

Dayane Gonzaga Domingos

**USO DE ALGINATO E NP-MAGNETITA PARA A
AGREGAÇÃO DE LODO BIOLÓGICO NO TRATAMENTO DE
ESGOTO SANITÁRIO**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Ambiental da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia
Ambiental.

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

Florianópolis
2019

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

Domingos, Dayane
USO DE ALGINATO E NP-MAGNETITA PARA A AGREGAÇÃO
DE LODO BIOLÓGICO NO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO
/ Dayane Domingos ; orientadora, Rejane Helena
Ribeiro da Costa, 2019.
165 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis,
2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Lodo granular
aeróbio. 3. Reator em batelada sequencial. 4.
Nanopartícula de magnetita. 5. Alginato. I. Helena
Ribeiro da Costa, Rejane. II. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental. III. Título.



“USO DE ALGINATO E NP-MAGNETITA PARA A AGREGAÇÃO DE LODO BIOLÓGICO NO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO”

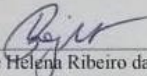
DAYANE GONZAGA DOMINGOS

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

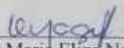
MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

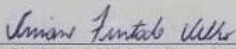
Aprovado por:



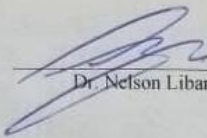
Prof.ª Dr.ª Rejane Helena Ribeiro da Costa
(Orientador)



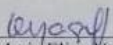
Prof.ª Dr.ª Maria Eliza Nagel Hassemer



Prof.ª Dr.ª Viviane Furtado Velho



Dr. Nelson Libardi Junior



Prof.ª Dr.ª Maria Eliza Nagel Hassemer
(Coordenadora)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força, sabedoria e pelo que conquistei até agora, pois sem ele não chegaria até este momento.

A meus familiares, mãe, pai e irmãs pelo apoio, compreensão e ajuda para alcançar esta conquista.

Ao meu namorado/marido Leonardo, por me apoiar, me ajudar, me escutar, me acolher e principalmente por me aturar nos momentos de estresse, sem seu apoio e ajuda chegar até aqui teria sido muito mais difícil.

Ao LABEFLU, por todo ensinamento passado, infraestrutura e por não ser somente mais um laboratório de pesquisa, mas sim uma família.

Meus sinceros agradecimentos a minha orientadora Rejane, por toda sua orientação, paciência e dedicação que teve comigo, pelos valiosos conselhos e ensinamentos, e por ser este exemplo de mulher que pretendo levar por toda a minha vida. Muito obrigada pela confiança depositada para a realização deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas envolvidos nessa longa caminhada de dois anos, obrigada Cássio e Nelson por me escutarem muitas vezes. Obrigada Rodrigo, por me fazer ver a microscopia com outros olhos. As meninas do laboratório Bruna, Jéssica, Maria Joana, Patrícia e Lorena, por todo aprendizado, companheirismo, amizade e por me apoiarem durante estes dois anos.

Um obrigado muito especial a Bruna, Jéssica e Maria Joana. Bruna pode ter certeza que sem sua ajuda eu não teria conseguido trabalhar no Bob, muito obrigada pelos seus valiosos conselhos e por toda sua orientação. Jéssica, com certeza você teve um papel fundamental para conclusão deste trabalho, apesar de alguns desentendimentos você sempre esteve ali para me ajudar, e me explicar o que era um RBS, espero que ainda tenhamos muitas viagens juntas. Maria Joana, obrigada por sempre me escutar, seja nos meus momentos ruins ou com minhas conquistas, obrigada por todos os conselhos, com você aprendi a ver as coisas de uma forma mais prática. Enfim, obrigada meninas, sem vocês esta caminhada não seria tão divertida.

A Rosana, pela ajuda, seu tempo e disponibilização do laboratório para me ensinar e ajudar com a síntese e análises das nanopartículas.

A minhas voluntárias, minhas meninas, Gabriela, Bruna, Jéssica, Fernanda 01, Fernanda 02 e Mari, vocês foram essenciais para a conclusão desta pesquisa, muito, muito, muito obrigada.

Ao senhor Hélio, pela manutenção e assistência prestada ao nosso reator. Graças aos seus conhecimentos, experiência e disponibilidade a equipe dos grânulos e o Bob sempre estiveram bem amparados.

A todos os laboratórios envolvidos, LIMA, LCME, POLICOM, EngBio, LFSS, Linden-Metro, CFM e Central de Análises da Engenharia Química, junto com seus técnicos pelo suporte e realização das análises.

Ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, juntamente com a UFSC e a todos os docentes pelo suporte e ensinamentos passados.

A CASAN, junto com todos os operadores de ETE e a Sabrina pela disponibilidade de nos ceder amostras para a realização da pesquisa.

Ao CNPq por financiar a pesquisa, tornando possível a realização deste trabalho.

“Hoje, neste tempo que é seu, o futuro está sendo plantado. As escolhas que você procura, os amigos que você cultiva, as leituras que você faz, os valores que você abraça, os amores que você ama, tudo será determinante para a colheita futura”. (Padre Fabio de Melo)

RESUMO

O tempo requerido para a formação e maturação de grânulos em reatores operados em bateladas sequenciais (RBS), que pode levar mais que 200 dias, é um dos principais desafios deste processo de tratamento. Frente a este contexto, o presente trabalho teve como objetivo favorecer a agregação de lodo biológico e promover a estabilização de grânulos aeróbios em um RBS, para o tratamento de esgoto sanitário. Foram estudados como aditivos: alginato (Ca e Na), esferas de alginato e nanopartículas de magnetita (Np-magnetita). O delineamento metodológico foi dividido em três etapas. *Etapa I*: síntese e caracterização de esferas de alginato e Np-magnetita; *Etapa II*: determinação das dosagens ótimas, em teste de jarros, em duas configurações, Ensaio 1(E1): 5 min a 120 rpm e 15 min a 40 rpm; Ensaio 2 (E2): 4 horas a 120 rpm; *Etapa III*: aplicação da melhor dosagem de Np-magnetita em um reator piloto, acompanhando o processo de granulação e monitoramento da eficiência de tratamento. Na *Etapa I*, foram obtidas Np-magnetita com tamanho médio de 5,5 nm e esferas de alginato com tamanho médio de 2 mm. Na *Etapa II*, foi estabelecida a concentração ideal de alginato de Ca de 400 mg L⁻¹ para E1 e E2. Para o alginato de Na, a concentração ideal foi de 400 mg L⁻¹ para o E1 e 500 mg L⁻¹ para o E2. Para as esferas alginato obteve-se a concentração de 500 mg L⁻¹ nas duas configurações. Para as Np-magnetita a melhor concentração foi a de 75 mg L⁻¹ para E1 e E2. Na *Etapa III*, após 6 dias de aplicação das Np-magnetita no reator, obteve-se IVL₃₀ de aproximadamente 85 mL g⁻¹. Com 56 dias de operação, a biomassa apresentava as características: IVL₃₀ de 48 mL g⁻¹, 43% dos grânulos com diâmetro > 212 µm e densidade de 34,50 g L⁻¹. Com a desintegração dos grânulos repetiu-se a dosagem das Np-magnetita, obtendo uma redução de 58% no IVL₃₀ e um aumento de 157% na densidade, após 7 dias da aplicação. As Np-magnetita alteraram a composição bacteriana da biomassa, favorecendo as famílias *Alcaligenaceae* (39,78%) e *Comamonadaceae* (10,20%). Ao longo do período de estudo do reator, observou-se em média remoção de DBO, NH₄⁺-N e fósforo de 72%, 57% e 64%, respectivamente. Em conclusão, os aditivos contribuíram para a agregação do lodo biológico. As Np-magnetita aceleraram o processo de granulação e contribuíram para a manutenção e estabilidade dos grânulos no reator.

Palavras-chave: Lodo granular aeróbio. Reator em batelada sequencial. Nanopartícula de magnetita. Alginato.

ABSTRACT

The formation and maturation of aerobic granules in sequencing batch reactors (SBR) can take more than 200 days. This limitation is one of the main challenges of this treatment process. In this context, this work aimed to study additives in order to reduce the granulation time and increase the stability of the aerobic granules in a SBR for domestic wastewater treatment. Alginate (Ca and Na), alginate beads and magnetite nanoparticles (Np-magnetite) were studied as additives. The methodology was divided in three steps. Step I: synthesis and characterization of alginate beads and Np-magnetite; Step II: Evaluation of the optimal dosages in jars test with two different configurations (Assay 1 and 2); Assay 1 (A1): 5 min at 120 rpm and 15 min at 40 rpm; Assay 2 (A2): 4 hours at 120 rpm; and Step III: application of the best Np-magnetite dosage in a pilot-scale reactor with the monitoring of the granulation process and reactor performance. Step I: Np-magnetite and alginate beads with average sizes of 5.5 nm and 2 mm were synthesized, respectively. Step II: The ideal concentration of Ca-alginate for both assays (A1 and A2) was 400 mg L⁻¹. For Na-alginate, the best concentrations were 400 mg L⁻¹ for A1 and 500 mg L⁻¹ for A2. Alginate beads and Np-magnetite concentrations of 500 mg L⁻¹ and 75 mg L⁻¹ for both assays were achieved, respectively. Stage III: 6 days after Np-magnetite application in the reactor, the SVI₃₀ was approximately 85 mL g⁻¹. With 56 days the biomass presented the following characteristics: IVL₃₀ was 48 mL g⁻¹, 43% of biomass showed granules diameter > 212 μm and density was 34.50 g L⁻¹. The Np-magnetite dosage was repeated in the disintegration period. Reduction of 58% in SVI₃₀ and 157% increase in biomass density was obtained 7 days after this NP-magnetite application. Np-magnetite changed the bacterial community in the system by the presence of the *Alcaligenaceae* (39,78%) e *Comamonadaceae* (10,20%) microbial families. The BOD, NH₄⁺-N and phosphorus removal efficiencies were 72%, 57% and 64%, respectively. In conclusion, the additives contributed to the biological sludge aggregation. Np-magnetite addition accelerated the granulation process and contributed to the maintenance and stability of the granules in the reactor.

Keywords: Aerobic granular sludge. Sequencing batch reactors. Magnetite nanoparticles. Alginate

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de um floco de lodo ativado (A) e de um grânulo aeróbio (B).	31
Figura 2 - Representação esquemática do processo de formação de grânulos aeróbios e dos mecanismos envolvidos em cada etapa.....	34
Figura 3 - Mecanismo de formação de grânulos aeróbios em RBS.	35
Figura 4 - Representação gráfica na distribuição segregada de (a) microrganismos e (b) carboidratos e proteínas da matriz de EPS.	36
Figura 5 - Modelo esquemático do processo de interação das Np-magnetita na formação dos grânulos aeróbios.....	39
Figura 6 - Escala nanométrica comparativa.	40
Figura 7 - : Categoria dos materiais magnéticos	41
Figura 8 - Estruturas representativas dos monômeros do ácido algínico: (a) ácido D-manurônico, (b) ácido L-gulurônico.	44
Figura 9 - Solubilidade do alginato em relação ao seu cátion e sua estrutura química.	45
Figura 10 - Formação de esferas de alginato.....	46
Figura 11 - Fluxograma do delineamento metodológico da pesquisa. ..	49
Figura 12 - Sistema experimental piloto.	56
Figura 13 - Esquema ilustrativo do reator piloto em bateladas sequenciais.	57
Figura 14 - Fases operacionais durante o ciclo.	58
Figura 15 - Guia para avaliação do IVL.	62
Figura 16 - Nanopartículas de magnetita.	65
Figura 17 - Imagens de MEV obtidas das NP-magnetita.	66
Figura 18 - Imagens de MET obtidas das NP-magnetita.....	66
Figura 19 - Difratoograma de raios-X para a Np-magnetita sintetizada.	67
Figura 20 - - Espectrograma da NP-magnetita sintetizada.	68
Figura 21 - - Curva de magnetização da Np-magnetita sintetizada.....	69
Figura 22 - Esquema de formação das esferas de alginato (A) / esferas de alginato prontas (B).	70
Figura 23 - Micrografias obtidas por MEV para as esferas 1% (p/v) alginato de sódio.	71
Figura 24 - Micrografias obtidas por MEV para as esferas 0,5% (p/v) alginato de sódio.	71
Figura 25 - Espectrograma para as esferas de 1% de alginato.	73
Figura 26 - Espectrograma para as esferas de 0,5 % de alginato.	73
Figura 27 - Espectrogramas de alginato de sódio (A) e alginato de cálcio (B) comerciais.	75

Figura 28 - Microscopia de lodo ativado com a presença de cristais de cálcio (aumento 100 vezes).....	78
Figura 29 – Resultados de IVL para os quatro aditivos para E1 e E2, bem como seu percentual de redução.....	84
Figura 30 - Resultados de densidade para os quatro aditivos em E1 e E2, bem como seu percentual de eficiência.....	87
Figura 31 - Formação dos grânulos ao longo do período de operação..	89
Figura 32 - Estrutura de grânulos (3mm) selecionados ao longo da operação do sistema, visualizados em microscópio óptico	91
Figura 33 - Micrografias dos grânulos obtidas por MEV (LCME-UFSC).	92
Figura 34 – Espectograma do lodo granular aeróbio.	94
Figura 35 - Distribuição dos tamanhos das partículas ao longo do período de operação do reator.....	96
Figura 36 - Perfil do IVL em diferentes tempo de sedimentação (5, 10, 15 e 30) e da relação IVL_{30}/IVL_{10} ao longo da operação do reator.....	97
Figura 37 - Relação IVL_{30} e % de grânulos com diâmetros entre 100 e 212 μm	99
Figura 38 - Resultados da densidade da biomassa ao longo da operação do reator.	100
Figura 39 - Concentração de SST e SSV no reator ao longo da operação do sistema.	102
Figura 40 - Concentração de proteína (PN) e polissacarídeo (PS) e relação PN/PS ao longo da operação do reator.	103
Figura 41– Fotos da biomassa dos grânulos, capturadas ao microscópio óptico (aumento 100x) antes e após a desintegração dos grânulos.	104
Figura 42 - Relação SSV e IVL_{30} no momento da desintegração dos grânulos.....	106
Figura 43 - Valores de pH e temperatura ao longo da operação.	107
Figura 44 - DQO_T afluente e efluente e eficiência de remoção.	109
Figura 45 - DQO_S afluente e efluente e eficiência de remoção.	110
Figura 46 - DBO afluente e efluente e eficiência de remoção.	111
Figura 47 - Concentração de nitrogênio amoniacal afluente e efluente e eficiência de remoção.....	112
Figura 48 - Concentração de fósforo total no afluente e efluente e eficiência de remoção.....	114
Figura 49 - Concentração de sólidos suspensos totais no afluente e efluente e eficiência de remoção.....	116
Figura 50 - Perfis de pH, temperatura e oxigênio dissolvido ao longo de dois ciclos (12 horas de operação do reator).....	117

Figura 51 - Concentrações de OD, temperatura e pH ao longo de quatro ciclos padrão (34, 63, 100 e 205 dias).....	119
Figura 52 - Resultados de DQO ₅ ao longo de quatro ciclos (34, 63, 100 e 205 dias).....	120
Figura 53 - Resultados de compostos nitrogenados ao longo de quatro ciclos (34, 63, 100 e 205 dias).....	122
Figura 54 – Comportamento de fosfato ao longo de quatro ciclos (34, 63, 100 e 205 dias).	124
Figura 55 – Diversidade microbiológica em nível de família com abundância acima de 3%.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Etapas operacionais de um reator em bateladas sequenciais.	31
Tabela 2 - Relação de análises para a caracterização das Np-magnetita e as esferas de alginato.....	51
Tabela 3 - Análises e métodos de caracterização físico-químicas das amostras.....	53
Tabela 4 - Análises físico-químicas preliminares e métodos analíticos.	54
Tabela 5 - Concentrações de alginato (Ca e Na) e de cálcio utilizadas nos testes de jarros.....	54
Tabela 6 - Análises físico-químicas e biológicas, métodos e frequência utilizados no monitoramento do reator.....	59
Tabela 7 - Análises realizadas para avaliação da biomassa.....	60
Tabela 8 - Resultados referentes à análise de resistência mecânica para as duas concentrações de alginato e diferentes concentrações de cálcio testadas.....	75
Tabela 9 - Resultados de pH e Turbidez para E1 e E2 para os quatros diferentes aditivos.	80
Tabela 10 – Percentuais de remoção de turbidez para E1 e E2.....	81
Tabela 11 - Composição elementar (%) do grânulo determinada por análise de EDS.	92
Tabela 12 - Características do efluente bruto.....	107
Tabela 13 - Constituição elementar química do exterior das esferas obtida na análise de EDS.....	155
Tabela 14 - Constituição elementar química do interior das esferas obtida na análise de EDS.....	156
Tabela 15 - Características físico-químicas das amostras utilizadas nos ensaios de teste de jarros.	157
Tabela 16 – E1 para alginato de Ca com lodo granular.....	158
Tabela 17 – E1 para alginato de Na com lodo granular.	158
Tabela 18 – E1 com Np-magnetita com lodo granular.....	159
Tabela 19 - E1 e E2 com alginato de Ca.	160
Tabela 20 - E1 e E2 com alginato de Na.....	161
Tabela 21 - Teste de jarros com alginato de Ca variando a concentração de Ca.	162
Tabela 22 - Teste de jarros com alginato de Na variando a concentração de Ca	162

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag. Ca – Alginato de Ca
Ag. Na – Alginato de Sódio
CASAN – Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CFM – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
CLP – Controlador Lógico Programável
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DHV – *Royal Haskoning*
DQO_s – Demanda Química de Oxigênio Solúvel
DQO_t – Demanda Química de Oxigênio Total
DRX – Difractometria de Raio-x
E1 – Ensaio 1 (5 min a 120 rpm e 15 min a 40 rpm)
E2 – Ensaio 2 (4 horas a 120 rpm)
EDS – Sistema de Espectrometria por Dispersão de Energia
ENS – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
EPS – *Extracellular polymeric substances* – Substâncias Poliméricas Extracelulares
ETE – Estação de Tratamento de Efluentes
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
FTIR-ATR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada
GAO – Organismos Acumuladores de Glicogênio
Hc – Coercividade
IVL – Índice Volumétrico de Lodo
LABEFLU – Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos
LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LFFS – Laboratório de Filmes Finos e Superfícies
LGA – Lodo Granular Aeróbio
LIMA – Laboratório Integrado de Meio Ambiente
Linden-metro – Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
Mr – Magnetização Remanente
Ms – Magnetização de Saturação
NDA – Nitrificação e Desnitrificação Alternada
NDS – Nitrificação e Desnitrificação Simultânea
Np – Nanopartículas
NPM – Nanopartículas Magnéticas

OD – Oxigênio Dissolvido
PAO – Organismos Acumuladores de Fósforo
PN – Proteína
PoliCom – Laboratório de Polímeros e Compósitos
PS – Polissacarídeo
RBS – Reator em Bateladas Sequenciais
RBSG – Reator em Bateladas Sequenciais Granular
SSF – Sólidos Suspensos Fixos
SST – Sólidos Suspensos Totais
SSV – Sólidos Suspensos Voláteis
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
VSM – Magnetômetro de Amostra Vibrante

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVOS	27
2.1. Gerais	27
2.2. Específicos	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1. TECNOLOGIA DE LODO GRANULAR AERÓBIO	29
3.1.1. Reatores em bateladas sequenciais com lodo granular aeróbio.....	31
3.1.2. Mecanismos de formação de lodo granular aeróbio.....	33
3.1.3. Limitações do processo LGA	37
3.2. NANOPARTÍCULAS	40
3.2.1. Métodos de preparação de nanopartículas magnéticas	42
3.3. ALGINATO	43
3.3.1. Propriedades físico-químicas.....	43
3.3.2. Esferas de alginato.....	46
4. METODOLOGIA	49
4.1. ETAPA I - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DAS Np-MAGNETITA E ESFERAS DE ALGINATO	50
4.1.1. Síntese das Np-magnetita.....	50
4.1.2. Síntese das esferas de alginato.....	50
4.1.3. Caracterizações	51
4.2. ETAPA II - TESTE DE JARROS	51
4.2.1. Amostras	51
4.2.2. Características físico-químicas	52
4.2.3. Testes de jarros	53

4.2.4. Determinação da concentração de alginato de cálcio e de sódio.....	54
4.2.5. Determinação da concentração de Np-magnetita	55
4.2.6. Determinação da concentração de esferas de alginato	55
4.3. ETAPA III - SISTEMA EXPERIMENTAL – PILOTO.....	55
4.3.1. Funcionamento do reator.....	57
4.3.2. Aplicação do aditivo.....	58
4.3.3. Análises físico-químicas e biológicas	59
4.3.4. Análise da biomassa granular	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1. ETAPA I – CARACTERIZAÇÃO DAS NP-MAGNETITA E ESFERAS DE ALGINATO	65
5.1.1. Caracterização das Np-magnetita	65
5.1.2. Caracterização das esferas de alginato	69
5.2. ETAPA II – TESTE DE JARROS	76
5.2.1. Teste de jarros.....	76
5.3. ETAPA III - SISTEMA EXPERIMENTAL – PILOTO.....	88
5.3.1. Processo de Granulação	88
5.3.2. Morfologia e composição elementar dos grânulos	90
5.3.3. Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR	93
5.3.4. Distribuição do tamanho das partículas	94
5.3.5. Sedimentabilidade do lodo.....	97
5.3.6. Densidade.....	99
5.3.7. Concentração de sólidos.....	101
5.3.8. Produção de EPS.....	102
5.3.9. Discussão sobre a desintegração dos grânulos	104
5.3.10. Desempenho do sistema de tratamento	106
5.3.11. Monitoramento dos Ciclos.....	117
5.3.12. Comunidades Microbianas.....	125
6. CONCLUSÕES	127
7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	129
8. REFERÊNCIAS.....	131

APÊNDICE A – Metodologias das caracterizações das Np-magnetita e das esferas de alginato.....	151
APÊNDICE B – Micrografias obtidas por MEV do exterior das esferas de alginato	154
APÊNDICE C – Constituição elementar química das esferas obtida na análise de EDS.	155
APÊNDICE D – Caracterização das amostras utilizadas nos testes de jarros.....	157
APÊNDICE E – Teste de jarros com lodo granular aeróbio	158
APÊNDICE F – Ensaio utilizando 545 mg L^{-1} de Ca.....	160
APÊNDICE G – Teste de jarros variando a concentração de íons de Ca	162
APÊNDICE H – Comportamento da DQO_5 durante os testes de jarros	163
ANEXO A – Processo de extração do alginato.....	164
ANEXO B – Artigo publicado	165

1. INTRODUÇÃO

O uso de lodo granular aeróbio (LGA) para tratamento de esgoto sanitário, com remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo, vem atraindo mundialmente a atenção de pesquisadores. Devido à sua rápida sedimentação, o LGA supera algumas das limitações dos flocos de lodo ativado, favorecendo a separação sólido/líquido e resultando num efluente final de melhor qualidade (DE KREUK; LOOSDRECHT, 2006). O LGA é preferencialmente cultivado em reatores em bateladas sequenciais (RBS), com ciclos de enchimento, aeração/reação, sedimentação e descarte (MORGENROTH et al., 1997; NANCHARAIAH; REDDY, 2018).

Apesar das vantagens oferecidas pelos reatores com LGA, ainda existem questões na aplicação desta tecnologia em larga escala, em função da baixa estabilidade dos grânulos e de longos períodos de partida do reator (PRONK et al., 2015). Como o tempo de formação dos grânulos é imprevisível, um dos desafios para o sucesso do processo é encontrar condições adequadas para uma rápida granulação e para manutenção da estabilidade estrutural dos grânulos durante o funcionamento do reator em longo prazo. Visando solucionar esses problemas, pesquisadores vêm procurando alternativas técnicas como, por exemplo, a adição de agentes químicos na partida do reator e/ou ao longo do seu funcionamento (SUN; ZHAN; WANG, 2017; ZHANG; HU; LEE, 2016; LIANG; GAO; NI, 2017).

O Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), nos últimos anos vem desenvolvendo estudos sobre LGA. As pesquisas têm como foco: granulação e desempenho do reator na remoção de carbono, nitrogênio e fósforo de esgoto sanitário; caracterização microbiológica dos grânulos; emissões de óxido nitroso; e potencial de recuperação e aplicação de exopolímeros (JUNGLES, 2011; WAGNER, 2011; AKABOCI, 2013; WAGNER, 2015; DAUDT, 2015; XAVIER, 2017; MAGNUS, 2017; GUIMARÃES, 2017; LADNORG, 2018).

Com a presente pesquisa, pretende-se abordar a problemática do longo tempo de partida do sistema, bem como da estabilidade dos grânulos aeróbios, por meio da investigação do uso de aditivos: alginato e nanopartículas (Np) magnéticas. Para isso, foram conduzidos ensaios de bancada utilizando testes de jarros, de modo a melhorar a sedimentabilidade da biomassa, funcionando como aceleradores da granulação. O estudo foi complementado com a aplicação de Np-

magnetita em RBS piloto, com LGA, para avaliar o tempo de formação e a estabilidade dos grânulos, suas características físico-químicas e biológicas, e a eficiência no tratamento de esgoto sanitário.

As hipóteses investigadas no estudo foram:

- “O uso de aditivos, tais como alginato e Np-magnetita, favorece a agregação de lodo biológico, melhorando sua sedimentabilidade.”
- “O uso de Np-magnetita reduz o tempo de granulação e contribui para a estabilidade do lodo granular, sem interferir no tratamento de esgoto sanitário.”

2. OBJETIVOS

2.1. Gerais

Este trabalho tem dois objetivos gerais, que se complementam:

- (1) Estudo da aplicação de aditivos químicos: alginato e Np-magnetita como agentes de agregação de lodo biológico.
- (2) Aplicação de Np-magnetita em reator operado em bateladas sequenciais, no tratamento de esgoto sanitário, como agente acelerador da granulação e manutenção da estabilidade da biomassa granular.

2.2. Específicos

Para responder aos objetivos gerais, o trabalho tem como objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar as esferas de alginato e as Np-magnetita.
- Estudar os efeitos dos aditivos químicos: alginato (Ca e Na), esferas de alginato e Np-magnetita na sedimentabilidade de lodo biológico.
- Avaliar a influência da aplicação de Np-magnetita na formação e manutenção da estabilidade da biomassa granular e sua interferência no processo de tratamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. TECNOLOGIA DE LODO GRANULAR AERÓBIO

Os primeiros relatos da formação de lodo granular aeróbio (LGA) estão associados aos trabalhos de Mishima e Nakamura (1991), que operaram um reator piloto de lodo ativado, empregando o processo aeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (*Aerobic Upflow Sludge Blanket*), no tratamento de esgoto municipal. Alguns anos depois, Morgenroth et al. (1997) também observaram a formação de LGA em um reator em bateladas sequenciais, concluindo que o lodo granular apresentava melhor sedimentação que os flocos de lodo ativado. Até então havia pouca informação sobre o LGA, dando início a muitas pesquisas (BEUN et al., 1999; DANGCONG et al., 1999; QIN; LIU; TAY, 2004; TAY; LIU; LIU, 2001a; BEUN et al., 2002).

O LGA é visto como uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes, devido a sua estrutura ser mais compacta, capacidade de tratar efluente sanitário com variações de carga orgânica aplicada, remoção simultânea de nutrientes (nitrificação/desnitrificação) e remoção de fósforo (PRONK et al., 2015).

No início dos anos 2000, a patente descrevendo o processo de granulação foi concedida para Heijnen e Mark van Loosdrecht, iniciando uma nova etapa nos processos de tratamento de efluentes sanitários (HEIJNEN; LOOSDRECHT, 1998). Posteriormente, foi concedida para Mark van Loosdrecht e Merle de Kreuk, uma extensão da primeira patente, incluindo o processo de alimentação anaeróbia (DE KREU; VAN LOOSDRECHT, 2004; DE BRUIN et al., 2004). Com seu desenvolvimento na Holanda, a tecnologia de lodo granular aeróbio foi desenvolvida pela empresa Royal Haskoning – DHV, em uma parceria com a Universidade Tecnológica de Delft, sendo conhecida comercialmente como Nereda[®]. Desde 2003, várias plantas piloto estão em operação para o tratamento de águas residuárias industriais e municipais e o primeiro protótipo industrial Nereda[®], em grande escala, foi implementado em 2005 na Holanda (FRANCA et al., 2018).

A primeira planta para aplicação municipal, construída pela empresa para tratamento de efluente doméstico, foi no município de Overstrand-Gansbaai na África do Sul em 2009, com uma capacidade média de tratamento de 5.000 m³ por dia. A boa qualidade do efluente tratado permite que ele seja reutilizado na irrigação de campos e o restante é descartado no rio Berg. Entretanto, somente em 2011 foi inaugurada a primeira estação de tratamento com LGA em escala real,

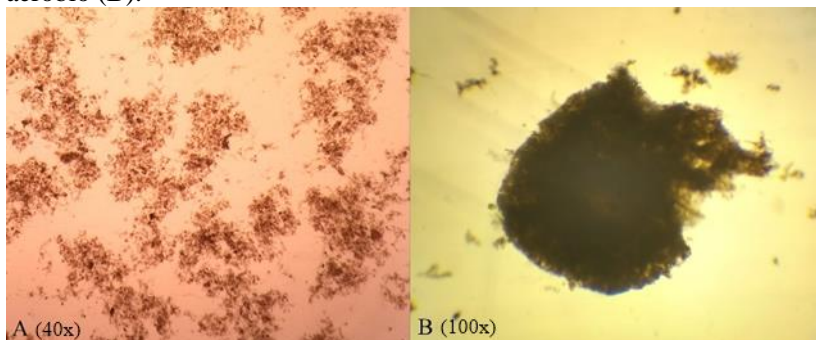
na cidade de Epe, na Holanda, abrangendo uma capacidade média de 8.000 m³ por dia, realizando o tratamento do efluente da cidade e da área circundante, incluindo efluentes industriais e domésticos. Este novo sistema ocupa 20% menos espaço, 30% menos potência e menores quantidades de aditivos químicos, reduzindo a poluição ambiental (ROYAL HASKONING - DHV, 2018).

Difundida pelo mundo, mais de 30 plantas desta tecnologia vêm sendo empregada em diversos países, estando em construção ou em operação. No Brasil, a primeira planta Nereda[®] foi construída em 2016 na cidade do Rio de Janeiro, sendo um legado dos Jogos Olímpicos – Rio 2016. Denominada como estação Deodoro, foi uma parceria da empresa Royal Haskoning – DHV com a Odebrecht ambiental, custando aproximadamente R\$ 640.000.000,00. O projeto foi realizado com o intuito de aumentar a capacidade de tratamento da cidade, já que haveria um aumento da população, assim o projeto tem capacidade média de tratar cerca de 65.000 m³/dia de esgoto (ROYAL HASKONING - DHV, 2018).

A tecnologia de LGA pode ser utilizada tanto para tratamento de efluentes domésticos (DE KREUK; VAN LOOSDRECHT, 2006; PRONK et al., 2015; WAGNER; COSTA, 2015) como para efluentes industriais (ARROJO et al., 2004; CALUWÉ et al., 2017; SU; YU, 2005). Trata-se de um processo de alimentação sequencial, com um volume de trabalho constante (DE KREUK; PRONK; VAN LOOSDRECHT, 2005), cuja principal característica é a velocidade de sedimentação do lodo (PRONK et al., 2015) e, sob condições específicas, há a remoção combinada de carbono, nitrogênio e fósforo por meio de microrganismos selecionados (DE BRUIN et al., 2004).

De acordo com De Kreuk (2006), a estrutura do grânulo é lisa, densa e forte, diferente da estrutura de um floco de lodo ativado, como pode ser observado na Figura 1. No seu interior há presença de zonas anóxicas e anaeróbias, favorecendo a coexistência de organismos nitrificantes, desnitrificantes e removedores de fósforo.

Figura 1 - Estrutura de um floco de lodo ativado (A) e de um grânulo aeróbio (B).







Fonte: O autor, 2019.

3.1.1. Reatores em bateladas sequenciais com lodo granular aeróbio

A formação do lodo granular aeróbio é geralmente feita em reatores em bateladas sequenciais, devido principalmente às condições de cisalhamento e flexibilidade operacional (NANCHARAIH; REDDY, 2018; DE KREUK; VAN LOOSDRECHT, 2006; MORGENROTH et al., 1997). O reator em bateladas sequenciais é uma das variantes do sistema de lodo ativado, no qual o princípio do processo consiste na realização de todas as etapas do tratamento em um único tanque, apresentadas na Tabela 1 (WANG et al., 2009; SANTOS; FILHO; GIORDANO, 2006).

Tabela 1 - Etapas operacionais de um reator em bateladas sequenciais.

				
Fase do ciclo	Enchimento	Reação	Sedimentação	Descarte
Objetivo	Introdução do efluente	Biodegradação do substrato	Clarificação do efluente	Descarte do efluente tratado
Estado da aeração	Desligada	Ligada	Desligada	Desligada

Fonte: Adaptado de Santos, Filho e Giordano. (2006).

Na fase de enchimento ocorre à entrada do efluente no reator, podendo ser de forma estática ou com mistura mecânica. Por conseguinte, tem-se a fase de reação, que corresponde ao processo de aeração, objetivando completar as reações iniciadas na fase de enchimento. A fase de reação pode ser realizada em condições anóxicas/anaeróbias e aeróbias. A fase de sedimentação, é o processo de separação sólido-líquido, já em seguida tem-se a fase de descarte, onde o efluente clarificado é retirado. A última fase do processo compreende o repouso, podendo ser usada para aumentar a duração de uma ou mais fases (METCALF & EDDY, 2016; SANTOS; FILHO; GIORDANO, 2006).

Os tempos de alimentação, reação, sedimentação e descarga do efluente em RBS com LGA podem ser controlados, para que se estabeleçam as condições de operações requeridas para facilitar a formação de biomassa granular.

A maioria das pesquisas com LGA relatam condições operacionais para reatores utilizando esgoto sintético. De Kreuk e Van Loosdrecht (2006) foram os primeiros a reportar um estudo em RBS com LGA alimentado com esgoto doméstico. Para ciclos com 2 horas de duração, os autores observaram grânulos com diâmetro médio de 1,1 mm e com boa sedimentabilidade (IVL_{10} de 38 mL.g⁻¹). A eficiência média de remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e de nitrogênio (NH_4^+ -N) foi de aproximadamente 49% e 11%, respectivamente.

Neste sentido, Wagner e Costa (2015) estudaram o processo de granulação aeróbia em um sistema RBS piloto, alimentado com esgoto sanitário, para as condições do clima subtropical do Sul do Brasil. Foram avaliados dois tempos de ciclos, 3 e 4 horas. A predominância de grânulos no sistema ocorreu aos 140 dias de operação, com grânulos de diâmetro entre 0,3 e 1,3 mm e IVL_{30} de 53 mL.g⁻¹, indicando boa sedimentabilidade. Em relação ao tratamento, para os ciclos de 3 horas as eficiências médias de remoção de DQO e NH_4^+ -N foram de 78% e 23%, respectivamente, e nos ciclos de 4 horas foram de 82% e 69%, respectivamente.

Em geral, os trabalhos são realizados com a utilização de inóculo na partida do sistema. Porém, com o propósito de avaliar a formação natural (sem inoculação do reator) de grânulos aeróbios, Xavier et al. (2018) estudaram o processo de granulação em um reator piloto, sem utilização de inóculo, para ciclos operacionais de 4 horas (estratégia I e II) e de 6 horas (estratégia III). Observou-se granulação da biomassa já nos primeiros 16 dias, com aproximadamente 50% da biomassa com

diâmetro médio de 600 μm . A relação IVL_{10}/IVL_{30} ficou em torno de 0,8-0,9 nas duas estratégias, evidenciando que a biomassa se comportou de forma granular. Em conclusão, os autores comprovaram que grânulos aeróbios podem ser formados sem a necessidade de inóculo no sistema em bateladas.

3.1.2. Mecanismos de formação de lodo granular aeróbio

A definição de LGA foi estabelecida em 2004, com a realização de um workshop sobre esse tema, na Alemanha: *“lodo granular aeróbio são agregados de origem microbiana, que coagulam sob condições de força de estresse hidrodinâmica intensa, e que sedimentam mais rápido que os flocos de lodo ativado”* (DE KREUK; PRONK; VAN LOOSDRECHT, 2005).

A formação de lodo granular aeróbio é um processo físico-químico e biológico complexo. Vários fatores operacionais influenciam no processo de granulação em RBS, destacando-se: pressão de seleção obtida por meio da redução progressiva no tempo de sedimentação (BEUN; VAN LOOSDRECHT; HEIJNEN, 2002); estresse devido ao cisalhamento hidráulico imposto ou às velocidades superficiais do ar (LIU; TAY, 2002); alternância entre tempos sem alimentação (fome) e tempos com alimentação (saciedade) (LIU; TAY, 2008); tempo de retenção hidráulica (MUDA et al., 2011); composição do substrato (GAO et al., 2011); concentração de íons bivalentes (ADAV et al., 2008); variações de pH e temperatura (DE KREUK; PRONK; VAN LOOSDRECHT, 2005); e tipo de inóculo (VERAWATY et al., 2013).

O cisalhamento hidrodinâmico e o tempo de sedimentação do lodo são pontos chaves para a formação dos grânulos aeróbios em RBS, induzindo a auto imobilização microbiana. A força de cisalhamento hidrodinâmico devido à aeração influencia nos aspectos estruturais e funcionais (LIU; TAY, 2002; TAY; LIU; LIU, 2001b). Ressalta-se também que, o cisalhamento hidrodinâmico induz a produção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), conferindo hidrofobicidade na superfície celular, contribuindo para a formação dos grânulos. Além disso, o cisalhamento ocasiona uma força de compactação na superfície dos grânulos, auxiliando na sua formação (NANCHARAIH; REDDY, 2018; TAY; LIU; LIU, 2001b).

Por sua vez, o tempo de sedimentação é considerado importante devido ao processo de seleção que ocorre nesta fase. Tempos curtos de sedimentação (alguns minutos) fazem com que os flocos sejam lavados do sistema, selecionando somente os agregados densos, predominando a

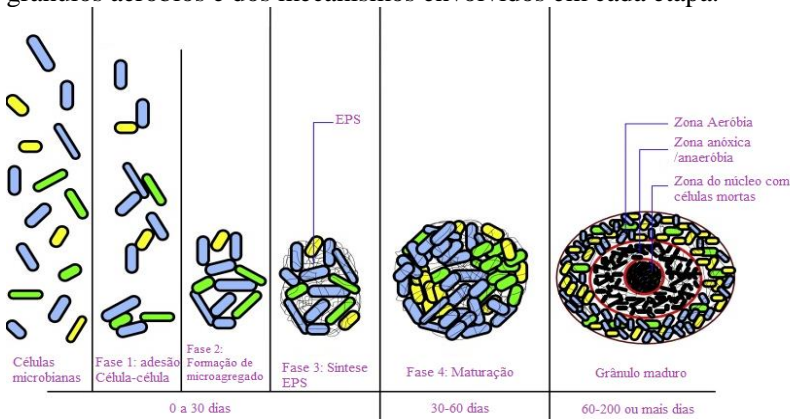
biomassa granular no interior do reator (NANCHARAI AH; REDDY, 2018).

Todavia, o processo de granulação ainda não foi completamente esclarecido. Algumas teorias/ideias vêm sendo relatadas para sua explicação (ZHANG; HU; LEE, 2016):

- Beun et al.(1999) sugeriram que fungos e/ou protozoários filamentosos atuam como formadores da matriz granular.
- Tay, Liu e Liu (2001a) propuseram um mecanismo de compactação gradual responsável pela transformação de lodo ativado em lodo granular.
- Barr, Cook e Bond (2010) relatam que a proliferação de micro colônias dominadas por espécies microbianas são responsáveis pela granulação.
- Pijuan, Werner e Yuan (2011) recomendaram a adição de grânulos aeróbios triturados, com o objetivo de diminuir o tempo de formação.

Sarma, Tay e Chu (2017) descrevem o mecanismo de granulação compreendendo quatro etapas: (i) ligação inicial da célula-célula para iniciar o processo; (ii) desenvolvimento de micro agregados por essas células auto ligadas; (iii) extensa biossíntese de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) pelos microrganismos agregados; e (iv) maturação, cuja representação esquemática está apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática do processo de formação de grânulos aeróbios e dos mecanismos envolvidos em cada etapa.



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

Uma vez que os grânulos aeróbios são cultivados a partir de lodo ativado, as duas primeiras fases (i e ii) não são um pré-requisito para dar início ao processo de granulação. Já os outros dois processos (iii e iv) ocorrem constantemente em reatores de lodo granular aeróbio, pois os processos de síntese de EPS e maturação fazem parte de um crescimento dinâmico (NANCHARAI AH; REDDY, 2018). As condições de operação do reator, como a força de cisalhamento causada pelas bolhas de ar e a condição periódica de fome e de produção de EPS conduzem à formação de agregados compactos e densos (Figura 3) (LV et al., 2014).

Figura 3 - Mecanismo de formação de grânulos aeróbios em RBS.



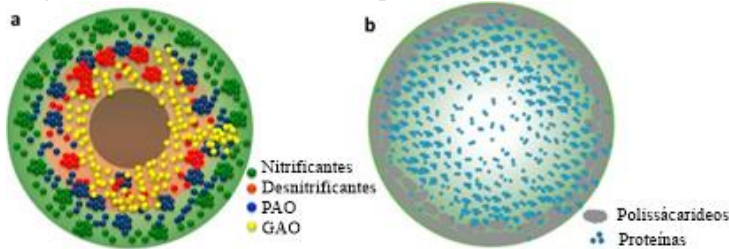
Fonte: Adaptado de Lv et al. (2014) e Sarma, Tay e Chu (2017).

O EPS é um elemento com grande relevância na formação do lodo granular, desempenhando um papel importante na agregação de microrganismos e estabilidade estrutural. Constituído de proteínas, polissacarídeos, ácidos húmicos e lipídios que ajudam na adesão celular, o EPS é indispensável para início do processo de granulação aeróbia (LI et al., 2007; ADAV et al., 2008), o qual está diretamente relacionado com o aumento significativo da concentração de polissacarídeos. Elevadas forças de cisalhamento podem estimular sua produção, auxiliando na formação de grânulos mais densos e compactos. O aumento na produção de EPS pode ser interpretado como sendo uma estratégia metabólica da biomassa frente às condições de cisalhamento elevadas (WAGNER; COSTA, 2015).

Tanto a microscopia *in situ* quanto análises químicas revelaram que as concentrações e a distribuição de constituintes do EPS, como proteínas e polissacarídeos, são diferentes entre lodo ativado e lodo granular (MCSWAIN et al., 2005; SEVIOUR; LAMBERT, 2010). Na Figura 4 pode ser visualizada uma representação na distribuição segregada de microrganismos e da matriz de EPS no grânulo. Enquanto as células microbianas e os polissacarídeos são distribuídos

principalmente na parte externa dos grânulos (Figuras 4a e 4b), o centro é composto principalmente de proteínas (Figura 4b). Com base nesse padrão de distribuição diferencial, o núcleo de proteína no centro desempenhará um papel na formação e estabilidade do lodo granular e os β -polissacarídeos não solúveis, localizados na parte externa dos grânulos aeróbios, fornecem uma força de coesão (ZHANG et al., 2007).

Figura 4 - Representação gráfica na distribuição segregada de (a) microrganismos e (b) carboidratos e proteínas da matriz de EPS.



Fonte: Adaptado de McSwain et al. (2005).

Embora as proteínas sejam abundantes nas regiões do núcleo, a remoção de proteínas tem um impacto mínimo na estabilidade estrutural dos grânulos. Entretanto, a hidrólise dos β -polissacarídeos ocasiona a desintegração dos grânulos. A estrutura dos grânulos é composta por uma rede de β -polissacarídeos, se comportando como uma espinha dorsal para a incorporação das proteínas, lipídeos, α -polissacarídeos e células (LEE et al., 2010).

É visível que as condições de operação do reator não só promovem a produção de EPS, mas também levam a mudanças na sua composição que, por sua vez, contribuem para a agregação microbiana e a formação de lodo granular, atuando como uma ponte de ligação entre os microrganismos. Contudo, polissacarídeos e proteínas negativamente carregados foram identificados no EPS extraído de lodo granular aeróbio, mas não em lodo ativado (SEVIOUR et al., 2012).

Os componentes de exopolissacarídeos formadores de gel do EPS desempenham um papel na estabilidade estrutural. Até agora, dois exopolissacarídeos formadores de gel foram identificados (SEVIOUR et al., 2010; LIN et al., 2010). O exopolissacarídeo do tipo alginato (ALE) foi identificado no EPS extraído de lodo granular, com níveis relativamente altos de ácido glucurônico, notando semelhança com os

alginatos comerciais nas reações com CaCl_2 (LIN et al., 2010). Por outro lado, Seviour et al. (2010) identificaram um novo heteropolissacarídeo chamado “granulano” no EPS extraído. Tanto o alginato como o granulano podem formar géis estruturais. Foi considerado que as propriedades de formação destes géis são contribuintes para a estabilidade estrutural da biomassa granular.

3.1.3. Limitações do processo LGA

Embora haja avanços relevantes no desenvolvimento da tecnologia de lodo granular aeróbio, existem ainda algumas questões e limitações significativas para sua aplicação em escala real. O longo tempo de partida do sistema é um desses fatores. Trabalhos relatam o grande período para iniciar a formação dos grânulos (MORGENROTH et al., 1997; YILMAZ et al., 2008; VAL DEL RÍO et al., 2013; WAGNER; COSTA, 2015), com tempo de granulação superior a 100 dias.

Entretanto, não é somente o tempo de partida que inviabiliza a aplicação desta tecnologia, a desintegração dos grânulos causa problemas, elevando a concentração de sólidos em suspensão no efluente tratado, levando a falhas no tratamento (LEE et al., 2010). Algumas pesquisas vêm relatando a desintegração dos grânulos com reatores operando em longo prazo, propondo mecanismos que expliquem esta perda de estabilidade, como tamanho de partícula do grânulo aeróbio, organismos filamentosos, transferência de massa de substrato, distribuição de concentração no grânulo e interações da comunidade microbiana (FRANCA et al., 2018).

Ao longo do processo de granulação, observa-se um aumento na velocidade de sedimentação e na densidade dos grânulos (TOH et al., 2003). Entretanto, o aumento de tamanho do grânulo resulta na limitação de transferência de massa, fazendo com que haja uma competição entre os organismos pelo substrato no seu interior (FRANCA et al., 2018).

Embora o crescimento filamentoso seja um fenômeno comum em RBS com lodo granular aeróbio, níveis baixos e moderados são esperados, de forma a estabilizar a estrutura dos grânulos, e em geral esses não causam problemas operacionais. Entretanto, o excesso de bactérias filamentosas não é bem visto, já que formam grânulos pouco densos e coesos, que são facilmente “lavados” do reator, causando o aumento da concentração de sólidos em suspensão, e também podem

favorecer a desintegração dos grânulos, ocasionando uma falha no processo (LIU; LIU, 2006).

Outro fator que ocasiona a desintegração dos grânulos é a baixa densidade celular no núcleo do grânulo, ocorrendo a limitação de transporte de massa, localizando células vivas na zona periférica e células mortas na região interna. Long et al. (2015) observaram que, com o aumento de cargas orgânicas e do tamanho das partículas, há um acúmulo de células mortas no núcleo do grânulo aeróbio, ocasionando a desintegração dos grânulos e colapsando o sistema (FRANCA et al., 2018).

Como mencionado, os EPS desempenham um papel fundamental na estabilidade dos grânulos aeróbios. Zhang et al. (2007) estudaram a composição de EPS durante o processo de granulação e o período de desintegração dos grânulos, e observaram que, à medida que as proteínas aumentavam durante o processo, as superfícies se tornavam mais hidrofóbicas e carregadas negativamente, favorecendo as interações célula-célula.

Estudos mostram que a precipitação química, dentro e fora dos grânulos, pode ser uma das soluções para acelerar o processo de partida do sistema bem como sua estabilidade (ZHANG; HU; LEE, 2016). Jiang et al. (2003) relatam que o aumento de Ca^{2+} diminuiu o tempo de granulação de 32 dias para 16 dias, e os grânulos alimentados com Ca^{2+} apresentaram melhores condições de sedimentação e maior teor de polissacarídeos.

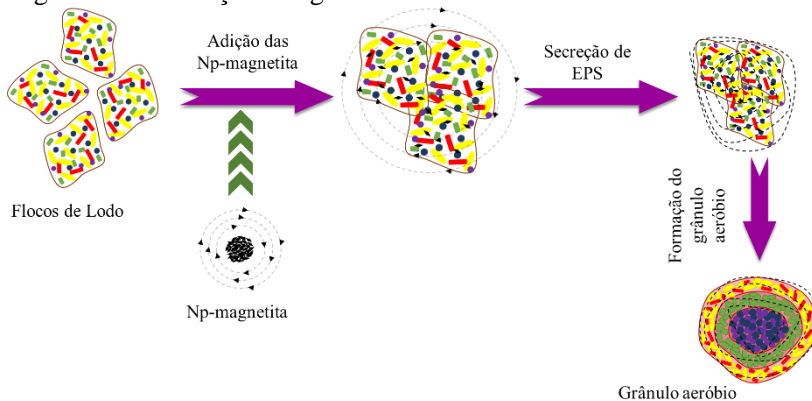
Neste contexto, a formação de grânulos com a adição de Np-magnetita pode estar associada a diferentes mecanismos, como estimulação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) devido ao campo magnético (WANG et al., 2012a), como também a formação de pontes entre os flocos de lodo ativado e os cátions presentes nas nanopartículas, causando a aglomeração dos flocos (LIANG, GAO e NI, 2017).

Liang, Gao e Ni (2017) propuseram uma nova estratégia de granulação, por meio da adição de nanopartículas magnéticas (NPM) no processo de lodo granular. Foram estudados dois reatores um com e outro sem NPM. O reator com NPM apresentou grânulos maduros em cerca de 20 dias, com estrutura bem definida, superfície lisa e compacta, com poucos filamentosos, enquanto no reator sem NPM, os grânulos foram formados aos 45 dias, apresentando superfície irregular e áspera.

Por sua vez, o campo magnético resultante das nanopartículas é capaz de promover o acúmulo de ferro na biomassa, estimulando a produção de EPS e melhorando a atividade microbiana do meio,

reduzindo o tempo de granulação (WANG et al., 2012). Um esquema do processo de interação da Np-magnetita com os flocos de lodo é apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Modelo esquemático do processo de interação das Np-magnetita na formação dos grânulos aeróbios.



Fonte: O autor, 2019.

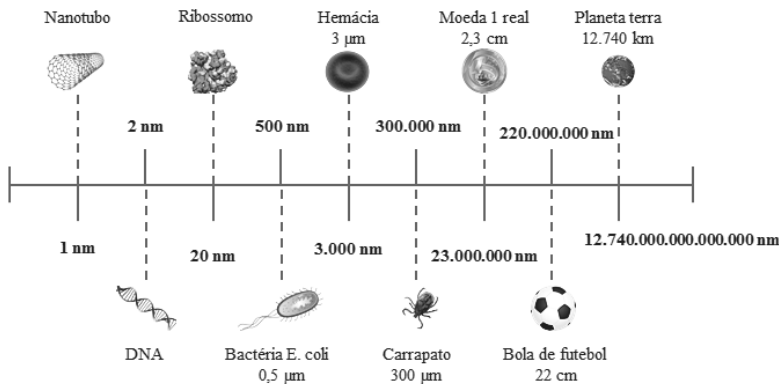
Além das nanopartículas, polímeros sintéticos e naturais têm sido amplamente utilizados em processos de coagulação/floculação. Estes polímeros são conhecidos por promover a aglomeração de partículas e aumentar a formação de grânulos anaeróbios (LIU; TAY, 2004) e aeróbios (LIN et al., 2010). Esses últimos estudaram a aplicação de polímeros do tipo alginato para formação de grânulos aeróbios, e observaram que os aditivos poliméricos parecem desempenhar um papel semelhante ao das substâncias poliméricas extracelulares naturalmente segregadas (EPS).

Igualmente, Sun, Zhan e Wang (2017) propuseram a aplicação de esferas de alginato de cálcio para acelerar o processo de granulação e melhorar a estabilidade dos grânulos. Para uma dosagem de 5,5% de esferas, a granulação foi obtida em 14 dias de operação, enquanto que com uma concentração 15,5% de esferas, foi de 20 dias, sugerindo que uma dosagem errada de alginato pode comprometer o sistema. Os grânulos apresentaram diâmetro médio de 0,6 mm, evidenciando que o alginato teve pouco impacto no seu tamanho. Foi observado também que não ocorreu a desintegração dos mesmos.

3.2. NANOPARTÍCULAS

A nanotecnologia é voltada para caracterização, fabricação, manipulação e aplicação de estruturas biológicas e não biológicas em escala nanométrica (SAHOO; PARVEEN; PANDA, 2007). O prefixo “nano” está associado a uma escala de medida em que um nanômetro representa um bilionésimo do metro ou um milionésimo do milímetro (Figura 6). Compostos nesta escala apresentam propriedades funcionais únicas, não sendo obtida na escala macro (ASSIS et al., 2012).

Figura 6 - Escala nanométrica comparativa.



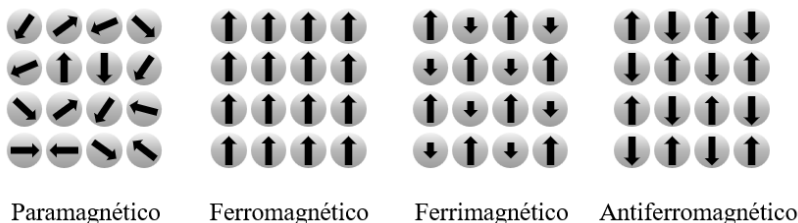
Fonte: Adaptado de Nanocell News (2018).

De forma geral, a composição básica de uma nanopartícula (Np), é a de um metal diretamente ligado a um óxido de ferro. Assim, os sistemas nano particulados podem ser obtidos a partir de materiais com diferentes naturezas químicas, como metais, óxidos metálicos, silicatos, cerâmicas, polímeros e biomoléculas, apresentando diferentes morfologias. Dentre os muitos óxidos metálicos nano particulados, o que vem atraindo a atenção dos pesquisadores, é a magnetita (Fe_3O_4) (ABU-DIEF; ABDEL-FATAH, 2018). A magnetita em escala nanométrica vem atraindo a atenção de pesquisadores devido as suas propriedades físicas, que se diferenciam da magnetita comum. A mudança nas suas propriedades ocorre devido ao seu efeito mesoscópico, efeito de tamanho de partículas, efeito de tamanho quântico e efeito de superfície (YAN WEI, 2015). A magnetita é o tipo preferido devido à presença do estado Fe^{2+} com o potencial de atuar como doador de elétrons (MOHAMMED et al., 2017).

Nanopartículas magnéticas possuem propriedades físico-químicas diferenciadas, que estão diretamente correlacionadas com a estrutura cristalina, morfologia e tamanho das partículas, que por sua vez estão correlacionadas com o método de síntese escolhido e o controle de seus parâmetros (pH, temperatura, concentração de reagentes). Como consequências do tamanho reduzido, a superfície das Np é composta basicamente por boa parte de seus átomos e moléculas, e constitui elevada área superficial por volume (NAGARAJAN et al., 2008).

De acordo com o tipo de material da nanopartícula, como os óxidos metálicos, a diminuição do tamanho resulta no melhoramento do comportamento magnético, exibindo comportamento supermagnético (NAGARAJAN et al., 2008). Existem quatro categorias de materiais magnéticos: paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, como demonstra a Figura 7.

Figura 7 - Categoria dos materiais magnéticos



Fonte: Adaptado de Schettino Junior (2009).

Os materiais paramagnéticos apresentam momentos dipolo magnético intrínseco, ou seja, estes materiais não interagem entre si apresentando campo magnético nulo. Com a aplicação de um campo magnético externo, fará com que os momentos dipolos se alinhem na direção do campo, assim quando o campo magnético for removido a magnetização se torna nula. Alguns materiais paramagnéticos são metais com característica isolante. Nos materiais ferromagnéticos, o alinhamento dos momentos dipolo faz com que apresentem alta magnetização espontânea, onde o alinhamento não precisa de um campo magnético externo, se comportando de forma contrária dos materiais paramagnéticos (RIBEIRO, 2000).

Os materiais ferrimagnéticos se assemelham ao comportamento dos materiais ferromagnéticos, com a diferença de que a intensidade dos *spins* é desproporcional, tornando o somatório nulo, apresentando uma magnetização permanente (SCHETTINO JUNIOR, 2009).

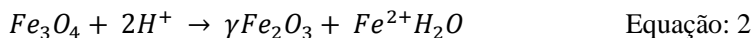
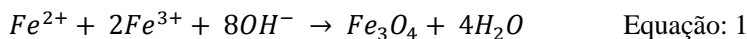
O antiferromagnetismo, assim como o ferromagnetismo, vem com o alinhamento dos *spins*, só que em direções opostas, anulando os momentos vizinhos. O comportamento da magnetização é semelhante à dos materiais paramagnéticos, com a diferença que o paramagnetismo está em estado desordenado e o antiferromagnetismo tem um estado ordenado, com uma configuração do alinhamento alternado (RIBEIRO, 2000).

3.2.1. Métodos de preparação de nanopartículas magnéticas

A produção de NPM pode ser realizada por uma grande variedade de compostos, incluindo metais puros como Fe, Co e Ni; óxidos metálicos como Fe_3O_4 e Fe_2O_3 ; ferritas como MFe_2O_4 (M= Cu, Ni, Mn, Mg, etc.) e ligas metálicas como FePt e CoPt (FARAJI et al., 2010).

A síntese de nanopartículas magnéticas tem como objetivo a produção de materiais uniformes, com domínio da morfologia, do tamanho e da distribuição do tamanho de partícula, que seja reprodutível e suas propriedades (físicas, químicas e magnéticas) sejam controladas (RIBEIRO, 2000). Há diversas rotas para realizar a síntese de nanopartículas magnéticas, como método sonoquímico, eletroquímico e eletrodeposição, precipitação, hidrotérmico, decomposição térmica, microemulsão e co-precipitação (ABU-DIEF; ABDEL-FATAH, 2017b; RIBEIRO, 2000). Dentre as diversas rotas de síntese, o método de co-precipitação foi o utilizado neste trabalho.

O processo de co-precipitação é um dos mais antigos encontrados na literatura, consistindo na reação de precipitação de percussores metálicos, dissolvidos em um solvente comum ao qual é adicionado o agente precipitante, formando um sólido insolúvel (RIBEIRO, 2000). A co-precipitação é uma maneira fácil e conveniente de sintetizar óxidos de ferro (Fe_3O_4 ou γ - Fe_2O_3) a partir de soluções salinas Fe^{2+}/Fe^{3+} aquosas, pela adição de uma base sob atmosfera inerte à temperatura ambiente ou a temperatura elevada, onde a precipitação completa acontece na faixa de pH 3 a 14, em um ambiente livre de oxigênio. A reação pode ser descrita por meio das Equações 1 e 2 (ABU-DIEF; ABDEL-FATAH, 2017; FARAJI; YAMINI; REZAEI, 2010).



Como o Fe_3O_4 da Equação 1 apresenta pouca estabilidade, pode facilmente ser oxidado pela presença de oxigênio (Equação 2), fazendo com que a magnetita se transforme em maguetita (LAURENT et al., 2008).

Uma das principais vantagens de se utilizar o método de co-precipitação é a grande quantidade de nanopartículas que podem ser produzidas. Se comparado a outros métodos, esta rota de síntese ocorre em temperaturas brandas e em um curto período de tempo, não necessitando da adição de solventes químicos, tornando a síntese com baixo custo (LAURENT et al., 2008).

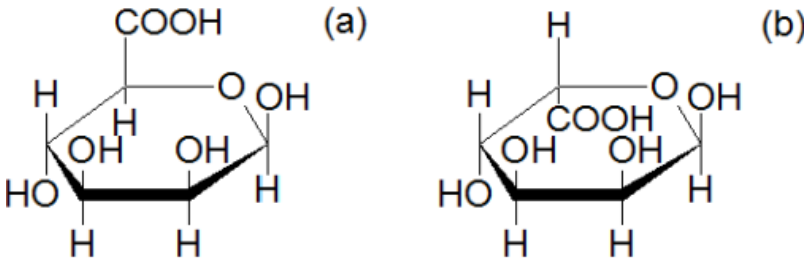
3.3. ALGINATO

O termo “alginato” refere-se ao grupo de polissacarídeos naturais que podem ser extraídos de algas marinhas marrons, ou produzidos por bactérias específicas. Para a obtenção de alginato a partir de algas marrons são necessárias mais de 20 etapas, iniciando pela coleta das algas. O processo de produção pode ser observado no fluxograma esquemático apresentado no Anexo A (Figura 57), utilizado pela empresa Kimica Corporation[®]. A primeira patente do processo de extração foi concedida em 1968 para Arne (ARNE, 1968), no entanto, com o decorrer dos anos, foram adaptadas várias rotas para obtenção do alginato.

3.3.1. Propriedades físico-químicas

Os alginatos são polissacarídeos compostos por proporções variáveis de α -D-manuronato (M) e seu epímero β -L-guluronato (G), ligados por 1-4 ligações glicosídicas, como mostrado na Figura 8 (DRAGET; TAYLOR, 2011). A proporção de resíduos M e G e as propriedades do material variam dependendo da fonte do alginato. Suas propriedades físicas únicas permitem que ele seja usado como estabilizador, viscosificador e agente gelificante nas indústrias de alimentos, bebidas, papel, impressão e farmacêutica (HAY et al., 2013).

Figura 8 - Estruturas representativas dos monômeros do ácido algínico: (a) ácido D-manurônico, (b) ácido L-gulurônico.



Fonte: Adaptado de Draget e Taylor (2011).

Uma das características mais importantes do alginato está relacionada com a sua capacidade de ligação com cátions divalentes, dando origem a formação de hidrogéis (DRAGET; TAYLOR, 2011). Para formar um gel, o alginato deve conter um número suficiente de monômeros gulurônicos para poder reagir com um cátion (normalmente utiliza-se Ca^{2+}). Quando as cadeias de blocos G se alinham lado a lado formam a estrutura “acolhedora” em forma de diamante, a qual tem a dimensão ideal para acomodar em seu interior o íon de cálcio, gerando uma estrutura dimérica.

De acordo com Draget & Taylor (2011), a afinidade do alginato com metais alcalino-terrosos, segue a ordem $\text{Mg} \ll \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$, aumentando consideravelmente o teor de resíduos α -L-guluronato nas cadeias.

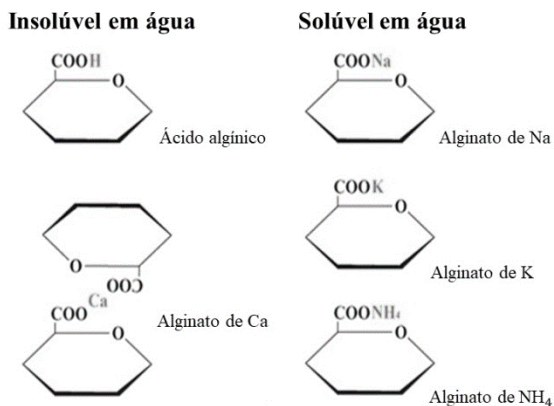
A seletividade dos alginatos com cátions multivalentes também depende da composição iônica do gel de alginato, uma vez que a afinidade com um íon específico aumenta com o aumento do conteúdo do íon no gel (SMIDSRØD, 1974).

O tipo de íon utilizado no processo de reticulação do alginato tem influência em suas propriedades, como o grau de intumescimento, estabilidade térmica, resistência mecânica, porosidade, dentre outras. O íon de cálcio derivado de seu sal de cloro é o agente reticulante mais eficiente, pois estabelece ligações entre as cadeias de alginato por meio de interações iônicas e ligações de hidrogênio. No entanto, o uso de outros cátions, sozinhos ou em conjunto com o cálcio, pode ser uma alternativa de modificação das propriedades dos géis formados (GEORGE; ABRAHAM, 2006).

Produzir uma solução homogênea é o procedimento mais importante para obtenção do máximo desempenho do alginato. O ácido

algínico é um polissacarídeo solúvel em água, formando uma solução viscosa, o mesmo ocorre com o alginato de sódio (MEMBER; MORRIS, 1995). Entretanto, a solubilidade do alginato vai depender do cátion em que foi exposto (Figura 9).

Figura 9 - Solubilidade do alginato em relação ao seu cátion e sua estrutura química.



Fonte: Adaptado de Kimica Corporation[©] (2018).

O pH do solvente é importante devido à necessidade de interação das cargas eletrostáticas sobre os resíduos de ácido urônico, sendo que a força iônica do meio também desempenha um papel importante. Em solventes mistos, o efeito das constantes dielétricas sobre os coeficientes de atividade dos íons afeta a solubilidade do alginato. Soluções com dureza elevada demonstram ser um problema para sua solubilidade (STEPHEN; PHILLIPS, 2006).

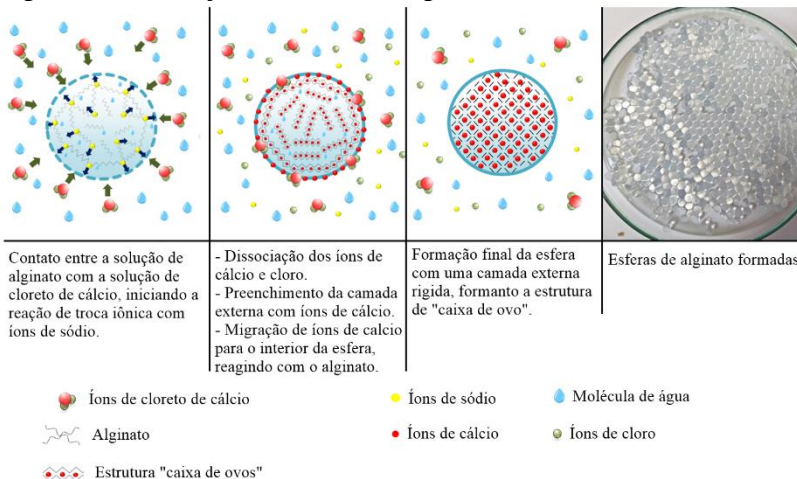
Em geral, as soluções de alginato são altamente viscosas. Como exemplo, uma solução de 20 g L⁻¹ de um alginato apresenta uma viscosidade em torno de 300 mPa.s (300 cp). Este efeito é causado pela conformação prolongada da molécula de alginato, originando um grande volume hidrodinâmico e alta capacidade para formar soluções viscosas. A alteração da força iônica afeta o comportamento do polímero, nomeadamente na extensão da cadeia e conseqüentemente na viscosidade da solução, interferindo, assim, na solubilidade do alginato (STEPHEN; PHILLIPS, 2006).

3.3.2. Esferas de alginato

Para obter-se um gel de alginato, primeiro realiza-se o processo de hidratação, resultando numa solução de alginato. Quando esta solução entra em contato com uma solução de cátions, os blocos MM, MG e GG irão formar redes tridimensionais, resultando nas esferas (LIEW et al., 2006).

A formação de esferas de alginato ocorre por meio do processo de geleificação externa. A reação da solução de alginato de sódio com a solução de Ca^{2+} (Figura 10) forma junções de intercadeias entre os íons bivalentes do cálcio e os blocos gularônicos das cadeias de alginato (PATIL et al., 2012). As esferas são produzidas pela exposição da solução de alginato em uma solução de cátions polivalentes. Os cátions difundem-se em esferas poliméricas, formando uma rede ionicamente reticulada. Polímeros naturais contêm certos cátions/ânions em sua estrutura química, que acabam formando uma estrutura de malha pela combinação com os contra-íons, induzindo a geleificação por ligações cruzadas (PATIL et al., 2012).

Figura 10 - Formação de esferas de alginato.



Fonte: O autor, 2019.

Existem alguns fatores que influenciam na capacidade do alginato de sódio em formar géis, como por exemplo: a composição e distribuição dos blocos M/G, visto que, a formação de géis mais

resistentes é favorecida pela maior fração de blocos G; a concentração do alginato e dos íons gelificantes, que deve ser adaptada à aplicação desejada no momento do preparo das soluções; a presença de impurezas, que é um fator manejável no momento da escolha do produto e da realização do procedimento; a concentração do material a ser gelificado ou encapsulado junto ao alginato; o tamanho da gota que formará (micro ou nanocápsulas) ou a espessura no caso de filmes; e o uso ou não de agentes plastificantes (LIEW et al., 2006).

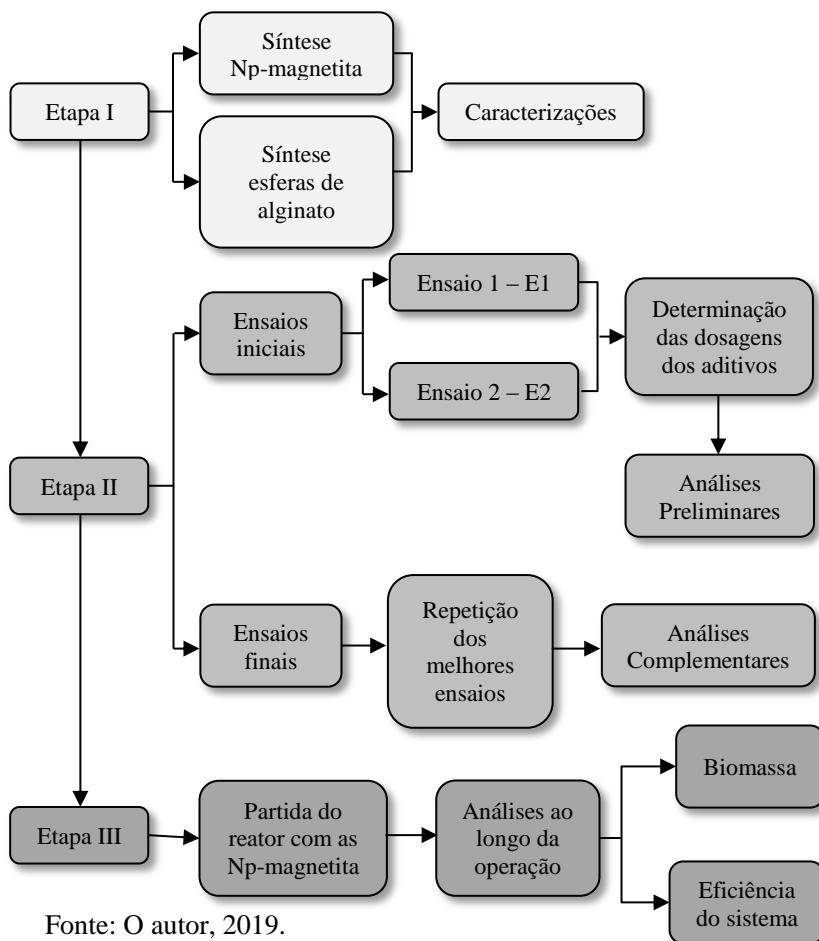
De acordo com George e Abraham (2006), à medida que existem pequenas concentrações de íons de Ca^{2+} ligados à rede do alginato de sódio, formam-se ligações intermoleculares fracas, consideradas temporárias, pois acabam originando géis que se liquefazem quando em pequenas quantidades de calor ou tensão mecânica, transformando-se novamente em soluções viscosas. Entretanto, com maiores quantidades de cálcio na estrutura, formam-se ligações intermoleculares fortes (permanentes), gerando géis com maior estabilidade térmica e mecânica.

A ocorrência dessas interações fracas pode ser explicada do ponto de vista molecular, considerando-se a grande extensão das cadeias poliméricas. Concentrações baixas de íons de cálcio na estrutura dão origem a poucos pontos de reticulação, se comparado ao tamanho da molécula polimérica, não originando alterações significativas. No entanto, à medida que se aumenta a concentração de íons de cálcio, resulta no aumento dos pontos de reticulação entre as cadeias poliméricas, ocasionando a melhora das propriedades térmicas e mecânicas do polímero (GEORGE; ABRAHAM, 2006).

4. METODOLOGIA

Para responder aos objetivos da pesquisa, a parte experimental foi delineada em três etapas: Etapa I - efetuou-se a síntese e caracterização dos aditivos; Etapa II - estudou-se a agregação de lodo biológico por meio de testes de jarros (coagulação/floculação), com a aplicação dos aditivos; e finalmente, Etapa III - estudou-se a aplicação de Np-magnetita como acelerador da granulação e manutenção da estabilidade do lodo granular em um reator piloto em bateladas sequenciais, tratando esgoto sanitário. Um fluxograma esquemático do delineamento metodológico pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma do delineamento metodológico da pesquisa.



Fonte: O autor, 2019.

4.1. ETAPA I - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DAS Np-MAGNETITA E ESFERAS DE ALGINATO

4.1.1. Síntese das Np-magnetita

As Np-magnetita podem ser sintetizadas de forma a ficarem com características hidrofílica ou hidrofóbica. No presente trabalho escolheu-se trabalhar com nanopartículas hidrofílicas, pelo fato da sua maior interação com o meio aquoso, seguindo metodologia proposta por Lee et al. (2009), com a co-precipitação dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Para tal, inicialmente adicionou-se 11g de sulfato de ferro II (NEON, P.A) e 5,65 g de oxalato de amônio (NEON, P.A) em 100 mL de água destilada, com agitação automática até total dissolução dos sais, dando origem ao complexo FeC_2O_5 . Em seguida, adicionou-se 16 g de sulfato de ferro III (NEON, P.A) à solução, aquecendo em banho maria até $75^{\circ}C$, e então era realizada a desoxigenação do meio com N_2 . Com a estabilização da temperatura, ajustou-se o pH, com hidróxido de amônio (NEON, P.A) 30% (v/v), até o meio reacional atingir pH 9,0, ocasionando a total precipitação das partículas de magnetita. O meio ficou em agitação durante 1h a 1200 rpm, após o qual, separou-se as nanopartículas com o auxílio de uma barra magnética, lavando-as com água destilada abundantemente. Após a lavagem, o conteúdo foi seco em um liofilizador por aproximadamente 48h.

4.1.2. Síntese das esferas de alginato

As esferas de alginato foram sintetizadas a partir da adaptação da metodologia descrita por Chen, Tendeyoung e Yiacoumi (1997), por meio da técnica de geleificação externa. Primeiramente foram preparadas soluções de 0,5% e 1% (p/v) de alginato de sódio (VWR Chemicals). O alginato foi dissolvido em água destilada até total dissolução. Em seguida foram preparadas diferentes concentrações de solução de cálcio: 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 2,5% (p/v), utilizando $CaCl_2$ (BIOTEC, P.A). A solução de alginato foi gotejada sobre a solução de cloreto de cálcio, mantida sob agitação (magnética) suave à temperatura ambiente. Ao término do processo, as esferas foram lavadas com água destilada e transferidas para um recipiente contendo água.

4.1.3. Caracterizações

De forma a avaliar as diferentes características estruturais, mecânicas e morfológicas das Np-magnetita e das esferas de alginato, foram realizadas uma série de análises de caracterização, sendo apresentas na Tabela 2.

Tabela 2 - Relação de análises para a caracterização das Np-magnetita e as esferas de alginato.

Np-magnetita*	Esferas de Alginato*
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDS)
Infravermelho com Transformada de Fourier de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	Infravermelho com Transformada de Fourier de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)
Difração de Raio-X	Resistência
Magnetização – VSM	Viscosidade
Potencial Zeta	Umidade

*A metodologia das caracterizações das Np-magnetita e das esferas de alginato se encontram no Apêndice A.

4.2. ETAPA II - TESTE DE JARROS

4.2.1. Amostras

As amostras utilizadas nos ensaios de bancada foram provenientes de uma estação de lodos ativados (CASAN – ETE Insular), de um reator em bateladas sequenciais com lodo granular e da rede coletora da CASAN, que atende a bacia do bairro Pantanal/Florianópolis-SC.

Amostras de lodo ativado

As amostras de lodo ativado foram fornecidas pela Companhia de Saneamento de Águas e Saneamento (CASAN), da estação de tratamento de esgotos ETE Insular. A estação utiliza a tecnologia de lodo ativado com aeração prolongada como tratamento. As amostras eram coletadas semanalmente em galões de plásticos de 10 e 5 L, no

período da manhã, no tanque de aeração. Quando as amostras não eram utilizadas no dia da coleta, ficavam armazenadas com refrigeração, por no máximo dois dias após a coleta.

Lodo granular de RBS

O lodo granular foi coletado em sistema de tratamento em escala piloto, situado em uma extensão do Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O efluente utilizado no reator era proveniente da rede coletora de esgotos no bairro Pantanal-Florianópolis/SC.

A partida do reator ocorreu sem o uso de inóculo (MAGNUS, 2016), utilizando-se apenas esgoto sanitário. O reator foi mantido em condições de operação favoráveis à nitrificação e à desnitrificação simultâneas (NDS), sendo operado em ciclos de 6 horas, seguindo as fases: alimentação lenta ascensional (60 min); reação anóxica (30 min); reação aeróbia (234 min); sedimentação (30 min) e descarte (6 min). As amostras de lodo (licor misto) eram coletadas no final do processo de aeração, em galões de plásticos de 5 e 10 L.

Efluente bruto

O efluente bruto utilizado durante os ensaios era proveniente da rede coletora da CASAN, em poço de visita na extensão do Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU), sendo coletado no tanque de equalização em galões plásticos com volumes de 5 e 10 L.

4.2.2. Características físico-químicas

Na Tabela 3 estão apresentadas as análises e seus respectivos métodos, utilizados para caracterização físico-química das amostras.

Tabela 3 - Análises e métodos de caracterização físico-químicas das amostras.

Análises	Métodos
pH	Eletrométrico - Sonda multiparâmetros
Temperatura	Hanna HI-98191
Sólidos Suspensos	
Totais (SST)	Método gravimétrico <i>Standard Methods</i>
Voláteis (SSV)	(2005)
Fixos (SSF)	
Índice volumétrico de lodo (IVL)	Método Schwarzenbeck et al., (2004) (vide item 4.5.4)

4.2.3. Testes de jarros

Os testes de jarros tiveram a finalidade de avaliar a eficiência dos aditivos na agregação e melhora da sedimentação das amostras. Os testes foram realizados com um equipamento micro controlado (Milan 2036), contendo 6 jarros de aproximadamente 2 litros cada. Utilizou-se 1 litro de amostra em cada jarro. Foram realizados ensaios com três amostras diferentes, sendo elas: licor misto de lodo ativado, licor misto de lodo granular e uma amostra denominada de “amostra mista”, composta de licor misto de lodo ativado e efluente sanitário.

Com o intuito de avaliar o processo de sedimentabilidade dos agregados, foram realizados ensaios de coagulação/floculação com duas configurações distintas, a primeira denominada Ensaio 1 (E1) e a segunda, denominada Ensaio 2 (E2). O E1 foi realizado conforme Devrimci, Yuksel e Sanin (2012), adaptado para um regime de mistura com a seguinte sequência: uma agitação intensa de 120 rpm a 5 minutos, com a finalidade de dispersar completamente o aditivo e promover a coagulação, em seguida diminuiu-se a intensidade de agitação para dar início a floculação com 15 minutos a 40 rpm, e por fim uma fase de sedimentação com tempo de 30 minutos. No E2, desenvolveu-se uma metodologia com o intuito de simular o tempo de reação dentro do reator, desta forma o teste prosseguiu com agitação de 120 rpm, contudo foi realizado em um período de 4 horas, permanecendo com 30 minutos de sedimentação. As análises para controle de ambos os testes, estão dispostas na Tabela 4, bem como seus métodos.

Tabela 4 - Análises físico-químicas preliminares e métodos analíticos.

Análises	Métodos
pH	Eletrométrico - Sonda multiparâmetros
Temperatura	Hanna HI-98191
Turbidez	Turbidímetro Hach 2100N
Índice volumétrico de lodo (IVL)	Método Schwarzenbeck et al., (2004) (vide item 4.5.4)

Para os ensaios foram avaliados quatro diferentes agentes químicos: alginato de cálcio (SIGMA) alginato de sódio (VWR Chemicals), Np-magnetita e esferas de alginato sintetizadas, aplicando doses variáveis de acordo com cada teste. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Na etapa final foram aplicadas as melhores dosagens encontradas em E1 e E2, a fim de averiguar a eficácia do tratamento. Dessa forma, além das análises preliminares, foram efetuadas análises complementares, tais como, densidade (vide item 4.3.4) e DQO₅ (Colorimétrico de refluxo fechado (HACH®, DR-4000) *Standard Methods* 5220D).

4.2.4. Determinação da concentração de alginato de cálcio e de sódio

As concentrações iniciais de alginato (Ca e Na) e de cálcio apresentadas na Tabela 5, foram estabelecidas a partir das recomendações de Devrimci et al. (2012), que utilizaram os polímeros em teste de jarros para remoção de turbidez em águas turvas.

Tabela 5 - Concentrações de alginato (Ca e Na) e de cálcio utilizadas nos testes de jarros.

Alginato de Ca (mg L ⁻¹)	Ca (mg L ⁻¹)	Alginato de Na (mg L ⁻¹)	Ca (mg L ⁻¹)
100	544	100	544
200	544	200	544
300	544	300	544
400	544	400	544
500	544	500	544

*Obs.: para a adição de Ca utilizou-se CaCl₂. (BIOTEC, P.A).

Por se tratar dos primeiros ensaios, ainda não eram conhecidas as interações entre alginato e cálcio com a amostra, logo, não se podia

afirmar se o cálcio teria influência no processo de sedimentação. Em seguida, realizou-se uma segunda fase, onde depois de encontrada a melhor concentração de alginato, variou-se a concentração de cálcio. Desta forma, trabalhou-se com concentrações de 50 mg L⁻¹ a 250 mg Ca.L⁻¹. Os ensaios foram realizados tendo um jarro controle, sem adição de agentes químicos, e outro somente com a adição de cálcio numa concentração de 300 mg.L⁻¹, a fim de verificar a interação entre o cálcio com a amostra, pois de acordo com Jiang et al. (2003), o aumento de Ca²⁺ auxilia no processo de granulação.

4.2.5. Determinação da concentração de Np-magnetita

As concentrações iniciais de Np-magnetita basearam-se nos resultados obtidos por Liang, Gao e Ni (2017), que utilizaram 50 mg L⁻¹ de nanopartículas em um reator piloto em bateladas sequenciais granular, utilizando esgoto sintético. Foram testadas concentrações de 25 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 75 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ e 150 mg L⁻¹. Os testes foram realizados tendo um jarro controle, sem a adição de qualquer agente químico.

4.2.6. Determinação da concentração de esferas de alginato

As concentrações para as esferas de alginato foram estabelecidas com base no trabalho de Devrimci, Yuksel e Sanin (2012). Foram testadas concentrações de 100 mg L⁻¹, 200 mg L⁻¹, 300 mg L⁻¹, 400 mg L⁻¹ e 500 mg L⁻¹. Entretanto, pela formação característica das esferas, não houve a adição de cloreto de cálcio nesses ensaios. Como descritos nos ensaios anteriores, utilizou-se um jarro controle, sem a adição de qualquer agente químico, a fim de verificar a eficiência das esferas.

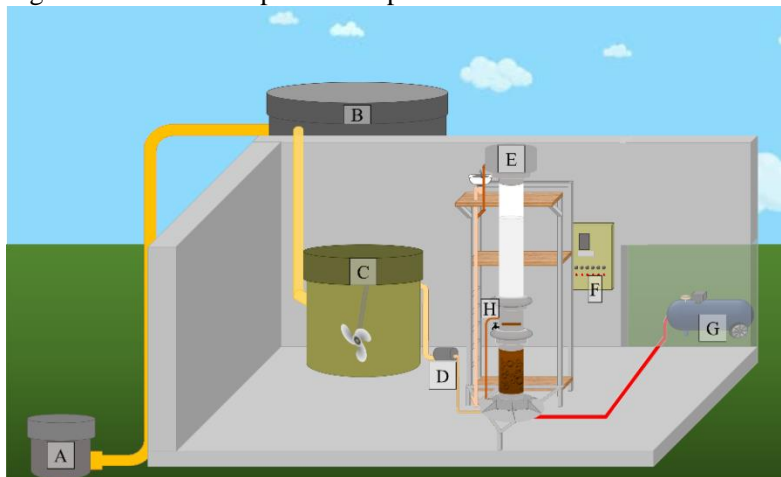
4.3. ETAPA III - SISTEMA EXPERIMENTAL – PILOTO

O sistema experimental, em escala piloto, que foi utilizado para a aplicação de Np-magnetita, encontra-se em uma extensão do LABEFLU, e foi monitorado entre maio e dezembro de 2018.

O sistema é formado por uma unidade de captação de esgoto bruto (A); tanque de armazenamento (B); tanque intermediário com misturador (C); bomba de alimentação do reator (D); reator em bateladas sequenciais granular (RBSG) em escala piloto (E); painel de comandos elétricos com um controlador lógico programável (F);

compressor de ar (G); rotômetro para medição da vazão de ar; e válvula solenoide para descarte do efluente (H) (Figura 12).

Figura 12 - Sistema experimental piloto.



Fonte: O autor, 2019.

O esgoto coletado no poço de visita (A) era bombeado até um tanque de armazenamento (B), localizado na parte externa do laboratório, com capacidade média de 5 m^3 . Deste, o esgoto era levado, por gravidade, até um segundo tanque de armazenamento com agitação mecânica (motor elétrico do tipo vertical 1750 rpm, 60 Hz), acionado a cada 30 min durante 10 s, localizado na parte interna do laboratório, com capacidade de 1 m^3 (C). Deste tanque intermediário, o esgoto era bombeado (Netzsch/Nemo[®]015BY01L06B) (D) para o reator (E) nos períodos de enchimento de cada ciclo operacional.

O controle de cada ciclo, bem como o funcionamento dos equipamentos e do reator, ocorreu por um controlador lógico programável (CLP Siemens), localizado em um painel de comandos elétricos (F).

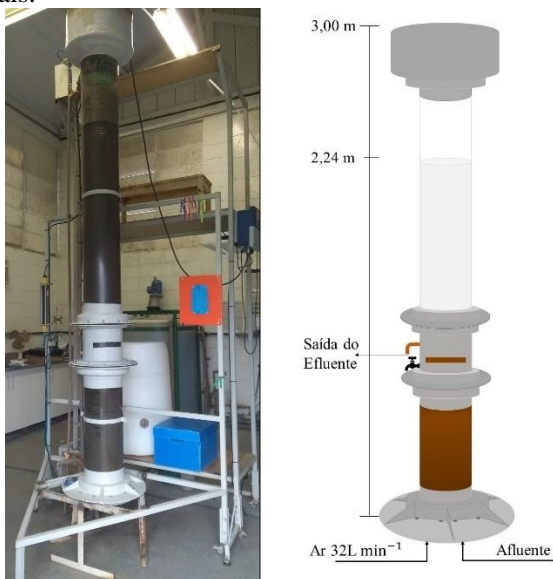
Ao final de cada ciclo, o efluente tratado era descartado por gravidade (H) após a abertura de uma válvula solenoide (Danfoss, EV220B $\frac{3}{4}$ "), em um ponto a jusante da captação.

O esgoto sanitário era proveniente de uma rede coletora da CASAN, atendendo a bacia do bairro Pantanal – Florianópolis/SC. A captação era feita por meio de uma bomba submersa (Schneider BSC –

94 0 $\frac{3}{4}$ CV 60 Hz), acionada a cada 28 min durante 5 min, instalada no poço de visita.

O RBSG foi construído em acrílico transparente em forma cilíndrica, com 3 m de altura e 0,25 m de diâmetro interno (Figura 13). A altura útil utilizada para o tratamento foi de 2,24 m, resultando num volume útil de 110 L. O processo de aeração foi realizado por dois compressores (Wayne Wetzel profissional – WV 15, 230L, 3hp e Shulz®, modelo CSL – 20/200), o ar fornecido atravessava um difusor circular de membrana (EPDM HD340mm – rosqueável 3/4”), produzindo bolhas finas, localizado na parte inferior do reator. O sistema de aeração também era composto por filtros, válvulas reguladoras de pressão e rotâmetros para medição da vazão de ar.

Figura 13 - Esquema ilustrativo do reator piloto em bateladas sequenciais.



Fonte: O autor, 2019.

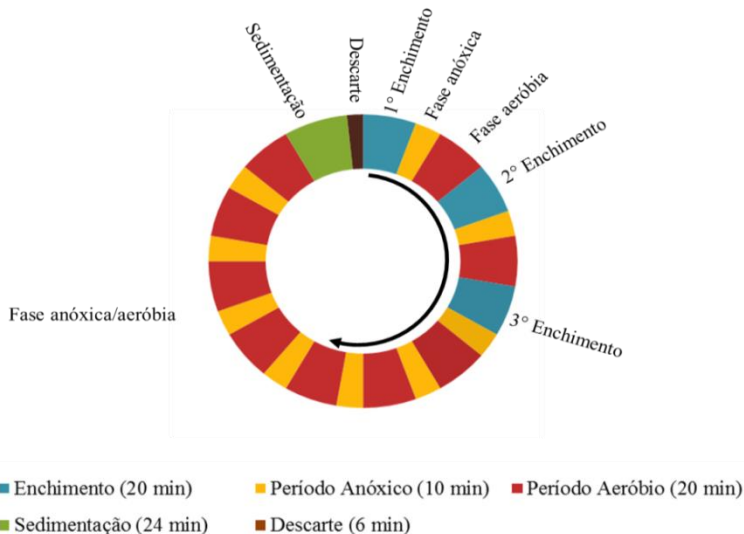
4.3.1. Funcionamento do reator

A partida do reator foi realizada em maio de 2018, utilizando como inóculo lodo ativado proveniente de uma estação de tratamento de efluente sanitário. Foram colocados 20% de inóculo em relação ao volume útil do reator. O reator foi operado em condições

anóxicas/aeróbias, favorecendo o processo de nitrificação e desnitrificação alternadas (NDA), seguindo metodologia proposta por Lochmatter, Gonzalez e Holliger (2013). A idade de lodo foi mantida entre 10 e 15 dias e o pH do esgoto bruto foi mantido entre 7,0 e 7,8 com adições periódicas de cal no tanque intermediário.

Um esquema de funcionamento do ciclo operacional pode ser observado na Figura 14. O enchimento ocorria de forma escalonada durante 60 min, compreendendo três etapas de 20 min. Em cada uma dessas etapas havia uma fase de repouso (10 min), sem agitação ou aeração (período anóxico), seguida de uma fase aeróbia (20 min). Após a fase aeróbia do último enchimento, o ciclo continuava com seis blocos alternando períodos anóxicos/aeróbios (10/20 min). Em seguida, havia o processo de sedimentação da biomassa e decantação do efluente tratado (24 min), e por fim era realizado o descarte (6 min), formando um ciclo de 6 horas. O tempo de monitoramento do reator foi de 212 dias.

Figura 14 - Fases operacionais durante o ciclo.



Fonte: O autor, 2019.

4.3.2. Aplicação do aditivo

A Np-magnetita foi adicionada na partida do reator, com uma concentração de 75 mg L^{-1} , sendo dividida em três etapas (25 mg L^{-1}

cada). Essa concentração foi obtida nos testes de jarros realizados na etapa preliminar da pesquisa. As nanopartículas eram aplicadas no momento inicial da aeração (primeira aeração no primeiro enchimento), durante a primeira semana de funcionamento do reator, em um único ciclo, em dias alternados. O aditivo também foi adicionado, seguindo esse modelo, nos momentos em que houve desintegração e desestabilização do LGA, de forma a avaliar sua atuação como agente acelerador da granulação e recuperação do tratamento por LGA.

Durante a partida do reator, nos dias em que não houve a adição das Np-magnetita, o reator foi monitorado em termos de características da biomassa (2°, 4° e 6° dia), coletando-se amostras do licor misto ao fim da última fase de aeração.

4.3.3. Análises físico-químicas e biológicas

Na Tabela 6 apresentam-se as análises, os métodos e a frequência analítica, usados para o monitoramento do reator.

Tabela 6 - Análises físico-químicas e biológicas, métodos e frequência utilizados no monitoramento do reator.

Análises	Métodos	Frequência
Oxigênio dissolvido, pH e temperatura	Eletroquímico Sonda multiparâmetros (YSI Pro 1020)	Diariamente
Nitrogênio Amoniacal (NH_4^+ -N)	Reagente de Nessler Standard Methods 4500-NH ₃ B e C	Quinzenalmente
Nitrito (NO_2^-) Nitrato (NO_3^-) Fosfato (PO_4^{3-})	Cromatografia Iônica (DIONEX ICS- 5000, ThermoScientific). <i>Standard Methods</i> 4110C	Quinzenalmente
Demanda Química de Oxigênio (DQOsolúvel e DQOtotal)	Colorimétrico de refluxo fechado (HACH®, DR-4000) <i>Standard Methods</i> 5220D	Quinzenalmente
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	Manométrico, 5 dias a 20°C (HACH®, BOD TRACK). <i>Standard Methods</i> 5210D	Quinzenalmente
Sólidos Suspensos Totais (SST), Voláteis (SSV) e Fixos (SSF)	Gravimétrico. <i>Standard Methods</i> 2540	3 x por semana*
Proteínas (PN)	Lowry et al. (1951)	Quinzenalmente
Polissacarídeos (PS)	Dubois et al. (1956)	Quinzenalmente
Fósforo Total (P_T)	Molybdo-vanadato. <i>Standard Methods</i> 4500P C	Quinzenalmente

*Obs.: A série de sólidos foi realizada três vezes na semana somente nos primeiros meses de operação do reator, após o qual passou a ser realizada semanalmente.

4.3.4. Análise da biomassa granular

Para avaliar as características da biomassa, foram realizadas as análises físico-químicas que estão demonstradas na Tabela 7.

Tabela 7 - Análises realizadas para avaliação da biomassa.

Análises	Frequência
Microscopia óptica	3 x por semana
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Amostras pontuais
Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDS)	Amostras pontuais
Granulometria	3 x por semana
Índice volumétrico de lodo (IVL)	Diariamente
Densidade	3 x por semana
Substâncias poliméricas extracelulares (EPS)	quinzenalmente
Infravermelho com Transformada de Fourier de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	Amostras pontuais
Análise microbiológica (sequenciamento de DNA)	Duas amostras pontuais durante a operação do sistema

O acompanhamento da formação e da morfologia dos grânulos foi realizado por meio de microscopia óptica (Olympus BX-41).

A estrutura dos grânulos também foi observada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL JSM-6390LV), juntamente com análise de EDS, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Primeiramente as amostras foram fixadas com glutaraldeído (%), e deixadas sobre refrigeração por 2 horas, em seguida eram lavadas com álcool etílico a 50, 70 e 100%, e mantidas em solução de álcool a 100%. Para a obtenção das micrografias, as amostras foram fixadas em suportes de alumínio (*stubs*) com cola de prata e posteriormente metalizadas com ouro.

Granulometria

O acompanhamento do tamanho dos grânulos foi realizado por meio de análise granulométrica, seguindo metodologia proposta por

Laguna (1999). A análise consiste inicialmente na diluição do licor misto, evitando a colmatção das peneiras, assim foram adicionados 800 mL de água a 200 mL de licor misto, coletado na fase final da aeração. O peneiramento foi realizado com cinco peneiras (100, 212, 300, 400 e 600 μm) de aço inoxidável, acondicionadas sobre um recipiente para coletar partículas menores que 100 μm . As peneiras foram colocadas em ordem decrescente da abertura da malha. Após este procedimento, a biomassa que ficava retida em cada peneira era retirada por retrolavagem, filtrada em membrana de celulose (0,45 μm) e colocada em estufa a 105°C por 24 horas.

Índice volumétrico de lodo – IVL

O processo de sedimentação da biomassa foi avaliado utilizando a metodologia proposta por Schwarzenbeck, Erley e Wilderer (2004), para cálculo do IVL em diferentes tempos de sedimentação. Para isto, 1L de amostra (após o fim da fase final da aeração) foi colocado em uma proveta graduada e a altura do lodo sedimentado foi determinada após 5, 10, 15 e 30 min. O IVL foi calculado conforme a Equação 5.

$$IVL_{5,10,30} = \frac{H_{5,10,30} \times 10^6}{H_0 \times SST} \quad \text{Equação: 5}$$

Onde:

$IVL_{5, 10, 30}$ = Índice volumétrico de lodo (mL.g^{-1})

$H_{5, 10, 30}$ = Altura de lodo sedimentado após tempo t (m)

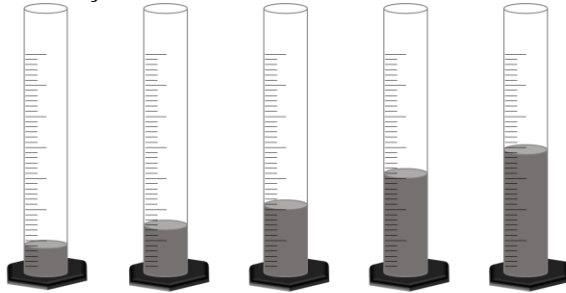
H_0 = Altura da lâmina d'água na proveta (m)

SST = Sólidos suspensos totais da amostra (g.L^{-1})

10^6 = Fator de conversão

De acordo com Von Sperling (2016), para se determinar a sedimentabilidade do lodo, pode-se utilizar um guia, para os valores em termos de IVL_{30} , classificando o lodo entre ótimo a péssimo. As faixas podem ser observadas na Figura 15.

Figura 15 - Guia para avaliação do IVL.



Sedimentabilidade	Ótima	Boa	Média	Ruim	Péssima
IVL (mL g ⁻¹)	0-50	50-100	100-200	200-300	>300

Fonte: adaptado de Von Sperling (2016).

Densidade da biomassa

A densidade da biomassa foi determinada conforme metodologia descrita por Beun, Van Loosdrecht e Heijnen (2002) e Arrojo (2006). Para a realização dessa análise, inicialmente pesa-se uma proveta de 100 mL seca (P₁), adiciona-se então a amostra até atingir os 100 mL e realiza-se a pesagem (P₂). Após um tempo de 10 min, recolhe-se o sobrenadante e pesa-se novamente a proveta com a amostra restante (P₃). Em seguida, coloca-se o mesmo volume de lodo sedimentado de *dextran blue* (1 g L⁻¹), em uma proporção de 1:1, e realiza-se nova pesagem (P₄). Após P₄, agita-se a amostra vagarosamente e deixa-a em repouso por 10 min, após o qual se retira uma alíquota do sobrenadante, para leitura em espectrofotômetro em λ 620 nm, utilizando cubetas de quartzo. As leituras são efetuadas também para uma amostra sem adição de reagente (branco) e uma amostra de *dextran blue* (padrão). O cálculo foi realizado pela Equação 6.

$$Densidade (g.L^{-1}) = \frac{V_{inicial} \times SSV}{V_{biomassa}} \quad \text{Equação: 6}$$

Onde:

SSV: Sólidos suspensos voláteis (g.L⁻¹)

V_{inicial}: P₂ - P₁

V_{biomassa}: P₄ - P₃ - V_L

O V_L é calculado seguindo a Equação 7.

$$V_L = \frac{A_{inicial} \times V_{dextran}}{A_{final}} \quad \text{Equação: 7}$$

Onde:

$A_{inicial}$: Absorbância da solução de dextran

A_{final} : Absorbância da amostra

$V_{dextran}$: $P_4 - P_3$

Extração de substâncias poliméricas extracelulares – EPS

O EPS foi extraído a partir de um volume de 5mL de amostras de licor misto do reator, coletadas no final do processo de aeração, adicionando-se 5 mL de solução de NaOH 1M e colocou-se em banho maria por 30 min a 80°C. Ao final deste processo a amostra ficou em sonicação por 5 min (55 kHz) (TAY; LIU; LIU, 2001a). As frações de polissacarídeos e proteínas no EPS foram analisadas utilizando o método de fenol-sulfúrico (DUBOIS et al., 1956) e folin-fenol (LOWRY et al., 1951).

FTIR-ATR

Para a realização do FTIR, as amostras foram secas em estufa a 105°C por aproximadamente 1 hora, em seguida armazenadas em dessecador até a realização das leituras, realizadas no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos (PoliCom), do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Foram realizadas em média 20 varreduras no intervalo de 4000 – 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

Análise microbiológica

A caracterização das comunidades microbianas no lodo granular aeróbio foi efetuada por meio de análise de sequenciamento de DNA. Foram feitas extrações do DNA genômico utilizando o kit de extração *DNA MoBio Power Soil TM* (MobioLaboratories Inc., Carlsbad, CA, USA), seguindo protocolo do fabricante. As amostras com o DNA extraído foram enviadas a um laboratório certificado, que utiliza a tecnologia IlluminaMiSeq® de sequenciamento por síntese (*sequencing by synthesis* – SBS). O sistema garante a leitura de 100.000 sequências por amostra, com identificação taxonômica e a quantificação do número de sequências obtidas de cada táxon. As informações obtidas

no sequenciamento foram fornecidas já com a interpretação do software do sistema. Para o tratamento dos dados foi optado apresentar os resultados em termo de abundância relativa em nível de famílias e gêneros. Para isso, foram considerados somente os microrganismos que apresentavam abundância relativa maior que 3% do total da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

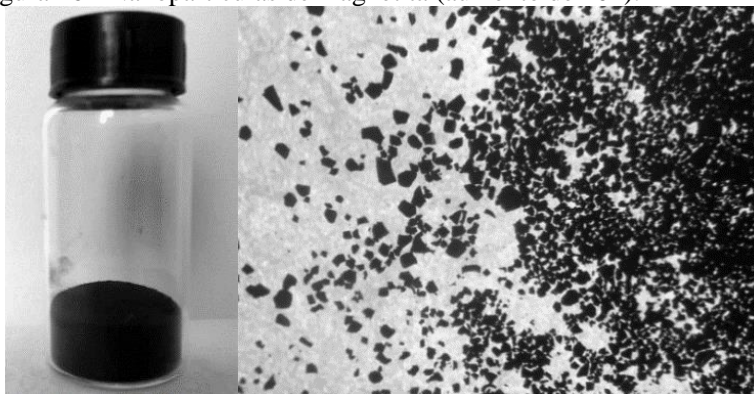
5.1. ETAPA I – CARACTERIZAÇÃO DAS NP-MAGNETITA E ESFERAS DE ALGINATO

O objetivo desta etapa foi avaliar a caracterização estrutural, mecânica, morfológica das Np-magnetita e esferas de alginato sintetizados em laboratório, visando um conhecimento prévio das suas características para as aplicações futuras.

5.1.1. Caracterização das Np-magnetita

As Np-magnetita sintetizadas apresentaram coloração preta característica, conforme pode ser visualizada na foto da Figura 16. Segundo relatos na literatura (BRUCE et al., 2004; FARAJI; YAMINI; REZAEI, 2010), a desoxigenação do meio e a quantidade de NH_4OH são fatores determinantes, que devem ser acompanhados rigorosamente durante a síntese. A presença de oxigênio e a insuficiência de NH_4OH ocasionam a formação de maguemita, que é um dos produtos da oxidação da magnetita. Durante a síntese das partículas, o ajuste da temperatura em 75°C também foi um fator determinante para sua formação. Como reportado por Faraji et al. (2010), se a temperatura de precipitação for menor que 67°C haverá a formação de um produto pastoso.

Figura 16 - Nanopartículas de magnetita (aumento de 10x).



Fonte: O autor, 2019.

Figura 17 - Imagens de MEV obtidas das NP-magnetita.

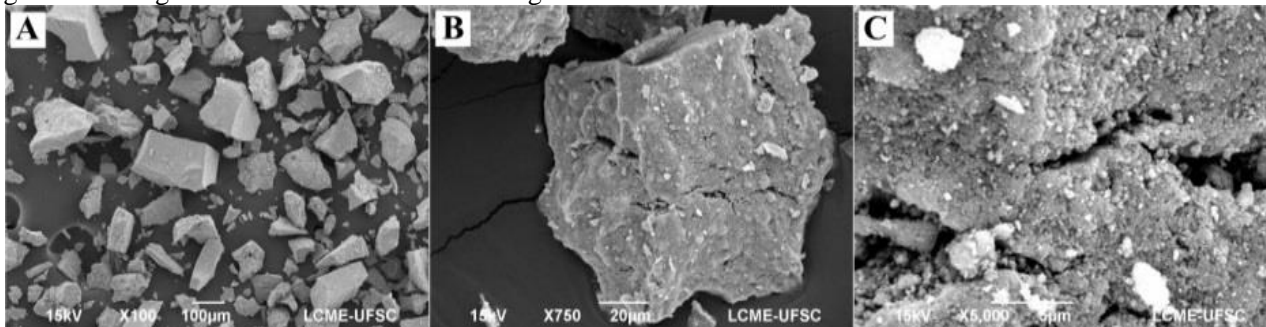
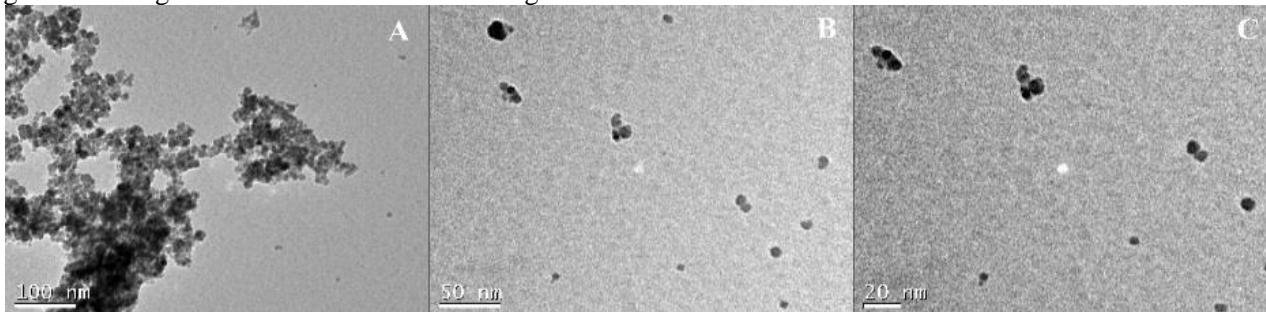


Figura 18 - Imagens de MET obtidas das NP-magnetita.

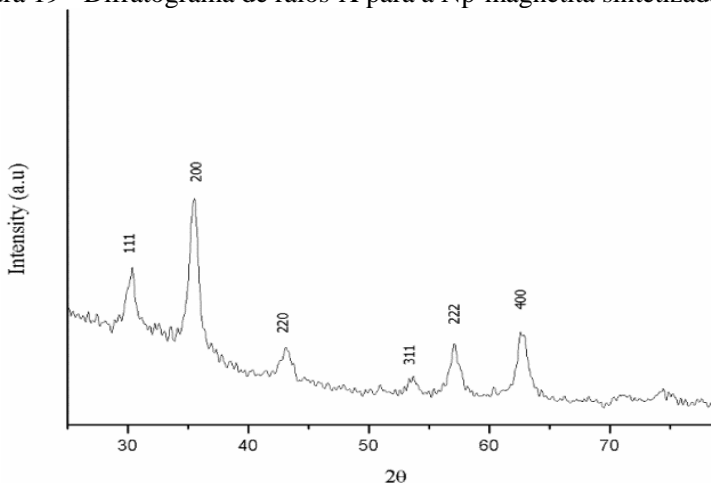


As imagens obtidas por MEV e MET estão apresentadas nas Figuras 17 e 18. Pela Figura 17 (A, B e C) observa-se a presença de vários aglomerados das partículas, lembrando formas esféricas, formados durante o processo de secagem. Observa-se na Figura 18 que as NP-magnetita apresentaram estruturas esféricas na escala nanométrica, confirmado na Figura 18C, que mostra partículas menores que 20 nm.

O tamanho de $5,5 \pm 0,3$ nm foi calculado pelos dados obtidos na análise de DRX (Figura 19). Dado similar foi relatado por Henriques et al. (2018), que sintetizaram partículas esféricas de Np-magnetita com tamanho médio de 5,5 nm, pelo mesmo método de co-precipitação.

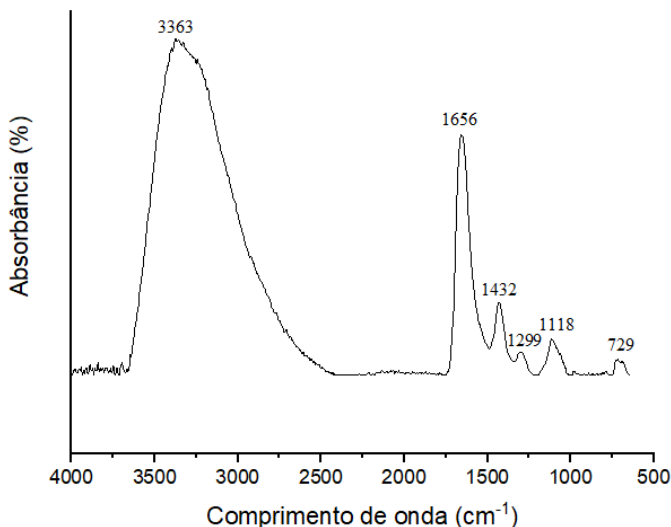
A estrutura cristalina da Np-magnetita também foi identificada por DRX. Como mostrado na Figura 19, os picos de difração ($2\theta = 30^\circ$, 35° , 43° , 53° , 57° , 63°) correspondem a uma estrutura cúbica centrada na face, obtida pela reação de co-precipitação, sendo característica de nanopartículas de magnetita (HENRIQUES et al, 2018).

Figura 19 - Difratoograma de raios-X para a Np-magnetita sintetizada.



O espectrograma obtido para as partículas por meio da técnica de FTIR-ATR está apresentado na Figura 20.

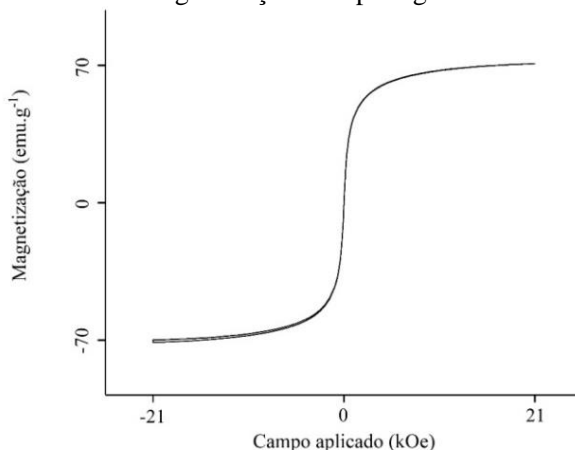
Figura 20 - - Espectrograma da NP-magnetita sintetizada.



A vibração entre os estiramentos assimétricos e simétricos dos ânions dicarboxílicos (-CO₂⁻) presentes no oxalato podem ser vistos nos comprimentos de onda de 1656 e 1432 cm⁻¹, respectivamente. Nos comprimentos de onda de 1299 e 1118 cm⁻¹ têm-se os picos referentes ao estiramento das ligações entre C-O do oxalato. O pico 729 se refere a uma ligação dupla entre carbonos (-C=C-). A banda larga em 3363 cm⁻¹ refere-se à presença de hidroxilas, que podem ser atribuídas a umidade adsorvida nas amostras (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998).

As propriedades magnéticas para as Np-magnetita sintetizadas foram estudadas por meio de curvas de magnetização obtidas na análise de VSM. O gráfico da magnetização das nanopartículas em função do campo magnético externo está apresentado na Figura 21. A partir dos dados obtidos, foram determinados os valores de magnetização de saturação (Ms), coercividade (Hc) e magnetização remanente (Mr).

Figura 21 - - Curva de magnetização da Np-magnetita sintetizada.

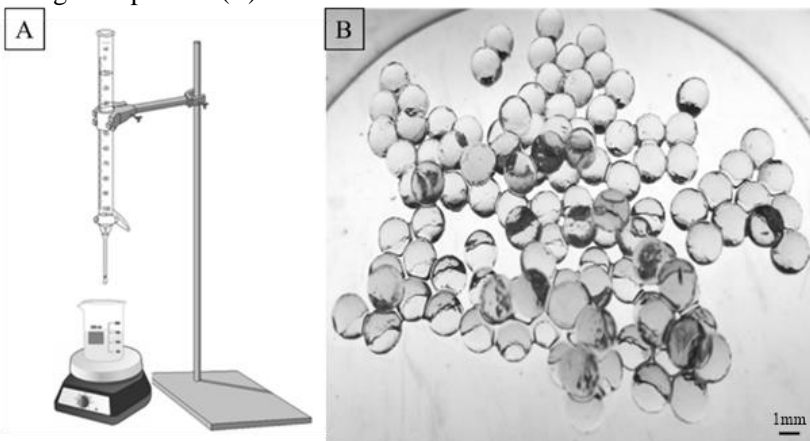


A amostra apresentou valor de aproximadamente $50,33 \text{ emu.g}^{-1}$ para M_s . A magnetita costuma apresentar valores de M_s entre 60 e 90 emu.g^{-1} , variando conforme seu tamanho (CHIOLERIO et al., 2014). Este valor, abaixo do valor característico, pode estar associado ao procedimento de co-precipitação. Os valores encontrados para H_c e M_r foram nulos para ambos os índices, comprovando que as partículas apresentam comportamento superparamagnético. A ausência de histerese na curva de magnetização pode ser relacionada à ausência de forças dipolo-dipolo forte entre as partículas, característica de nanopartículas superparamagnéticas (MAMANI; GAMARRA; DE SOUZA BRITO, 2014).

5.1.2. Caracterização das esferas de alginato

Uma das características de polissacarídeos, tais como alginato, é a sua habilidade de formar géis quando íons do monômero G são substituídos por cátions di e trivalentes. Seguindo esse princípio, as esferas de géis de alginato foram formadas pelo gotejamento da solução de alginato (polissacarídeo aniônico) em uma solução catiônica, em concentrações apropriadas (AGUILAR et al., 2015) (Figura 22A). O contato da solução de alginato com íons de cálcio resultou na formação direta de estruturas de hidrogéis insolúveis em água (Figura 22B) formando esferas com diâmetro médio de 2 mm.

Figura 22 - Esquema de formação das esferas de alginato (A) / esferas de alginato prontas (B).



Fonte: o autor, 2018.

Nas Figuras 23 e 24 visualizam-se as micrografias, capturadas em MEV, das esferas de alginato produzidas para as diferentes concentrações de cálcio testadas. As esferas, mesmo tendo morfologia esférica, nas fotos mostram-se como estruturas irregulares, devido ao processo de liofilização, usado no preparo das amostras. Este fenômeno já foi constatado em outros trabalhos, enfatizando que esferas produzidas com concentrações baixas de alginato de sódio produzem uma baixa concentração de grupos carboxila na sua superfície, levando à sua retração, criando esta característica rugosa (KUSUKTHAM; PRASERTGUL; SRINUN, 2014).

Nas Figuras 23 e 24 não foram observadas diferenças nas estruturas das esferas em função da variação na concentração de cálcio. As imagens transversais foram realizadas para avaliar as transições estruturais internas das esferas. Verifica-se que as esferas nas suas diferentes concentrações exibem distribuições em camadas bem desenvolvidas, sendo distribuídas em uma rede de malha interligada, constatando camadas mais definidas nas esferas de 1% (p/v) de alginato (Figura 22 – A2; B2; C2; D2; E2). A mesma característica foi observada por Supramaniam (2018), apresentando no corte transversal essa mesma estrutura em camadas interligadas. As imagens na Figura 56 (Apêndice B), apresentam esferas sem indicio aparente de porosidade, corroborando resultados obtidos por Ramos et al. (2018).

Figura 23 - Micrografias obtidas por MEV para as esferas 1% (p/v) alginato de sódio. Exterior das esferas (A – E), Interior das esferas (F – J) A/F) 0,5% (p/v) Ca^{+2} , B/G) 1% (p/v) Ca^{+2} , C/H) 1,5% (p/v) Ca^{+2} , D/I) 2% (p/v) Ca^{+2} e E/J) 2,5% (p/v) Ca^{+2} .

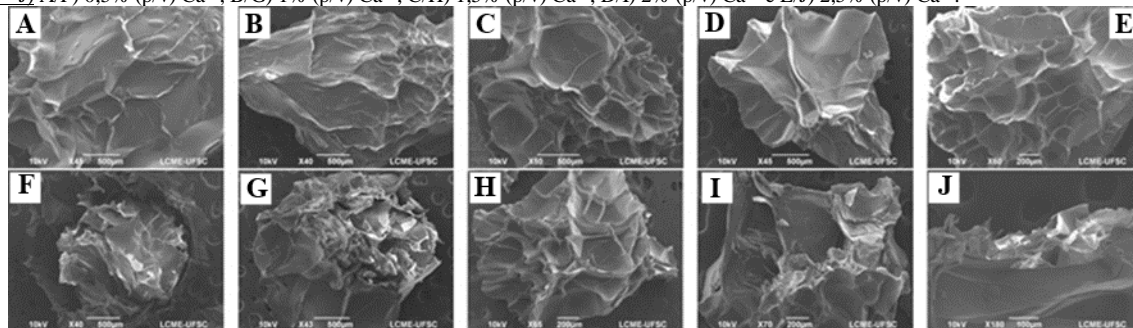
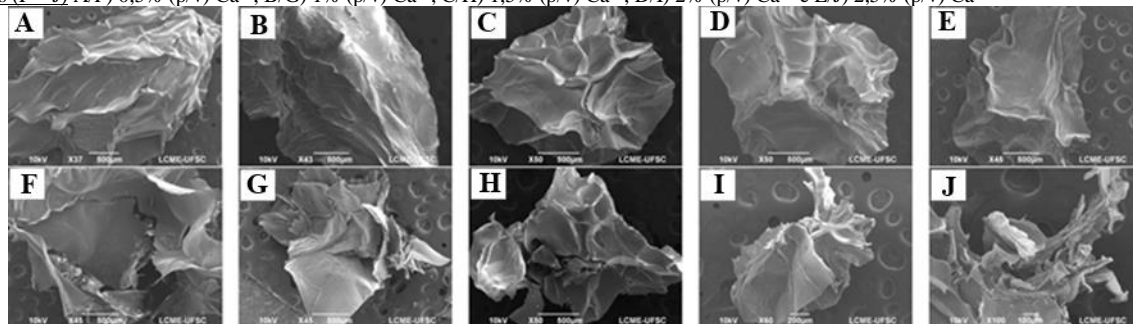


Figura 24 - Micrografias obtidas por MEV para as esferas 0,5% (p/v) alginato de sódio. Exterior das esferas (A – E), Interior das esferas (F – J) A/F) 0,5% (p/v) Ca^{+2} , B/G) 1% (p/v) Ca^{+2} , C/H) 1,5% (p/v) Ca^{+2} , D/I) 2% (p/v) Ca^{+2} e E/J) 2,5% (p/v) Ca^{+2} .



Isto pode ser explicado devido ao processo de reticulação ocorrido durante o processo de formação, onde os íons de Ca^{+2} são ligados à rede do alginato, difundindo-se em esferas poliméricas, formando uma rede ionicamente reticulada (PATIL et al., 2012). Assim, pode-se dizer que concentrações de Ca^{+2} acima de 0,5% (p/v), produzem esferas totalmente reticuladas, sem a presença de porosidade.

Em paralelo às análises de MEV, realizaram-se análises de EDS, para a parte externa e interna das esferas, nas diferentes concentrações do agente reticulante, como se observa nas Tabelas 13 e 14 apresentadas no Apêndice C. Com essa análise foi possível identificar que as esferas são constituídas por carbono, oxigênio, sódio, cloro e cálcio. De acordo com Draget e Taylor (2011), o alginato de sódio é quimicamente constituído por carbono, hidrogênio, sódio e oxigênio ($\text{C}_6\text{H}_6\text{NaO}_7$), sendo polissacarídeos compostos por proporções de ácido manurônico (M) e ácido gulurônico (G), ambos com a mesma fórmula molecular ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$), mas com diferentes conformações estruturais.

Os resultados mostram que as esferas são muito semelhantes considerando sua composição química, tanto no exterior quanto no seu interior. A baixa concentração de sódio e as maiores concentrações de cloro e cálcio são justificadas pela reação de substituição que ocorre entre os íons de sódio e cálcio, após a geleificação das esferas (SANTOS et al., 2013). Observa-se que em algumas esferas houve a total substituição dos íons de sódio pelos íons de cálcio, podendo ser visto na análise do exterior das esferas (Tabela 13 – 2,5% cálcio) e no interior das esferas (Tabela 14 – 1,5% de cálcio). Pode-se constatar com essa análise que, quanto maior a concentração da solução de agente reticulante, no caso o cálcio, maior a concentração de cloro nas esferas, isso está associado ao soluto que foi utilizado para o preparo da solução (cloreto de cálcio), apresentando a maior concentração em peso molecular no preparo da solução de acordo com sua fórmula estrutural $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde para um íon de cálcio tem-se dois íons de cloro.

Os espectros de FTIR das esferas de alginato são apresentados nas Figuras 25 e 26. Os comprimentos de onda 3341-3306 cm^{-1} estão associados ao grupo hidroxila livre na simetria da vibração da ligação H–O–H. As vibrações de alongamento de C–H alifáticas são observadas em 2925–2848 cm^{-1} , respectivamente. As bandas em torno de 1602–1412 cm^{-1} correspondem ao alongamento simétrico e assimétrico da vibração dos íons carboxilato (O–C–O) (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998). Picos na faixa de 808 cm^{-1} correspondem a presença de blocos M, enquanto picos entre 1300 e 1017 cm^{-1} demonstram a presença de blocos G (SARTORI et al., 1997).

Figura 25 - Espectrograma para as esferas de 1% de alginato.

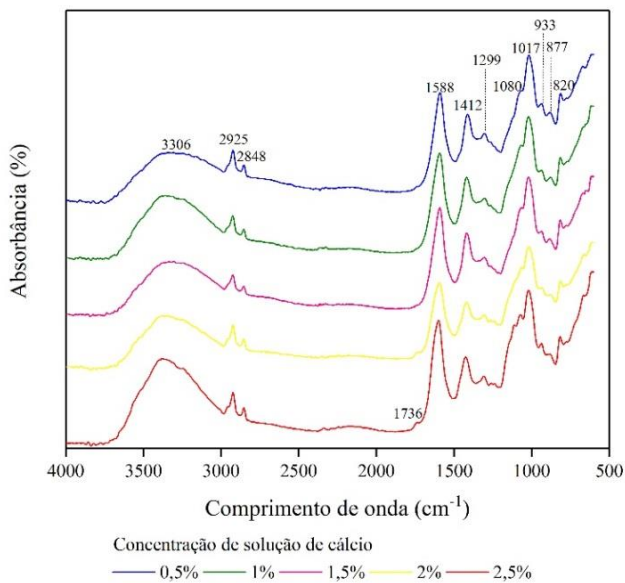
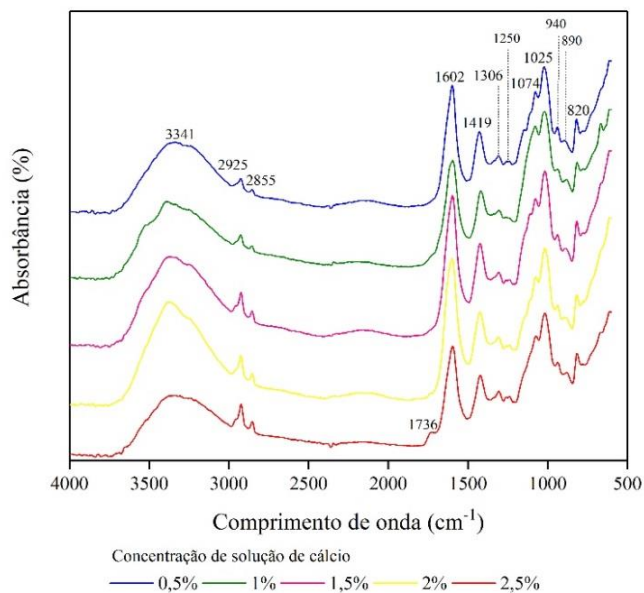


Figura 26 - Espectrograma para as esferas de 0,5 % de alginato.

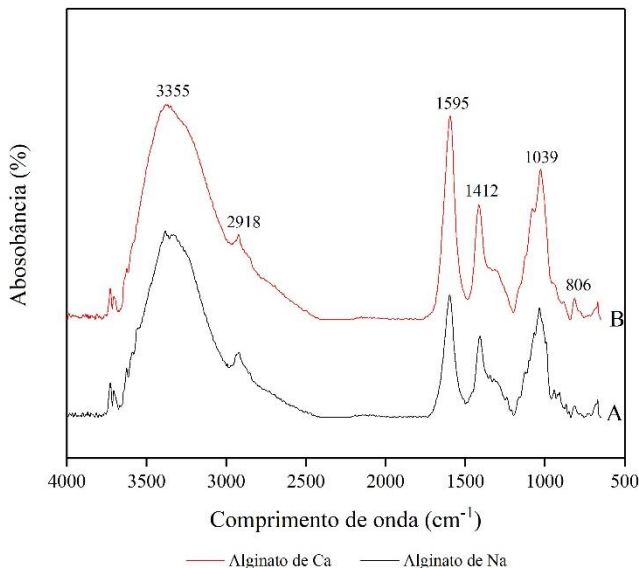


Ambas as amostras apresentam características higroscópicas, podendo ser observado na região de alta frequência com as vibrações de alongamento das ligações de O–H com o estiramento na faixa de comprimento de onda 3341-3306 cm^{-1} (KHAJOUEI et al., 2018), relatando a presença de umidade na amostra. A reação de substituição entre os íons de sódio pelos íons de cálcio correspondem ao alongamento simétrico e assimétrico da vibração dos íons carboxilado (O–C–O) nas bandas em torno de 1602–1412, confirmando a reticulação do alginato com os íons de Ca^{2+} , resultando em uma mudança na carga e densidade de grupos carboxílicos (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998; SARTORI et al., 1997).

É possível observar picos na faixa de 1021–1053 (C–O) relacionados com vibrações de alongamento de ácidos manurônico e vibrações de alongamento de piranose (KHAJOUEI et al., 2018). Picos na faixa de 940-820 apresentam baixa concentração, estando relacionado com a baixa quantidade de resíduos M nas esferas, apresentando uma maior quantidade de resíduos G (SARTORI et al., 1997).

Os espectros das esferas reticuladas com íons de cálcio são semelhantes entre si, nas duas concentrações de alginato e nas diferentes concentrações de cálcio (Figuras 25 e 26). No entanto, se comparados com os espectros do alginato de cálcio e de sódio comerciais (Figura 27), pode-se observar algumas diferenças, como nas bandas características dos íons carboxilatos, onde no alginato de cálcio (espectro B) verifica-se que o pico na faixa de 1595-1412 é mais intenso, do que os picos observados nas esferas reticuladas com cálcio. Essa diferença indica que o alginato de sódio foi salificado, ou seja, sendo transformado em alginato de cálcio. Da mesma forma, a intensidade dos picos de alginato correspondente ao COO (assimétrico e simétrico) e a C-O-C diminuiu significativamente após sua reticulação com Ca^{2+} . Isso pode ser atribuído à baixa porcentagem de ligação iônica de Ca^{2+} em relação ao Na^+ (AL DALATY et al., 2016).

Figura 27 - Espectrogramas de alginato de sódio (A) e alginato de cálcio (B) comerciais.



Foi observado durante o processo de produção que, as esferas eram mais suscetíveis à ruptura para as menores concentrações de cálcio testadas e para a menor viscosidade da solução de alginato, corroborando os resultados de resistência apresentados na Tabela 8. A viscosidade ficou em torno de 110 mPa s^{-1} (solução de 0,5 %) e de 450 mPa s^{-1} (solução de 1%), respectivamente.

Tabela 8 - Resultados referentes à análise de resistência mecânica para as duas concentrações de alginato e diferentes concentrações de cálcio testadas.

Esferas de 0,5% de alginato (N)				
0,5% Ca	1% Ca	1,5% Ca	2% Ca	2,5% Ca
56,5 ±11,81	93,63±4,12	157,24±17,45	175,81±6,77	248,96±8,36
Esferas de 1% de alginato (N)				
157,25± 2,53	165,70±23,61	184,39±72,05	206,01±43,11	333,39±16,20

*N: unidade de Newton.

À medida que se aumentou a concentração de cálcio no processo de reticulação, a resistência aumentou gradualmente, contudo nas esferas produzidas a partir de soluções de 1% (p/V) de alginato, mostraram maiores valores de resistência, demonstrando que quanto maior a viscosidade da solução, maior a sua resistência. Maiores concentrações de cálcio na solução reticulante resulta no aumento de pontos de reticulação entre as cadeias poliméricas, ocasionando preenchimento total dos poros, melhorando as propriedades das esferas (GEORGE; ABRAHAM, 2006).

Com as análises de caracterização foi possível constatar que quanto menor a viscosidade da solução de alginato e menor a concentração de íons reticulantes, menos uniformes se tornam as esferas. Em função deste resultado, definiu-se o uso de esferas sintetizadas com solução de 1% de alginato de sódio (p/v) em solução de cálcio a 2,5% (p/v) para a realização dos testes de jarros.

5.2. ETAPA II – TESTE DE JARROS

O processo de coagulação/floculação nem sempre ocorre de forma adequada, ou seja, pode resultar em flocos pequenos ou dando origem a flocos frágeis, que se tornam suscetíveis a quebra quando sujeitos a força física. Pode-se dizer que um processo similar ocorre no sistema de biomassa granular aeróbia. Além de outros fatores interferentes, em alguns sistemas ocorre a formação de grânulos frágeis, que com a turbulência existente pela aeração dentro do reator, faz com que haja a desintegração destes grânulos, ocasionando a desestabilização do sistema. Desta forma, o objetivo desta etapa foi avaliar quatro diferentes aditivos: alginato de Ca e Na, esferas de alginato e Np-magnetita, como potenciais agentes de agregação de flocos de lodo ativado, atuando principalmente nas propriedades de sedimentação da biomassa, para posterior aplicação em reatores em bateladas sequenciais com lodo granular aeróbio.

5.2.1. Teste de jarros

O objetivo do uso do teste de jarros foi obter a dosagem ótima de alginato de Ca e Na, esferas de alginato e Np-magnetita, procurando avaliar o desempenho das melhores condições quanto ao processo de sedimentação, utilizando lodo granular aeróbio e amostras contendo 20% licor misto de lodo ativado e 80% de efluente sanitário, denominado como “amostra mista”. A coleta das amostras durante a

realização dos ensaios foi realizada de forma a se obter a melhor qualidade do efluente, para isto as amostras de lodo ativado eram coletadas sempre no mesmo tanque, e as amostras de efluente sanitário eram coletadas momentos antes da realização dos ensaios. Em relação às amostras utilizadas, o Apêndice D apresenta as suas principais características físico-químicas.

Uma vez que a aplicação dos aditivos visa à melhora do lodo granular quando ocorrer uma desestabilização no sistema, inicialmente foram realizados ensaios utilizando biomassa granular aeróbia como amostra. A amostra era coletada no fim do processo de aeração, a fim de obter as melhores condições da amostra.

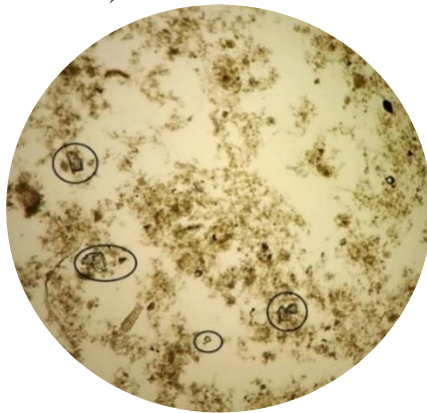
Nesses ensaios utilizando biomassa granular aeróbia, os resultados foram ineficientes, observando que, como a biomassa já estava aglomerada, os aditivos não cumpriram sua função no processo de agregação do lodo, não havendo melhora significativa em relação à sedimentação. Os resultados dos ensaios podem ser observados no Apêndice E.

Em virtude da dificuldade de continuar os testes com o lodo granular, prosseguiu-se com os ensaios utilizando amostras de lodo ativado. De forma a simular condições similares à operação do reator, as amostras para os testes tinham uma proporção de 20% de licor misto de lodo ativado e 80% de efluente sanitário, sendo estas as mesmas condições para a inoculação do reator.

Desta forma, foram realizados ensaios iniciais utilizando alginato de Ca e Na com a adição de 545 mg L^{-1} de Ca, cuja série de resultados está disposta no Apêndice F.

Nota-se que a dosagem que se mostrou mais eficiente foi a de 400 mg L^{-1} , tal para o alginato de Ca como para o alginato de Na. No entanto, observou-se durante a realização dos ensaios cristais de cálcio que não dissolveram por completo (Figura 28), ocasionando a saturação de íons de cálcio nas amostras. Devrimci, Yuksel e Sanin (2012), apontam a eficiência do alginato como coagulante em águas de baixa turbidez, contudo utilizando em conjunto íons de cálcio, pois somente o alginato não cumpre a sua função de coagulação/floculação. Desta forma, além de melhorar as propriedades de coagulação do alginato, a adição de íons de cálcio faz com que a adição do alginato em meio aquoso não se transforme em gel, sendo que, uma mistura direta de alginato e cátions multivalentes raramente produzem géis homogêneos devido à ligação muito rápida e irreversível desses íons.

Figura 28 - Microscopia de lodo ativado com a presença de cristais de cálcio (aumento 100 vezes).



Fonte: O autor, 2019.

Diante disto, seguiu-se com os ensaios utilizando 400 mg L^{-1} de alginato de Ca e Na, por ser a melhor concentração encontrada, variando a concentração de íons de Ca, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 21 e 22 no Apêndice G. Os ensaios com variação na concentração de Ca resultaram num valor ideal de 250 mg L^{-1} de Ca, sendo esta concentração fixada para os ensaios seguintes. Dessa forma, seguiu-se com os ensaios, avaliando a influência das dosagens dos quatros aditivos sobre parâmetros como: pH, DQO, turbidez, IVL e densidade.

O pH exerce um papel fundamental para o controle no tratamento de efluente e para estabilidade operacional, sendo parte importante na eficiência das operações unitárias envolvidas durante o processo de tratamento. Para a realização dos ensaios optou-se por não realizar a variação do pH, priorizando trabalhar com as condições reais das amostras. Com a caracterização das amostras mistas, apresentada na Tabela 15 (Apêndice D), observa-se que o pH dessas amostras permaneceu entre $7,38 \pm 0,22$.

Os resultados de pH e turbidez obtidos durante os ensaios estão apresentados na Tabela 9. Os valores relacionados ao pH se mostraram instáveis com a adição de todos os aditivos, onde nota-se o aumento e/ou a redução do pH. Uma das razões para esta instabilidade pode estar associada à temperatura em que o ensaio era operado. Ao longo do período de realização dos ensaios, as amostras apresentaram-se com características diferentes, incluindo a temperatura, que variou conforme

a estação do ano, entre 16 e 25 °C. De acordo com Balku (2017), a temperatura do lodo é um parâmetro vital durante a operação de um sistema biológico, mostrando ter influência direta nas características físicas e químicas do lodo.

Os resultados obtidos para a turbidez ficaram em torno de $10,43 \pm 3,31$ NTU, sendo este o valor mínimo obtido, chegando também a $30,45 \pm 6,43$ NTU. Como já foi mencionada anteriormente, a sazonalidade em que os ensaios foram submetidos, se tornou um fator que deve ser levado em consideração, onde períodos chuvosos e de seca são interferentes em relação aos resultados de turbidez.

Observa-se que houve remoção de turbidez para determinadas concentrações de aditivos, cujos resultados estão apresentados na Tabela 10, para E1 e E2. Por se tratar de amostras biológicas, há uma diversidade de bactérias e microrganismos presentes no meio, que podem interagir de diferentes formas em relação a variação de dosagens de um mesmo aditivo, podendo resultar na acidez ou alcalinidade do ensaio. Para avaliar esta interação foram realizados ensaios de DQO_s para avaliar a adição dos aditivos no comportamento da matéria orgânica, podendo visualizar os resultados na Figura 56 em Apêndice H.

Com os resultados observa-se que ambos os aditivos mostraram o mesmo comportamento, não havendo remoção de matéria orgânica e também não havendo o aumento, permanecendo com as características estáveis. Fica claro que, por se tratar de ensaios curtos (1 e 4,5 horas), não houve as condições necessárias para uma interação maior, tanto da amostra quanto do aditivo na matéria orgânica, supondo que, na aplicação dos aditivos em reatores biológicos haverá condições melhores para interações biológicas.

Tabela 9 - Resultados de pH e turbidez para E1 e E2 para os quatros diferentes aditivos.

Coagulante	Dosagem (mg L ⁻¹)	E1		E2	
		pH	Turbidez (NTU)	pH	Turbidez (NTU)
Alginato Ca	0	7,43 ± 0,26	30,45 ± 6,43	7,58 ± 0,24	15,70 ± 2,04
	100	7,45 ± 0,05	27,45 ± 3,32	7,30 ± 0,11	16,03 ± 3,30
	200	7,38 ± 0,16	24,15 ± 1,06	7,48 ± 0,06	15,53 ± 2,26
	300	7,34 ± 0,19	23,80 ± 3,25	7,50 ± 0,08	15,03 ± 0,73
	400	7,25 ± 0,10	24,55 ± 1,90	7,50 ± 0,16	15,86 ± 0,28
	500	7,28 ± 0,28	23,85 ± 3,04	7,29 ± 0,41	15,20 ± 1,37
Alginato Na	0	7,55 ± 0,25	22,20 ± 11,17	7,64 ± 0,67	27,70 ± 15,41
	100	7,40 ± 0,31	21,20 ± 12,44	7,49 ± 0,62	24,15 ± 8,69
	200	7,31 ± 0,17	22,70 ± 14,17	7,52 ± 0,61	24,70 ± 4,38
	300	7,34 ± 0,08	20,15 ± 8,27	7,55 ± 0,60	22,80 ± 6,78
	400	7,23 ± 0,06	19,05 ± 8,98	7,57 ± 0,60	24,90 ± 4,94
	500	7,14 ± 0,13	21,15 ± 11,10	7,57 ± 0,60	24,50 ± 8,98
Esféras de Alginato	0	7,05 ± 0,43	18,83 ± 10,10	7,42 ± 0,20	10,43 ± 3,50
	100	7,00 ± 0,28	15,96 ± 8,61	7,42 ± 0,18	10,27 ± 2,32
	200	6,97 ± 0,22	17,23 ± 8,46	7,43 ± 0,18	10,99 ± 1,35
	300	6,96 ± 0,21	16,46 ± 8,68	7,40 ± 0,19	11,46 ± 1,89
	400	6,97 ± 0,19	16,20 ± 7,70	7,40 ± 0,15	13,33 ± 1,68
	500	6,98 ± 0,21	16,76 ± 7,27	7,37 ± 0,18	12,16 ± 0,30
Np-magnetita	0	7,38 ± 0,27	15,46 ± 4,10	7,32 ± 0,38	10,43 ± 3,31
	25	7,39 ± 0,32	13,83 ± 1,98	7,32 ± 0,44	10,23 ± 2,32
	50	7,37 ± 0,29	15,56 ± 4,10	7,30 ± 0,37	10,93 ± 3,49
	75	7,38 ± 0,30	14,20 ± 4,25	7,31 ± 0,39	10,94 ± 3,46
	100	7,37 ± 0,23	15,63 ± 4,42	7,30 ± 0,18	12,30 ± 3,81
	150	7,39 ± 0,31	15,86 ± 3,88	7,33 ± 0,39	9,97 ± 2,31

Tabela 10 – Percentuais de remoção de turbidez para E1 e E2.

E1									
Dosagem (mg L⁻¹)	Alginato Ca		Alginato Na		Esferas de Alginato		Dosagem (mg L⁻¹)	Np-magnetita	
	0	30,45		27,7		18,83		0	15,46
100	27,45	10%	24,15	13%	15,96	15%	25	13,83	11%
200	24,15	21%	24,70	11%	17,23	8%	50	15,56	-1%
300	23,80	22%	22,80	18%	16,46	13%	75	14,20	8%
400	24,55	19%	24,90	10%	16,20	14%	100	15,63	-1%
500	23,85	22%	24,50	12%	16,76	11%	150	15,86	-3%
E2									
0	15,7		22,2		10,43		0	10,43	
100	16,03	-2%	21,20	5%	10,27	2%	25	10,23	2%
200	15,53	1%	22,70	-2%	10,99	-5%	50	10,93	-5%
300	15,03	4%	20,15	9%	11,46	-10%	75	10,94	-5%
400	15,86	-1%	19,05	14%	13,33	-28%	100	12,30	-18%
500	15,20	3%	21,15	5%	12,16	-17%	150	9,97	4%

Embora os percentuais de remoção de turbidez para todos os casos analisados estejam abaixo de 22%, observa-se que os maiores índices de remoção foram obtidos nos ensaios convencionais, havendo um provável aumento de turbidez durante E2. Observou-se resultados satisfatórios de remoção de turbidez utilizando alginato de Ca (300 e 500 mg L⁻¹), alginato de Na (300 mg L⁻¹) e esferas de alginato (400 mg L⁻¹). Os íons de Ca²⁺ presentes na adição do alginato e nas esferas proporcionam a neutralização de cargas superficiais das partículas coloidais, onde o gel formado através do alginato ocasiona a formação de pontes entre as partículas em suspensão formando flocos mais fortes e densos (JUNIOR, 2018).

Já com a adição das Np-magnetita, a maior eficiência de redução da turbidez foi para a concentração de 25 mg L⁻¹. Observa-se que dentre os aditivos utilizados, as Np-magnetita foram as que obtiveram menor influência em relação à remoção de turbidez, contribuindo para a formação de sólidos solúveis e material particulado, resultando no

aumento da turbidez, mostrando que as Np-magnetita não atuam diretamente nas partículas coloidais do esgoto, mas sim proporcionando uma ponte entre a formação de flocos maiores.

A baixa remoção de turbidez para E2 está associada ao longo tempo de realização do ensaio (4 horas), fazendo com que haja a quebra dos flocos já formados, tornando-os mais leves, onde qualquer perturbação no sistema faz com que os flocos fiquem em suspensão facilmente. De acordo com Metcalf & Eddy (2016), devido à grande quantidade de partículas presentes no esgoto, a intensidade de agitação deve ser suficiente para causar a adsorção do aditivo às partículas coloidais ou nos flocos. Para operação com a agitação e o tempo inadequado, o aditivo pode eventualmente não interagir, ou seja, diminui a sua eficácia em reduzir as cargas superficiais, prejudicando o processo de redução da turbidez e da sedimentação.

O comportamento de agregação de lodo é altamente importante para a separação sólido-líquido, turbidez do efluente e propriedades de desaguamento em sistemas biológicos de tratamento de efluentes (LIU et al., 2010). Durante o processo de tratamento, a fase de sedimentação é utilizada principalmente na clarificação do efluente e no adensamento do lodo, ou seja, com a sedimentação prejudicada, a turbidez do efluente fica elevada, levando a um efluente final de qualidade ruim. Geralmente o processo de sedimentação é realizado por processo gravitacional, deste modo, a avaliação da sedimentação durante os experimentos seguiu o mesmo segmento, sendo avaliado através da medida de IVL em um período de tempo de 30 min.

De acordo com Asensi et al. (2019), a sedimentabilidade do lodo pode ser afetada por uma grande variedade de coagulantes metálicos e poliméricos, junto ao processo físico-químico. Os resultados apresentados na Figura 29 mostram a interação dos aditivos nas propriedades de sedimentação do lodo, medidas pelo IVL. Observa-se que, os aditivos atuam diretamente nas propriedades de sedimentação do lodo, chegando a uma eficiência de redução do IVL de até 46%, porém dosagens inadequadas provocaram a sua desestabilização.

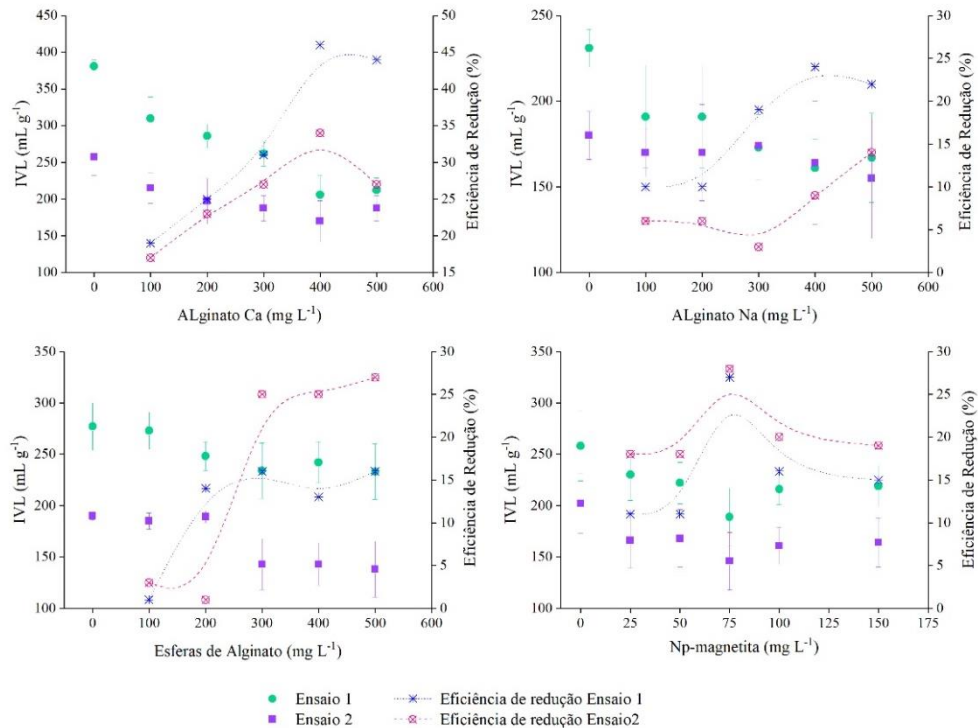
Nos gráficos apresentados na Figura 29, observa-se que os ensaios convencionais apresentam melhores propriedades de agregação dos flocos, para os valores de eficiência de redução do IVL. Pelo fato de no E1 ter-se uma etapa de mistura lenta, a formação de pontes entre as partículas de lodo e os aditivos é mais favorável, permitindo a formação de flocos maiores e mais densos, preservando os que já estão formados. Contudo, o E2 permite que a amostra tenha um tempo de contato maior com o aditivo, que pode ajudar no processo de agregação. O problema

da menor eficiência para E2 é devido à alta agitação a que ficam submetidos os flocos, que acabam se fragmentando.

Vários mecanismos, como neutralização de carga, interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio, interações iônicas e emaranhamento físico, têm sido considerados importantes no controle da formação do lodo e sua estabilidade. A interação entre as forças de repulsão de origem elétrica e de atração de van der Waals, entre partículas que se movem continuamente em decorrência do movimento Browniano, contribui para a estabilidade do sistema (DRAGET; TAYLOR, 2011).

Verifica-se também, a interação do alginato na propriedade de sedimentação do lodo. Para o alginato de Ca, a concentração ideal foi de 400 mg L^{-1} , tanto no E1 quanto no E2. Para o alginato de Na, a concentração ideal foi de 400 mg L^{-1} para o E1 e de 500 mg L^{-1} para o E2. As esferas de alginato apresentaram uma concentração de 500 mg L^{-1} para os dois tipos de ensaio.

Figura 29 – Resultados de IVL para os quatro aditivos para E1 e E2, bem como seu percentual de redução.



O alginato é considerado por muitos autores, como sendo um biopolímero catiônico (DRAGET e TAYLOR 2011). Como as partículas do esgoto são carregadas negativamente, os polímeros catiônicos efetuam a neutralização das cargas, sendo adsorvidos pelos flocos e interagindo com as partículas coloidais, formando uma ponte entre duas ou mais partículas, sendo adsorvidas ao longo do comprimento do polímero. Devido a esta formação de pontes entre o alginato e o floco, ocorre a formação de flocos maiores e mais densos, proporcionando então a melhora na sedimentação.

O mecanismo de adsorção e formação de pontes (*interparticle bridging*) caracteriza-se por envolver o uso de polímeros de grandes cadeias moleculares (massa molar > 106), os quais servem de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas. Os polímeros adsorvidos sobre a superfície das partículas afetam as interações repulsivas e as atrativas. Eles tanto podem estabilizar como desestabilizar, dependendo principalmente da quantidade relativa de polímero e de partículas, da afinidade entre o polímero com a partícula e a água, e do tipo e da concentração de eletrólitos presentes (RENAULT et al, 2009).

Para as Np-magnetita, é possível observar que a melhor concentração foi a de 75 mg L^{-1} (Figura 29), tanto para o E1 como para o E2, chegando a uma redução de aproximadamente 30%. Segundo Ni et al. (2013), as Np-magnetita apresentaram propriedades de sedimentação rápida devido à forte atração dipolo-dipolo magnética entre as partículas, em consequência, a sua atração magnética não é capaz somente de atrair suas partículas, mas também provoca a atração de bactérias, podendo resultar em flocos com diâmetros maiores. Ou seja, não somente as propriedades magnéticas das Np são capazes de influenciar a sedimentação, mas também sua característica polar e sua carga superficial negativa faz com que haja ligações de hidrogênio entre os grupos oxalato e hidroxilas com a biomassa, através da interação dipolo-dipolo, favorecendo a propriedade de sedimentação.

Apesar dos resultados demonstrarem a dificuldade existente no processo de agregação nos E2, chegou-se a uma eficiência de redução do IVL em até 34%, confirmando as propriedades de agregação do lodo evidenciada nos ensaios convencionais. As amostras do lodo ativado usadas como controle apresentaram qualidade variável, indo desde uma sedimentabilidade média (IVL: $100\text{-}200 \text{ mL g}^{-1}$) até péssima (IVL: $>300 \text{ mL g}^{-1}$) em alguns ensaios. Com a adição dos aditivos, observou-se uma melhora nas propriedades de sedimentação desse lodo, permanecendo entre os níveis médio e ruim, segundo a classificação de Von Sperling

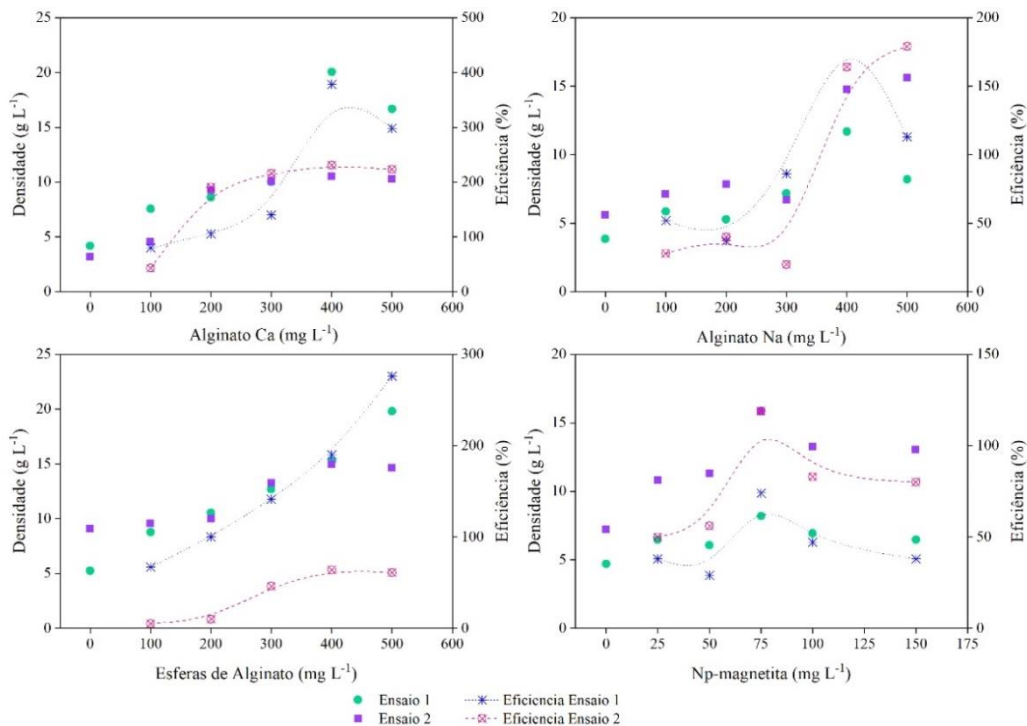
(2016). Como as características do processo de sedimentação e de adensamento do lodo estão diretamente correlacionadas à estrutura do floco formado e às mudanças observadas na velocidade de sedimentação, provavelmente estão associadas também ao aumento da sua densidade. Diante disto, a avaliação da densidade é outro fator que deve ser considerado para avaliar a eficiência dos aditivos. Os resultados obtidos para esse parâmetro estão apresentados na Figura 30.

Sendo a densidade um parâmetro que está diretamente ligado às propriedades de sedimentação do lodo, espera-se que com a melhora da sedimentabilidade haja um aumento na densidade dos flocos. A partir dos resultados (Figura 30) nota-se que em certo ponto encontra-se a concentração ideal dos aditivos, onde, uma dosagem superior a ideal proporciona a desintegração dos flocos, fazendo com que a densidade vá decaindo e a sedimentação seja prejudicada, ocasionando um aumento relativo em valores de turbidez. De acordo com Renault et al., (2009), um processo de coagulação nem sempre é eficaz, podendo resultar em pequenos flocos quando o processo ocorre em baixas temperaturas, e/ou podendo produzir flocos frágeis que se tornam suscetíveis à ruptura quando submetidos a uma força física.

Assim como nos resultados referente ao IVL, observa-se que com a adição adequada dos aditivos, há um aumento gradativo na densidade dos flocos, chegando até aproximadamente 400%. Como esperado, as melhores concentrações dos aditivos encontradas nas análises de densidade foram as mesmas obtidas nas análises de IVL. É notável a diferença nos percentuais de eficiência para a densidade entre os aditivos, sendo os alginatos mais eficientes. As Np-magnetita demonstram menor poder de interação na densidade dos flocos.

A vantagem de se utilizar agentes poliméricos é a sua capacidade de produzir flocos grandes, densos e compactos e com boas características de sedimentação. A adsorção dos flocos e das partículas coloidais ao longo da cadeia polimérica ocorre através de interações coulombianas e ligações de hidrogênio, permite a interação entre cadeias de uma ou mais pontes entre as cadeias, dando origem a flocos mais densos e mais resistentes às interações físicas.

Figura 30 - Resultados de densidade para os quatro aditivos em E1 e E2, bem como seu percentual de eficiência.



Nos resultados apresentados para o IVL, as Np-magnetita apresentaram propriedades de magnetização e interações dipolo-dipolo influenciando o processo de sedimentação, fazendo com que houvesse redução no IVL. A concentração de 75 mg L⁻¹ demonstrou ser a concentração ideal avaliando-se as análises de IVL e densidade, contudo, ao comparar-se com os resultados obtidos com o alginato resultou em uma baixa eficiência em termos de IVL e densidade.

5.3. ETAPA III - SISTEMA EXPERIMENTAL – PILOTO

O objetivo da etapa III foi estudar a aplicação de Np-magnetita em RBS piloto, tratando esgoto sanitário, para acelerar a formação dos grânulos aeróbios e manutenção da sua estabilidade no reator. Para tal, durante o período de estudo foi avaliada a biomassa do LGA e o desempenho do sistema quanto ao tratamento.

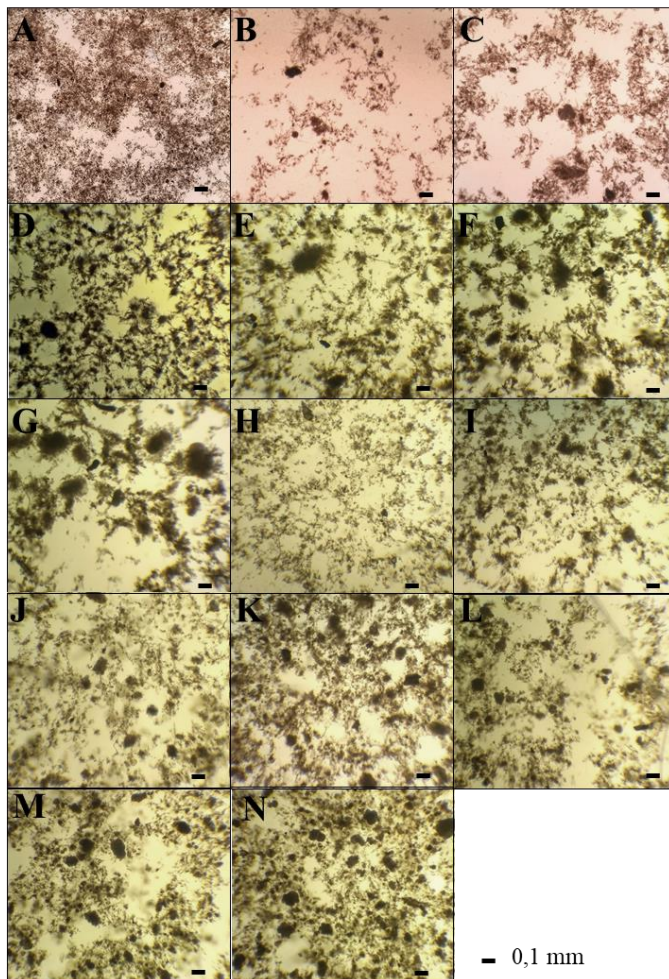
5.3.1. Processo de Granulação

A formação dos grânulos ao longo da operação do reator foi acompanhada via microscopia óptica (com aumento de 40x), uma seleção de fotos está apresentada na Figura 31 (A a N). Inicialmente, o lodo utilizado como inóculo era formado majoritariamente por flocos, apresentando morfologia estrutural irregular e solta (Figura 31A). Com a partida do sistema e a adição das Np-magnetita, os flocos começaram a se agregar naturalmente e aos 2 dias de operação é possível visualizar minúsculos agregados com forma esférica (Figura 31B). Em 6 dias de operação já se observava a formação de poucos grânulos com diâmetro médio de 0,1mm (Figura 31C). Com 10 dias, gradualmente a biomassa foi obtendo característica granular, mostrando o crescimento de grânulos com estrutura esférica e filamentosa (Figura 31D). Com 48 dias de operação têm-se grânulos com diâmetro médio de 0,4 mm, no entanto, a presença de flocos ainda é visível no sistema (Figura 31E). A predominância de grânulos no sistema se tornou mais forte com 63 dias de operação (Figura 31F), com diâmetros variando entre 0,1 e 0,5 mm. A presença de grânulos no sistema foi sempre acompanhada de flocos durante toda operação do reator, demonstrando grânulos com diâmetros pequenos com aproximadamente 0,5mm (Figura 31G – 72 dias).

Aos 100 dias de operação, a desintegração natural dos grânulos foi observada (Figura 31H). No sentido de resolver o problema e manter a estabilidade da biomassa, houve a aplicação de uma segunda dosagem das Np-magnetita, seguindo o mesmo processo inicial (três etapas 25 mg

L⁻¹ cada). Verificou-se rápida recuperação da biomassa na Figura 31I aos 112 dias.

Figura 31 - Formação dos grânulos ao longo do período de operação - A: lodo do inóculo; B: 2 dias; C: 6 dias; D: 10 dias; E: 48 dias; F: 63 dias; G: 72 dias; H: 100 dias; I: 112 dias; J: 150 dias; K: 156 dias; L: 169 dias; M: 171 dias; N: 212 dias. (aumento 40x)



Fonte: O autor, 2019.

Ainda, devido a problemas mecânicos ocorridos no reator, aconteceram duas desestabilizações seguidas no sistema, uma aos 150 dias (Figura 31 J) e outra com 169 dias de operação (Figura 31L), quando foram adicionadas novamente as Np-magnetita. Pode-se observar a rápida recuperação parcial do sistema aos 156 dias (Figura 31K) e aos 171 dias (Figura 31M), para cada um dos episódios de desintegração dos grânulos, respectivamente, quando grânulos com forma regular foram se formando no sistema. Após o qual, o reator prosseguiu até 212 dias de operação, mostrando a presença de flocos mediante a formação de grânulos pequenos de aproximadamente 0,5 mm (Figura 31N).

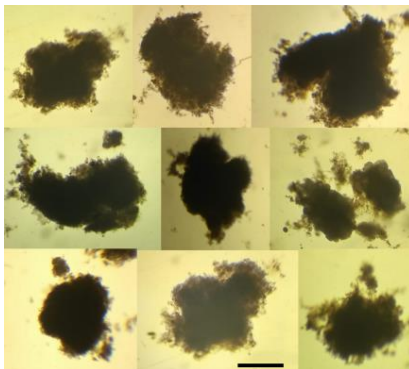
A partir das fotos apresentadas na Figura 31, percebe-se que a formação dos grânulos segue três estágios básicos: (i) aclimação do lodo, (ii) agregação do lodo e (iii) maturação dos grânulos (WANG et al., 2005). De acordo com esses resultados, pode-se inferir que as Np-magnetita favorecem a rápida formação da biomassa granular, produzindo grânulos de pequenos diâmetros (0,1 a 0,5 mm). De Kreuk, Pronk e Van Loosdrecht (2005) recomendam que o diâmetro mínimo dos grânulos esteja em torno de 0,2 mm, facilitando o processo de seleção durante a fase de sedimentação.

Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com Liang, Gao e Ni (2017), que estudando o efeito de nanopartículas magnéticas no processo de granulação aeróbia, utilizando efluente sintético, observaram a presença de grânulos no sistema em apenas uma semana de operação, obtendo grânulos com diâmetro médio de 0,5 mm. Igualmente, no estudo realizado por Cai et al., (2018), a adição de íons de Fe^{2+} , seguindo uma estratégia de adição de pulso, resultou na presença de grânulos em apenas 9 dias de operação do reator, e ao final de 48 dias de operação, o diâmetro médio dos grânulos ficou entre 0,8 e 1 mm.

5.3.2. Morfologia e composição elementar dos grânulos

A morfologia dos grânulos avaliada via microscopia óptica, evidenciou, para grânulos com diâmetros de aproximadamente 3 mm, grânulos com estrutura regular, densa e compacta, com algumas estruturas filamentosas aderidas na sua superfície, como pode ser visualizado na Figura 32. A partir destes grânulos foi possível realizar a análises de MEV-EDS, representadas através da Figura 33.

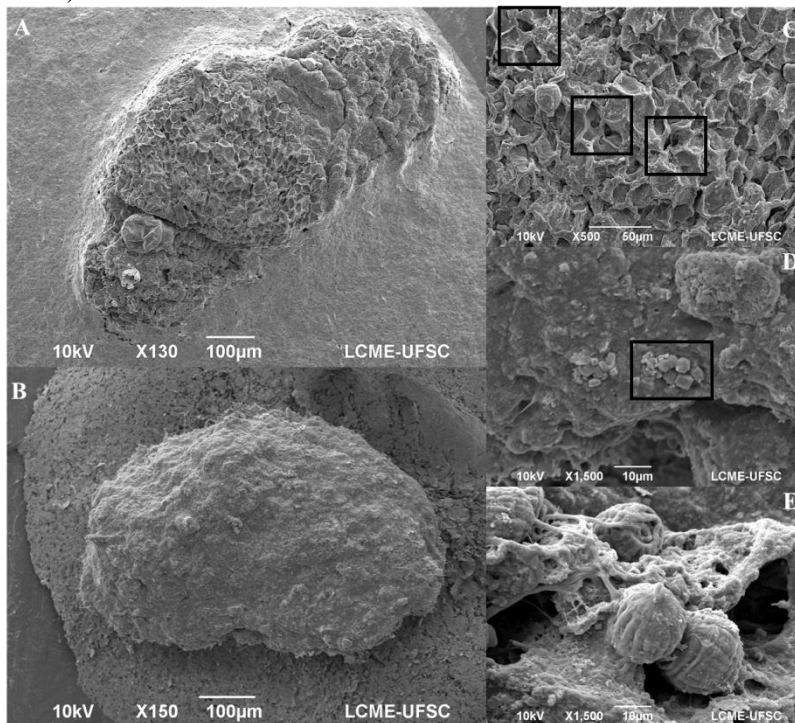
Figura 32 - Estrutura de grânulos (3 mm) selecionados ao longo da operação do sistema, visualizados em microscópio óptico (aumento 40x).



Os grânulos analisados apresentaram-se rígidos e bem desenvolvidos, com uma camada externa densa e compacta (Figura 33A e B). A Figura 33E, mostra uma colônia de *Epistylis* sp, envolta de uma matriz extracelular. Kończak, Karcz e Miksch (2014), relatam a presença de um material fibroso envolvente na estrutura dos grânulos, ao realizar a análise de MEV, ao analisarem grânulos com a influência de íons de Fe^{3+} , mostram que este material fibroso proporciona estabilidade e alta densidade granular. Li et al. (2013) relatam que este tipo de população desempenha um papel fundamental na presença de grânulos aeróbios, sendo principalmente observados em reatores que utilizam esgoto sanitário como fonte de alimentação.

Já na imagem C (Figura 33), observam-se cavidades no exterior dos grânulos, o que pode ocasionar o aumento do transporte de nutrientes e oxigênio para o núcleo interno dos grânulos. Na imagem D observam-se pequenos cristais na superfície do grânulo, sendo estes cristais de cálcio. Ren et al. (2018), observaram o mesmo fenômeno operando um reator com lodo granular com a adição de íons de ferro, relatando que a adição de pó magnético de ferro contribui para formação de cristais minerais, acelerando o processo de granulação, encontrando principalmente cristais de cálcio na parte externa e no núcleo do grânulo.

Figura 33 - Micrografias dos grânulos obtidas por MEV (LCME-UFSC).



A composição química da superfície do lodo granular foi determinada por meio da análise de EDS, estando apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 - Composição elementar (%) do grânulo determinada por análise de EDS.

Elemento	Peso (%)
C	66,22 ± 0,78
N	10,20 ± 2,35
O	18,24 ± 0,70
Ca	1,50 ± 0,26
Fe	3,85 ± 1,63

Observa-se na Tabela 11 que cerca de 95% do grânulo são compostos principalmente por C, N e O. O grânulo analisado

demonstrou uma concentração de Fe de 3,85%, indicando a fixação das Np-magnetita no lodo granular. Pesquisas sobre grânulos aeróbios relatam a baixa concentração de Fe (menor que 1%) ou até mesmo a inexistência desse elemento (HUANG et al., 2015; ZHOU et al., 2016). Liang, Gao e Ni (2017) ao aplicarem nanopartículas magnéticas em reator biológico com LGA, mostraram que a concentração de Fe aumentou de 0,01% (em reator sem a adição) para 0,05% (em reator com nanopartículas), concluindo pela fixação das nanopartículas nos grânulos. De acordo com Ab Halim et al. (2016), o ferro é um elemento necessário na formação do lodo granular, tendo a capacidade de se difundir com EPS, afetar as propriedades de sedimentação e diminuir a carga superficial dos microrganismos, aumentando o poder de agregação.

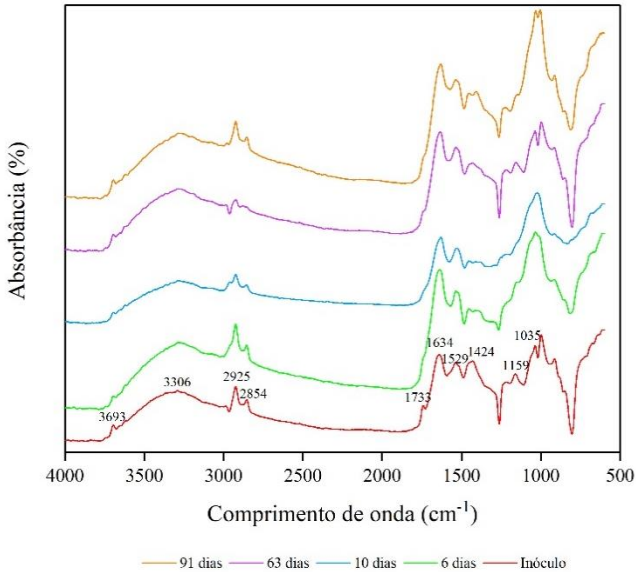
Já a presença de cálcio no grânulo indica o envolvimento de elementos inorgânicos no processo de granulação, podendo ocasionar benefícios ao sistema, tais como, capacidade de neutralizar cargas, produzirem maior quantidade de polissacarídeos (REN et al., 2008).

5.3.3. Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

A fim de analisar os diferentes grupos funcionais do lodo granular aeróbio, a análise de FTIR foi realizada para amostras coletadas em dias estratégicos da operação do reator, para efeito de comparação e verificação da evolução do lodo. Foram analisadas as amostras: (1) lodo utilizado como inóculo; (2) aos 6 dias, logo que aplicado as nanopartículas; (3) aos 10 dias; (4) aos 63 dias de operação, quando o reator demonstrou estabilidade; e (5) aos 91 dias de operação, quando começou a ocorrer a primeira desintegração. Os espectrogramas obtidos podem ser visualizados na Figura 34.

De acordo com Xu e Liu (2008), as bandas em 1733 e 1231 são atribuídas a vibrações de alongamento e vibração de deformação de ácidos carboxílicos. O pico 1648 é resultado da vibração de estiramento de ligações peptídicas e de grupos do tipo amida (α -hélice e β -fold chamados amido-I), já as bandas entre 1529 e 1424 demonstram vibrações de deformação de ligações peptídicas da proteína. Bandas na faixa de 1150 a 1021 são atribuídas ao estiramento de ligações C-O-C e OH de polissacarídeos (Xu e Liu, 2008).

Figura 34 – Espectrograma do lodo granular aeróbio.



Observa-se que entre os dias 6 e 10 de operação do reator houve um deslocamento do pico 1159, podendo ser visto novamente no 63º dia. De acordo com Liang, Gao e Ni (2017), este fenômeno está relacionado à vibração de alongamento assimétrica do PO_2 , indicando mudanças na composição de EPS, podendo ser resultante da adsorção de substâncias orgânicas e inorgânicas, formadas através de pontes de cátions. Já o aumento na intensidade do pico 1035 representa o grupo C-OH dos polissacarídeos/proteínas, indicando que as mudanças podem estar relacionadas às Np-magnetita, corroborando o mesmo fenômeno observado pelos referidos autores.

5.3.4. Distribuição do tamanho das partículas

A distribuição do tamanho das partículas, determinada pelas análises de granulometria, pode ser observada na Figura 35. O lodo utilizado como inóculo apresentava partículas com diâmetros menores que 212 μm , característico de flocos. De acordo com De Kreuk, Pronk e Van Loosdrecht. (2005) e Liu et al. (2010), a biomassa só é considerada granular quando 50% das partículas apresentam diâmetros maiores que 200 μm , considerando o processo de granulação concluído quando 80% da biomassa atinge fração maior que 200 μm . Com a partida do reator observa-se que o tamanho das partículas foi crescendo gradativamente,

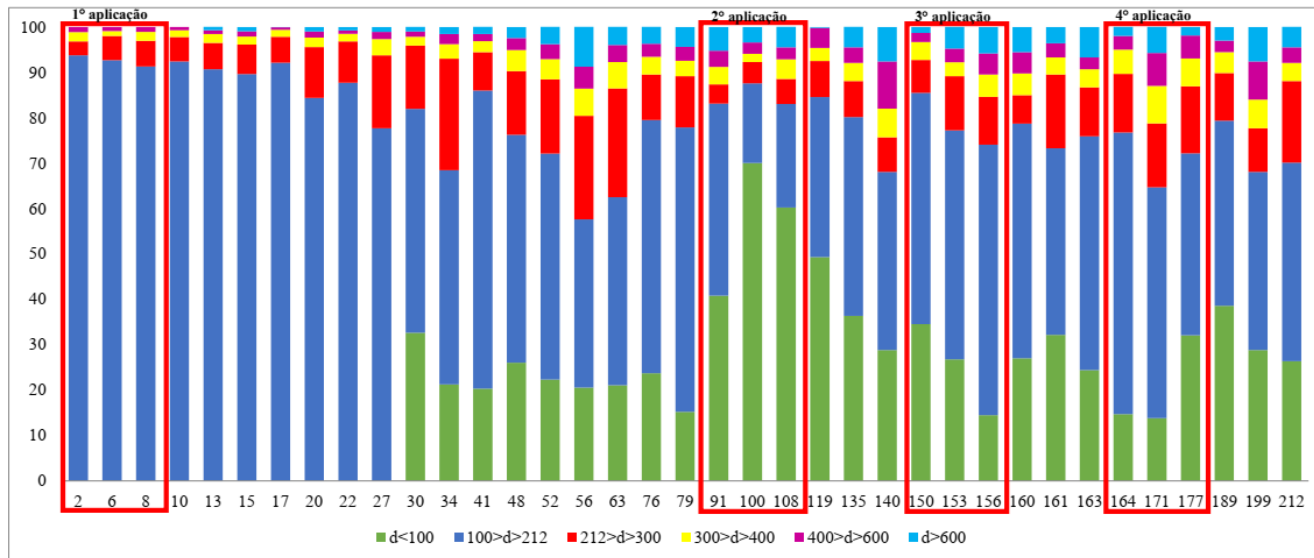
apresentando 43% dos grânulos maiores que 212 μm aos 56 dias de operação. Até o 27° dia, o percentual de grânulos maiores que 212 μm era de apenas 22%. Como observado durante as análises microscópicas, os grânulos desenvolvidos no sistema apresentaram-se com diâmetros muito pequenos ($< 212 \mu\text{m}$). Ni et al. (2009), após 300 dias de operação obtiveram grânulos com tamanho variando entre 0,2 – 0,8 mm, utilizando esgoto sanitário de baixa carga orgânica como fonte de alimentação ($< 200 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO).

O diâmetro dos grânulos é um parâmetro importante que influencia nas propriedades de sedimentação e no desempenho do reator e diferentemente do que é proposto na literatura, a partir do 27° dia passou-se a analisar também partículas com tamanho inferiores a 100 μm . A partir desse valor, foram considerados grânulos aeróbios partículas com diâmetro superior a 100 μm .

Conforme já relatado, o processo de maturação dos grânulos muitas vezes produz grânulos com diâmetros grandes ($> 4 \text{ mm}$) instáveis durante a operação em longo prazo (TOH et al., 2003), portanto considerando a estabilidade do lodo e a eficiência do sistema foi proposto por alguns autores um tamanho ótimo de grânulos entre 700 e 1900 μm (CHEN et al., 2011; CHOU et al., 2011; HUANG et al., 2011; ZHOU et al., 2016). Desta forma, no 79° dia o sistema demonstrava aproximadamente 85% dos grânulos com diâmetro superior a 100 μm , a partir de então houve uma queda brusca no tamanho dos grânulos, dando início ao processo de desintegração, e aos 100 dias apenas 30% dos grânulos apresentavam diâmetros superiores a 100 μm .

Os problemas ocorridos no reator, que resultaram na desintegração dos grânulos, foram resolvidos com a aplicação das nanopartículas. Sua aplicação resultou na rápida agregação da biomassa, produzindo grânulos, cujo tamanho médio ficou acima de 100 μm para 73% das partículas. Embora as Np-magnetita não tenham contribuído para o aumento do diâmetro dos grânulos, elas atuaram no sentido de manter a estabilidade do sistema.

Figura 35 - Distribuição dos tamanhos das partículas ao longo do período de operação do reator.

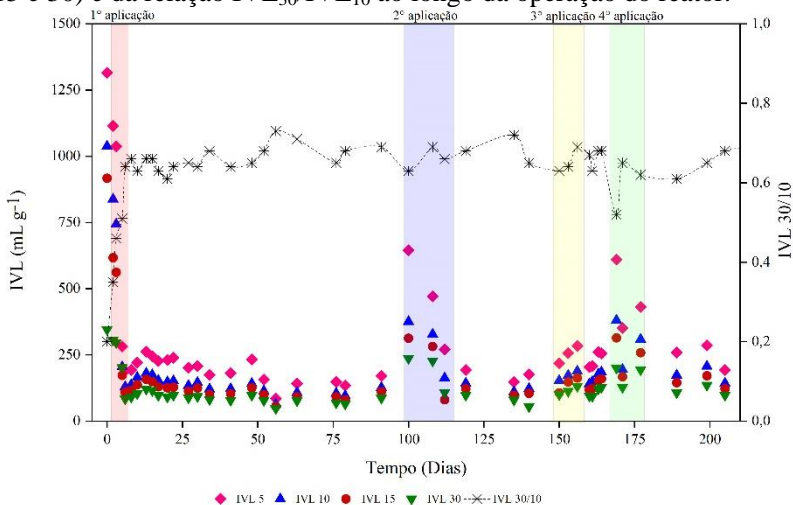


5.3.5. Sedimentabilidade do lodo

A sedimentabilidade do lodo foi avaliada por meio do índice volumétrico de lodo (IVL). Geralmente a biomassa de flocos indica valores de $IVL_{30} > 120 \text{ mL g}^{-1}$, enquanto a biomassa granular apresenta valores menores, em torno de 50 mL g^{-1} (BEUN; VAN LOOSDRECHT; HEIJNEN, 2002; TOH et al., 2003).

O perfil observado para os resultados do IVL mostrou uma tendência decrescente após a aplicação das Np-magnetita, como pode ser visualizado na Figura 36, conduzindo a um tempo de partida do reator mais curto e um processo de granulação mais rápido. Durante o período de estudo, o IVL_{30} médio foi de $84,02 \pm 13,90 \text{ mL g}^{-1}$, caracterizando-se com de boa sedimentabilidade (Von Sperling, 2016). O lodo utilizado como inóculo apresentava um IVL_{30} de 346 mL g^{-1} e uma razão IVL_{30}/IVL_{10} de 0,2. Com 6 dias de operação, após a adição da Np-magnetita, o IVL_{30} ficou em 84 mL g^{-1} e uma razão IVL_{30}/IVL_{10} de 0,66, havendo uma redução de 75%. Conforme De Kreuk, Pronk e Van Loosdrecht (2005), uma excelente forma de indicar a formação de grânulos aeróbios é através da relação IVL_{30}/IVL_{10} , onde quanto mais próxima esta relação, melhores são as propriedades de sedimentação. Liu e Tay (2007) afirmam que atingindo uma razão de 0,9, o processo de granulação pode ser considerado completo.

Figura 36 - Perfil do IVL em diferentes tempo de sedimentação (5, 10, 15 e 30) e da relação IVL_{30}/IVL_{10} ao longo da operação do reator.



Observa-se que durante toda a operação do reator, a razão IVL_{30}/IVL_{10} ficou abaixo de 0,9, estabilizando-se a partir do 6º dia com valores variando entre 0,6 e 0,7. Estes valores confirmam o que foi observado na análise granulométrica, ou seja, durante toda a operação do reator, não foi possível obter um sistema granular completo, como definido por Liu e Tay (2007). No entanto, o reator produziu uma biomassa de boa sedimentabilidade com $IVL_{30} \leq 100 \text{ mL g}^{-1}$, característico de sistemas com LGA.

Com o gráfico da Figura 36 pode-se observar três estágios de desintegração/desestabilização do sistema. O primeiro estágio ocorreu com 100 dias de operação, na qual o sistema mostrou valores de IVL_{30} em torno de $237 - 108 \text{ mL g}^{-1}$, dando indícios do processo de desintegração, conferindo com o observado nas análises microscópicas. Consequente a isto, houve uma segunda adição de Np-magnetita, e ao final da adição, a biomassa já mostrava a rápida recuperação, apresentando um IVL_{30} de 98 mL g^{-1} no dia 119, chegando a um IVL_{30} de 55 mL g^{-1} aos 140 dias.

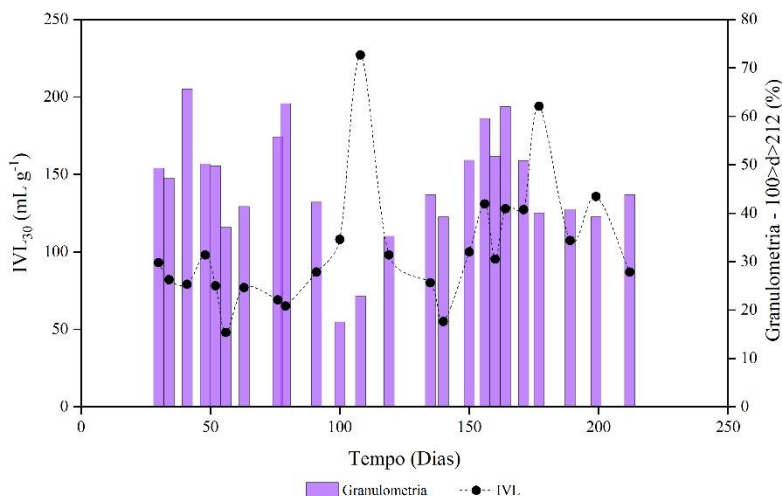
O segundo e o terceiro estágio de desintegração/desestabilização do sistema ocorreram devido a interrupções no processo de alimentação do reator. De acordo com Wu et al. (2018), a relação alimento/microrganismo é considerada um parâmetro operacional importante no tratamento de esgoto sanitário, que afeta o crescimento da biomassa, sedimentação do lodo e remoção de poluentes. Igualmente, Li, Li e Yu (2011) relatam que a estabilidade e a formação do lodo granular estão diretamente relacionadas à relação alimento/microrganismo disponível no sistema.

Devido a esses problemas operacionais do sistema, o IVL_{30} chegou a aproximadamente 131 mL g^{-1} aos 150 dias de operação e 200 mL g^{-1} aos 169 dias. Com a adição das Np-magnetita foi possível constatar novamente a rápida melhora na biomassa, produzindo IVL_{30} em 95 mL g^{-1} já no 160º dia e 98 mL g^{-1} no 205º dia, respectivamente. Ao fim da operação, o sistema apresentava uma relação IVL_{30}/IVL_{10} de 0,7 e um IVL_{30} de aproximadamente 87 mL g^{-1} .

Esses resultados também podem ser visualizados na Figura 37 onde estão apresentados os valores obtidos para IVL_{30} e % de grânulos com diâmetros entre 100 e 212 μm . Ao longo da operação do reator, cerca de 60% dos grânulos apresentaram diâmetros médios nessa faixa. Correlacionando esses valores com os de IVL , verifica-se que apesar de pequenos, os grânulos cultivados demonstraram boa sedimentabilidade (IVL_{30} médio em torno de 100 mL g^{-1}) e que a adição das Np-magnetita

contribuiu para o rápido retorno à boa sedimentabilidade dos grânulos nos momentos de desintegração.

Figura 37 - Relação IVL30 e % de grânulos com diâmetros entre 100 e 212 μm .



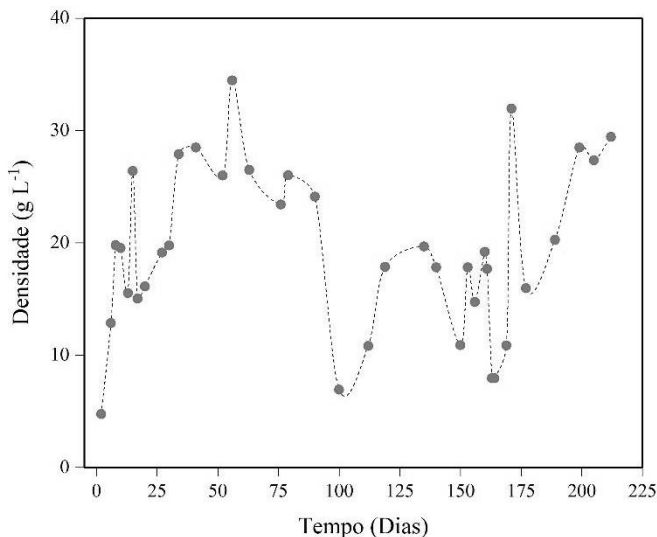
Essa é uma nova interpretação da caracterização de uma biomassa “granular”. Durante toda a operação do sistema, cerca de 60% dos grânulos apresentaram diâmetros médios entre 100 e 212 μm . Pela análise de IVL e da densidade (item 5.3.6), percebe-se que apesar de pequenos, os grânulos cultivados apresentaram-se densos e de boa sedimentabilidade.

5.3.6. Densidade

Na Figura 38 são apresentados os valores de densidade ao longo da operação do reator. O lodo utilizado como inóculo apresentava uma densidade menor que 4 g L^{-1} . Com a partida do reator, observou-se o aumento gradativo na densidade, e ao final das aplicações das Np -magnetita a densidade se encontrava em aproximadamente 20 g L^{-1} . Ressalta-se que, após 34 dias de operação, a densidade oscilou entre 23 e 35 g L^{-1} até a primeira desestabilização do sistema (100 dias). Para Winkler et al. (2013), os parâmetros que determinam a velocidade de sedimentação das partículas são essenciais para a tecnologia de lodo granular, entre eles inclui-se a densidade. Tay, Liu e Liu (2001a),

trabalhando com dois reatores alimentados com glicose e acetato, obtiveram grânulos com densidade entre 41 e 32 g L⁻¹, respectivamente.

Figura 38 - Resultados da densidade da biomassa ao longo da operação do reator.



Com 56 dias de operação, a densidade era de aproximadamente 35 g L⁻¹, indicando grânulos densos e coesos, corroborando os resultados obtidos para IVL, morfologia (microscopia) e tamanho dos grânulos (granulometria). Aos 100 dias de operação, observa-se queda da densidade para 7 g L⁻¹, evidenciando o processo de desintegração da biomassa. A adição de Np-magnetita promoveu o aumento gradual nos valores de densidade, chegando a 17,85 g L⁻¹ com 119 dias. Com 171 dias de operação, logo após outra dosagem das Np-magnetita houve um pico da densidade, alcançando 32 g L⁻¹, confirmando a eficácia da aplicação das nanopartículas.

A variação da densidade foi observada durante toda operação do sistema. Para Bassin et al. (2019), a variação da biomassa é um reflexo da formação de agregados microbianos instáveis e o excesso de estruturas filamentosas, ocasionando a fragmentação dos grânulos, impactando fatores não somente como a densidade, mas também no processo de sedimentação, morfologia e diâmetro dos grânulos.

Devido às nanopartículas serem mais densas que os flocos de lodo, a absorção ocasionada na formação dos grânulos faz com que haja

a interação direta com a densidade, produzindo grânulos mais densos, apesar de serem considerados pequenos. Vários autores já reportaram essa relação direta entre tamanho dos grânulos e densidade: “grânulos pequenos tendem a serem mais densos” (TOH et al., 2003; YANG et al., 2004; ADAV et al., 2007). Liu e Tay (2007) ressaltam ainda que o maior tamanho do grânulo não garante a melhor capacidade de sedimentação, corroborando os resultados obtidos no presente trabalho, uma vez que o sistema produziu grânulos pequenos e densos.

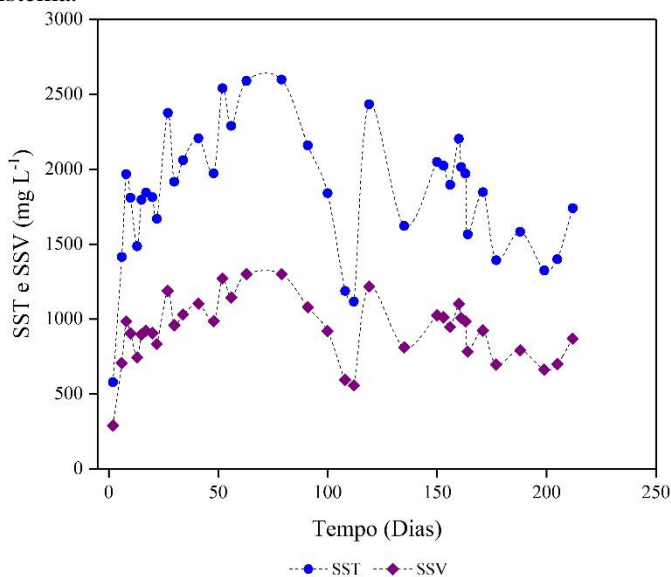
5.3.7. Concentração de sólidos

Na Figura 39 são apresentadas as concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos totais (SST) no licor misto do reator. Nota-se que ao fim da aplicação das nanopartículas, com 8 dias de operação, a concentração de SSV era de 984 mg SSV L⁻¹. Após o 8º dia ocorreu o processo de lavagem da biomassa, fazendo com o lodo flocculento deixasse o sistema, resultando na queda de concentração de sólidos, facilitando o processo inicial de formação de grânulos. Com 27 dias, a concentração de SSV estava em torno de 1188 mg SSV L⁻¹, seguindo com um aumento gradual.

No processo de granulação, segundo De Kreuk et al. (2010), a matéria em suspensão presente no esgoto é adsorvida na superfície dos grânulos ou incorporada no agregado, sendo posteriormente hidrolisada pelos microrganismos.

A concentração máxima da biomassa encontrada foi de 1300 mg SSV L⁻¹ com 63 dias de operação. No entanto com a desestabilização do sistema aos 100 dias de operação, essa concentração caiu para 594 mg SSV L⁻¹. Após a adição das nanopartículas, observou-se a rápida recuperação da biomassa, chegando a 1217 mg SSV L⁻¹ aos 119 dias. Verificou-se a proliferação de bactérias filamentosas no reator no início da desintegração. Sendo esses organismos considerados um dos principais contribuintes para o processo de desintegração (FRANCA et al., 2018; FIGUEROA et al., 2015), pode-se inferir que após a adição das nanopartículas e o restabelecimento dos grânulos, as Np atuaram também na inibição de bactérias filamentosas, corroborando os resultados obtidos por Liang, Gao e Ni (2017).

Figura 39 - Concentração de SST e SSV no reator ao longo da operação do sistema.

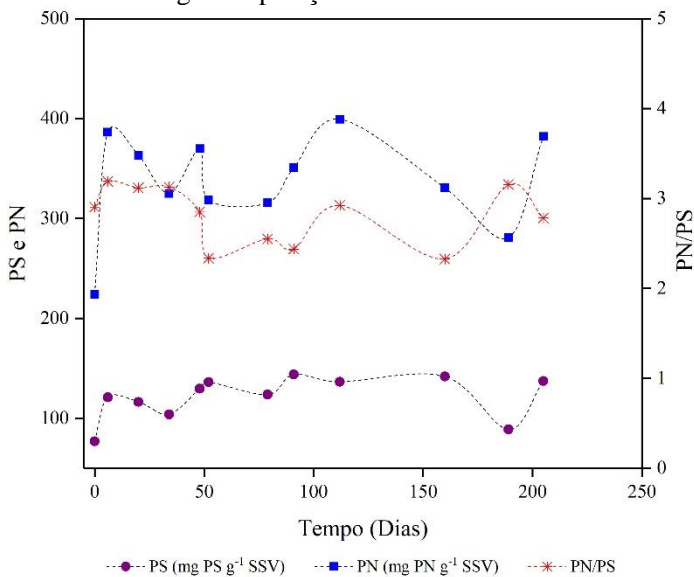


5.3.8. Produção de EPS

As substâncias poliméricas extracelulares (EPS) constituem-se em um dos principais componentes para a formação do lodo granular aeróbio, sendo composto principalmente por polissacarídeos e proteínas (LI et al., 2007; ADAV et al., 2008). De acordo com Xie et al. (2019), os polissacarídeos presentes no EPS, desempenham um forte papel de agregação do lodo devido à sua capacidade de formação de géis rígidos. Na Figura 40 estão apresentados os valores obtidos para proteína (PN) e polissacarídeos (PS).

O lodo utilizado como inóculo apresentou baixa concentração de proteína e polissacarídeos 224 mg PN g⁻¹ SSV e 77mg PS g⁻¹ SSV, respectivamente, já na partida do sistema observa-se o aumento gradativo de ambos. A razão PN/PS manteve-se estável durante toda a operação, entre 2,3 e 3,2. Os valores obtidos foram de 347 mg PN g⁻¹ SSV e de 125 mg PS g⁻¹ SSV, respectivamente. Durante toda a operação do sistema observa-se a estabilidade da produção de PS, com uma queda aos 189 dias para 88 mg PS g⁻¹ SSV.

Figura 40 - Concentração de proteína (PN) e polissacarídeo (PS) e relação PN/PS ao longo da operação do reator.



Alguns estudos mostram que o grupo amino (carregado positivamente) das PN neutralizam as cargas negativas dos PS, alterando as cargas superficiais do lodo, contribuindo para a aderência de agregados e para manter sua estrutura densa e estável (MCSWAIN et al, 2005; RUSANOWSKA et al., 2019). Desta forma, observa-se que com aproximadamente 50 dias de operação ouve um aumento na concentração de proteínas estando em 318,5 mg PN g⁻¹SSV, sendo um dos períodos onde o reator mostrava predominância de biomassa granular. Com 112 dias, logo após a aplicação de mais uma dosagem das nanopartículas, observa-se um pico de produção máxima de PN chegando a 399 mg PN g⁻¹SSV, sugerindo uma relação direta entre a adição das Np-magnetita com a produção de proteínas. O mesmo efeito foi relatado por Liang, Gao e Ni (2017), cujos resultados mostraram que, a adição de nanopartículas magnéticas, em reator de LGA, produziu uma mudança significativa na produção de PN, mas teve pouca influência na produção de PS.

Os valores obtidos para PN superiores aos de PS, durante toda a operação do sistema, estão diferentes daqueles relatados por Tay, Liu e Liu (2001a) e Cai et al. (2018). No entanto McSwain et al. (2005)

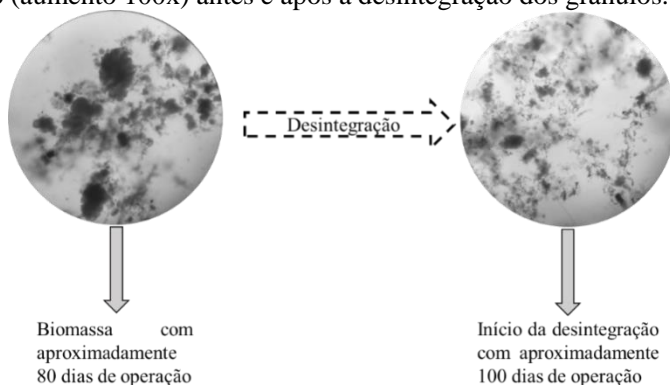
observaram resultados similares, com maior produção de PN que de PS, sugerindo neste caso que a granulação pode depender principalmente da produção de PN. Igualmente, Ren et al. (2018), em reatores com a adição de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe_3O_4 , chegaram a 228,86, 425,36 e 465,82 mg PN g^{-1}SSV e 34,08, 54,02, 233,51 de mg PS g^{-1}SSV , respectivamente.

Sheng, Yu e Yue (2005) sugerem que microrganismos, em resposta a exposição a um novo ambiente, aumentam a produção de EPS, especificamente os teores de PN. He et al. (2017), ao submeterem nanopartículas de ZnO em um sistema granular, relacionaram o aumento da produção de proteínas à toxicidade das nanopartículas adicionadas e à alteração do ambiente em que os microrganismos estavam presentes.

5.3.9. Discussão sobre a desintegração dos grânulos

Vários fatores vêm sendo relatados como causadores do processo de desintegração dos grânulos, tais como: pH, temperatura, concentração de matéria orgânica, morfologia e tamanho dos grânulos, presença de organismos filamentosos e produção de EPS, entre outros (LEE et al., 2010). Conforme mencionado, a desintegração natural dos grânulos ocorreu em aproximadamente 100 dias de operação. Fotos da variação da morfologia da biomassa, capturadas ao microscópio óptico, podem ser visualizadas na Figura 41.

Figura 41– Fotos da biomassa dos grânulos, capturadas ao microscópio óptico (aumento 100x) antes e após a desintegração dos grânulos.



Fonte: o autor, 2019

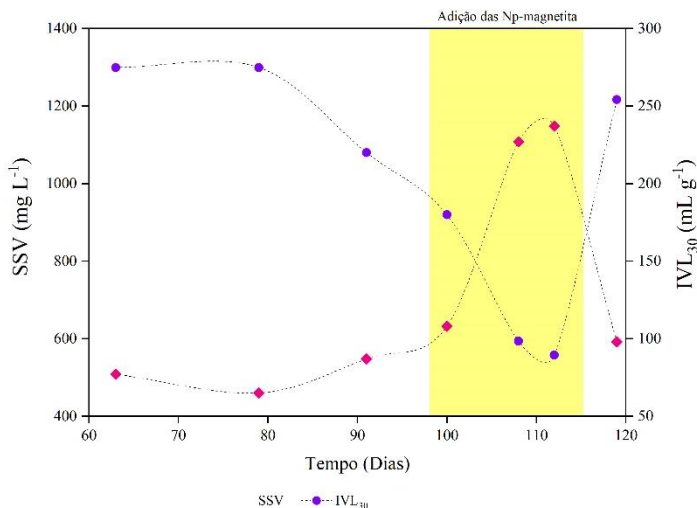
O pH e a temperatura são parâmetros importantes em um sistema de lodo granular aeróbio, afetando o crescimento, a estabilidade

microbiana e a formação dos grânulos (WINKLER et al., 2018). Em relação ao pH do esgoto afluente, este ficou entre 6,6 e 8, não interferindo para a desintegração da biomassa granular (YANG; LI; YU, 2008). Porém, no mesmo período houve uma queda da temperatura no sistema, quando o reator operou em $17 \pm 0,84$ °C, e a concentração de SSV no sistema foi reduzida. A temperatura é um fator que interfere em todas as reações biológicas. Xavier et al. (2018), operando o mesmo reator, em ciclos de diferentes configurações, observaram desintegração dos grânulos quando a temperatura do reator caiu de 22°C para 18° C, relatando igualmente a redução de SSV. De Kreuk, Pronk e Van Loosdrecht, (2005), operando um RBS, avaliaram a influência de diferentes temperaturas na formação de grânulos aeróbios. Os autores verificaram que, uma mudança de 15°C para 8°C resultou na ocorrência de organismos filamentosos, formando estruturas irregulares, ocasionando a perda da biomassa.

A medida que os grânulos sofrem alterações morfológicas e físicas, como o aumento excessivo do diâmetro, pode ocasionar problemas a operação do reator (TOH et al., 2003). Zheng et al. (2006) observaram para grânulos com diâmetro médio de 1000 µm que, aos 33 dias de operação, houve uma migração de grânulos densos para grânulos filamentosos. Contudo, no presente estudo, os grânulos cultivados apresentaram diâmetro médio entre 100 e 212 µm.

De acordo com Lee et al. (2010), o crescimento excessivo de organismos filamentosos acarreta em grânulos macios e soltos, tornando-se suscetíveis à sua lavagem do reator, prejudicando o processo de sedimentação. Nota-se pelos dados da Figura 42, em conjunto com as fotos apresentadas na Figura 41, que a proliferação de filamentosos provocou a lavagem da biomassa do reator, havendo a diminuição da concentração de sólidos, passando de 1260 mL g⁻¹ para 558 mg L⁻¹ SSV, resultando num IVL₃₀ de 237 mL g⁻¹, impactando diretamente na sedimentação. Contudo, após a adição das nanopartículas, observa-se a rápida recuperação da biomassa, chegando a 1217 mg SSV L⁻¹ e IVL₃₀ de 98 mL g⁻¹, aos 119 dias.

Figura 42 - Relação SSV e IVL₃₀ no momento da desintegração dos grânulos.



Em relação aos EPS, como reportado por Tay, Liu e Liu (2001a) e Xie et al. (2019), os polissacarídeos desempenham um forte papel de agregação do lodo, o aparecimento dos grânulos aeróbios está diretamente relacionado com um aumento na sua concentração. A baixa produção de polissacarídeos ($125 \text{ mg PS g}^{-1} \text{ SSV}$), observada ao longo do tempo no presente trabalho, pode ter também impactado na formação dos grânulos.

5.3.10. Desempenho do sistema de tratamento

Na Tabela 12 estão apresentadas as características do esgoto sanitário utilizado no estudo do reator. O sistema ficou em operação durante 212 dias, compreendendo os meses de maio a dezembro de 2018. Conforme Metcalf e Eddy (2016), o esgoto doméstico utilizado pode ser classificado de baixa concentração em termos de SST e fósforo total, de média concentração em relação à DQO_T e de elevada concentração em termos de $\text{NH}_4^+ - \text{N}$.

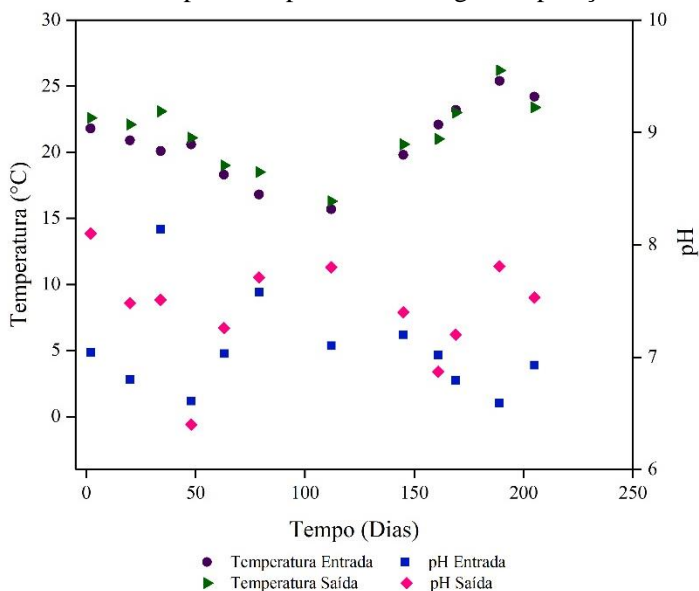
Tabela 12 - Características do efluente bruto.

Parâmetros	Média ± Desvio Padrão	n
pH	7,22 ± 0,55	42
T (°C)	20,8 ± 2,7	42
DQO _T (mg L ⁻¹)	464 ± 159	33
DQO _S (mg L ⁻¹)	227 ± 42	22
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	300 ± 53	22
NH ₄ ⁺ - N (mg L ⁻¹)	59 ± 19	22
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	8,5 ± 0,90	22
SST (mg L ⁻¹)	175 ± 80	31
Carga Orgânica (Kg DQO _T m ⁻³ d ⁻¹)	1,11 ± 0,41	33
Carga Orgânica (Kg DQO _S m ⁻³ d ⁻¹)	0,55 ± 0,21	22
Carga Nitrogenada (Kg NH ₄ ⁺ -N m ⁻³ d ⁻¹)	0,16 ± 0,02	22
Carga de fosfato (Kg PO ₄ ³⁻ -P m ⁻³ d ⁻¹)	0,020 ± 0,015	22

n: número de amostras

Na Figura 43 apresentam-se os resultados referentes ao pH e à temperatura do afluente e do efluente durante a operação do sistema.

Figura 43 - Valores de pH e temperatura ao longo da operação.

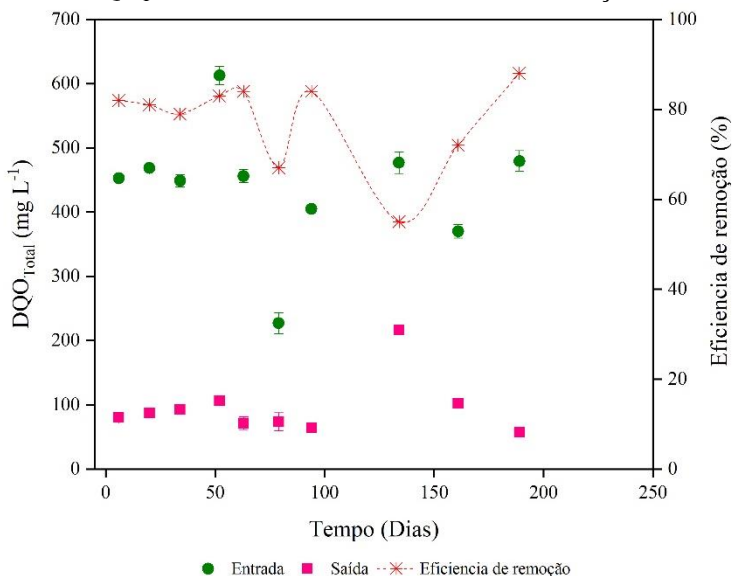


Segundo Winkler et al. (2018), dois dos principais parâmetros a serem considerados na granulação são o pH e a temperatura, que afetam diretamente o crescimento e a estabilidade microbiana. De acordo com Rollemberget al. (2018), a maior parte das pesquisas com sistemas de LGA trabalham a temperatura ambiente. Contudo, existem pesquisas que avaliam a formação de grânulos tanto em baixas temperaturas (20, 15 e 8 °C) (DE KREUK; PRONK; VAN LOOSDRECHT, 2005), como em altas temperaturas (30 a 50 °C) (AB HALIN et al., 2016). Observa-se na Figura 43 que, a partir de 52 dias de operação, a temperatura que estava em torno de 22 °C foi caindo ao longo dos dias, passando para $17 \pm 0,84$ °C, tanto no afluente como no efluente, permanecendo nessa faixa por aproximadamente 50 dias, quando voltou a subir chegando a acima de 25 °C próximo ao final do período de estudo.

O pH variou ao longo do estudo, ficando entre 6,6 e 8, com média de $7,42 \pm 0,47$. Yang, Li e Yu (2008) relatam granulação em RBS tratando esgoto sanitário dentro de uma faixa de pH de 6,0 a 8,0; os autores observaram grânulos com tamanho médio variando entre de 0,5 e 1 mm.

Os resultados obtidos para temperatura e pH do efluente atendem às legislações vigentes. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução n° 430/2011 (BRASIL, 2011), estabelece que o lançamento de efluentes proveniente do tratamento de esgoto sanitário deve manter o pH na faixa de 5,0 a 9,0, com uma temperatura menor que 40 °C, sendo que a variação da temperatura no corpo receptor não pode exceder a 3° C na zona de mistura. Já a Lei n° 14.675/2009 (SANTA CATARINA, 2009), que estabelece o Código Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina, determina que o pH do efluente no momento do lançamento esteja entre 6,0 e 9,0.

Os valores obtidos para a DQO_T e DQO_S ao longo da operação podem ser observados nas Figuras 44 e 45. Ao longo da operação, a média da DQO_T ficou entre $75,5 \pm 12,5$ mg L⁻¹, com 83% de eficiência média de remoção (Figura 31). Cydzik-Kwiatkowska et al. (2018) relatam que a mudança de lodo ativado para lodo granular aumentou significativamente a eficiência de remoção da DQO. Com a utilização de lodo ativado os autores observaram eficiência de 10%, e com o sistema granular alcançaram remoção de 95%.

Figura 44 - DQO_T afluyente e efluente e eficiência de remoção.

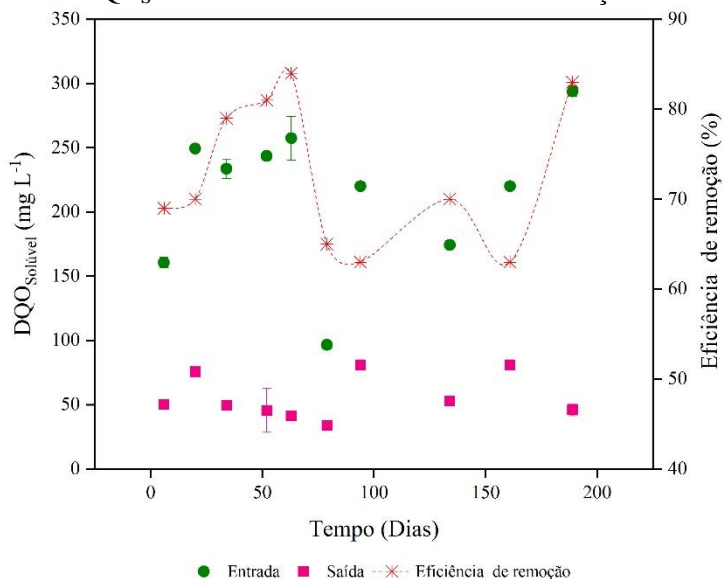
Os resultados apresentam duas quedas bruscas na eficiência da DQO_T. A primeira aconteceu quando o sistema estava no dia 79 de operação, observando uma DQO de entrada baixa $227 \pm 16 \text{ mg L}^{-1}$, resultando numa eficiência de 67%. Esta diminuição da DQO_T pode estar relacionada às oscilações no esgoto bruto, causadas por infiltração de águas de chuvas no poço de captação de esgoto. O segundo período de queda pode ser observado com 134 dias de operação, associado a problemas mecânicos no reator, resultando numa DQO_T de saída de $216 \pm 4,5 \text{ mg L}^{-1}$ com uma eficiência de 55%. Observa-se juntamente com este período a instabilidade da biomassa, no qual com a adição das Np-magnetita relatou-se a rápida recuperação da biomassa, resultando na estabilização de remoção da DQO_T, chegando a uma remoção de 88% ao final da operação.

Em relação à DQO_S (Figura 45), a média efluente foi de $55,62 \pm 17,09 \text{ mg L}^{-1}$, com períodos de baixa eficiência do sistema de tratamento, chegando a valores de DQO_S de $81 \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$. Devido ao fato de se trabalhar com esgoto sanitário real, variações na composição do efluente podem interferir na eficiência do sistema, como relatado por Xavier et al. (2018).

Assim como verificado para a DQO_T , em períodos de instabilidade do reator houve uma queda na eficiência de remoção da DQO_S , mostrando valores de 65% aos 79 dias, 69% aos 94 dias e 63% aos 161 dias, respectivamente, mostrando a relação direta da eficiência de remoção da matéria orgânica com a estabilidade da biomassa (LUO et al., 2014; HAMZA et al., 2018).

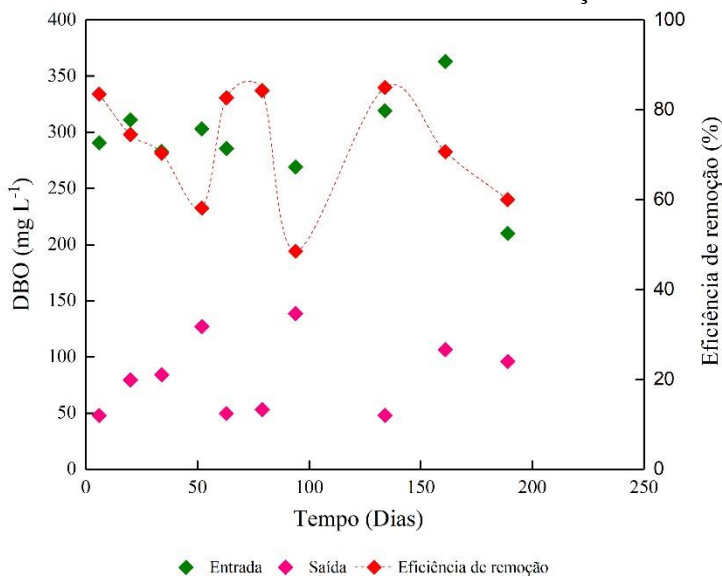
Contudo no estágio final de operação, o percentual de remoção chegou a 88%, obtendo o mesmo comportamento da DQO_T . Os resultados corroboram aos encontrados na literatura, como Wagner e Costa (2015), operando um sistema piloto com lodo granular aeróbio alimentado com esgoto sanitário, mostram uma eficiência de remoção para DQO_T de 78% e 82% para ciclos de 3 e 4 horas, respectivamente; e Xavier et al. (2018), trabalhando em ciclos de 6 horas com esgoto sanitário, obteve uma remoção 68% de DQO_S . Li et al. (2014), operando um sistema piloto com 70% de esgoto industrial e 30% de esgoto doméstico, utilizando lodo granular aeróbio, mostram uma eficiência de 88% de remoção de DQO_S .

Figura 45 - DQO_S afluente e efluente e eficiência de remoção.



Os resultados obtidos para a DBO durante a operação do sistema podem ser observados na Figura 46.

Figura 46 - DBO afluente e efluente e eficiência de remoção.

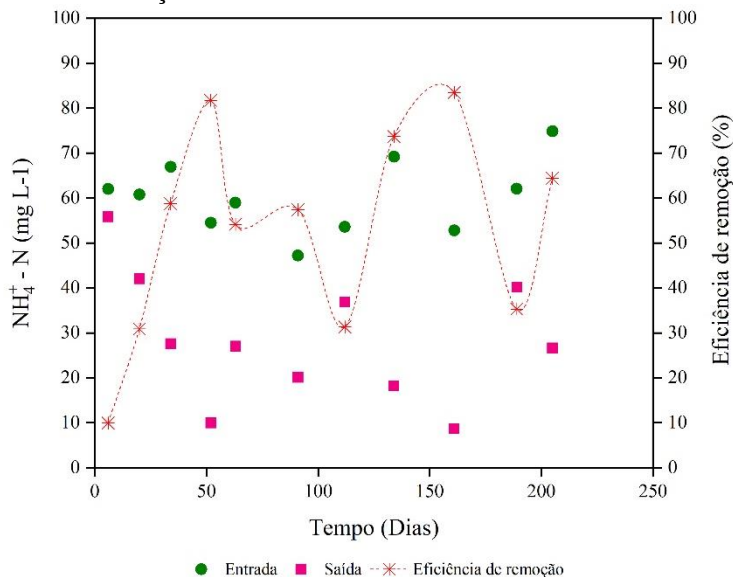


Para o lançamento de qualquer efluente em corpos hídricos, este deve atender algumas exigências propostas pelas normas em vigor. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece através da resolução n° 430/2011 (BRASIL, 2011), que efluentes derivados do sistema de tratamento esgoto sanitários devem ter um valor máximo de DBO de 120 mg L^{-1} , ou uma eficiência mínima de remoção de 60%. No entanto, a Lei n° 14.675/2009 (SANTA CATARINA, 2009), que estabelece o Código Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina, determina o valor máximo permitido de DBO em 60 mg L^{-1} , ou uma eficiência mínima de 80%.

A média da DBO efluente foi de $75 \pm 33 \text{ mg L}^{-1}$, com eficiência de remoção de 74%, atendendo somente a Resolução CONAMA 430. Contudo, em alguns dias de operação (dias 6, 63, 79 e 134), o sistema chegou a ter uma média de DBO de $50 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$ com uma eficiência de remoção 84%, atendendo então as duas legislações.

As concentrações de nitrogênio amoniacal no afluente e efluente, bem como sua eficiência podem ser observadas na Figura 47.

Figura 47 - Concentração de nitrogênio amoniacal afluente e efluente e eficiência de remoção.



De acordo com Adav et al. (2008), a remoção biológica completa de nitrogênio do esgoto envolve processos de nitrificação e desnitrificação, onde nitrito e nitrato, produzidos a partir da nitrificação, são reduzidos a nitrogênio gasoso a partir de organismos desnitrificantes. No início do período de estudo, aos 6 dias de operação, a eficiência de remoção estava abaixo de 20%, demonstrando pouca nitrificação no efluente. A baixa presença de microrganismos nitrificantes (autotróficos) no início de operação é relatado por vários trabalhos, uma vez que bactérias nitrificantes são de crescimento lento (BELMONTE et al., 2009; LU et al., 2016; HE et al., 2016). Contudo, com o decorrer dos dias, a eficiência de remoção foi aumentando gradativamente, chegando a 81% aos 52 dias de operação. Constata-se que nesse período o reator era predominantemente granular, favorecendo o processo de remoção de nutrientes. Ao longo da operação é visível que nos períodos onde houve desintegração dos grânulos e desestabilização do sistema, a remoção de amônia foi reduzida. Aos 112 e 189 dias de operação, a eficiência de remoção caiu para 31% e 35% resultando em uma concentração de $37 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$ e $40 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Yang, Tay e Liu (2004), ao estudarem o processo de remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogenada em LGA, relatam

que o processo só aconteceu devido à coexistência de populações heterotróficas, nitrificantes e desnitrificantes mediante a presença de biomassa granular. Guimarães et al. (2017), mostram em um RBS com LGA alimentado com esgoto sanitário a formação de grânulos de ~0,3 mm, observando que durante o primeiro período de granulação (21 dias) a eficiência de remoção de amônia foi de 51%, relatando que o tamanho pequeno dos grânulos formados, pode ter sido um fator limitante na remoção de nitrogênio.

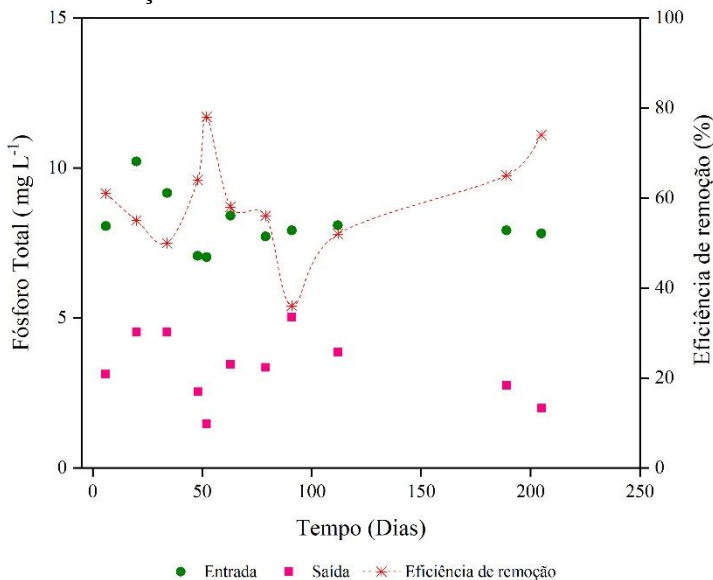
De acordo com Lochmatter e Holliger (2014), o sistema NDA oferece melhores condições para remoção de nutrientes, onde a alternância de fases aeróbias/anóxicas, juntamente com a alimentação escalonada, se mostram mais eficientes que sistemas que ofereçam o processo de nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS). Contudo, a baixa disponibilidade de DQO é um dos fatores para o baixo processo de desnitrificação. Os resultados obtidos no presente trabalho corroboram esses autores, sendo possível observar através da Figura 44 e 45, que em períodos onde havia maior disponibilidade de DQO no sistema (52 e 134 dias), observou-se maior eficiência de remoção de $\text{NH}_4^+ \text{-N}$.

A CONAMA 430/2011 estabelece para o lançamento de efluentes diversos que a concentração mínima de nitrogênio amoniacal deve ser de $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$. Durante toda a operação do sistema, somente os dias 52, 134, 161 atenderam à essa legislação, com uma concentração de 10 mg L^{-1} , 18 mg L^{-1} e 9 mg L^{-1} , respectivamente.

Um dos grandes desafios de se trabalhar com esgoto sanitário em condições reais é lidar com as suas variações. No presente estudo, além do esgoto ter baixa carga orgânica (DQO e DBO) e sofrer infiltrações com águas de chuvas, havia uma baixa concentração de fósforo no afluente.

Na Figura 48 estão apresentados os resultados obtidos para o fósforo total ao longo do período de estudo, bem como a eficiência de remoção.

Figura 48 - Concentração de fósforo total no afluente e efluente e eficiência de remoção.



A concentração média de fósforo no afluente foi de aproximadamente $8 \pm 0,9 \text{ mg L}^{-1}$. Para a remoção de fósforo é necessário criar condições anóxicas/aeróbias, favorecendo o crescimento de microrganismos removedores de fósforo (PAO) (ŚWIĄTCZAK e CYDZIK-KWIATKOWSKA, 2018). Observa-se nos 30 primeiros dias de operação uma queda gradual na eficiência de remoção, como consequência da dominância de flocos no reator. À medida que os grânulos foram se desenvolvendo, observou-se a melhora na eficiência de remoção, aos 52 dias de operação, onde neste momento a biomassa era composta na sua maior parte por grânulos (vide item 5.3.4), e a eficiência de remoção foi de 78%, resultando num efluente final com uma concentração de $1,5 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Como apresentado na Figura 43, desde o início até o fim da operação observou-se variação da temperatura, que aumentou de $16,3 \text{ }^\circ\text{C}$ (112 dias) a $26,2 \text{ }^\circ\text{C}$ (189 dias), devido a mudanças inverno/verão. A literatura relata que variações na temperatura têm influência direta na remoção de fósforo. Alguns estudos confirmam que temperaturas elevadas ($30 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$) favorecem a produção de organismos acumuladores de glicogênio (GAO), competindo diretamente com as

PAO, reduzindo a eficiência de remoção de fósforo (LOPEZ-VAZQUEZ et al., 2009; BASSIN et al., 2012). Bassin et al. (2019) ao avaliarem o desenvolvimento de lodo granular aeróbio em clima tropical, discutem a remoção de fósforo em três fases distintas, os autores observaram que na mudança de estação primavera/verão, o aumento da temperatura resultou na maior formação de GAO, diminuindo a absorção de fosfato durante o estágio de granulação.

A resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), não estabelece limites para a concentração de fósforo no lançamento de efluente sanitário. Contudo a Lei nº 14.675/2009 (SANTA CATARINA, 2009), que institui o Código Estadual de Meio Ambiente de Santa Catarina, determina o valor máximo permitido para o lançamento de fósforo total de 4 mg L^{-1} para ambientes lenticos, ou 75% de eficiência de remoção no caso de tratamento biológico. Pode-se dizer que durante praticamente toda o período de estudo, o efluente tratado atendeu à legislação, com concentrações abaixo de 4 mg L^{-1} , exceto nos dias 20, 34 e 91, cujos valores ficaram entre 4,5 e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, com eficiência de 55, 50 e 36%, respectivamente.

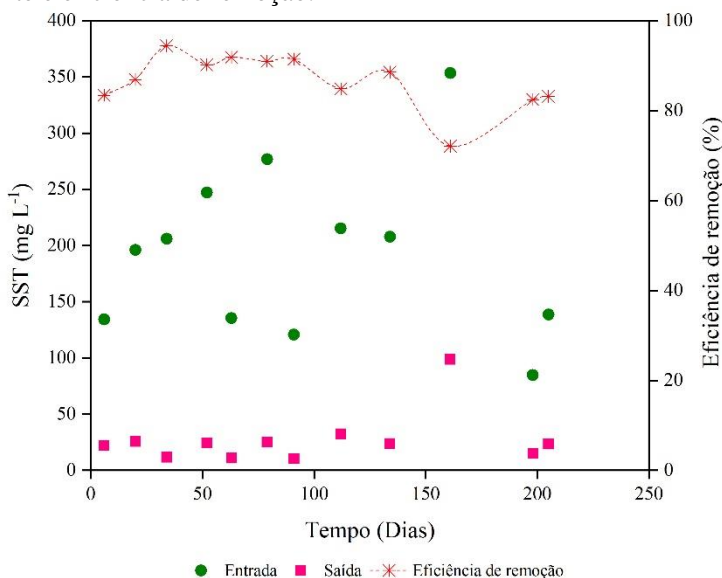
Liu e Horn (2012) investigaram a influência de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} na remoção de amônia em águas de rejeito de desidratação de lodo biológico, relatando que concentrações abaixo de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ verificou-se a relação com a remoção de amônia, no entanto o excesso de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} deteriorou drasticamente o processo de remoção. Contudo Ren et al. (2018) ao estudarem a aplicação de íons de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe_3O_4 (como pó magnético) em um reator com lodo granular aeróbio, observaram a remoção de amônia e matéria orgânica em aproximadamente 94,76% e 97,68% para íons de Fe^{2+} , Fe^{3+} , não havendo impacto de remoção com Fe_3O_4 , relatando uma baixa média de remoção de fósforo 59,29%. Yilmaz et al. (2017), ao operarem um reator com lodo granular aeróbio, relatam que uma elevada remoção de fósforo não pode ser mantida independente da quantidade de ferro, porém mostram que as bactérias oxidantes de amônia não conseguem oxidar a amônia na falta de ferro, onde a adição de ferro estimulou a nitrificação.

Os resultados obtidos para os sólidos suspensos totais (SST) estão apresentados na Figura 49. Ao longo da operação, a concentração de material particulado no afluente apresentou média de SST de $193 \pm 76 \text{ mg L}^{-1}$. Apesar de apresentar uma eficiência de remoção satisfatória entre $86 \pm 6\%$, chegando a obter 94% de remoção aos 34 dias, observa-se uma variação aos 161 dias, causada por problemas operacionais na alimentação do reator. Em consequência, houve uma desestabilização do

sistema, com desintegração dos grânulos, afetando a remoção de material particulado. Neste período ocorreu a menor remoção (72%) durante toda a operação.

A Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) determina que seja realizada uma redução mínima de 20% de material particulado (SST) no lançamento de esgotos sanitário após o tratamento. Desta forma, constata-se a eficiência do sistema, demonstrando que o efluente final tratado atende os requisitos estabelecidos.

Figura 49 - Concentração de sólidos suspensos totais no afluente e efluente e eficiência de remoção.

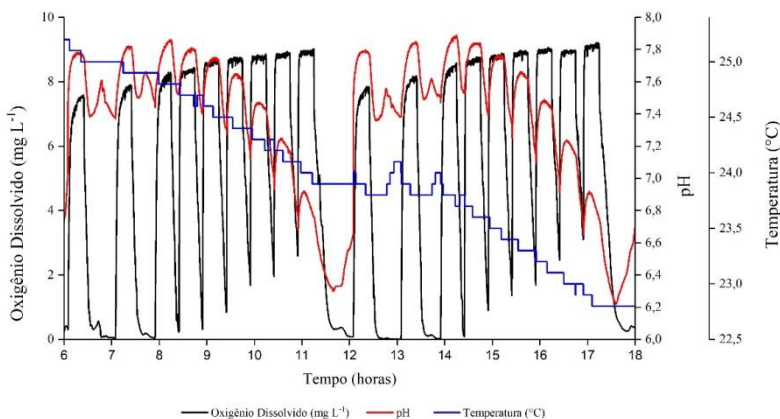


Com o que foi exposto, fica claro que independente da adição de compostos derivados do Fe é necessário criar condições para a remoção de nutrientes e matéria orgânica. De acordo com Bassin et al. (2019), o lodo utilizado como inóculo no reator tem um papel significativo no processo de granulação, relatando que muitos inóculos utilizados são oriundos de estações de tratamento de efluentes dimensionadas para a remoção de nutrientes e matéria orgânica, diferente dos padrões brasileiros, por se ter padrões menos rigorosos que nos países desenvolvidos pode resultar num inóculo com aspectos microbianos ausentes para o ciclo de fósforo e nitrogênio

5.3.11. Monitoramento dos Ciclos

Com a finalidade de compreender os processos biológicos que ocorrem dentro do sistema, foram monitorados ciclos ao longo do período operacional. Foram coletadas amostras em diferentes tempos da batelada, para quatro ciclos, sendo eles: no início da estratégia (34 dias); pico de granulação (63 dias); desintegração natural da biomassa (100 dias) e no final da operação (205 dias). Ainda, foram monitorados *on-line* dois ciclos completos consecutivos (12 horas), aos 210 dias de operação do reator, para obtenção de perfis de pH, temperatura e oxigênio dissolvido (OD), cujos resultados estão apresentados na Figura 50.

Figura 50 - Perfis de pH, temperatura e oxigênio dissolvido ao longo de dois ciclos (12 horas de operação do reator).

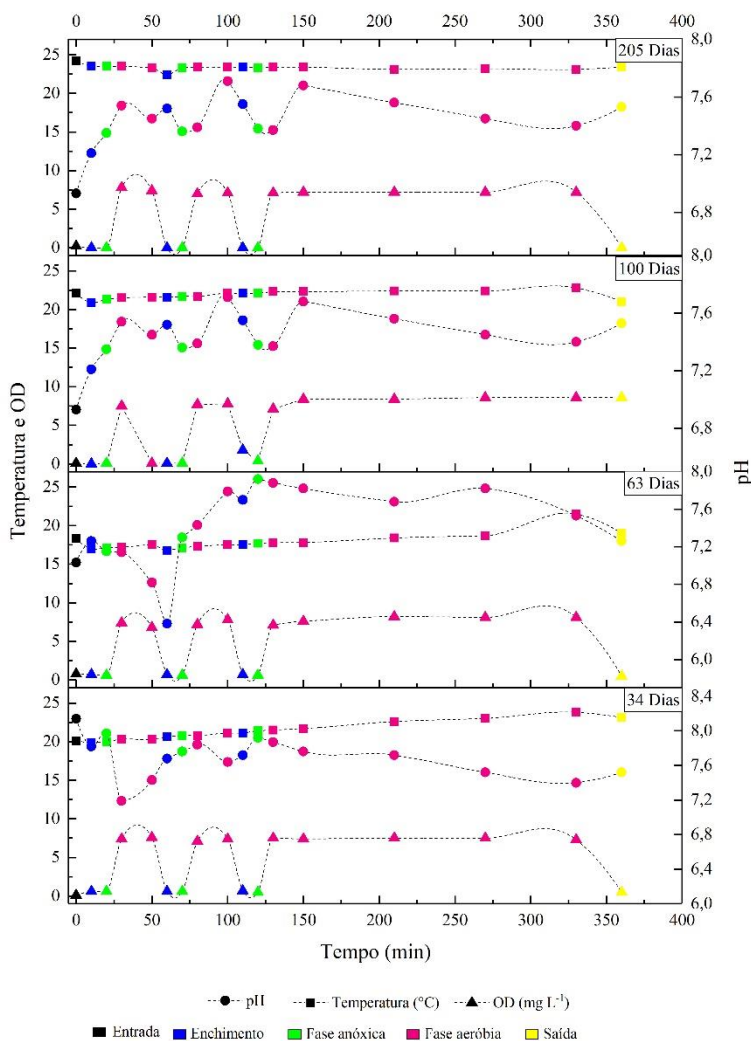


Observa-se que durante os períodos de anoxia o pH tende a subir e nas fases aeróbias há uma queda progressiva. Este comportamento é relacionado com o processo de nitrificação/desnitrificação, havendo o consumo da alcalinidade nos períodos aeróbios (nitrificação) e a liberação de alcalinidade nos períodos anóxicos (denitrificação) (HOFFMANN et al., 2007). Em relação à temperatura, a avaliação compreendeu o horário das 12:00 até as 24:00, devido a isto, observa-se queda gradual dos valores entre 25,2 e 22,9 °C. Como a análise foi realizada próxima ao fim da operação do sistema (210 dias), a estação predominante era o verão, compreendendo então valores mais altos da

temperatura dentro do reator. Rolleberger et al. (2018) mencionam que a temperatura é fator determinante na formação do lodo granular aeróbio, com a maioria das pesquisas sendo realizadas em temperaturas em torno de 20 e 25 °C, e em regiões mais frias é aconselhado iniciar o sistema no verão. Com relação ao OD, o esgoto bruto apresentou valores próximos a zero ($0,07 \pm 0,04 \text{ mg L}^{-1}$), havendo o aumento durante as fases aeróbias, chegando a $8,62 \pm 0,35 \text{ mg L}^{-1}$, decaindo gradualmente durante as fases anóxicas.

Na Figura 51 têm-se os valores de pH, temperatura e OD medidos ao longo dos quatro ciclos monitorados (34, 63, 100 e 205 dias). Os gráficos apresentam o mesmo padrão dos resultados obtidos no monitoramento contínuo de dois ciclos (Figura 50). Em relação ao pH, observa-se o mesmo comportamento de queda e aumento em função dos processos de nitrificação/desnitrificação. Já a temperatura, apresentou-se de acordo com o período da estação climática predominante, onde no ciclo de 63 dias as temperaturas mais baixas estão associadas à estação outono/inverno. O ciclo do dia 205 realizou-se em temperaturas mais quentes, compreendendo o início do verão. Para o OD, nos momentos de aeração houve um aumento e nos momentos de anoxia houve a queda. A difusão de OD nos grânulos é indispensável para a criação de diferentes zonas, sendo estas necessárias para o processo de nitrificação/desnitrificação. Contudo, determinar uma concentração ótima de OD é incerto, pois depende de fatores mais específicos, como concentração da biomassa, tamanho dos grânulos, tipo de substrato e carga orgânica aplicada (ROLLEMBERG et al., 2018). Nos gráficos apresentados na Figura, não são verificadas diferenças no padrão de valores de pH ao longo dos dias de operação do reator. Ou seja, o estágio de desenvolvimento da biomassa (granulação, desintegração ou grânulos maduros) não interferiu diretamente nos resultados dos perfis obtidos.

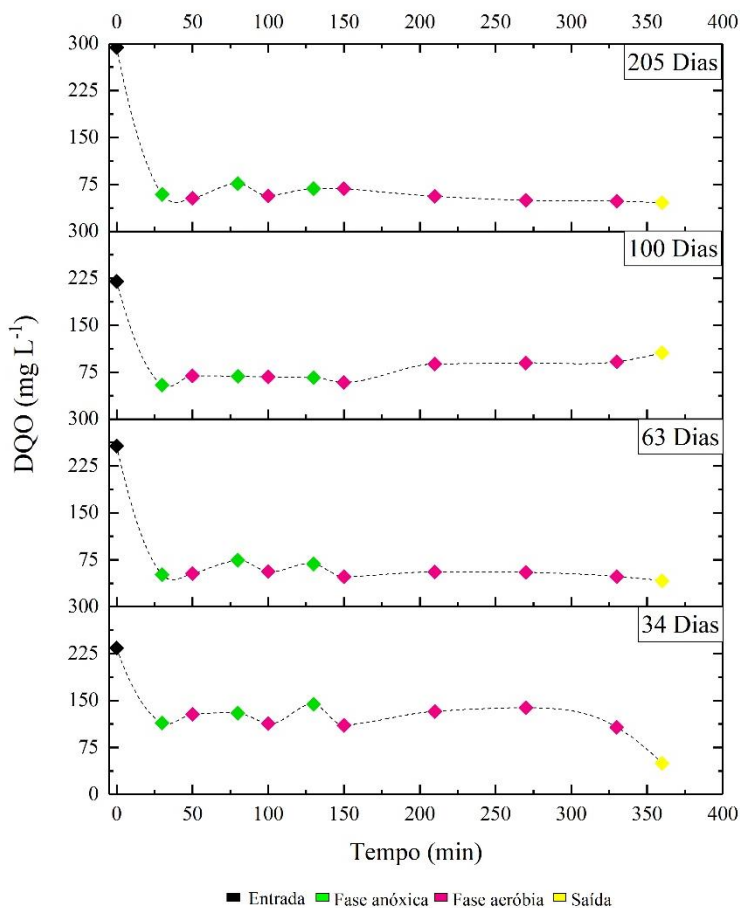
Figura 51 - Concentrações de OD, temperatura e pH ao longo de quatro ciclos padrão (34, 63, 100 e 205 dias).



Os resultados da DQO_5 estão apresentados na Figura 52. Em todos os ciclos, a DQO_5 apresentou o mesmo padrão de variação, havendo o consumo principalmente nos períodos anóxicos logo após as etapas de enchimento. Nos períodos de aeração (150 – 330 min) a

velocidade de biodegradação diminuía tornando as concentrações constantes. Nota-se que ocorreu uma queda na concentração de DQO no início do ciclo, mostrando que o substrato é principalmente degradado nos primeiros 30 min de operação. Comportamentos semelhantes foram observados em outros trabalhos, relatando a degradação do substrato nos 30 min iniciais e uma fase de inanição de aproximadamente 86% do ciclo total (WAGNER; COSTA, 2015; LIU; TAY, 2006).

Figura 52 - Resultados de DQO₅ ao longo de quatro ciclos (34, 63, 100 e 205 dias).



De acordo com De Kreuk et al. (2010), a DQO_S é consumida principalmente na fase anóxica, fazendo com que no longo período de contato com a biomassa ocorra a hidrólise da matéria orgânica total em matéria orgânica disponível. Xavier et al. (2018) observaram para ciclos com diferentes tempos de períodos anóxico/aeróbio (I: 13 min/200 min; II: 30 min/188 min; III: 90 min/248 min) o mesmo comportamento, sendo a matéria orgânica consumida principalmente para os ciclos onde o período anóxico era maior (III: 90 min/248 min).

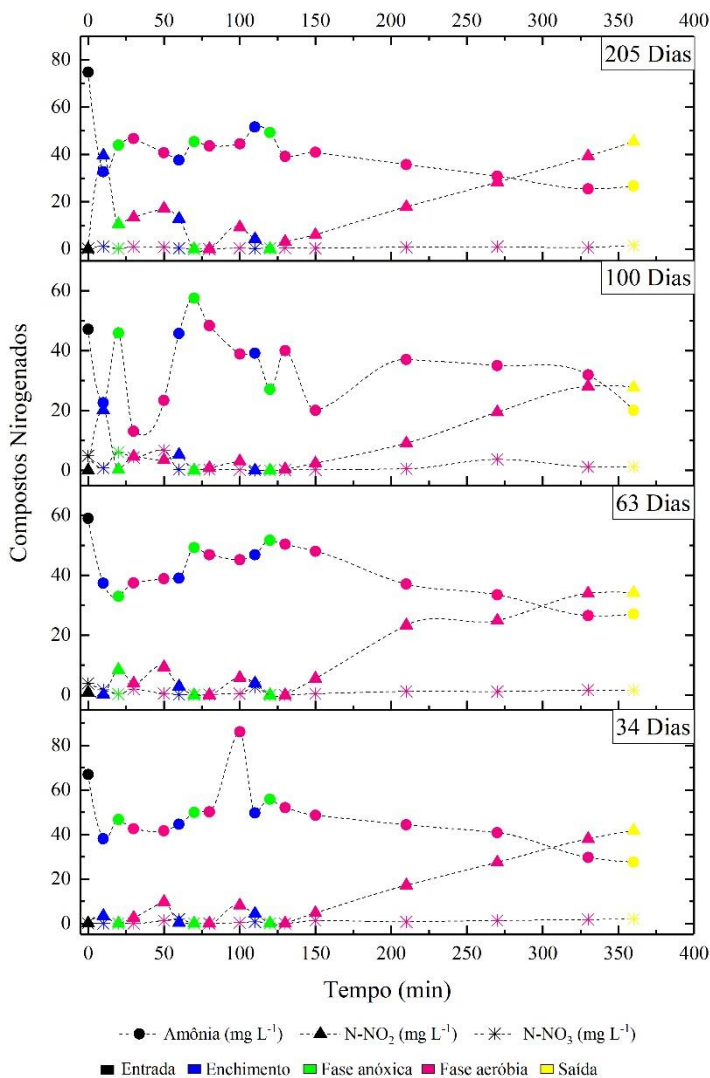
A fase inicial é de seleção da biomassa, quando a maioria dos flocos é lavada do sistema, com o objetivo de permanecer no reator somente partículas de sedimentação rápida e densa, favorecendo a formação de grânulos (BASSIN et al. 2019). Este período pode ser observado no ciclo monitorado aos 34 dias de operação, quando se obteve um IVL_{30} de 82 mL g^{-1} e uma remoção média de DQO_S de 79%. Na sequência, para o ciclo monitorado aos 63 dias, havendo a predominância de grânulos no sistema, observou-se 84% de remoção de DQO_S . Esta pouca diferença entre o período inicial e o período de granulação está relacionada à presença da biomassa de flocos no sistema.

Aos 100 dias de operação, como observado anteriormente, ocorreu a desintegração natural dos grânulos, tornando a presença de flocos no reator dominante. No ciclo deste dia, observa-se que a degradação da matéria orgânica disponível foi baixa, havendo a disponibilidade de DQO durante a fase de aeração, levando a um efluente final a 106 mg L^{-1} e uma eficiência de remoção de 52%. De acordo com Basin et al. (2019), a presença de biomassa floculenta é um interferente para a remoção de DQO. Igualmente, a disponibilidade de DQO na fase aerada ocasiona a proliferação de bactérias heterotróficas de crescimento rápido, desestabilizando o sistema (Lochmatter e Holliger, 2014; Zhang et al., 2015). Adav et al. (2008) apontam que a fase aerada de um RBS com lodo granular é uma fase de degradação, sendo que o substrato é consumido até um valor mínimo, seguido de uma fase de inanição.

No ciclo monitorado no dia 205 observou-se 84 % de remoção de DQO_S , com efluente final de $45,87 \text{ mg L}^{-1}$, evidenciando uma operação estável do reator.

Os resultados dos compostos nitrogenados $NH_4^+ - N$, $NO_2^- - N$ e $NO_3^- - N$, ao longo dos ciclos operacionais, podem ser observados na Figura 53.

Figura 53 - Resultados de compostos nitrogenados ao longo de quatro ciclos (34, 63, 100 e 205 dias).



Estudos realizados por Belmonte et al. (2009) relatam que a formação de biomassa granular aumentou a proliferação de bactérias nitrificantes melhorando o processo de nitrificação, mostrando uma

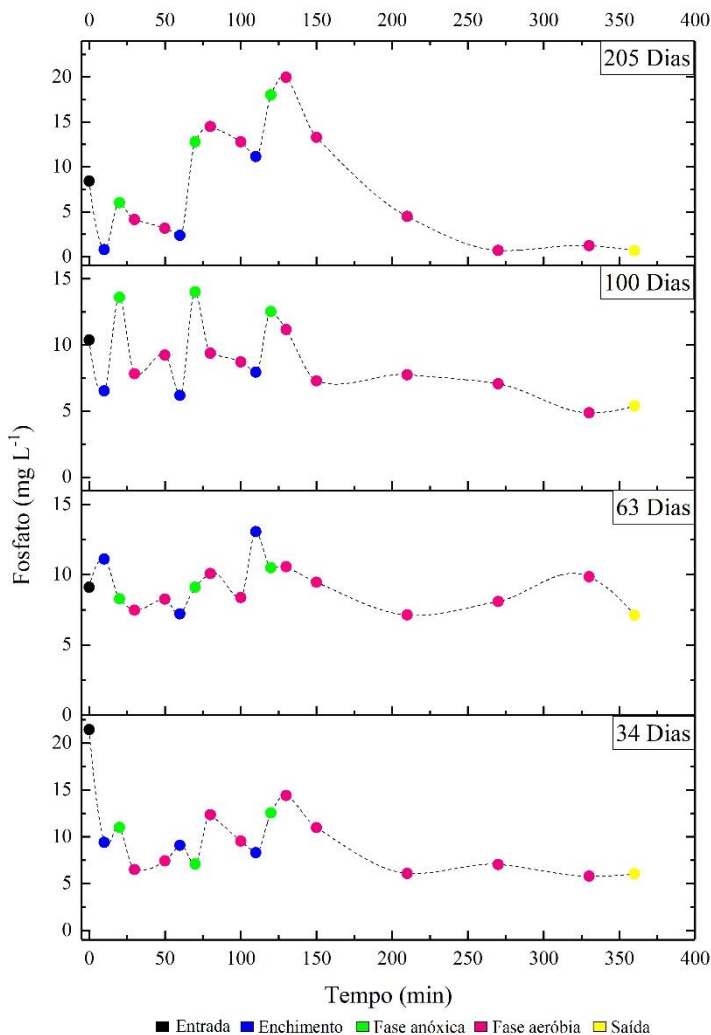
eficiência de remoção de 90%. No presente estudo, porém, em todos os ciclos observou-se baixa eficiência de remoção de amônia, de 58%, 54%, 31% e 64%, aos 34, 63, 100 e 204 dias, respectivamente. A oxidação do nitrogênio amoniacal ocorreu principalmente nas fases de aeração, enquanto o processo de desnitrificação ocorreu nas fases anóxicas, havendo a remoção de nitrito. Observa-se que nos ciclos apresentados em nenhum deles o processo de nitrificação foi completo, não sendo observada a oxidação da amônia em nitrato, chegando somente à acumulação de nitrito no sistema, com valores de 42, 34, 28 e 45 mg L⁻¹, para os ciclos monitorados aos 34, 63, 100 e 204 dias, respectivamente. O nitrato praticamente não foi produzido, se manteve constante em todos os ciclos, com concentrações próximas a zero.

A presença de nitrito no efluente tratado indica que o processo de nitrificação não ocorreu até seu último estágio de oxidação. De acordo com Belmonte et al. (2009), a baixa atividade de bactérias oxidantes de nitrito (NOB), em comparação à de bactérias oxidantes de amônia (AOB), está relacionada com fatores como temperatura e níveis de OD. Igualmente, a presença de diferentes condições/ambientes redox em um único grânulo permite a ocorrência dos processos de nitrificação e desnitrificação simultaneamente (De Kreuk, 2006). Uma possibilidade para o acúmulo de nitrito (nitrificação incompleta) pode ser devida ao tamanho dos grânulos, cujo diâmetro ficou em média entre 100 e 210 µm para 63% dos grânulos no presente trabalho. Verifica-se também para esses resultados, que o ciclo monitorado no dia 100, com o sistema desestabilizado, apresentou a menor eficiência na remoção de amônia (31%), evidenciando que o processo de nitrificação/desnitrificação foi comprometido com a desintegração da biomassa granular.

As concentrações de fosfato ao longo dos ciclos são apresentadas através da Figura 54. Nota-se uma redução da concentração de fosfato logo no enchimento, relacionado à mistura com o esgoto bruto. Observa-se também, aumento durante os períodos anóxicos e redução nos períodos aeróbios, característicos de biodesfosfatação (ŚWIĄTCZAK e CYDZIK-KWIATKOWSKA, 2018; BASSIN et al., 2018). A concentração do efluente final foi de 6,0; 7,1; 5,4 e 0,65 mg L⁻¹ para os ciclos dos dias 34, 63 100 e 205, respectivamente. Observa-se que no ciclo com 63 dias o fosfato estava presente em baixa concentração no afluente, sendo observado ao longo do ciclo, devido à liberação celular e/ou transformação do fósforo orgânico em inorgânico, resultando num efluente final com uma concentração de 7,11 mg L⁻¹. Essa eficiência de remoção está relacionada à baixa quantidade de organismos acumuladores de polifosfatos (PAO), que são de

crescimento lento. Outros fatores, tais como, temperatura elevada (> 20 °C) e acúmulo de nitrito no sistema podem ocasionar a baixa bioatividade dos PAO, ou mesmo sua inibição (AB HALIM et al., 2016). A maior eficiência obtida foi com 205 dias de operação, próxima de 100% de remoção.

Figura 54 – Comportamento de fosfato ao longo de quatro ciclos (34, 63, 100 e 205 dias).

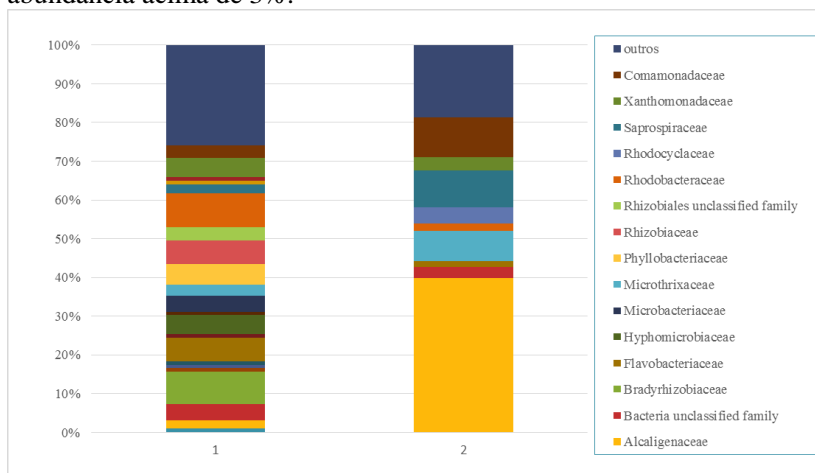


5.3.12. Comunidades Microbianas

Na Figura 55 estão apresentados os resultados obtidos com o sequenciamento, em termos de família, para os microrganismos que apresentaram abundância relativa maior que 3% do total da amostra. A amostra 1 corresponde ao 79° dia de operação e a amostra 2 ao 161° dia de operação, após dosagem de Np-magnetita.

A amostra 1 demonstra duas famílias em maior abundância: *Rhodobacteraceae* e *Bradyrhizobiaceae*, com 9,40% e 9,02%, respectivamente. Observa-se também a presença de *Xanthomonadaceae* em uma abundância de 5,45%. Estes microrganismos pertencem ao grupo de bactérias desnitrificantes, capazes de produzir EPS em lodo granular aeróbio (ADAV et al., 2010; WEISSBRODT et al., 2014). A *Microbacteriaceae* foi encontrada em baixa abundância (4,42%), sendo organismos nitrificantes de alta taxa de crescimento (KIM; LEE, 2011). Além desses, *Flavobacteriaceae*, *Hyphomicrobiaceae*, *Microthrixaceae*, *Phyllobacteriaceae*, *Rhizobiaceae*, *Rhizobiales*, *Comamonadaceae*, foram encontradas em abundância relativa ligeiramente superior a 3%. A *Flavobacteriaceae* contribui para a produção de polímeros extracelulares, sendo conhecida por ser formadora de flocos (REN et al., 2018).

Figura 55 – Diversidade microbiológica em nível de família com abundância acima de 3%.



Na amostra 2, após a adição das nanopartículas, observa-se elevado percentual da família *Alcaligenaceae* 39,78%, cuja ocorrência também foi relatada em reatores granulares com a adição de Fe, mostrando a ligação com as nanopartículas de magnetita, contribuindo para o processo de desnitrificação (JUANG et al., 2010; REN et al., 2018). A segunda família em evidência é a *Comamonadaceae* com abundância relativa de 10,20%, sendo duas vezes maior que o percentual encontrado na amostra 1.

As duas amostras distinguem-se entre si, a amostra 1 apresenta uma maior diversidade de famílias, evidenciando que a adição das Np-magnetita interferiu na abundância das famílias, inibindo alguns grupos que estavam presentes na amostra 1 como: *Bradyrhizobiaceae*, *Hyphomicrobiaceae*, *Microbacteriaceae*, *Phyllobacteriaceae*, *Rhizobiaceae*, *Rhizobiales*.

6. CONCLUSÕES

Para as condições operacionais aplicadas no estudo, em função dos objetivos gerais e específicos estabelecidos, as seguintes conclusões foram obtidas:

Síntese e caracterização de esferas de alginato e Np-magnetita

O método de geleificação externa para produção de esferas de alginato mostrou-se o mais adequado. As esferas formadas, com aproximadamente 2 mm, apresentaram propriedades mecânicas, físicas e químicas que estão ligadas diretamente à maior viscosidade da solução de alginato e à maior concentração de íons de cálcio na solução reticulante.

As Np-magnetita foram sintetizadas com sucesso por meio do método de co-precipitação, com tamanho na escala nano (5,5 nm) e propriedades magnéticas e de absorção.

Efeitos dos aditivos químicos: alginato (Ca e Na), esferas de alginato e Np-magnetita na sedimentabilidade de lodo biológico

O uso dos aditivos melhorou as características do lodo ativado em termos de sedimentabilidade, reduzindo valores de IVL na seguinte ordem: alginato de Ca (44%), alginato de sódio (30%), Np-magnetita (28%) e esferas de alginato (27%), e aumentando a densidade dos flocos. Os aditivos atuam principalmente nas propriedades de sedimentação, não havendo melhoras significativas em termos de turbidez. Os aditivos não alteraram as condições da matéria orgânica (DQO) em curto tempo.

Influência da aplicação de Np-magnetita na formação e manutenção da estabilidade da biomassa granular e sua interferência no processo de tratamento

O uso das Np-magnetita (75 mg L⁻¹, distribuídos em 3 vezes) permitiu um rápido tempo de granulação: 4 dias de operação após aplicação. A maturação dos grânulos foi vista com 56 dias de operação, mostrando um IVL₃₀ de 48 mL g⁻¹, 43% da biomassa com diâmetro superior a 212 µm e 79% da biomassa com diâmetro superior a 100 µm.

A adição de Np-magnetita mostrou-se favorável à rápida recuperação da biomassa granular nos períodos onde houve desintegração dos grânulos.

As nanopartículas demonstraram uma forte atuação nas propriedades dos grânulos cultivados, que apresentaram diâmetros pequenos (100 e 212 μm), densos (densidade: $19,5 \pm 7,5 \text{ g L}^{-1}$) e com boa sedimentabilidade (IVL_{30} : $119 \pm 59,5 \text{ mL g}^{-1}$).

O uso de Np-magnetita alterou substancialmente as comunidades microbianas. Porém, em termos de tratamento, o sistema foi eficiente na remoção de nutrientes ($57 \pm 1,6 \%$ Nitrogênio amoniacal; $64 \pm 22\%$ Fósforo) e matéria orgânica ($71 \pm 12\%$ DBO), atendendo às legislações nacional e estadual (SC).

Nos momentos de desintegração dos grânulos aeróbios, a eficiência do sistema foi comprometida, demonstrando a relação direta entre o tratamento do efluente com a estabilidade da biomassa. O uso das Np-magnetita reduziu o tempo de recuperação da biomassa e manutenção da sua estabilidade, sem interferir diretamente no processo de tratamento.

7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista o trabalho realizado, algumas recomendações são sugeridas para os trabalhos futuros:

➤ Em relação ao teste de jarros:

- Avaliar a eficiência de agregação do lodo biológico em diferentes tamanhos das esferas de alginato, a fim de determinar um tamanho ideal para o processo de agregação.
- Investigar o ponto de saturação das esferas de alginato em níveis de agregação do lodo biológico, reutilizando as mesmas esferas em ensaios subsequentes.
- Estudar a aplicação do biopolímero extraído do lodo granular como um possível agente de agregação, visto que este se assemelha as propriedades do alginato.

➤ Em relação ao reator:

- Operar um RBS com LGA sem inoculação com a adição das Np-magnetita, trabalhando em sistema de nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) ou nitrificação e desnitrificação alternada (NDA).
- Estudar a aplicação constante das Np-magnetita, a fim de evitar a desintegração da biomassa granular, com intenção de promover maiores eficiências em relação à matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e fosfato.
- Operar um RBS com LGA, com ou sem inoculação, com a adição das esferas de alginato ou alginato em pó, trabalhando em sistema de nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) ou nitrificação e desnitrificação alternada (NDA).

8. REFERÊNCIAS

AB HALIM, Mohd Hakim et al. **Influence of high temperature on the performance of aerobic granular sludge in biological treatment of wastewater.** Journal of environmental management, v. 184, p. 271-280, 2016.

ABU-DIEF, Ahmed M.; ABDEL-FATAH, Shimaa Mahdy. **Development and functionalization of magnetic nanoparticles as powerful and green catalysts for organic synthesis.** Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, v. 7, n. 1, p. 55-67, 2018.

ADAV, S. S. et al. **Degradation of phenol by aerobic granules and isolated yeast *Candida tropicalis*.** Biotechnology and Bioengineering, 96(5): 844–852, 2007.

ADAV, S. S. et al. **Microbial community of acetate utilizing denitrifiers in aerobic granules.** Applied Microbiology and Biotechnology, v. 85, n. 3, p. 753–762, 2010.

ADAV, S.S., et al. **Aerobic granular sludge: recent advances.** Biotechnology Advances, 26 (5): 411-423,2008.

AGUILAR, Karla Córdova et al. **Protein adsorption onto alginate-pectin microparticles and films produced by ionic gelation.** Journal of Food Engineering, v. 154, p. 17-24, 2015.

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

AL DALATY, Adnan et al. **Effect of non-cross-linked calcium on characteristics, swelling behaviour, drug release and mucoadhesiveness of calcium alginate beads.** Carbohydrate polymers, v. 140, p. 163-170, 2016.

ARNE, Haug. **Preparation of alginic acid by extraction of algae.** U.S. Patent n. 3,396,158, 6 ago. 1968.

ARROJO, Belen et al. **Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors.** Water Research, v. 38, n. 14-15, p. 3389-3399, 2004.

ARROJO, Belen et al. **Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors.** Water Research, v. 38, n. 14-15, p. 3389-3399, 2004.

ASENSI, E. et al. **Characterization of activated sludge settling properties with a sludge collapse-acceleration stage.** Separation and Purification Technology, v. 209, p. 32-41, 2019.

ASSIS, Letícia Marques de et al. **Revisão: Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos.** 2012.

BALKU, Şaziye. **Influence of Temperature on Activated Sludge Systems.** Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, v. 14, n. 1, p. 77-80, 2017.

BARR, Jeremy J.; COOK, Andrew E.; BOND, Phillip L. **Granule formation mechanisms within an aerobic wastewater system for phosphorus removal.** Appl. Environ. Microbiol., v. 76, n. 22, p. 7588-7597, 2010.

BASSIN, J. P. et al. **Development of aerobic granular sludge under tropical climate conditions: The key role of inoculum adaptation under reduced sludge washout for stable granulation.** Journal of environmental management, v. 230, p. 168-182, 2019.

BASSIN, J. P. et al. **Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures.** Water Research, v. 46, n. 12, p. 3805-3816, 2012.

BELMONTE, M. et al. **Characteristics of nitrifying granules developed in an air pulsing SBR.** Process Biochemistry, v. 44, n. 5, p. 602-606, 2009.

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

BEUN, J. J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. **Aerobic granulation in a sequencing batch airlift reactor**. *Water Research*, v. 36, n. 3, p. 702-712, 2002.

BRASIL. Resolução n. ° 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. ° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA**. Diário Oficial da União, 2011.

BRUCE, Ian J. et al. **Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 284, p. 145-160, 2004.

CAI, Wei et al. **Influence of ferrous iron dosing strategy on aerobic granulation of activated sludge and bioavailability of phosphorus accumulated in granules**. *Bioresource Technology Reports*, v. 2, p. 7-14, 2018.

CALUWÉ, Michel et al. **Formation of aerobic granular sludge during the treatment of petrochemical wastewater**. *Bioresource technology*, v. 238, p. 559-567, 2017.

CHEN, Fang-yuan et al. **Operational strategies for nitrogen removal in granular sequencing batch reactor**. *Journal of hazardous materials*, v. 189, n. 1-2, p. 342-348, 2011.

CHEN, J.; TENDEYONG, F.; YIACOUMI, S. **Equilibrium and Kinetic Studies of Copper Ion Uptake by Calcium Alginate**. *Environmental Science & Technology*, v. 31, n. 5, p. 1433-1439, 1997.

CHIOLERIO, A. et al. **Magnetite and Other Fe-Oxide Nanoparticles**. In: BHUSHAN, B. et al. (Eds.). *Handbook of Nanomaterials Properties*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. p. 213-246.

CHOU, Hsin-Hsien et al. **Comparative influential effects of mass transfer resistance in acetate-fed and glucose-fed sequential aerobic**

sludge blanket reactors. Chemical engineering journal, v. 174, n. 1, p. 182-189, 2011.

CYDZIK-KWIATKOWSKA, Agnieszka et al. **Treatment Efficiency and Characteristics of Biomass in a Full-Scale Wastewater Treatment Plant with Aerobic Granular Sludge.** Journal of Ecological Engineering, v. 19, n. 4, 2018.

DANGCONG, Peng et al. **Aerobic granular sludge—a case report.** Water Research, v. 33, n. 3, p. 890-893, 1999.

DAUDT, G. C. **Desempenho e emissões de óxido nitroso de reator em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios para tratamento de esgoto sanitário.** Florianópolis. 2015. 141p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina.

DE BRUIN, L. M. M. et al. **Aerobic granular sludge technology: an alternative to activated sludge?.** Water Science and Technology, v. 49, n. 11-12, p. 1-7, 2004.

DE KREUK, M. K. et al. **Behavior of polymeric substrates in an aerobic granular sludge system.** Water Research, v. 44, n. 20, p. 5929-5938, 2010.

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

DE KREUK, Merle K.; VAN LOOSDRECHT, Mark C. **Formation of aerobic granules with domestic sewage.** Journal of Environmental Engineering, v. 132, n. 6, p. 694-697, 2006.

DE KREUK, Merle Krista. **Aerobic granular sludge: scaling up a new technology.** 2006.

DE KREUK, MK van; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. **Selection of slow growing organisms as a means for improving aerobic granular sludge stability.** Water Science and Technology, v. 49, n. 11-12, p. 9-17, 2004.

DEVIRIMCI, H. A.; YUKSEL, A. M.; SANIN, F. D. **Algal alginate: A potential coagulant for drinking water treatment**. *Desalination*, v. 299, p. 16–21, 2012.

DRAGET, Kurt I.; TAYLOR, Catherine. **Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications**. *Food Hydrocolloids*, v. 25, n. 2, p. 251-256, 2011.

DUBOIS, Michel et al. **Colorimetric method for determination of sugars and related substances**. *Analytical chemistry*, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAEI, M. **Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications**. *Journal of the Iranian Chemical Society*, v. 7, n. 1, p. 1-37, 2010.

FRANCA, Rita DG et al. **Stability of aerobic granules during long-term bioreactor operation**. *Biotechnology advances*, v. 36, n. 1, p. 228-246, 2018.

FIGUEROA, Mónica et al. **Filamentous bacteria existence in aerobic granular reactors**. *Bioprocess and biosystems engineering*, v. 38, n. 5, p. 841-851, 2015.

GAO, Dawen et al. **Comparison of four enhancement strategies for aerobic granulation in sequencing batch reactors**. *Journal of hazardous materials*, v. 186, n. 1, p. 320-327, 2011.

GEORGE, Meera; ABRAHAM, T. Emilia. **Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: alginate and chitosan—a review**. *Journal of controlled release*, v. 114, n. 1, p. 1-14, 2006.

GUIMARÃES, L. B. **Caracterização microbiológica do lodo granular na remoção de nutrientes e potencial de recuperação de exopolímeros de efluentes em reatores em bateladas sequenciais**. Florianópolis. 2017. 262p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina.

- GUIMARÃES, Lorena B. et al. **Microbial pathways of nitrogen removal in aerobic granular sludge treating domestic wastewater.** Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v. 92, n. 7, p. 1756-1765, 2017.
- HAMZA, Rania Ahmed et al. **Impact of food-to-microorganisms ratio on the stability of aerobic granular sludge treating high-strength organic wastewater.** Water research, v. 147, p. 287-298, 2018.
- HAY, Iain D. et al. **Microbial alginate production, modification and its applications.** Microbial biotechnology, v. 6, n. 6, p. 637-650, 2013.
- HE, Qiulai et al. **Insight into the impact of ZnO nanoparticles on aerobic granular sludge under shock loading.** Chemosphere, v. 173, p. 411-416, 2017.
- HE, Qiulai et al. **Unraveling characteristics of simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal (SNDPR) in an aerobic granular sequencing batch reactor.** Bioresource technology, v. 220, p. 651-655, 2016.
- HEIJNEN, J.; VAN LOOSDRECHT, M. **Method for acquiring grain-shaped growth of a microorganism in a reactor.** Biofutur, v. 183, n. 1998, p. 50, 1998.
- HENRIQUES, Rosana Oliveira et al. **Co-immobilization of lipases and β -d-galactosidase onto magnetic nanoparticle supports: Biochemical characterization.** Molecular Catalysis, v. 453, p. 12-21, 2018.
- HOFFMANN, Heike et al. **The potential of denitrification for the stabilization of activated sludge processes affected by low alkalinity problems.** Brazilian archives of biology and technology, v. 50, n. 2, p. 329-337, 2007.
- HUANG, Ju-Sheng et al. **Role of mass transfer in overall substrate removal rate in a sequential aerobic sludge blanket reactor treating a non-inhibitory substrate.** Water research, v. 45, n. 15, p. 4562-4570, 2011.

HUANG, Wenli et al. **Species and distribution of inorganic and organic phosphorus in enhanced phosphorus removal aerobic granular sludge**. Bioresource technology, v. 193, p. 549-552, 2015.

JIANG, He-Long et al. **Ca²⁺ augmentation for enhancement of aerobically grown microbial granules in sludge blanket reactors**. Biotechnology letters, v. 25, n. 2, p. 95-99, 2003.

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

JÚNIOR, Raimundo Nonato Lima. **Produtos Naturais utilizados como coagulantes e floculantes para tratamento de águas: uma revisão sobre benefícios e potencialidades**. Revista Virtual de Química, v. 10, n. 3, 2018.

KHAJOUEI, Roya Abka et al. **Extraction and characterization of an alginate from the Iranian brown seaweed Nizimuddinia zanardini**. International journal of biological macromolecules, v. 118, p. 1073-1081, 2018.

KIM H. J.; LEE S. S. **Leucobacter kyeonggiensis sp. nov., a new species isolated from dye wastewater**. The Journal of Microbiology, 49 (6): 1044-1049, 2011.

KIMICA CORPORATION ©. What is alginate. Disponível em: <<http://www.kimica-alginate.com/alginate/>>. Acesso em: 17 mar. 2018.

KOŃCZAK, Beata; KARCZ, Jagna; MIKSCH, Korneliusz. **Influence of calcium, magnesium, and iron ions on aerobic granulation**. Applied biochemistry and biotechnology, v. 174, n. 8, p. 2910-2918, 2014.

KUSUKTHAM, Boonsri; PRASERTGUL, Jutarat; SRINUN, Pornchanok. **Morphology and property of calcium silicate encapsulated with alginate beads**. Silicon, v. 6, n. 3, p. 191-197, 2014.

LADNORG, S. **Biopolymers from aerobic granular sludge treating municipal wastewater: Investigation of novel applications**.

Florianópolis. 2018. 2018. Dissertação (Mestrado em Civil Engineering) - Ruhr-Universität Bochum, DAAD.

LAGUNA, A. et al. **A simple and low cost technique for determining the granulometry of upflow anaerobic sludge blanket reactor sludge.** Water Science and Technology, v. 40, n. 8, p. 1-8, 1999.

LAURENT, Sophie et al. **Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications.** Chemical reviews, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.

LEE, Dong-Geun et al. **Immobilization of lipase on hydrophobic nano-sized magnetite particles.** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 57, n. 1-4, p. 62-66, 2009.

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

LI, An-jie; LI, Xiao-yan; YU, Han-qing. **Effect of the food-to-microorganism (F/M) ratio on the formation and size of aerobic sludge granules.** Process biochemistry, v. 46, n. 12, p. 2269-2276, 2011.

LI, Jun et al. **Aerobic granules dwelling vorticella and rotifers in an SBR fed with domestic wastewater.** Separation and Purification Technology, v. 110, p. 127-131, 2013.

LI, Jun et al. **Aerobic sludge granulation in a full-scale sequencing batch reactor.** BioMed research international, v. 2014, 2014.

LI, Xiufen et al. **Characteristics of aerobic biogranules from membrane bioreactor system.** Journal of Membrane Science, v. 287, n. 2, p. 294-299, 2007.

LIANG, Xue-You; GAO, Bao-Yu; NI, Shou-Qing. **Effects of magnetic nanoparticles on aerobic granulation process.** Bioresource technology, v. 227, p. 44-49, 2017.

LIEW, Celine Valeria et al. **Evaluation of sodium alginate as drug release modifier in matrix tablets.** International journal of pharmaceutics, v. 309, n. 1-2, p. 25-37, 2006.

LIN, Yuemei et al. **Characterization of alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic granular sludge in pilot-plant.** Water research, v. 44, n. 11, p. 3355-3364, 2010.

LIU, Sitong; HORN, Harald. **Effects of Fe (II) and Fe (III) on the single-stage deammonification process treating high-strength reject water from sludge dewatering.** Bioresource technology, v. 114, p. 12-19, 2012.

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): 516–522, 2007.

LIU, Y.Q., TAY, J.H. **Variable aeration in sequencing batch reactor with aerobic granular sludge.** Journal of Biotechnology, 124: 338-346, 2006.

LIU, Yong-Qiang et al. **Formation, physical characteristics and microbial community structure of aerobic granules in a pilot-scale sequencing batch reactor for real wastewater treatment.** Enzyme and Microbial Technology, v. 46, n. 6, p. 520-525, 2010.

LIU, Yong-Qiang; TAY, Joo-Hwa. **Influence of starvation time on formation and stability of aerobic granules in sequencing batch reactors.** Bioresource technology, v. 99, n. 5, p. 980-985, 2008.

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

LIU, Yu; TAY, Joo-Hwa. **State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment.** Biotechnology advances, v. 22, n. 7, p. 533-563, 2004.

LIU, Yu; TAY, Joo-Hwa. **The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge.** Water research, v. 36, n. 7, p. 1653-1665, 2002.

LOCHMATTER, Samuel; GONZALEZ-GIL, Graciela; HOLLIGER, Christof. **Optimized aeration strategies for nitrogen and phosphorus removal with aerobic granular sludge.** Water research, v. 47, n. 16, p. 6187-6197, 2013.

LOCHMATTER, Samuel; HOLLIGER, Christof. **Optimization of operation conditions for the startup of aerobic granular sludge reactors biologically removing carbon, nitrogen, and phosphorus.** Water research, v. 59, p. 58-70, 2014.

LONG, Bei et al. **Tolerance to organic loading rate by aerobic granular sludge in a cyclic aerobic granular reactor.** Bioresource technology, v. 182, p. 314-322, 2015.

LOPEZ-VAZQUEZ, Carlos M. et al. **Temperature effects on glycogen accumulating organisms.** water research, v. 43, n. 11, p. 2852-2864, 2009.

LOWRY, Oliver H. et al. **Protein measurement with the Folin phenol reagent.** Journal of biological chemistry, v. 193, p. 265-275, 1951.

LU, Yong-Ze et al. **Advanced phosphorus recovery using a novel SBR system with granular sludge in simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal process.** Applied microbiology and biotechnology, v. 100, n. 10, p. 4367-4374, 2016.

LUO, Jinghai et al. **Impact of influent COD/N ratio on disintegration of aerobic granular sludge.** Water research, v. 62, p. 127-135, 2014.

LV, Yi et al. **Microbial communities of aerobic granules: granulation mechanisms.** Bioresource technology, v. 169, p. 344-351, 2014.

MAGNUS, B. S. **Avaliação das emissões de n₂O geradas por lodo granular aeróbio em reator em bateladas sequenciais para diferentes cargas orgânicas e nitrogenadas.** Florianópolis. 2017. p. 85. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina.

MAMANI, Javier Bustamante; GAMARRA, Lionel Fernel; BRITO, Giancarlo Espósito de Souza. **Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles with perspectives in biomedical applications.** Materials Research, v. 17, n. 3, p. 542-549, 2014.

MCSWAIN, B. S. et al. **Composition and distribution of extracellular polymeric substances in aerobic flocs and granular sludge.** Appl. Environ. Microbiol., v. 71, n. 2, p. 1051-1057, 2005.

MEMBER, Miles WN; MORRIS, Edwin R. **Solubility, solution rheology and salt-induced gelation of welan polysaccharide in organic solvents.** Carbohydrate polymers, v. 27, n. 1, p. 23-36, 1995.

METCALF & EDDY. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos.** Tradução de Ivanildo Hespanhol e José Carlos Mierzwa. 5^a Ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MISHIMA, K.; NAKAMURA, M. **Self-immobilization of aerobic activated sludge—a pilot study of the aerobic upflow sludge blanket process in municipal sewage treatment.** Water Science and Technology, v. 23, n. 4-6, p. 981-990, 1991.

MOHAMMED, Leena et al. **Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review.** Particuology, v. 30, p. 1-14, 2017.

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

MUDA, Khalida et al. **The effect of hydraulic retention time on granular sludge biomass in treating textile wastewater.** water research, v. 45, n. 16, p. 4711-4721, 2011.

NAGARAJAN, Ramanathan et al. **Nanoparticles: building blocks for nanotechnology.** Nanoparticles: synthesis, stabilization, passivation, and functionalization, v. 996, p. 2-14, 2008.

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

NANOCELL NEWS - NANOTECNOLOGIA À BASE DE MICRO-ORGANIMOS! Fungo Que Produz Nanomateriais. Disponível em: <<http://www.nanocell.org.br/nanotecnologia-a-base-de-micro-organimos-fungo-que-produz-nanomateriais/>>. Acesso em: 13 mar. 2018.

NI, Bing-Jie et al. **Granulation of activated sludge in a pilot-scale sequencing batch reactor for the treatment of low-strength municipal wastewater.** Water Research, v. 43, n. 3, p. 751-761, 2009.

NI, Shou-Qing et al. **Effect of magnetic nanoparticles on the performance of activated sludge treatment system.** Bioresource technology, v. 143, p. 555-561, 2013.

PATIL, Poonam; CHAVANKE, Daksha; WAGH, Milind. **A review on ionotropic gelation method: novel approach for controlled gastroretentive gelispheres.** Int J Pharm Pharm Sci, v. 4, n. 4, p. 27-32, 2012.

PIJUAN, Maite; WERNER, Ursula; YUAN, Zhiguo. **Reducing the startup time of aerobic granular sludge reactors through seeding floccular sludge with crushed aerobic granules.** Water research, v. 45, n. 16, p. 5075-5083, 2011.

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

RAMOS, Philippe E. et al. **Effect of alginate molecular weight and M/G ratio in beads properties foreseeing the protection of probiotics.** Food Hydrocolloids, v. 77, p. 8-16, 2018.

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

RENAULT, Francois et al. **Chitosan for coagulation /flocculation processes—an eco-friendly approach.** European Polymer Journal, v. 45, n. 5, p. 1337-1348, 2009.

RIBEIRO, Giuliano Augustus Pavan. **As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, n. 3, 2000.

ROLLEMBERG, S. Silvio Luiz et al. **Aerobic granular sludge: Cultivation parameters and removal mechanisms**. Bioresource technology, 2018.

ROYAL HASKONINGDHV. **Nereda Wastewater Treatment Plants**. Disponível em: <<https://www.royalhaskoningdhv.com/en-gb/nereda/nereda-wastewater-treatment-plants>>. Acesso em: 22 fev. 2018.

RUSANOWSKA, Paulina et al. **Changes in extracellular polymeric substances (EPS) content and composition in aerobic granule size-fractions during reactor cycles at different organic loads**. Bioresource technology, v. 272, p. 188-193, 2019.

SAHOO, S. K.; PARVEEN, S.; PANDA, J. J. **The present and future of nanotechnology in human health care**. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, v. 3, n. 1, p. 20-31, 2007.

SANTA CATARINA, Governo do Estado. **Lei Nº 14675 de 13 de abril de 2009**. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências. 2009.

SANTOS, Christian J. Espinoza et al. **A forming technique to produce spherical ceramic beads using sodium alginate as a precursor binder phase**. Journal of the American Ceramic Society, v. 96, n. 11, p. 3379-3388, 2013.

SANTOS, R. C. DE O.; FILHO, O. B.; GIORDANO, G. **Proposta de um método racional para o dimensionamento de reatores de tratamento de esgotos por lodos ativados em bateladas para remoção de carga orgânica**. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 11, p. 153-161, 2006.

SARMA, Saurabh Jyoti; TAY, Joo Hwa; CHU, Angus. **Finding knowledge gaps in aerobic granulation technology**. Trends in biotechnology, v. 35, n. 1, p. 66-78, 2017.

SARTORI, Celine et al. **Determination of the cation content of alginate thin films by FTi. r. spectroscopy.** Polymer, v. 38, n. 1, p. 43-51, 1997.

SCHETTINO JUNIOR, M. A. **Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro.** [s.l.] Universidade Federal do Espírito Santo, 2009.

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

SEVIOUR, Thomas et al. **Aerobic sludge granulation: a tale of two polysaccharides?.** Water research, v. 46, n. 15, p. 4803-4813, 2012.

SEVIOUR, Thomas et al. **Structural determination of a key exopolysaccharide in mixed culture aerobic sludge granules using NMR spectroscopy.** Environmental science & technology, v. 44, n. 23, p. 8964-8970, 2010.

SHENG, Guo-Ping; YU, Han-Qing; YUE, Zheng-Bo. **Production of extracellular polymeric substances from Rhodopseudomonas acidophila in the presence of toxic substances.** Applied microbiology and biotechnology, v. 69, n. 2, p. 216-222, 2005.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. **Spectrometric Identification of Organic Compounds,** 1998. 550 p.

SMIDSRØD, Olav. **Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state.** Faraday discussions of the Chemical Society, v. 57, p. 263-274, 1974.

STEPHEN, Alistair M.; PHILLIPS, Glyn O. **Food polysaccharides and their applications.** CRC press, 2016.

SU, Kui-Zu; YU, Han-Qing. **Formation and characterization of aerobic granules in a sequencing batch reactor treating soybean-**

processing wastewater. Environmental science & technology, v. 39, n. 8, p. 2818-2827, 2005.

SUN, Can; ZHAN, Hanhui; WANG, Liangjie. **Enhanced aerobic sludge granulation by seeding concentrated activated sludge with ca-alginate gel.** Water Environment Research, v. 89, n. 12, p. 2078-2087, 2017.

SUPRAMANIAM, Jagadeesen et al. **Magnetic nanocellulose alginate hydrogel beads as potential drug delivery system.** International journal of biological macromolecules, v. 118, p. 640-648, 2018.

ŚWIĄTCZAK, Piotr; CYDZIK-KWIATKOWSKA, Agnieszka. **Performance and microbial characteristics of biomass in a full-scale aerobic granular sludge wastewater treatment plant.** Environmental Science and Pollution Research, v. 25, n. 2, p. 1655-1669, 2018.

TAY, J.-H.; LIU, Q.-S.; LIU, Y. **The role of cellular polysaccharides in the formation and stability of aerobic granules.** Letters in Applied Microbiology, v. 33, n. 3, p. 222-226, 2001, a.

TAY, J.-H.; LIU, Q.-S.; LIU, Yu. **The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules.** Applied microbiology and biotechnology, v. 57, n. 1-2, p. 227-233, 2001, b.

TOH, S. et al. **Size-effect on the physical characteristics of the aerobic granule in a SBR.** Applied Microbiology and Biotechnology, v. 60, n. 6, p. 687-695, 2003.

VAL DEL RIO, Angeles et al. **Stability of aerobic granular biomass treating the effluent from a seafood industry.** International Journal of Environmental Research, v. 7, n. 2, p. 265-276, 2013.

VERAWATY, Marieska et al. **Breakage and growth towards a stable aerobic granule size during the treatment of wastewater.** Water research, v. 47, n. 14, p. 5338-5349, 2013.

VON SPERLING, Marcos. **Lodos ativados.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, v. 4, p. 461, 2016.

WAGNER, J. **Desenvolvimento de grânulos aeróbios e tratamento de esgoto doméstico em um reator em bateladas sequenciais (RBS) sob diferentes condições operacionais.** Florianópolis. 2011. 211p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina.

WAGNER, J. **Processo de granulação aeróbia em reatores em bateladas sequenciais em condições de baixa carga orgânica.**

Florianópolis. 2015. 191p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina.

WAGNER, Jamile; DA COSTA, Rejane Helena Ribeiro. **Reator em bateladas sequenciais de grânulos aeróbios: estudo da formação dos grânulos e do efeito da duração do ciclo na remoção de carbono, nitrogênio e fósforo de esgoto doméstico.** Eng Sanit Ambient, v. 20, n. 2, p. 269-278, 2015.

WANG, F., YANG, F.L., ZHANG, X.W., LIU, Y.H., ZHANG, H.M., ZHOU, J. **Effects of cycle time on properties of aerobic granules in sequencing batch airlift reactor.** World Journal of Microbiology & Biotechnology, 21: 1379-1384, 2005.

WANG, Fen et al. **Characteristics of aerobic granule and nitrogen and phosphorus removal in a SBR.** Journal of hazardous materials, v. 164, n. 2-3, p. 1223-1227, 2009.

WANG, Shuo et al. **Formation of aerobic granules by Mg²⁺ and Al³⁺ augmentation in sequencing batch airlift reactor at low temperature.** Bioprocess and biosystems engineering, v. 35, n. 7, p. 1049-1055, 2012, b.

WANG, Xin-Hua et al. **Enhanced aerobic nitrifying granulation by static magnetic field.** Bioresource technology, v. 110, p. 105-110, 2012, a.

WEISSBRODT, D. G. et al. **Multilevel correlations in the biological phosphorus removal process: From bacterial enrichment to conductivitybased metabolic batch tests and polyphosphatase assays.** Biotechnology and Bioengineering, v. 111, n. 12, p. 2421-2435, 2014.

WINKLER, Mari-Karoliina Henriikka et al. **An integrative review of granular sludge for the biological removal of nutrients and recalcitrant organic matter from wastewater.** Chemical Engineering Journal, v. 336, p. 489-502, 2018.

WINKLER, MK H. et al. **Factors influencing the density of aerobic granular sludge.** Applied microbiology and biotechnology, v. 97, n. 16, p. 7459-7468, 2013.

WU, Di et al. **Optimization of F/M ratio for stability of aerobic granular process via quantitative sludge discharge.** Bioresource technology, v. 252, p. 150-156, 2018.

XAVIER, J. A. **Granulação natural da biomassa em reator operado em bateladas sequenciais para tratamento de esgoto sanitário.** Florianópolis. 2017. 141p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina.

XAVIER, Jéssica Antunes et al. **Granulação natural em reator operado em bateladas sequenciais: características dos grânulos e desempenho no tratamento de esgoto sanitário.** Eng. sanit. ambient, v. 23, n. 6, p. 1067-1077, 2018.

XIE, Wen-Ming et al. **Dynamic characteristics of soluble microbial products in a granular sludge reactor.** Journal of Cleaner Production, v. 212, p. 576-581, 2019.

XU, Hui; LIU, Yu. **Mechanisms of Cd²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ biosorption by aerobic granules.** Separation and Purification Technology, v. 58, n. 3, p. 400-411, 2008.

YAN, Lilong et al. **Role and significance of extracellular polymeric substances from granular sludge for simultaneous removal of organic matter and ammonia nitrogen.** Bioresource technology, v. 179, p. 460-466, 2015.

YANG, S. F.; LI, X. Y.; YU, H. Q. **Formation and characterisation of fungal and bacterial granules under different feeding alkalinity and pH conditions.** Process Biochemistry, v. 43, n. 1, p. 8-14, 2008.

YANG, S. F.; LIU, Q. S.; TAY, J. H.; LIU, Y. **Growth kinetics of aerobic granules developed in sequencing batch reactors.** Letters in Applied Microbiology, 38(2): 106–112, 2004a.

YANG, Shu-Fang; TAY, Joo-Hwa; LIU, Yu. **Inhibition of free ammonia to the formation of aerobic granules.** Biochemical Engineering Journal, v. 17, n. 1, p. 41-48, 2004.

YILMAZ, Gulsum et al. **Effects of ferrous iron on the performance and microbial community in aerobic granular sludge in relation to nutrient removal.** Biotechnology progress, v. 33, n. 3, p. 716-725, 2017.

YILMAZ, Gulsum et al. **Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal from nutrient-rich industrial wastewater using granular sludge.** Biotechnology and bioengineering, v. 100, n. 3, p. 529-541, 2008.

ZHANG, Cuiya; ZHANG, Hanmin; YANG, Fenglin. **Diameter control and stability maintenance of aerobic granular sludge in an A/O/A SBR.** Separation and Purification Technology, v. 149, p. 362-369, 2015.

ZHANG, Lili et al. **Role of extracellular protein in the formation and stability of aerobic granules.** Enzyme and Microbial Technology, v. 41, n. 5, p. 551-557, 2007.

ZHANG, Quanguo; HU, Jianjun; LEE, Duu-Jong. **Aerobic granular processes: current research trends.** Bioresource technology, v. 210, p. 74-80, 2016.

ZHENG, Yu-Ming et al. **Formation and instability of aerobic granules under high organic loading conditions.** Chemosphere, v. 63, n. 10, p. 1791-1800, 2006.

ZHOU, Jia-heng et al. **Optimizing granules size distribution for aerobic granular sludge stability: effect of a novel funnel-shaped internals on hydraulic shear stress.** Bioresource technology, v. 216, p. 562-570, 2016.

ZHU, Liang et al. **Component analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during aerobic sludge granulation using FTIR and**

3D-EEM technologies. Bioresource technology, v. 124, p. 455-459, 2012.

APÊNDICE A – Metodologias das caracterizações das Np-magnetita e das esferas de alginato

MEV: As análises morfológicas das nanopartículas e das esferas de alginato foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JSM-6390LV JEOL), realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME). As amostras de Np-magnetita foram depositadas sobre uma fita de carbono fixada em um suporte de alumínio (*stub*), em seguida recoberta a superfície com uma camada de ouro. Já as esferas de alginato passaram por uma preparação prévia antes de seguir com o mesmo procedimento das Np-magnetita. Primeiramente as esferas passaram pelo processo de liofilização, conforme recomendado por Shao et al. (2018). As amostras foram congeladas em um ultrafreezer (Nuair) a -80°C por 24 horas e logo depois liofilizadas por 48 horas num liofilizador de bancada L101 (Liotop).

MET: As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (JEM-1011 JEOL) foram realizadas com a amostra dispersa em álcool etílico, utilizando 100 mg de nanopartículas em 10 mL de solvente e mantido em banho de ultrassom por 3 minutos em temperatura ambiente. Posteriormente, uma alíquota de 10 μL é colocada em uma grade de cobre, recoberta com filme de carbono/Formvar[®] de 200 mesh e 3,05 mm de diâmetro, e deixada à temperatura ambiente por 24 horas para evaporação do álcool. A análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME).

EDS: A análise de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS), foi realizada paralelamente a análise de MEV, através de uma sonda acoplada junto ao equipamento.

FTIR-ATR: As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (FTIR-ATR) foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos (PoliCom), do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. As medidas foram feitas com um espectrômetro FTIR, Agilent, modelo Carry 660, com um acessório de refletância total atenuada horizontal (ZnSe), com uma média de 20 varreduras no intervalo $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ e resolução de 4 cm^{-1} . As Np-magnetita foram depositadas diretamente sobre o cristal e realizada a leitura. No entanto para as amostras de

esferas de alginato, realizou o processo de liofilização, em seguida produzindo pastilhas de aproximadamente 3 mm, para assim realizar a leitura.

Difração de Raios-X: Por meio da técnica de difração de Raios-X é possível identificar a fase cristalina, informações de sua estrutura e tamanho das partículas. As análises foram realizadas no Centro de Ciências Físicas e Matemáticas (CFM) no Departamento de Química da UFSC. O cálculo do tamanho das nanopartículas baseou-se no trabalho de Henriques (2016), de acordo com a correlação entre as equações da Lei de Bragg e índices de Miller. A Lei de Bragg (Equação 3) explica porque as faces clivadas de cristais refletem feixes de raios-X a certos ângulos de incidência (θ), a distância entre camadas atômicas em um cristal (d_{hkl}), o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente (λ) e ordem de difração (n).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Equação: 3

Para um sistema cúbico, determina-se esta relação por meio da Equação 4, relacionando a Lei de Bragg com os índices de Miller (h , k , l), que são a direção dos planos cristalinos, e o parâmetro de rede a , que determina o tamanho médio da estrutura.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Equação: 4

Propriedades Magnéticas – VSM: As propriedades magnéticas das partículas foram determinadas com o equipamento magnetômetro de amostra vibrante (VSM) (Magmet Systems[®], modelo 3470-70 Electromagnet), do Departamento de Física (LFFS) da UFSC. Colocou-se uma pequena quantidade da amostra revestida em teflon, no interior de uma cápsula de quartzo, presa por uma das extremidades no interior de um fino tubo de quartzo, fixado verticalmente entre duas bobinas semicondutoras. O equipamento operou em campos magnéticos entre - 20 e 20 kOe.

Potencial Zeta: As análises foram realizadas usando o equipamento ZetasizerNanosizer (MALVERN), no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN-metro), do departamento

de Engenharia Química da UFSC. Preparou-se uma solução de 1% (p/v) das partículas, colocada em banho de ultrassom por aproximadamente 2 minutos em temperatura ambiente. Em seguida, introduziu-se uma alíquota da amostra em uma cubeta de vidro e procedeu com a leitura no equipamento.

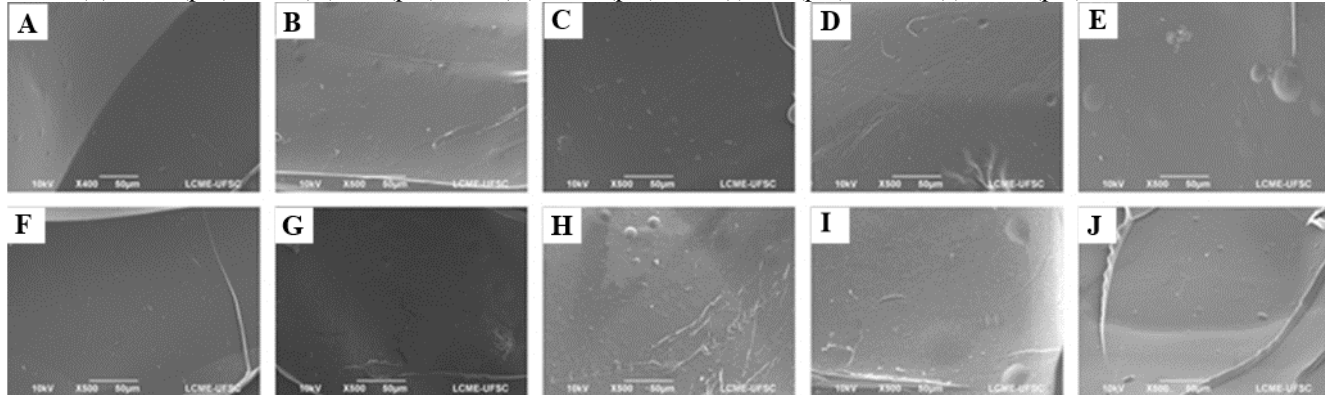
Resistência mecânica: As análises foram realizadas em um texturômetro (TA.HD.plusTextureAnalyser, Stable Micro Systemn), localizado na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da UFSC. A distância de compressão foi de 6 mm, com uma velocidade de 1,5 s (Figura 19). Utilizou-se aproximadamente 4 g de amostra, para leituras em duplicatas.

Viscosidade: A viscosidade foi determinada usando um viscosímetro rotacional (Termo HaakeViscoTester 6L), na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da UFSC. As medições foram realizadas a temperatura ambiente, em diferentes rotações até estabilização da viscosidade, utilizando *spindle* número 3.

Umidade: A determinação da umidade seguiu metodologia de aquecimento direto, proposta por *Standard Methods* (2005), utilizando aproximadamente 5 g da amostra em estufa a 105°C por um período de 24 horas. As análises foram realizadas em triplicatas.

APÊNDICE B – Micrografias obtidas por MEV do exterior das esferas de alginato

Figura 56 - Micrografias obtidas por MEV da parede exterior das esferas. Esferas 1% (p/v) alginato de sódio: (A) 0,5% (p/v) Ca^{+2} ; (B) 1% (p/v) Ca^{+2} ; (C) 1,5% (p/v) Ca^{+2} ; (D) 2% (p/v) Ca^{+2} ; e (E) 2,5% (p/v) Ca^{+2} . Esferas 0,5% (p/v) alginato de sódio: (F) 0,5% (p/v) Ca^{+2} ; (G) 1% (p/v) Ca^{+2} ; (H) 1,5% (p/v) Ca^{+2} ; (I) 2% (p/v) Ca^{+2} ; e (J) 2,5% (p/v) Ca^{+2} .



APÊNDICE C – Constituição elementar química das esferas obtida na análise de EDS.

Tabela 13 - Constituição elementar química do exterior das esferas obtida na análise de EDS.

Esferas de 1% (p/v) alginato					
(peso %)					
Concentração de Ca⁺² (%)	C	O	Na	Cl	Ca
0,5	42,29 ± 1,61	36,93 ± 0,54	1,87 ± 0,15	2,12 ± 0,27	12,80 ± 0,5
1,0	44,66 ± 1,58	35,56 ± 0,53	0,94 ± 0,14	2,90 ± 0,28	15,94 ± 0,56
1,5	45,12 ± 0,73	34,12 ± 0,53	0,50 ± 0,07	4,62 ± 0,28	15,64 ± 0,51
2,0	45,69 ± 1,45	37,52 ± 0,46	0,53 ± 0,06	4,11 ± 0,23	12,15 ± 0,40
2,5	40,04 ± 0,79	29,29 ± 0,49	0,71 ± 0,07	12,02 ± 0,36	17,98 ± 0,57
Esferas de 0,5% (p/v) alginato					
(peso %)					
0,5	38,18 ± 1,10	27,44 ± 0,94	1,50 ± 0,17	4,26 ± 0,33	28,72 ± 1,27
1,0	50,36 ± 1	31,72 ± 0,80	1,37 ± 0,15	3,06 ± 0,52	13,50 ± 0,85
1,5	46,18 ± 0,92	31,77 ± 0,67	0,21 ± 0,08	6,03 ± 0,39	15,80 ± 0,71
2,0	46,03 ± 0,90	31,71 ± 0,64	0,56 ± 0,09	5,98 ± 0,39	15,72 ± 0,69
2,5	45,90 ± 0,81	32,95 ± 0,67	0	3,19 ± 0,43	17,97 ± 0,79

Tabela 14 - Constituição elementar química do interior das esferas obtida na análise de EDS.

Esferas de 1% (p/v) alginato (peso %)					
Concentração de Ca⁺² (%)	C	O	Na	Cl	Ca
0,5	47,33 ± 1,35	33,33 ± 0,41	2,50 ± 0,11	5,26 ± 0,22	11,59 ± 0,37
1,0	52,20 ± 0,56	30,83 ± 0,38	1,38 ± 0,09	4,86 ± 0,19	10,72 ± 0,33
1,5	42,13 ± 1,09	29,72 ± 0,73	0,47 ± 0,10	7,96 ± 0,46	19,71 ± 0,84
2,0	45,94 ± 0,81	29,59 ± 0,56	0,73 ± 0,07	6,19 ± 0,32	17,44 ± 0,61
2,5	47,89 ± 1,67	27,90 ± 0,43	0,81 ± 0,11	8,51 ± 0,27	14,99 ± 0,43
Esferas de 0,5% (p/v) alginato (peso %)					
0,5	45,65 ± 1,73	33,87 ± 0,54	1,32 ± 0,15	4,15 ± 0,31	15,02 ± 0,56
1,0	48,71 ± 1,16	21,32 ± 0,87	0,75 ± 0,13	4,66 ± 0,57	24,56 ± 1,14
1,5	43,97 ± 1,18	29,00 ± 0,82	0	9,12 ± 0,58	17,91 ± 0,97
2,0	45,48 ± 0,78	28,33 ± 0,54	1,02 ± 0,05	7,62 ± 0,36	17,54 ± 0,59
2,5	44,93 ± 0,90	25,53 ± 0,68	0,61 ± 0,11	6,79 ± 0,46	22,15 ± 0,83

APÊNDICE D – Caracterização das amostras utilizadas nos testes de jarros

Tabela 15 - Características físico-químicas das amostras utilizadas nos ensaios de teste de jarros.

	Efluente sanitário		Lodo ativado		Amostra mista		Lodo Granular	
	Méd±Desv. Pad.	N	Méd±Desv. Pad.	N	Méd±Desv. Pad.	N	Méd±Desv. Pad.	N
pH	7,27 ± 0,48	42	6,94 ± 0,14	34	7,38 ± 0,22	21	6,16 ± 0,98	10
T(°C)	22 ± 2,25	42	22,63 ± 1,24	34	21,73 ± 2,54	21	24 ± 0,23	10
IVL (mL g⁻¹)	---	---	267,09 ± 67,19	34	249,58 ± 41,72	21	88,89 ± 25,45	10
SST (mg L⁻¹)	---	---	3539,90 ± 593,64	102	940,27 ± 151,52	42	2,75 ± 1,41	20
SSV(mg L⁻¹)	---	---	2766,28 ± 606,01	102	763,54 ± 145,40	42	1,81 ± 1,32	20
SSF (mg L⁻¹)	---	---	796,07 ± 256,63	102	176,73 ± 131,57	42	0,92 ± 0,35	20

N: número de amostragem.

APÊNDICE E – Teste de jarros com lodo granular aeróbio

Tabela 16 – E1 para alginato de Ca com lodo granular.

Parâmetros de Mistura						
T _{inicial} : 5 min			V _{inicial} : 120 rpm			
T _{final} : 15 min			V _{final} : 40 rpm			
Parâmetros de Controle						
	545 mg L⁻¹ Ca					
	Concentração de alginato Ca (mg L⁻¹)					
	controle	100	200	300	400	500
pH	7,47	7,22	6,87	6,88	6,84	6,83
T (°C)	24,5	23,7	24,8	24,7	24,4	24,7
Turbidez (NTU)	2,23	2,93	2,96	3,15	3,93	4,29
IVL ₃₀ (mL.g ⁻¹)	52,13	40,69	46,51	47,79	40,69	46,52

Tabela 17 – E1 para alginato de Na com lodo granular.

Parâmetros de Mistura						
T _{inicial} : 5 min			V _{inicial} : 120 rpm			
T _{final} : 15 min			V _{final} : 40 rpm			
Parâmetros de Controle						
	545 mg L⁻¹ Ca					
	Concentração de alginato Na (mg L⁻¹)					
	controle	100	200	300	400	500
pH	7,48	7,39	7,47	7,48	7,43	7,42
T (°C)	23,7	23,2	23,1	23,4	23,2	23,1
Turbidez (NTU)	5,31	4,34	4,6	5,25	4,76	5,92
IVL ₃₀ (mL.g ⁻¹)	54,75	53,31	51,27	52,63	53,39	52,12

APÊNDICE F – Ensaios utilizando 545 mg L⁻¹ de Ca

Tabela 19 - E1 e E2 com alginato de Ca.

Parâmetros de Mistura						
T _{inicial} : 5 min			V _{inicial} : 120 rpm			
T _{final} : 15 min			V _{final} : 40 rpm			
Parâmetros de Controle						
Concentração de alginato Ca (mg L ⁻¹)						
	controle	100	200	300	400	500
pH	7,76	7,5	7,52	7,56	7,54	7,58
T (°C)	22,8	22,9	23	22,8	22,8	22,8
Turbidez (NTU)	32	68,9	58,2	62,2	64	62,5
IVL ₃₀ (mL.g ⁻¹)	181,81	145,45	145,45	127,27	127,27	136,36
Parâmetros de Mistura						
T _{total} : 4 horas			V _{total} : 120 rpm			
Parâmetros de Controle						
Concentração de alginato Ca (mg L ⁻¹)						
	controle	100	200	300	400	500
pH	6,99	6,87	6,62	6,79	6,66	6,67
T (°C)	20,1	20,1	20,1	20,1	20,1	20,1
Turbidez (NTU)	1,48	1,89	1,41	1,45	1,11	0,985
IVL ₃₀ (mL.g ⁻¹)	287	284	287	281	277	277

Tabela 20 - E1 e E2 com alginato de Na.

Parâmetros de Mistura						
T _{inicial} : 5 min			V _{inicial} : 120 rpm			
T _{final} : 15 min			V _{final} : 40 rpm			
Parâmetros de Controle						
	Concentração de alginato Na (mg L⁻¹)					
	controle	100	200	300	400	500
pH	7,51	7,23	7,25	7,38	7,34	7,13
T (°C)	22,8	22,6	22,7	22,8	22,7	22,7
Turbidez (NTU)	26,7	25,1	24,9	28,6	26,3	24,9
IVL ₃₀ (mL.g ⁻¹)	266,66	240	226,66	196,45	186,66	240,87
Parâmetros de Mistura						
T _{total} : 4 horas			V _{total} : 120 rpm			
Parâmetros de Controle						
	Concentração de alginato Na (mg L⁻¹)					
	controle	100	200	300	400	500
pH	6,31	6,23	6,14	6,16	6,18	6,17
T (°C)	23,2	23,2	23,2	23,2	23,2	23,2
Turbidez (NTU)	3,83	2,78	1,98	1,87	1,65	1,87
IVL ₃₀ (mL.g ⁻¹)	293	289	284	283	281	284

APÊNDICE G – Teste de jarros variando a concentração de íons de Ca

Tabela 21 - Teste de jarros com alginato de Ca variando a concentração de Ca.

Parâmetros de Mistura						
T _{inicial} : 5 min			V _{inicial} : 120 rpm			
T _{final} : 15 min			V _{final} : 40 rpm			
Parâmetros de Controle						
	400 mg L ⁻¹ alginato de Ca					
	Concentração de Ca (mg L ⁻¹)					
	controle	250	200	100	150	300*
pH	7,03	6,94	6,71	6,68	7	6,62
T (°C)	22	21,4	21	20	18,9	20,7
Turbidez (NTU)	3,1	4,37	3,81	4,15	3,52	3,87
IVL ₃₀ (mL.g ⁻¹)	218,26	213,8	211,58	220,48	218,26	220,48

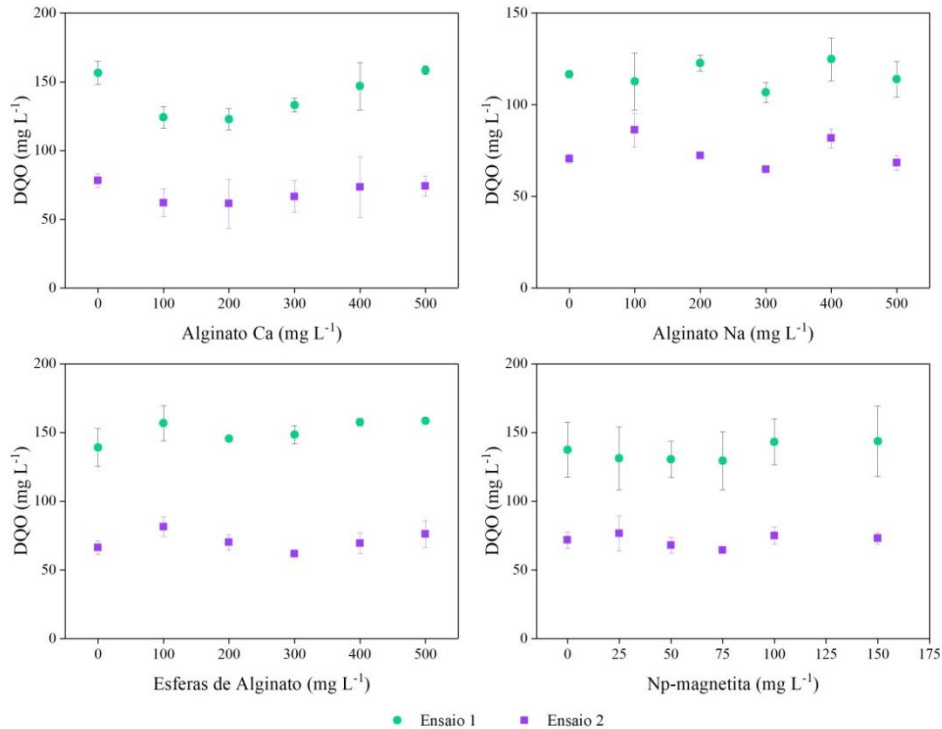
Tabela 22 - Teste de jarros com alginato de Na variando a concentração de Ca

Parâmetros de Mistura						
T _{inicial} : 5 min			V _{inicial} : 120 rpm			
T _{final} : 15 min			V _{final} : 40 rpm			
Parâmetros de Controle						
	400 mg L ⁻¹ alginato de Na					
	Concentração de Ca (mg L ⁻¹)					
	controle	250	200	100	150	300*
pH	6,6	6,49	6,56	6,67	6,65	6,54
T (°C)	23,8	23,7	23,6	23,7	23,7	23,7
Turbidez (NTU)	9,08	8,44	9,13	7,53	10,2	9,64
IVL ₃₀ (mL.g ⁻¹)	276,67	258,25	264,26	270,27	267,26	276,27

*houve somente a adição de Ca sem o uso de alginato.

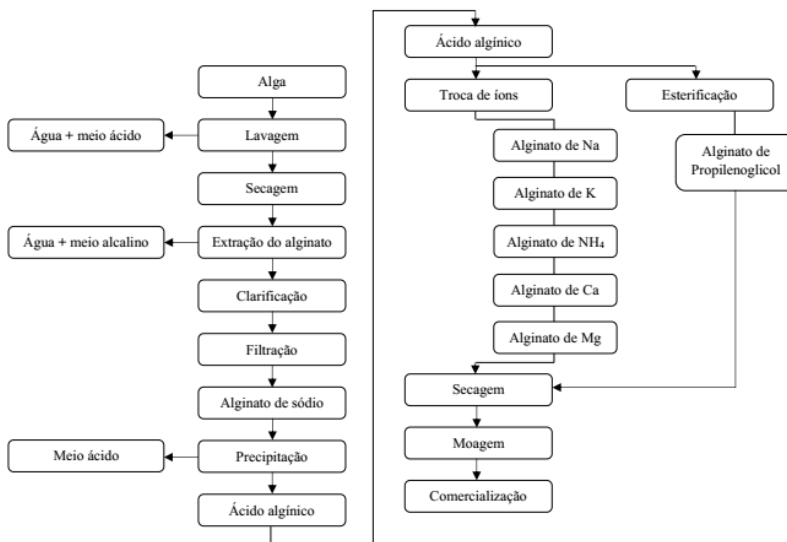
APÊNDICE H – Comportamento da DQO_s durante os testes de jarros

Figura 57 - Comportamento da DQO ao longo dos testes de jarros.



ANEXO A – Processo de extração do alginato

Figura 58 - Fluxograma processo de extração do alginato.



Fonte: Adaptado de Kimica Corporation[®](2009)

No processo de lavagem, ao reagir com cátions metálicos, o ácido algínico forma um gel insolúvel em água, em seguida é reticulado mantendo a sua forma. O alginato é extraído primeiro pela conversão em alginato de sódio, solúvel em água, ocorrendo este processo em meio alcalino. Como a coloração da solução é escura, o processo seguinte consiste no clareamento da solução, sendo primeiramente diluída, devido a sua alta viscosidade e posteriormente clarificada. A filtração acontece para separar a solução de alginato de sódio de resíduos gerados. Por meio de precipitação isola-se o ácido algínico, ocorrendo em meio ácido, conhecido como “método de precipitação ácido”, formando o mais puro ácido algínico. Depois de formado o ácido algínico, utiliza-lo como material de partida para obtenção de outros tipos de alginato (Na, K, NH₄, Mg, Ca e propilenoglicol), para isto é necessária uma etapa de “troca de íons”, denominada como reação de permuta iônica, onde adiciona-se cátions mono- e divalente ao sal gerado, para então passar pelo processo de secagem e moagem, e ser comercializado. Este processo é para obtenção de alginato de Na, K, NH₄, Mg, Ca, para se obter o alginato propilenoglicol, realiza-se uma reação de esterificação adicionando óxido de propileno(KIMICA CORPORATION[®], 2009).

**Article Navigation**

RESEARCH ARTICLE | FEBRUARY 11 2019

Increasing activated sludge aggregation by magnetite nanoparticles addition

Dayane Gonzaga Domingos; Rosana Oliveira Henriques; Jéssica Antunes Xavier; Nelson Libardi Junior; Rejane Helena Ribeiro da Costa

Water Sci Technol wst2019055.

<https://doi.org/10.2166/wst.2019.055> **Article history** **Abstract**

The behavior of mixed samples (activated sludge and wastewater) was investigated after the addition of magnetite nanoparticles (NP-magnetite) in jar tests, with objective to increase the aggregation of sludge and improve its settleability, aiming for future application in granular sequencing batch reactors. The NP-magnetite was synthesized by the method of ion co-precipitation of Fe^{2+} and Fe^{3+} and characterized. The process of sludge sedimentation was evaluated for two different experimental strategies, with NP-magnetite concentrations between 25 and 150 mg L^{-1} . The concentration of 75 mg L^{-1} was the most favorable to process, as evidenced by sludge volumetric index and density. The results presented indicate that the addition of nanoparticles has the potential to improve aerobic granular systems, increasing the settleability of seed sludge.

Keywords: activated sludge, aerobic granular sludge, jar test, magnetite nanoparticles, sequencing batch reactor