado.



Calculou-se, também, a porcentagem de NT afluyente convertida a N_2O . Os resultados encontram-se apresentados na tabela 6. Na figura 40, é possível visualizar a variação dos percentuais de conversão de NT afluyente em N_2O durante o período de monitoramento do RBSG.

A fração de NT afluyente ao reator convertida a N_2O , calculada de acordo com a equação 15, variou de 0,47 a 4,68 %, apresentando um valor médio de $2,82 \pm 1,19$ %. Este valor encontra-se abaixo do valor reportado por Sun et al. (2013), que registraram uma conversão de nitrogênio afluyente em N_2O de 6,52 % em um reator em bateladas sequenciais em escala real. Os mesmos autores registraram uma conversão de 1,95 % de nitrogênio afluyente a N_2O em um sistema de tratamento de efluentes em escala real do tipo A^2O , estando este valor dentro do intervalo verificado no presente trabalho.

Figura 40 – Variação temporal dos percentuais de conversão de NT afluente em N_2O .

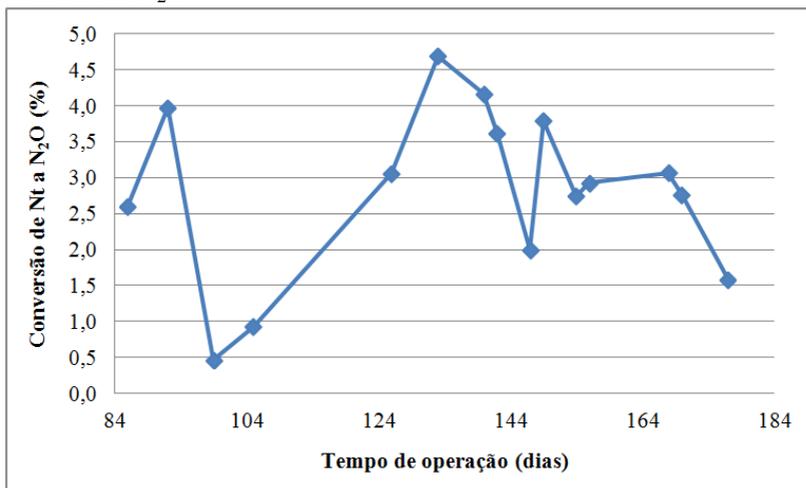


Tabela 6 – Porcentagem de nitrogênio total afluente convertido em N_2O .

Tempo de operação (dias)	Conversão de NT afluente em N_2O -N (%)
86	2,60
92	3,98
99	0,47
105	0,93
126	3,06
133	4,68
140	4,17
142	3,61
147	2,00
149	3,79
154	2,74
156	2,93
168	3,07
170	2,76
177	1,59
Média (n = 15)	2,82 ± 1,19
Mínimo	0,47
Máximo	4,68

Castro-Barros et al. (2015) estudaram a emissão de N_2O por um reator com lodo granular em escala real sob condições de nitrificação parcial-anammox. A carga nitrogenada aplicada ao reator foi de $1,75 \text{ kg NH}_4^+ \text{-N/m}^3 \cdot \text{dia}$, sendo esta carga 10 vezes superior à carga aplicada na presente pesquisa. Os autores verificaram que a conversão de nitrogênio afluente a N_2O apresentou o valor médio de 2,0%, o que corrobora os resultados verificados no presente estudo. Assim, nota-se que, apesar da ampla variação entre as cargas nitrogenadas aplicadas, a porcentagem de nitrogênio convertida a N_2O foi bastante similar nos dois casos.

A nitrificação parcial, mencionada anteriormente, pode ter sido uma das principais causas desencadeadoras da produção de N_2O , como resultado do acúmulo de nitrito (KAMPSCHREUR et al., 2009). Além disso, a estrutura espacial dos grânulos pode induzir à desnitrificação incompleta, que também pode ocasionar a geração significativa de N_2O (QUAN et al., 2012).

Yang et al. (2013), ao analisarem a emissão de N_2O por um reator de biofilme com leito móvel de único estágio, com processo de nitrificação parcial/anammox, verificaram que a conversão de NT a N_2O variou entre 0,4 e 2,0 %, em função da carga de nitrogênio afluente ao reator. Estes resultados são coerentes com os valores de conversão obtidos nesta pesquisa, apesar de serem ligeiramente inferiores, limitando-se a valores máximos de 2,0%.

Kong et al. (2013) analisaram a emissão de N_2O por um reator em bateladas sequenciais com biofilme sob aeração intermitente. A concentração de OD foi mantida entre 0 e 2,5 mg/L, uma vez que desejava-se alcançar nitrificação parcial para posterior ocorrência de anammox. Portanto, nesse caso, o acúmulo de nitrito foi intencional. O reator apresentou estabilidade do 31° ao 133° dia de operação e foi mantido a uma temperatura média de $35 \pm 1^\circ\text{C}$. A fração de nitrogênio afluente convertida a N_2O foi de $1,50 \pm 0,22\%$. Esta porcentagem de conversão é muito próxima da que foi verificada na presente pesquisa, onde também foi observada a ocorrência de nitrificação parcial, embora não intencional. Com a utilização de técnicas de biologia molecular, os autores verificaram que as bactérias do gênero *Nitrospira* foram as BOA dominantes responsáveis pela emissão de N_2O via desnitrificação nitrificante.

Um estudo de revisão feito por Kampschreur et al. (2009) listou conversões de nitrogênio afluente a N_2O variando de 0,001 a 14,6%. Uma ampla variação da conversão a N_2O também foi verificada em uma pesquisa nacional realizada por Ahn et al. (2010) nos Estados Unidos,

na qual foram verificadas conversões variando entre 0,01 a 1,8% do nitrogênio afluente. Apesar de existirem variações entre os valores obtidos por diferentes autores, percebe-se que a fração de nitrogênio total convertida a N_2O tende a permanecer dentro desta faixa de valores entre 0,4 e 6,5 %, que abrange os resultados obtidos nesta pesquisa.

Dada a ampla variação das emissões de N_2O entre os diferentes sistemas biológicos de tratamento de efluentes, vê-se a baixa significância de se utilizar um FE único para regulamentar e estimar as emissões de forma geral, como proposto pelo IPCC (2006). Daelman et al. (2013) criticam a utilização de um FE único para todos os casos, visto que, independente do valor assumido para o FE, ele não terá uma representatividade adequada e não abrangerá todos os cenários.

Sugere-se, portanto, a determinação sistemática de diversos FE referentes ao N_2O , em função das variáveis envolvidas em cada caso. Assim, o FE não apresentaria um valor único, e sim dependente de fatores como: (i) tipo de sistema utilizado (aeróbio, anaeróbio, misto etc), (ii) tipo de efluente utilizado (sanitário, industrial, agropecuário etc), (iii) carga de matéria orgânica e de nutrientes aplicada, (iv) clima local e sazonalidade, entre outros. Isso já é feito para outros parâmetros referentes ao tratamento de efluentes, tais como μ , θ e Y , cujas faixas de valores sugeridos na literatura variam em função das características de cada sistema, em vez de apresentarem um valor único para todos os casos (VON SPERLING, 2002; METCALF & EDDY, 2003; JORDÃO e PESSÔA, 2009).

Dessa forma, a nova literatura referente ao tratamento de efluentes poderia abranger as diferentes faixas de valores de FE de N_2O para cada caso. Isso possibilitaria alcançar maior precisão em projetos de sistemas biológicos de tratamento de efluentes e maior confiabilidade em estimativas de emissões globais de GEE.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos na presente pesquisa, concluiu-se que:

- O processo de formação de grânulos aeróbios a partir da inoculação de lodo ativado convencional pode ser realizado utilizando-se como substrato esgoto sanitário com baixa concentração de matéria carbonácea (DQO_S de 207 ± 96 mg/L). Após 84 dias de operação, a biomassa granular passou a predominar no reator, chegando a atingir diâmetro médio de 342 μ m.
- O reator foi capaz de realizar o tratamento do esgoto sanitário, atendendo aos padrões mínimos de remoção de matéria orgânica, de amônia e de sólidos suspensos, respeitando tanto a legislação federal (Resolução CONAMA n° 430/2011) quanto a estadual (Lei n° 14.675/2009 – SC). Após o período de granulação, o efluente final do RBSG apresentou concentrações médias de 36 ± 10 mg DBO/L, 55 ± 19 mg DQO_S /L, 13 ± 4 mg NH_4^+ -N/L e 39 ± 13 mg SST/L. As eficiências médias de remoção de DBO, de DQO_S , de NH_4^+ -N e de SST foram 78%, 63%, 72% e 58%, respectivamente.
- O processo de nitrificação foi incompleto, ocorrendo acúmulo de nitrito no RBSG. As concentrações médias de NO_x^- no efluente do reator foram 18,8 mg NO_2^- -N/L e 7,8 mg NO_3^- -N/L. A eficiência média de remoção de NT foi de 26,5%.
- A nitrificação parcial foi uma das principais causas da produção de N_2O , como resultado do acúmulo de nitrito. A estrutura espacial dos grânulos também pode favorecer a desnitrificação incompleta, ocasionando a geração de N_2O .
- A produção de N_2O ocorreu, principalmente, durante a etapa anóxica do ciclo do reator, e o pico de emissão de N_2O ocorreu no início da etapa de aeração, com valor médio de $1,035 \pm 0,467$ mg/L_{ar}. A conversão de nitrogênio total afluyente em N_2O variou entre 0,47 e 4,68%, e apresentou um valor médio de $2,8 \pm 1,2$ %. Do total de nitrogênio desnitrificado, 89 ± 5 % correspondeu a N_2 e 11 ± 5 % correspondeu a N_2O .

➤ O Fator de Emissão (FE) de N_2O foi de 95,6 g N_2O -N/pessoa·ano, bastante superior ao FE proposto pelas diretrizes do IPCC (2006), de 3,2 g N_2O -N/pessoa·ano. Entretanto, ele está de acordo com diversos estudos que reportam a emissão de N_2O em sistemas de lodos ativados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões são propostas para futuros trabalhos envolvendo a operação de RBSG e o monitoramento das emissões de óxido nitroso:

→ Desenvolver uma metodologia que possibilite formar biomassa granular aeróbia mais rapidamente, de forma a reduzir o tempo de partida (*start-up*) do RBSG;

→ Aumentar a estabilidade dos grânulos aeróbios por meio da adição de compostos aglomerantes (polímeros naturais ou nanopartículas poliméricas), de forma a aumentar a concentração de SSV e obter eficiências mais elevadas de remoção de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal;

→ Favorecer a desnitrificação completa do nitrogênio no RBSG, de forma a reduzir o acúmulo de nitrito e a emissão de N_2O ;

→ Determinar a concentração de N_2O dissolvido no meio líquido, de forma a aumentar a precisão da estimativa de produção de N_2O pelo RBSG.

Ainda, tendo em vista a ampla variação das emissões de N_2O reportada entre os diferentes sistemas biológicos de tratamento de efluentes, vê-se a baixa representatividade de se utilizar um FE único para regulamentar e estimar as emissões de forma geral. Portanto, sugere-se que seja feita uma determinação sistemática de diversos FE referentes ao N_2O , em função das variáveis envolvidas em cada caso. Assim, o FE não apresentaria um valor único, e sim dependente de diversos fatores influentes. Dessa forma, a nova literatura referente ao tratamento de efluentes poderia abranger as diferentes faixas de valores de FE de N_2O para cada caso. Isso possibilitaria alcançar maior precisão em projetos de sistemas biológicos de tratamento de efluentes e maior confiabilidade em estimativas de emissões globais de GEE.

REFERÊNCIAS

ABREU, L. M. *Aspectos microbiológicos de los procesos de nitrificación-desnitrificación*. In: Taller y Seminario Latino Americano de Tratamiento de Aguas Residuales. Anais. Universidad de la Republica, Montevideo, Uruguay, p. 55-63, 1994.

ADAV, S., LEE, D., LAI, J. *Aerobic granulation in sequencing batch reactor at different settling times*. *Bioresource Technology*, 100 (21), 5359-5361, 2009.

ADAV, S. S., LEE, D.-J., SHOW, K.-Y., TAY, J.-H. *Aerobic granular sludge: recent advances*. *Biotechnology advances*, vol. 26, n° 5, pp. 411-423, 2008.

ADOUANI, N., LENDORMI, T., LIMOUSY, L., SIRE, O. *Effect of the carbon source on N₂O emissions during biological denitrification*. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 54, n. 5, p. 299-302, 2010.

AHN, J. H., KIM, S., PARK, H., RAHM, B., PAGILLA, K., CHANDRAN, K. *N₂O emissions from activated sludge processes, 2008-2009: results of a national monitoring survey in the United States*. *Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 12, p. 4505-4511, 2010.

AKABOCI, T. R. V. *Tratamento de esgoto sanitário em reator em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios: desempenho do processo e modelagem matemática*. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC), 169 p., 2013.

ANGNES, G., NICOLOSO, R. S., DA SILVA, M. L. B., DE OLIVEIRA, P. A. V., HIGARASHI, M. M., MEZZARI, M. P., MILLER, P. R. M. *Correlating denitrifying catabolic genes with N₂O and N₂ emissions from swine slurry composting*. *Bioresource Technology* 140, 368-375, 2013.

ANJIE, L. *Determining Factors for Aerobic Sludge Granulation in Bioreactors: Mechanism Analysis, Mathematical*

Modeling and Experimental Verification. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Hong Kong. 210 p. Hong Kong, China, setembro de 2009.

APHA - American Public Health Association. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. Washington, 2005, 21^a ed.

ASLAN, S., MILLER, L., DAHAD, M. *Ammonium oxidation via nitrite accumulation under limited oxygen concentration in sequencing batch reactors*. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 2, p. 659-664, 2009.

BEAUMONT, H. J. E., VAN SCHOOTEN, B., LENS, S. I., WESTERHOFF, H. V., VAN SPANNING, R. J. M. *Nitrosomonas europaea expresses a nitric oxide reductase during nitrification*. *Journal of Bacteriology*, v. 186, n. 13, p. 4417-4421, 2004.

BERNET, N., DELGENES, N., MOLLETA, R. *Denitrification by anaerobic sludge in piggery wastewater*. *Environmental Technology*, v. 17, n. 3, p. 292-300, 1996.

BERNET, N., SPERANDIO, M. *Principles of nitrifying processes*. In: CERVANTES (editor), F.J. *Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution: Principles and Engineering*. London: IWA Publishing, pp. 23-39, 2009.

BEUN, J. J., HEIJNEN, J. J., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *N-removal in a granular sludge sequencing batch airlift reactor*. *Biotechnology and Bioengineering* 75 (1), pp. 82-92, 2001.

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

BIOPROCESS CONTROL. *AMPTS II – Automatic Methane Potential Test System. Operation and Maintenance Manual*. Versão 1.6. Suécia. Março de 2013.

BORTOLI, M., KUNZ, A., SOARES, H. M., BELLI FILHO, P., DA COSTA, R. H. R. *Emissão de óxido nitroso nos processos de remoção biológica de nitrogênio de efluentes*. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 17, n. 1, p. 1-6, 2012.

BROTTO, A. C., KLIGERMAN, D. C., PICCOLI, A. S., MELLO, W. Z. *Emissão de óxido nitroso de estação de tratamento de esgoto de lodos ativados por aeração prolongada - estudo preliminar*. Química Nova, 33 (3), pp. 618-623, 2010.

BURGESS, J. E., COLLIVER, B. B., STUETZ, R. M., STEPHENSON, T. *Dinitrogen oxide production by a mixed culture of nitrifying bacteria during ammonia shock loading and aeration failure*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, v. 29, n. 6, p. 309-313, 2002.

CAMPOS, R.H., MARTINS, C. L., SILVEIRA, R. A., HOFFMANN, H., BELLI FILHO, P., COSTA, R. H. R. *Pós-tratamento de efluente anaeróbico utilizando leito fluidizado trifásico aeróbico*. In: XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ. Natal, RN. 2002.

CARRERA, J., JUBANY, I., CARVALHO, L., CHAMY, R., LAFUENTE, J. *Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a suspended and an immobilized biomass systems*. Process Biochemistry, 39 (9), pp. 1159-1165, 2004.

CASTRO-BARROS, C. M., DAELMAN, M. R. J., MAMPAEY, K. E., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., VOLCKE, E. I. P. *Effect of aeration regime on N₂O emission from partial nitrification-anammox in a full-scale granular sludge reactor*. Water Research 68, 793-803, 2015.

CHEN, F.-Y., LIU, Y.-Q., TAY, J.-H., NING, P. *Operational strategies for nitrogen removal in granular sequencing batch reactor*. Journal of Hazardous Materials 189 (1-2), pp. 342-348, 2011.

CHEN, Y., JIANG, W., LIANG, D., TAY, J. *Biodegradation and kinetics of aerobic granules under high organic loadings rates in sequencing batch reactor*. Applied Microbiology and Biotechnology, 79 (2), 301-308, 2008.

CIUDAD, G., GONZALEZ, R., BORNHARDT, C., ANTILEO, C. *Modes of operation and pH control as enhancement factors for partial nitrification with oxygen transport limitation*. Water Research, v.41, p.4621–4629, 2007.

CIUDAD, G., RUBILAR, O., MUNOZ, P., RUIZ, G., CHAMY, R., VERGARA, C., JEISON, D. *Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process*. Process Biochemistry, v.40, p.1715–1719, 2005.

COSTA, R. H. R., CAMPOS, R. H., SANTOS, K. G., BARBOSA, S. R., BORTOLOTO, A. F. *Reatores de leito fluidizado: Potencialidades para o tratamento de efluentes*. Revista DAE, 48-57, setembro/2011.

CRUTZEN, P.J., MOSIER, A.R., SMITH, K.A., WINIWARTER, W. *N₂O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels*. Atmospheric Chemistry and Physics Discussion 7, 11191–11205, 2007.

CZEPIEL, P., CRILL, P., HARRISS, R. *Nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment*. Environmental Science and Technology 29 (9), p. 2352-2356, 1995.

DAELMAN, M. R. J., VAN VOORTHUIZEN, E. M., VAN DONGEN, L. G. J. M., VOLCKE, E. I. P., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *Methane and nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment – results from a long-term study*. Water Science and Technology, 67.10, pp. 2350-2355, 2013.

DE KREUK, M. K. *Aerobic Granular Sludge –Scaling up a new technology*. Tese de doutorado. Universidade Técnica de Delft. Holanda, 224 p., Junho 2006.

DE KREUK, M. K., HEIJNEN, J. J., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *Simultaneous COD, nitrogen, and phosphate removal by aerobic granular sludge*. Biotechnology and Bioengineering 90 (6), pp. 761-769, 2005a.

DE KREUK, M. K., McSWAIN, B. S., BATHE, S., TAY, S. T. L., SCHWARZENBECK, N., WILDERER, P. A. *Aerobic Granular Sludge: Discussion Outcomes*. Water and Environmental Management Series, IWA Publishing, London, 155-169, 2005b.

DENMAN, K.L., BRASSEUR, G., CHIDTHAISONG, A., CIAIS, P., COX, P.M., DICKINSON, R.E., HAUGLUSTAINE, D., HEINZE, C., HOLLAND, E., JACOB, D., LOHMANN, U., RAMACHANDRAN, S., DA SILVA DIAS, P.L., WOFSY, S.C., ZHANG, X. *Coupling between changes in the climate system and biogeochemistry*. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, US, 500–587, 2007.

DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR, G. L., BASSIN, J. P. *Processos biológicos avançados para tratamento de efluentes e técnicas de biologia molecular para o estudo da diversidade microbiana*. Rio de Janeiro, 2011. Editora Interciência, 368 p.

EGLI, K. *Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate*. Archives of Microbiology, v. 175, n. 3, p.198-207, 2001.

ETTERER, T. J. *Formation, Structure and Function of Aerobic Granular Sludge*. Tese de doutorado. Instituto de Qualidade da Água e Gestão de Resíduos, Faculdade de Engenharia Civil e Agrimensura da Universidade Técnica de Munique. Munique, Alemanha, maio de 2006.

FIGUEROA, M., MOSQUERA-CORRAL, A., CAMPOS, J. L., MÉNDEZ, R. *Treatment of saline wastewater in SBR aerobic granular reactors*. Water Science and Technology, 58 (2), 479-485, 2008.

FIGUEROA, M., VAL DEL RIO, A., MORALES, N., CAMPOS, J. L., MOSQUERA-CORRAL, A., MENDEZ, R. *Nitrogen removal in aerobic granular systems*. In: *Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution, Principles and Engineering*. Cervantes, F. J. (ed), IWA Publishing, London, 373-401, 2009.

FOLEY, J., DE HAAS, D., YUAN, Z. G., & LANT, P. *Nitrous oxide generation in full-scale biological nutrient removal wastewater treatment plants*. Water Research 44, 831-844, 2010.

FORSTER, P., RAMASWAMY, V., ARTAXO, P., BERNSTEN, T., BETTS, R., FAHEY, D.W., HAYWOOD, J., LEAN, J., LOWE, D.C., MYHRE, G., NGANGA, J., PRINN, R., RAGA, G., SCHULZ, M., VAN DORLAND, R. *Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing*. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, US, 500–587, 2007.

FUX, C., BOEHLER, M., HUBER, P., BRUNNER, I., SIEGRIST, H. *Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant*. Journal of Biotechnology, v. 99, n. 3, p. 295-306, nov., 2002.

GARRIDO, J. M., VAN BENTHUN, W. A. J., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., HEIJNEN, J. J. *Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor*. Biotechnology and Bioengineering, 53 (2), pp.1159-1165, 1997.

GOREAU, T. J., KAPLAN, W. A., WOFSEY, S. C., MCELROY, M. B., VALOIS, F. W., WATSON, S. W. *Production of NO_2^- and N_2O by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen*. Applied and Environmental Microbiology, v. 40, n. 3, p. 526-532, 1980.

GRAAF, A. A., BRUIJN, P., ROBERTSON, L. A., JETTEN, M. S. M., KUENEN, J. G. *Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor*. Microbiology, v. 142, n. 8, pp. 2187-2196, 1996.

GRAFF, M. S., ZANDVOORT, M., ROEST, K., FRIJNS, J., JANSE, T., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *Quantification of methane*

and nitrous oxide greenhouse gas emissions from the urban water cycle. IWA World Water Congress, Montreal, Canada, September 2010.

GRAY, N. F. *Biology of Wastewater Treatment*. New York: Oxford University Press, 1992.

GUIMARÃES, L. B., WAGNER, J., AKABOCI, T. R. V., JESUS, M., COSTA, R. H. R. *Microbiological study of nitrogen removal in an sequencing batch reactor*. In: 17th International Symposium on Health-Related Water Microbiology, International Water Association, Florianópolis, Brasil, 2013.

HASSOUNA, M., ROBIN, P., CHARPIOT, A., EDOUARD, N., MÉDA, B. *Infrared photoacoustic spectroscopy in animal houses: Effect of non-compensated interferences on ammonia, nitrous oxide and methane air concentrations*. Biosystems Engineering 114, pp. 318-326, 2013.

HE, S. B., XUE, G., WANG, B. Z. *Factors affection simultaneous nitrification and denitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor*. Journal of Hazardous Materials, 168: 704-710, 2009.

HENZE, M., VAN LOOSDRECHT, M., EKAMA, G., BRDJANOVIC, D. *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modeling and Design*. IWA Publishing, Cambridge University Press, 2008.

HYNES, R. K., KNOWLES, R. *Production of nitrous oxide by Nitrosomonas europaea: effects of acetylene, pH and oxygen*. Canadian Journal of Microbiology, v. 30, n. 11, p. 1397-1404, 1984.

ILIES, P.; MAVINIC, D. S. *The Effect of Decreased Ambient Temperature on the Biological Nitrification and Denitrification of a High Ammonia Landfill Leachate*. Water Research Britain, v. 35, n. 8, p. 2065-72, 2001.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis* [M]. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 114-143, 2007.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. *Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*. Waste, Vol. 5, Kanagawa, Japan, 2006.

ITOKAWA, H., HANAKI, K. & MATSUO, T. *Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition*. Water Research 35, 657-664, 2001.

JIANLONG, W., NING, Y. *Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions*. Process Biochemistry, v. 39, p. 1223–1229, 2004.

JORDÃO, E. P., PESSÔA, C. A. *Tratamento de Esgotos Domésticos*. 5ª edição, Rio de Janeiro (RJ), ABES, 940 p., 2009.

JUNGLES, M. K., CAMPOS, J. L., COSTA, R. H. R. *Sequencing batch reactor operation for treating wastewater with aerobic granular sludge*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 31 (1), pp. 27-33, 2014.

JUNGLES, M. K. *Desenvolvimento de grânulos aeróbios no tratamento de esgoto sanitário em reatores operados em bateladas sequenciais (RBS)*. Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC), 133 p., 2011.

KAMPSCHREUR, M. J., TEMMINK, H., KLEEREBEZEM, R., JETTEN, M. S. M. & VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *Nitrous oxide emission during wastewater treatment*. Water Research 43 (17), 4093-4103, 2009.

KAMPSCHREUR, M. J., VAN DER STAR, W. R. L., WIELDERS, H. A., MULDER, J. W., JETTEN, M. S. M & VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *Dynamics of nitric oxide and nitrous oxide emission during full-scale reject water treatment*. Water Research 42, 812-826, 2008.

KARGI, F., PAMUKOGLU, M. Y. *Simultaneous adsorption and biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation*. Process Biochemistry, v. 38, n. 10, p. 1413-1420, 2003.

KEMPEN, R. Van, MULDER, J. W., UIJTERLINDE, C. A., LOOSDRECHT, M. C. M. *Overview: full scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering*. Water Science and Technology, IWA Publishing, v. 44, n. 1, p.145-152, 2001.

KIM, S. W., MIYAHARA, M., FUSHINOBU, S., WAKAGI, T. & SHOUN, H. *Nitrous oxide emission from nitrifying activated sludge dependent on denitrification by ammonia-oxidizing bacteria*. Bioresource Technology 101 (11), 3958-3963, 2010.

KIMOCHI, Y., INAMORI, Y., MIZUOCHI, M., XU, K. Q. & MATSUMURA, M. *Nitrogen removal and N₂O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration*. Journal of Fermentation and Bioengineering 86 (2), 202-206, 1998.

KISHIDA, N., KIM, J., TSUNEDA, S., SUDO, R. *Anaerobic/oxic/anoxic granular sludge process as an effective nutrient removal process utilizing denitrifying polyphosphate –accumulating organisms*. Water Research 40 (12), 2006, pp. 2303-2310.

KONG, Q., ZHANG, J., MIAO, M., TIAN, L., GUO, N., LIANG, S. *Partial nitrification and nitrous oxide emission in an intermittently aerated sequencing batch biofilm reactor*. Chemical Engineering Journal 217, 435-441, 2013.

KSHIRSAGAR, M.; GUPTA, A.B.; GUPTA, S.K. *Aerobic denitrification studies on activated sludge mixed with Thiosphaera pantotropha*. In: Environmental Technology, v. 16, p. 35-43, 1995.

LAW, Y. Y., YE, L., PAN, Y. T., YUAN, Z. G. *Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes*. Phil. Trans. R. Soc. B. 367, 1265-1277, 2012.

LI, A.-J., LI, X.-Y., YU, H.-Q. *Effect of the food-to-microorganism (F/M) ratio on the formation and size of aerobic sludge granules*. Process Biochemistry 46 (12), pp. 2269-2276, 2011.

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 41 (4), p. 516-522, 2007.

LIU, Y., TAY, J. H. *State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment*. Biotechnology Advances, vol. 22, pp. 533-563, 2004.

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

LIU, Y.-Q., MOY, B., KONG, Y.-H., TAY, J.-H. *Formation, physical characteristics and microbial community structure of aerobic granules in a pilot-scale sequencing batch reactor for real wastewater treatment*. Enzyme and Microbial Technology 46, pp. 520-525, 2010.

LOCHMATTER, S., GONZALEZ-GIL, G., HOLLIGER, C. *Optimized aeration strategies for nitrogen and phosphorus removal with aerobic granular sludge*. Water Research 47, pp. 6187-6197, 2013.

MELLO, W. Z., RIBEIRO, R. P., BROTTTO, A. C., KLIGERMAN, D. C., PICCOLI, A. S., OLIVEIRA, J. L. M. *Nitrous oxide emissions from an intermittent aeration activated sludge system of an urban wastewater treatment plant*. Química Nova, Vol. 36, Nº. 1, 16-20, 2013.

METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering: treatment and reuse*. Nova Iorque, EUA, McGraw-Hill, 4ª Edição, 1815p., 2003.

MEYER, R. L., ZENG, R. J., GIUGLIANO, V., BLACKALL, L. L. *Challenges for simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal in microbial aggregate: mass transfer limitation and nitrous oxide production*. FEMS Microbiology Ecology 52 (3), 2005, pp. 329-338.

MEZZARI, M. P., DA SILVA, M. L. B., NICOLOSO, R. S., IBELLI, A. M. G., BORTOLI, M., VIANCELLI, A., SOARES, H. M. *Assessment of N₂O emission from a photobioreactor treating ammonia-*

rich swine wastewater digestate. *Bioresource Technology* 149, 327-332, 2013.

MIKOLA, A., HEINONEN, M., KOSONEN, H., LEPPÄNEN, M., RANTANEN, P., VAHALA, R. *N₂O emissions from secondary clarifiers and their contribution to the total emissions of the WWTP*. *Water Science & Technology*, 70.4, 720-728, 2014.

MORLEY, N., BAGGS, E. M. *Carbon and oxygen controls on N₂O and N₂ production during nitrate reduction*. *Soil Biology & Biochemistry*, v. 42, n. 10, p. 1864-1871, 2010.

MOSIER, A. R. *Soil processes and global changes*. *Biology and Fertility Soils* 27, 221-229, 1998.

MOSQUERA-CORRAL, A., ARROJO, B., FIGUEROA, M., CAMPOS, J. L., MÉNDEZ, R. *Aerobic granulation in a mechanical stirred SBR: treatment of low organic loads*. *Water Science & Technology*, 64 (1), 155-161, 2011.

MOSQUERA-CORRAL, A., DE KREUK, M. K., HEIJNEN, J. J., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *Effects of oxygen concentration on N-removal in an aerobic granular sludge reactor*. *Water Research*, 39 (12), pp. 2676-2686, 2005.

MULDER, A., VAN DE GRAAF, A. A., ROBERTSON, L. A., KUENEN, J. G. *Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor*. *Fems Microbiology Ecology*, v. 16, n. 3, p. 177-183, 1995.

MÜNCH, E. V., LANT, P., KELLER, J. *Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors*. *Water Research* 30 (2), 277-284, 1996.

NETO, L. G. M., WAGNER, J., HOLTZ, A. M., CAMPOS R. H., COSTA, R. H. R. *Monitoramento de reator híbrido em bateladas sequenciais (RHBS) utilizando testes respirométricos*. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales*, vol. 3, n. 1, 62-73, 2010.

NI, B. J., XIE, W. M., LIU, S. G., YU, H. Q., WANG, Y.Z., WANG, G., DAI, X. L. *Granulation of activated sludge in a pilot-scale sequencing batch reactor for the treatment of low-strength municipal wastewater*. Water Research, 43 (3), pp. 751-761, 2009.

OSADA, T., KURODA, K. & YONAGA, M. *Reducing nitrous oxide gas emission from fill-and-draw type activated sludge process*. Water Research 29, 1607-1608, 1995.

PATUREAU, D., BERNET, N., DELGENÈS, J. P., MOLETTA, R. *Effect of dissolved oxygen and carbon-nitrogen loads on denitrification by an aerobic consortium*. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 54, n. 4, p. 535-542, 2000.

PEU, P., BELINE, F., PICARD, S. & HEDUIT, A. *Measurement and quantification of nitrous oxide emissions from municipal activated sludge plants in France*. In: Proceedings of the 5th IWA World Water Congress, 10-14 September 2006, Beijing, China, International Water Association, London, 2006.

POCHANA, K., KELLER, J. *Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND)*. Water Science and Technology, 39 (6), pp. 61-68.

POLLICE, A.; TANDOI, V.; LESTINGI, C. *Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate*. Water Research, v. 36, n. 10, p. 2541-46, maio, 2002.

PRATES, K.V. M. C. *Verificação da produção biológica de nitrogênio a partir de lodos anaeróbios granulados cultivados em meio contendo nitrogênio amoniacal e baixas concentrações de compostos orgânicos*. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 1997.

QIN, L., LIU, Y. *Aerobic granulation for organic carbon and nitrogen removal in alternating aerobic-anaerobic sequencing batch reactor*. Chemosphere, 63 (6), pp. 926-933, 2006.

QUAN, X., ZHANG, M., LAWLOR, P. G., YANG, Z., ZHAN, X. *Nitrous oxide emission and nutrient removal in aerobic granular sludge sequencing batch reactors*. Water Research 46, 4981-4990, 2012.

RASSAMEE, V., SATTAYATEWA, C., PAGILLA, K. & CHANDRAN, K. *Effect of oxic and anoxic conditions on nitrous oxide emissions from nitrification and denitrification*. Biotechnology and Bioengineering 108, 2036-2045, 2011.

RATHNAYAKE, R. M. L. D., SONG, Y., TUMENDELGER, A., OSHIKI, M., ISHII, S., SATOH, H., TOYODA, S., YOSHIDA, N., OKABE, S. *Source identification of nitrous oxide on autotrophic partial nitrification in a granular sludge reactor*. Water Research 47, 7078-7086, 2013.

ROSMAN, N. H., ANUAR, A. N., OTHMAN, I., HARUN, H., SULONG, M. Z., ELIAS, S. H., HASSAN, M. A. H., CHELLIAPAN, S., UJANG, Z. *Cultivation of aerobic granular sludge for rubber wastewater treatment*. Bioresource Technology, 129, 620-623, 2013.

SÁNCHEZ, M., MOSQUERA-CORRAL, A., MÉNDEZ, R., LEMA, J. M. *Simple methods for the determination of the denitrifying activity of sludges*. Bioresource Technology, v. 75, n.1, p. 1-6, out., 2000.

SANTOS, W. R. B. *Remoção de nitrogênio e fósforo presentes em efluentes agroindustriais pela precipitação da estruvita*. [Dissertação de mestrado]. Universidade Federal de Santa Maria, PPGEP. RS, Brasil, 2011.

SCHWARZENBECK, N., ERLEY, R., WILDERER, P. A. *Aerobic granular sludge in an SBR-system treating wastewater rich in particulate matter*. Water Science and Technology, 49 (11-12), pp. 41-46, 2004.

SHAW, L. J., NICOL, G. W., SMITH, Z., FEAR, J., PROSSER, J. I., BAGGS, E. M. *Nitrospira spp. can produce nitrous oxide via a nitrifier denitrification pathway*. Environmental Microbiology, v. 8, n. 2, p. 214-222, 2006.

SHI, X.-Y., SHENG, G.-P., LI, X.-Y., YU, H.-Q. *Operation of a sequencing batch reactor for cultivating autotrophic nitrifying granules*. Bioresource Technology 101, 2960-2964, 2010.

SHI, Y., WANG, X., YU, H., XIE, H., TENG, S., SUN, X., TIAN, B., WANG, S. *Aerobic granulation for nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor and the emission of nitrous oxide*. Bioresource Technology, 102, 2536-2541, 2011.

SLIEKERS, A. O., DERWORT, N., GOMEZ, J. L. C., STROUS, M., KUENEN, J. G., JETTEN, M. S. M. *Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor*. Water Research, v. 36, n. 10, p. 2475-2482, maio, 2002.

SOMMER, J., CIPLAK, A., SÜMER, E., BENCKISER, & OTTOW, J. C. G. *Quantification of emitted and retained N_2O in a municipal wastewater treatment plant with activated sludge and nitrification-denitrification units*. Agrobiological Research 51, 59-73, 1998.

STROUS, M., HEIJNEN, J. J., KUENEN, J. G., JETTEN, M. S. M. *The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms*. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 50, n. 5, pp. 589-596, 1998.

SÜMER, E., WEISKE, A., BENCKISER, G. & OTTOW, J. C. G. *Influence of environmental conditions on the amount of N_2O released from activated sludge in a domestic wastewater treatment plant*. Experientia 51, 419-422, 1995.

SUN, S., CHENG, X., LI, S., QI, F., LIU, Y., SUN, D. *N_2O emission from full scale urban wastewater treatment plants: a comparison between A^2O and SBR*. Water Science and Technology, 67.9, pp. 1887-1893, 2013.

TALLEC, G., GARNIER, J., BILLEN, G. & GOUSAILLES, M. *Nitrous oxide emission from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: effect of oxygenation level*. Water Research 40, 2972-2980, 2006.

TEIXEIRA, R. M., REGINATTO, V., PEREIRA, F. F., SOARES, H. M., JÚNIOR, A. F. *Remoção de nitrogênio de efluente agroindustrial utilizando biorreatores*. Acta Scientiarum Technology, v. 30, n. 2, p. 209-213, 2008.

TORTORA, G. J., FUNKE, B. R., CASE, C. L. *Microbiology: An Introduction*. Benjamin Cummings (Ed), 10th edition, 2009.

TSUNEDA, S., MIKAMI, M., KIMOCHI, Y. & HIRATA, A. *Effect of salinity on nitrous oxide emission in the biological nitrogen removal process for industrial wastewater*. Journal of Hazardous Materials 119, 93-98, 2005.

TURK, O., MAVINIC, D. *Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia*. Water Resource, v. 23, n. 1, p. 1383-1388, 1989.

VAN HAANDEL, A. C., KATO, M., VON SPERLING, M. *Remoção biológica de nitrogênio: aplicações para o sistema de lodo ativado*. In: MOTTA, F. S. B., VON SPERLING, M. *Nutrientes de esgotos sanitários: utilização e remoção*. Rio de Janeiro, ABES, pp. 174-226, 2009.

VAN NIEL, E. W. J., ARTS, P. A. M., WESSELINK, B. J., ROBERTSON, L. A., KUENEN, J. G. *Competition between heterotrophic and autotrophic nitrifiers for ammonia in chemostat cultures*. FEMS Microbiology Letters, v. 102, n. 2, p. 109-118, 1993.

VAZOLLER, R. F. *Microbiologia de lodos ativados*. São Paulo: CETESB (Série Manuais)/Secretaria do Meio Ambiente, 1988.

VÁZQUEZ-PADÍN, J. R., MOSQUERA-CORRAL, A., CAMPOS, J. L., MÉNDEZ, R., CARRERA, J., PÉREZ, J. *Modelling aerobic granular SBR at variable COD/N ratios including accurate description of total solids concentration*. Biochemical Engineering Journal, 49 (2), pp. 173-184, 2010.

VERSTRAETE, W., PHILIPS, S. *Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts*. Environmental Pollution, v. 102, n. 1, p.717-72, 1998.

VON SPERLING, M. *Princípio do tratamento biológico de águas residuárias – Lodos Ativados*. Vol. 4, 2ª edição ampliada. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), 428 p., 2002.

WAGNER, J., AKABOCI, T. R. V., GUIMARÃES, L. B., DERLON, N. L., COSTA, R. H. R. *Nitrogen removal by aerobic granules grown on domestic wastewater*. In: IWA World Water Congress, setembro de 2014, Lisboa, Portugal. Anais 2014.

WAGNER, J., COSTA, R. H. R. *Aerobic granulation in a sequencing batch reactor using real domestic wastewater*. Journal of Environmental Engineering, 139 (11), 1391-1396, 2013.

WAGNER, J. *Desenvolvimento de grânulos aeróbios e tratamento de esgoto doméstico em um reator em bateladas sequenciais (RBS) sob diferentes condições operacionais*. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC), 213 p., 2011.

WANG, F., XIA, S., LIU, Y., CHEN, X., ZHANG, J. *Community analysis of ammonia and nitrite oxidizers in start-up of aerobic granular sludge reactor*. Journal of Environmental Sciences, 19 (8), pp. 996-1002, 2007.

WEI, D., SHI, L., ZHANG, G., WANG, Y., SHI, S., WEI, Q., DU, B. *Comparison of nitrous oxide emissions in partial nitrifying and full nitrifying granular sludge reactors treating ammonium-rich wastewater*. Bioresource Technology 171, 487-490, 2014.

WEI, Y., JI, M., LI, R., QIN, F. *Organic and nitrogen removal from landfill leachate in aerobic granular sludge sequencing batch reactor*. Waste Management, 32 (3), pp. 448-455, 2012.

WIJFFELS, R. H., TRAMPER, J. *Nitrification by immobilized cells*. Enzyme and Microbial Technology, 17 (6), pp. 482-492, 1995.

WUNDERLIN, P., MOHN, J., JOSS, A., EMMENEGGER, L. & SIEGRIST, H. *Mechanisms of N₂O production in biological*

wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research* 46 (4), 1027-1037, 2012.

XAVIER, J. B., DE KREUK, M. K., PICIOREANU, C., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *Multi-scale individual-based model of microbial and by conversion dynamics in aerobic granular sludge*. *Environmental Science and Technology* 41 (18), pp. 6410-6417, 2007.

YANG, J., TRELA, J., PLAZA, E., TJUS, K. *N₂O emissions from a one stage partial nitrification/anammox process in moving bed biofilm reactors*. *Water Science and Technology*, 68.1, pp. 144-152, 2013.

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

YU, R., KAMPSCHREUR, M. J., VAN LOOSDRECHT, M. C., CHANDRAN, K. *Mechanisms and specific directionality of autotrophic nitrous oxide and nitric oxide generation during transient anoxia*. *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 4, p. 1313-1319, 2010.

YUAN, X., GAO, D. *Effect of dissolved oxygen on nitrogen removal and process control in aerobic granular sludge reactor*. *Journal of Hazardous Materials*, 178 (1-3), pp. 1041-1045, 2010.

ZHANG, H., DONG, F., JIANG, T., WEI, Y., WANG, T., YANG, F. *Aerobic granulation with low strength wastewater at low aeration rate in A/O/A SBR reactor*. *Enzyme and Microbial Technology*, 49 (2), 215-222, 2011.

ZHONG, Q., LI, D., TAO, Y., WANG, X., HEA, X., ZHANG, J., GUO, W., WANG, L. *Nitrogen removal from landfill leachate via ex situ nitrification and sequential in situ denitrification*. *Waste Management*, v. 29, n. 4, p. 1347-1353, 2009.