

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

GILBERTO CAYE DAUDT

**EMISSÕES DE N₂O E DE CO₂ POR UM REATOR EM
BATELADAS SEQUENCIAIS COM LODO GRANULAR
AERÓBIO NO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO**

Florianópolis (SC)

2019

GILBERTO CAYE DAUDT

**EMISSÕES DE N₂O E DE CO₂ POR UM REATOR EM
BATELADAS SEQUENCIAIS COM LODO GRANULAR
AERÓBIO NO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO**

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

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

Florianópolis (SC)

2019

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

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

Daudt, Gilberto Caye

Emissões de N₂O e de CO₂ por um reator em bateladas sequenciais com lodo granular aeróbio no tratamento de esgoto sanitário / Gilberto Caye Daudt ; orientador, Rejane Helena Ribeiro da Costa, 2019.

182 p.

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

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Reator em bateladas sequenciais. 3. Grânulos aeróbios. 4. Esgoto sanitário. 5. N₂O e CO₂. I. Costa, Rejane Helena Ribeiro da. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III. Título.



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



TERMO DE APROVAÇÃO

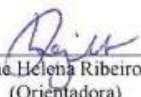
**“EMISSÕES DE N₂O E DE CO₂ POR UM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS
COM LODO GRANULAR AERÓBIO NO TRATAMENTO DE ESGOTO
SANITÁRIO”**

GILBERTO CAYE DAUDT

A Tese foi julgada e aprovada pela banca examinadora no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

DOCTOR(A) EM ENGENHARIA AMBIENTAL

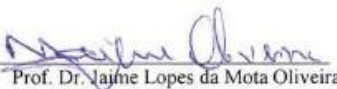
Aprovado por:



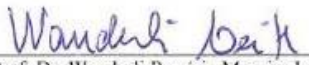
Prof.ª Dr.ª Rejane Helena Ribeiro da Costa
(Orientadora)




Prof. Dr. Paulo Belli Filho



Prof. Dr. Jaime Lopes da Mota Oliveira
(vídeoconferência)



Prof. Dr. Wanderli Rogério Moreira Leite



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

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
ABRIL/2019

***“A ship in harbor is safe, but that
is not what ships are built for.”***

(John Augustus Shedd)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram e estiveram presentes durante essa importante etapa da minha vida acadêmica e profissional. Em especial, agradeço:

Aos meus pais, Geraldo e Liliana, por todo o apoio, pelo incentivo, e pelo exemplo.

Ao meu irmão e aos meus avós, por, mesmo distantes, acompanharem a minha trajetória.

À Carol, pela parceria, pelo apoio, pelo carinho e pelos bons momentos vividos durante esta etapa.

À Gaia, por ter sido uma agradável surpresa que apareceu no último ano do doutorado.

Ao bodyboarding e à corrida, por ajudarem a manter a minha disposição, o meu bem-estar e a minha saúde.

Ao Noca, a Flopos, a San Cristóbal, a Rapa Nui, a Iquique, às Canárias, a Portugal e ao Lampião, pelos treinos, pela motivação, pelas aventuras, pela realização de sonhos, e pela experiência adquirida durante esta etapa.

À professora Rejane, pela orientação, pela confiança, e pela parceria de vários anos trabalhando juntos.

À Jéssica e à Bruna, pelo trabalho em equipe durante as atividades de operação e de monitoramento do reator.

À Lorena, pela ajuda com a parte de discussão dos resultados.

Aos alunos de iniciação científica, pelo auxílio com a parte prática da pesquisa.

Ao Fabris e ao Jean, do Departamento de Manutenção Predial e de Infraestrutura (DMPI) da Universidade Federal de Santa Catarina

(UFSC), pela flexibilização do meu horário de trabalho, quando necessário, para realização das atividades de doutorado.

Ao Sr. Hélio, pelos serviços de adequação e de manutenção do sistema operacional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de estudos durante os primeiros meses do curso de doutorado.

À UFSC, ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) e ao Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU), por contribuírem com a minha formação acadêmica.

RESUMO

Estações de tratamento de efluentes são uma importante fonte de emissão de gases de efeito estufa, sendo o N_2O e o CO_2 os principais contribuintes no caso de processos biológicos aeróbios. A emissão de CO_2 está relacionada à remoção de matéria orgânica, e a emissão de N_2O , que apresenta potencial de aquecimento global 265 vezes superior, está relacionada a processos de nitrificação/desnitrificação para remoção de nitrogênio. Este trabalho teve como objetivo geral estudar o desempenho de um sistema de tratamento de esgoto sanitário por meio de um reator em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios (RBSG) em escala piloto, em condições de clima subtropical, com foco na emissão de N_2O e de CO_2 . O RBSG foi avaliado quanto ao tratamento de esgoto sanitário e às emissões de N_2O para 4 estratégias operacionais, compreendendo fases anóxicas e aeróbias de diferentes durações. As estratégias E-I e E-II tiveram ciclos de 4 horas, e as estratégias E-III e E-IV operaram com ciclos de 6 horas. Na última etapa operacional (E-IV), também foram monitorados o lançamento de N_2O dissolvido na fração líquida e as emissões de CO_2 . Foi verificada a existência de grânulos aeróbios nas estratégias de operação estudadas, com concentração média de biomassa no licor misto entre 1,1 e 1,7 g SSV/L. As remoções de DBO variaram entre 69 e 86%, e as remoções de amônia, entre 52 e 84%. Verificou-se acúmulo de nitrito entre 15 mg NO_2^- -N/L (E-III) e 1,1 mg NO_2^- -N/L (E-IV). Foi observado que a emissão de N_2O ocorreu, principalmente, no início da fase de aeração, atingindo picos de emissão e posteriormente decaindo até atingir valores próximos a zero. Para as estratégias E-I, E-II, E-III e E-IV, observou-se fatores de emissão de N_2O baseado na vazão ($FEBV_{N_2O}$) de $3,29 \cdot 10^{-3}$, $1,05 \cdot 10^{-3}$, $0,29 \cdot 10^{-3}$ e $3,65 \cdot 10^{-3}$ g N_2O -N/L, e conversões de N afluente a N_2O de 5,28%, 1,95%, 0,47% e 5,67%, respectivamente. Na E-IV, verificou-se que a fração de N_2O lançada na fração líquida correspondeu a 2,9% do total de N_2O emitido pelo RBSG, e o fator de emissão de CO_2 baseado na vazão ($FEBV_{CO_2}$) foi de 0,297 g CO_2 /L. Com base nestes valores, foi possível comparar a magnitude dos impactos de aquecimento global (IAG) referentes ao N_2O e ao CO_2 gerados pelo RBSG, sendo o IAG_{CO_2} igual a 16,4% e o IAG_{N_2O} igual a 83,6% (cerca de 5 vezes superior).

Palavras-chave: Reator em bateladas sequenciais; Grânulos aeróbios; Esgoto sanitário; Óxido nitroso; Dióxido de carbono; Gás de efeito estufa.

ABSTRACT

Wastewater treatment plants are important sources of greenhouse gases emission, being N_2O and CO_2 the main contributors in the case of aerobic biological processes. CO_2 emission is related to organic matter removal, and the emission of N_2O , whose global warming potential is 265 times higher than that of CO_2 , is related to nitrification/denitrification processes for nitrogen removal. This research aimed to investigate the performance of a pilot scale granular sequencing batch reactor (GSBR) operated under subtropical climate conditions, focusing on the N_2O and CO_2 emissions. The GSBR was evaluated in relation to the effluent treatment and to the N_2O emission for 4 operational strategies, with different anoxic and aerobic phases configuration. The cycle duration was 4h for S-I and S-II, and 6h for S-III and S-IV. During the last operational strategy, dissolved N_2O concentration and CO_2 emission quantification were also performed. For all studied strategies, the presence of aerobic granular sludge has been observed, and the mixed liquor biomass concentration varied between 1.1 and 1.7 g VSS/L. BOD removal varied between 69 and 86%, and ammonium removal varied between 52 and 84%. Nitrite accumulation between 15 mg NO_2^- -N/L (S-III) and 1,1 mg NO_2^- -N/L (S-IV) has been observed. N_2O emission occurred mainly at the beginning of the aeration phase, reaching peaks during the first minutes and then decaying until near zero values. For S-I, S-II, S-III and S-IV, the N_2O flow-based emission factors ($\text{FBEF}_{\text{N}_2\text{O}}$) were $3.29 \cdot 10^{-3}$, $1.05 \cdot 10^{-3}$, $0.29 \cdot 10^{-3}$ and $3.65 \cdot 10^{-3}$ g N_2O -N/L, and the influent N conversions to N_2O were 5.28%, 1.95%, 0.47% e 5.67%, respectively. During S-IV, the amount of N_2O released in the liquid fraction was 2.9% of the total amount of N_2O emitted by the GSBR, and the CO_2 flow-based emission factor ($\text{FBEF}_{\text{CO}_2}$) was 0.297 g CO_2 /L. Based on these results, the N_2O and the CO_2 global warming impact (GWI) from the GSBR were compared, with the GWI_{CO_2} accounting for 16.4%, and the $\text{GWI}_{\text{N}_2\text{O}}$ accounting for 83.6% (around 5 times higher).

Keywords: Sequencing batch reactor; Aerobic granules; Sanitary wastewater; Nitrous oxide; Carbon dioxide; Greenhouse gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Perfis de concentração de oxigênio dissolvido, de matéria carbonácea e de compostos nitrogenados em um grânulo aeróbio.....	38
Figura 2 – Fontes naturais e antropogênicas de emissão de N ₂ O, de acordo com IPCC (2013) e UNEP (2013).	44
Figura 3 – Variáveis que potencializam a geração de óxido nitroso durante a RBN de águas residuárias e possíveis causas de influência.....	59
Figura 4 – Esquema do sistema experimental utilizado.....	66
Figura 5 – Reservatórios de efluente bruto do sistema experimental: tanque externo de 5.000 L (esquerda) e tanque interno de equalização (1.000 L) com agitador mecânico (direita).	67
Figura 6 – Representação esquemática e fotografia do reatorestudado.	68
Figura 7 – Distribuição das etapas dos ciclos durante as estratégias E-I, E-II, E-III e E-IV.	72
Figura 8 – Detalhe da mangueira condutora de gases (à esquerda) e esquema da parte superior do RBSG com a tampa hermética (à direita).	80
Figura 9 – Perfil padrão da variação da concentração de N ₂ O durante o ciclo de uma das estratégias de operação do reator.	83
Figura 10 – Indicação do fluxo de N ₂ O advindo do reator, representado pela área hachurada sob a curva de concentração.	83
Figura 11 – Grânulos aeróbios cultivados no RBSG durante a E-I, visíveis a olho nu.	107

Figura 12 – Perfis das concentrações de OD e de pH de um ciclo padrão do RBSG em cada estratégia operacional: E-I (a), E-II (b) e E-III (c).	110
Figura 13 – Variação da emissão de N ₂ O durante um ciclo padrão de cada estratégia: E-I (a), E-II (b), e E-III (c).....	114
Figura 14 – Perfis da concentração de OD e de pH de um ciclo padrão do RBSG durante a E-IV.....	123
Figura 15 – Perfil da série nitrogenada (amônia, nitrito e nitrato) em um ciclo do RBSG durante a E-IV.....	124
Figura 16 – Variação da emissão de N ₂ O durante um ciclo padrão da E-IV.....	126
Figura 17 - Variação da concentração de N ₂ O dissolvido na fração líquida e emissão de N ₂ O durante um ciclo padrão da E-IV....	129
Figura 18 – Quantidade acumulada de N ₂ O liberado pelo RBSG durante um ciclo padrão da E-IV.	132
Figura 19 – Distribuição das quantidades de N ₂ O liberadas via fase líquida e via fase gasosa.	134
Figura 20 – Variação da emissão de CO ₂ durante um ciclo padrão da E-IV.....	136
Figura 21 – Comparação entre os FEBVs do N ₂ O e do CO ₂ , e contribuição proporcional dos impactos de aquecimento global referentes às emissões de N ₂ O e de CO ₂ pelo RBSG durante a E-IV.	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Duração das fases do ciclo do RBSG para cada estratégia operacional.....	70
Tabela 2 – Parâmetros monitorados e métodos utilizados.....	74
Tabela 3 – Faixas de classificação da sedimentação do lodo de acordo com o IVL ₃₀ propostas por Von Sperling (2007).....	77
Tabela 4–Valores de potencial de aquecimento global (PAG) relativos ao CO ₂ apresentados pelo IPCC ao longo das últimas décadas (1995-2014).....	101
Tabela 5 – Características do esgoto sanitário utilizado e cargas aplicadas ao sistema durante as estratégias operacionais.....	106
Tabela 6 – Resultados obtidos para o efluente tratado e eficiências de remoção ao longo das estratégias operacionais.....	109
Tabela 7 – Valores dos parâmetros de emissão de N ₂ O verificados na E-I, E-II e E-III.....	116
Tabela 8 – Remoção de NT, fração de nitrogênio desnitrificado a N ₂ O e a N ₂ , e conversão de nitrogênio afluente a N ₂ O.....	117
Tabela 9 – Características do esgoto sanitário e cargas aplicadas durante a E-IV.....	120
Tabela 10 – Características da biomassa presente no RBSG durante a E-IV.....	121
Tabela 11 – Concentrações do efluente e eficiências de remoção verificadas ao longo da E-IV.....	123
Tabela 12 – Remoção de NT, fração de Nitrogênio desnitrificado a N ₂ O e a N ₂ , e conversão de Nitrogênio afluente a N ₂ O durante a E-IV.....	126

Tabela 13 – Valores dos parâmetros de emissão e de lançamento de N ₂ O verificados durante a E-IV.....	133
Tabela 14 –Valores de emissão de CO ₂ durante a E-IV.	137
Tabela 15 –Valores estimados de emissão de CO ₂ fóssil durante a E-IV.....	140
Tabela 16 – Pontos de amostragem utilizados na E-I.	179
Tabela 17 – Pontos de amostragem utilizados na E-II.....	180
Tabela 18 – Pontos de amostragem utilizados na E-III.	181
Tabela 19 – Pontos de amostragem utilizados na E-IV.	182

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BOA	Bactérias oxidadoras de amônia
BON	Bactérias oxidadoras de nitrito
CLP	Controlador Lógico Programável
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COT	Carbono Orgânico Total
COF	Carbono Orgânico Fóssil
CTC	Centro Tecnológico da UFSC
CV	Carga Volumétrica aplicada
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO_{5,20}	Demanda Bioquímica de Oxigênio referente a 5 dias a 20° C
DBO_N	Demanda Bioquímica de Oxigênio nitrogenada
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQO_S	Demanda Química de Oxigênio solúvel
DQO_T	Demanda Química de Oxigênio total
E-I	Estratégia de operação I
E-II	Estratégia de operação II
E-III	Estratégia de operação III
E-IV	Estratégia de operação IV
EB	Esgoto bruto
ENS	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC
EPS	Substância polimérica extracelular
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FC	Amostra do fim do ciclo de funcionamento do RBSG
FE	Fator de Emissão
FE_{CO2}	Fator de Emissão de dióxido de carbono
FE_{N2O}	Fator de Emissão de óxido nitroso
FEBV	Fator de Emissão Baseado na Vazão
FEBV_{CO2}	Fator de Emissão de dióxido de carbono Baseado na Vazão
FEBV_{N2O}	Fator de Emissão de óxido nitroso Baseado na Vazão
FL	Fator de Lançamento
FLBV	Fator de Lançamento Baseado na Vazão

GEE	Gases de Efeito Estufa
IAG	Impacto de Aquecimento Global
IAG_{CO2}	Impacto de Aquecimento Global do dióxido de carbono
IAG_{N2O}	Impacto de Aquecimento Global do óxido nitroso
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
IVL	Índice Volumétrico de Lodo
LABEFLU	Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos
LGA	Lodo Granular Aeróbio
LIMA	Laboratório Integrado de Meio Ambiente
M	Amostra da mistura do licor misto no início da fase de aeração do ciclo do RBSG
min	Minuto
NDA	Nitrificação e Desnitrificação Alternadas
NDIR	Raios infravermelhos não-dispersivos
NDS	Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas
NT	Nitrogênio Total
NT_{af}	Nitrogênio Total afluente ao reator
OD	Oxigênio Dissolvido
PAG	Potencial de Aquecimento Global
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
ppm_v	Partes por milhão, em volume
PVC	Policloreto de vinila
RBN	Remoção Biológica de Nitrogênio
RBS	Reator em Bateladas Sequenciais
RBSG	Reator em Bateladas Sequenciais com Grânulos
RU	Restaurante Universitário da UFSC
S	Amostra do efluente de saída do RBSG
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG^0	Varição da energia livre de Gibbs
'	Minuto
\varnothing	Diâmetro
θ_c	Tempo de retenção de sólidos (idade do lodo)
A^2O	Sistema anóxico-anaeróbio-aeróbio
A/M	Relação alimento/microrganismo
C/N	Relação carbono/nitrogênio
CO_2-C	Dióxido de carbono expresso em termos de carbono
CO_2-eq	Dióxido de carbono equivalente
Hz	Hertz
Hp	<i>Horse Power</i> (potência)
K	Kelvin
L	Litro
M	Molar (concentração)
n	Quantidade de matéria (medida em mols)
N_2O_d	Óxido nítrico dissolvido
N_2O_g	Óxido nítrico gasoso
N_2O-N	Óxido nítrico expresso em termos de nitrogênio
NH_4^+-N	Íon amônio expresso em termos de nitrogênio
$NO_2^- -N$	Nitrito expresso em termos de nitrogênio
$NO_3^- -N$	Nitrato expresso em termos de nitrogênio
NO_x^-	Compostos nitrogenados oxidados (nitrito e nitrato)
$NO_x^- - N$	Compostos nitrogenados oxidados (nitrito e nitrato) expressos em termos de nitrogênio
P	Pressão
R	Constante universal dos gases ideais
T	Temperatura
V	Volume
$V_{min, sed}$	Velocidade mínima de sedimentação
μ_{obs}	Velocidade específica observada de crescimento da biomassa
Y_{obs}	Fator de rendimento observado da biomassa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1 Justificativa.....	30
1.2 Hipóteses.....	32
1.3 Objetivos.....	33
1.3.1 <i>Objetivo geral.....</i>	<i>33</i>
1.3.2 <i>Objetivos específicos.....</i>	<i>33</i>
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	35
2.1 Processos biológicos de tratamento de águas residuárias.....	35
2.2 Lodo granular aeróbio.....	36
2.2.1 <i>Formação de biomassa granular aeróbia.....</i>	<i>39</i>
2.2.2 <i>Reatores biológicos com grânulos aeróbios.....</i>	<i>40</i>
2.3 Relação do tratamento de efluentes com a emissão de GEE.....	43
2.4 A presença de nitrogênio em águas residuárias.....	45
2.5 Remoção biológica de nitrogênio (RBN) de águas residuárias.....	47
2.5.1 <i>Processos bioquímicos de nitrificação e desnitrificação.....</i>	<i>48</i>
2.5.2 <i>Nitrificação e desnitrificação: processos simultâneos e alternados.....</i>	<i>51</i>
2.5.3 <i>Outros métodos de remoção de nitrogênio de águas residuárias por via biológica.....</i>	<i>53</i>
2.6 A relevância da determinação da fração de nitrogênio correspondente a N₂O.....	54
2.6.1 <i>Emissões de N₂O provenientes do tratamento de águas residuárias.....</i>	<i>55</i>
2.6.2 <i>Condições que possibilitam a formação de N₂O.....</i>	<i>57</i>
2.6.3 <i>Fatores e circunstâncias que provocam a intensificação das emissões de N₂O.....</i>	<i>59</i>
2.7 Emissões de CO₂ por sistemas de tratamento de efluentes.....	63

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
3.1 Sistema experimental.....	65
3.2 Origem e captação do efluente utilizado para alimentação do sistema.....	66
3.3 Características do reator piloto.....	67
3.4 Desenvolvimento de biomassa granular aeróbia.....	69
3.5 Estratégias de operação do reator.....	70
3.6 Monitoramento do desempenho do sistema: coletas convencionais e ciclos completos.....	72
<i>3.6.1 Coletas convencionais.....</i>	<i>72</i>
<i>3.6.2 Ciclos completos.....</i>	<i>73</i>
3.7 Análises físico-químicas e biológicas.....	74
3.8 Índice volumétrico de lodo.....	76
3.9 Carga volumétrica aplicada.....	77
3.10 Tempo de retenção de sólidos.....	77
3.11 Tempo de retenção hidráulica.....	78
3.12 Velocidade mínima de sedimentação.....	78
3.13 Medição das emissões de óxido nitroso.....	79
3.14 Metodologia matemática utilizada para quantificação das emissões de N₂O gasoso.....	80
3.15 Medição da concentração de N₂O dissolvido no meio líquido.....	89
3.16 Medição das emissões de CO₂.....	93
3.17 Metodologia matemática utilizada para quantificação das emissões de CO₂.....	94
3.18 Comparação entre os impactos gerados pelo N₂O e pelo CO₂.....	100
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	105
4.1 Resultados referentes às estratégias operacionais E-I, E-II e E-III*.....	105
<i>4.1.1 Características do esgoto sanitário.....</i>	<i>105</i>

4.1.2 Características e composição da biomassa.....	106
4.1.3 Desempenho do tratamento.....	108
4.1.4 Emissões de N_2O	113
4.2 Resultados referentes à estratégia operacional E-IV.....	120
4.2.1 Características do esgoto sanitário e da biomassa.....	120
4.2.2 Desempenho do tratamento.....	122
4.2.3 Emissões de N_2O	125
4.2.4 Emissão de carbono.....	135
4.2.5 Comparação entre os impactos das emissões de N_2O e de CO_2	138
4.3 Discussão integrada.....	140
5. CONCLUSÕES.....	143
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	147
REFERÊNCIAS.....	149
APÊNDICE.....	179

1. INTRODUÇÃO

Os processos biológicos de depuração de águas ocorrem espontaneamente em ambientes naturais, uma vez que os microrganismos presentes no meio participam dos ciclos biogeoquímicos responsáveis pela reciclagem de elementos essenciais à vida, tais como compostos orgânicos e nutrientes. Entretanto, com o conhecimento sobre o controle desses processos e sua aplicação ao gerenciamento de águas residuárias, consegue-se preservar os recursos naturais e proteger a saúde da população.

Os processos de tratamento de águas residuárias têm melhorado a qualidade dos efluentes, com redução da matéria orgânica, do teor de nutrientes e da patogenicidade. Ainda que os processos utilizados e explorados pela engenharia de águas residuárias tenham permanecido sem grandes alterações ao longo do tempo, a sua compreensão aumentou consideravelmente durante as últimas décadas (VAN LOOSDRECHT e BRDJANOVIC, 2014). Isso ocorreu, principalmente, devido ao desenvolvimento de técnicas analíticas, computacionais e de medições, que permitem uma investigação mais aprofundada dos elementos básicos desses processos (SHISKOWSKI, 2004).

Atualmente, existe uma demanda crescente de serviços de gerenciamento de efluentes, com foco em aspectos como desempenho, confiabilidade e viabilidade econômica das etapas dos processos de tratamento, devido ao aumento populacional e às atividades industriais, aliados à maior sensibilidade do público em relação às questões ambientais. Dessa forma, tendo em vista a qualidade ambiental cada vez mais ameaçada e a legislação referente ao lançamento de efluentes, que é cada vez mais restritiva, percebe-se que a caracterização de águas residuárias e o desenvolvimento de novos processos de tratamento apresentam-se não só como uma necessidade, mas também como um desafio em todo o mundo (TRAN et al., 2015).

Nesse sentido, ao longo das últimas décadas, têm sido estudadas técnicas para melhorar o desempenho de sistemas convencionais de tratamento de efluentes por lodos ativados. Foram desenvolvidos sistemas mais compactos, que permitem obter elevadas concentrações de biomassa com boa capacidade de sedimentação e alta atividade metabólica (LEIRO, 2006). Entre esses sistemas, tem destaque a matriz gelatinosa na forma de grânulos, elaborada por microrganismos aeróbios/facultativos, conhecida como lodo granular aeróbio (LGA), o

qual dispensa o uso de meio suporte artificial (LIU e TAY, 2004). Com essa nova tecnologia, é possível obter um sistema mais robusto e compacto, com reduzido consumo de energia e de produtos químicos, e com uma considerável redução nos custos de construção e de operação, superando, assim, os principais inconvenientes associados aos sistemas de lodos ativados convencionais (DEZOTTI et al., 2011).

A granulação biológica, que transforma flocos de lodo disperso em grânulos densos e compactos, é uma atraente e promissora tecnologia para o tratamento de efluentes, tanto sanitários quanto industriais (DEKREUK et al., 2007; SHOW et al., 2012; MORALES et al., 2013; PRONK et al., 2017). Essa tecnologia, capaz de promover elevada remoção de matéria orgânica e de nutrientes, é baseada em um sistema de alimentação em bateladas, e depende da aplicação de condições seletivas que favoreçam o desenvolvimento de microrganismos na forma de estruturas granulares, em vez de flocos. Devido à alta densidade e à alta velocidade de sedimentação do LGA, não é necessária a utilização de decantadores secundários, sendo possível uma redução de até 80% da área da estação de tratamento de efluentes (ETE) (DE BRUIN et al., 2004).

Em relação aos nutrientes presentes em efluentes, é importante ter em mente que, ao removê-los de uma fase e transferi-los para outra, o problema pode não ter sido completamente resolvido. Como exemplo, pode-se citar o caso do nitrogênio: o nitrogênio amoniacal, um dos principais responsáveis pelo problema de eutrofização em corpos hídricos, passa pela conversão biológica a nitrito (nitrificação parcial) e a nitrato (nitrificação completa), por meio dos processos de nitrificação; posteriormente, durante o processo de desnitrificação, os compostos nitrogenados podem vir a formar óxido nitroso, tido como um dos principais gases contribuintes para o efeito estufa, com potencial de aquecimento global 265 vezes superior ao do CO₂ (IPCC, 2014). Assim, apesar de a qualidade do efluente tratado estar dentro dos parâmetros de lançamento, os danos causados à atmosfera não podem ser negligenciados. Por isso, as diretrizes do IPCC (2006) apresentam o valor proposto para o fator de emissão (FE) do N₂O de 3,2 g N₂O/pessoa-ano para o caso de ETE com processos de nitrificação e desnitrificação controlados.

Adicionalmente, pode-se citar o “Acordo de Paris”, criado em 2015 e ratificado pelo Brasil em 2016, em um esforço conjunto de 195 países. Este acordo visa unir as nações com o objetivo comum de realizar esforços ambiciosos para combater o aquecimento global

antrópico, mantendo a temperatura média do planeta em um patamar não superior a 2°C acima da temperatura registrada no período pré-industrial. Este objetivo é um desafio que exige, dentre outras ações, um amplo esforço de mitigação da emissão de N₂O, para que os resultados esperados sejam alcançados. Em 2018, foi realizada a Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP-24), em Katowice, na Polônia, com a intenção de criar um plano de ação para implementar o Acordo de Paris. Nesta conferência, foi estabelecido um livro de regras, aprovado por 197 países, que colocará em prática o Acordo de Paris, e deverá ser adotado a partir de 2020.

Diante do exposto, tem sido crescente o interesse da comunidade científica em analisar e reportar as emissões de N₂O por sistemas de tratamento de efluentes. Entretanto, devido à enorme variação das taxas de emissão de N₂O por sistemas de tratamento, em função de fatores como técnica aplicada, condições de operação, carga aplicada e tipo de clima local, entre outros, ainda não existe um consenso sobre o real impacto envolvido e as maneiras mais eficientes de minimizar este problema.

Adicionalmente ao monitoramento das emissões de N₂O, também é útil quantificar as emissões do CO₂ produzido pelo crescimento da biomassa por meio da oxidação da matéria orgânica biodegradável (LAW et al., 2013). Apesar de a degradação de matéria orgânica ser, por vezes, considerada um processo de emissão nula pelo fato de o CO₂ produzido estar envolvido no ciclo natural do carbono (IPCC, 2006), resultando em impactos negligenciáveis em relação ao efeito estufa, estudos recentes demonstram que uma fração do carbono orgânico afluyente não é de origem biogênica. De fato, uma considerável parte do carbono orgânico afluyente é derivada do petróleo (cosméticos, fármacos, produtos de higiene pessoal, etc), sendo conhecido como carbono orgânico fóssil (COF). Essa quantidade de COF presente nas águas residuárias é considerada uma fonte de emissão de CO₂, sendo uma das parcelas contribuintes para a pegada de carbono líquida de sistemas de tratamento de efluentes (MANNINA et al., 2016). Dessa forma, esses estudos indicam a necessidade de se reconsiderar a quantidade de CO₂ produzida durante os processos biológicos de tratamento de efluentes.

Nesse contexto, o Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) do Centro Tecnológico (CTC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), apresenta-se como um dos centros de pesquisa

precursores, em âmbito nacional, no estudo de biomassa granular aeróbia para tratamento de efluentes. Até o presente, já foram realizados os trabalhos de Jungles(2011), de Wagner (2011), de Akaboci (2013), de Guimarães (2017), de Xavier (2017) e de Domingos (2019), envolvendo tanto a formação de biomassa granular quanto a análise do comportamento de grânulos aeróbios em reatores em bateladas sequenciais (RBS), alimentados com diferentes tipos de substrato (esgoto sanitário e acetato), quanto a avaliação do desempenho dos reatores em relação à remoção de matéria carbonácea, de nitrogênio e de fósforo, a modelagem matemática (*Activated Sludge Model n. 3 (ASM3)*) e *software* AQUASIM) e o uso de técnicas de biologia molecular para determinação das rotas de remoção dos nutrientes. Em relação ao N_2O , Bortoli et al. (2012) apresentaram uma revisão sobre emissão de óxido nitroso nos processos de remoção biológica de nitrogênio de efluentes, concluindo que a concentração de oxigênio dissolvido é um dos parâmetro mais importante na emissão de N_2O , tanto na nitrificação quanto na desnitrificação, e também que a relação C/N (ou DQO/N) nos processos desnitrificantes tem grande interferência na formação de N_2O , principalmente quando essa relação é menor que 2,0. Os autores ressaltam que os estudos apresentam grande variação nas medições de produção e emissão de N_2O em diferentes condições e processos, demonstrando a necessidade de mais estudos das condições específicas que as favorecem. Na sequência, foram realizados os estudos de Daudt (2015), que efetuou as primeiras quantificações das emissões de N_2O por um RBSG, operado com baixas cargas e baixas concentrações de biomassa, relacionando-as com outros estudos similares e com os fatores de emissão propostos pelo IPCC. Posteriormente, Magnus (2017) e Velho et al. (2017) efetuaram pesquisas sobre as emissões de N_2O em um RBSG para diferentes cargas orgânicas e nitrogenadas, observando a ocorrência de nitrificação parcial, com acúmulo de nitrito e produção de N_2O associada.

1.1 Justificativa

Tendo em vista a importância de se preservar e manter a qualidade ambiental e sanitária do meio, vê-se que o tratamento biológico de efluentes assume grande relevância atualmente. Dentre os efluentes que precisam ser tratados, o esgoto sanitário é um dos que apresenta maior potencial de impacto em regiões de elevada ocupação

urbana. Quanto às técnicas atualmente existentes para tratar efluentes, nota-se que a utilização de LGA, devido às suas qualidades de eficiência de remoção de contaminantes, e de economia de área e de energia, apresenta grande atratividade. Entretanto, ainda são escassos estudos envolvendo a aplicação de LGA para o tratamento de efluentes sanitários em condições de clima tropical/subtropical.

Em paralelo, sabe-se que o tratamento de efluentes, por envolver ciclos biogeoquímicos, é uma das fontes antrópicas propensas a emitirem nitrogênio na forma de óxido nitroso, um dos principais gases contribuintes para o efeito estufa. O Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) classifica o N_2O como sendo um dos mais importantes gases de efeito estufa (GEE), visto possuir tempo de vida na atmosfera de 114 anos e apresentar um potencial de aquecimento global 265 vezes maior do que o do CO_2 (IPCC, 2014). Além disso, o N_2O é considerado como uma das substâncias dominantes na destruição da camada de ozônio, devido à reação com o oxigênio atômico na estratosfera, formando óxido nítrico (NO) (RAVISHANKARA et al., 2009).

Também é importante, para fins de investigação do potencial de aquecimento global de um RBSG, considerar outros fatores envolvidos direta e indiretamente com o seu funcionamento. Contabilizando-se as emissões de CO_2 de um sistema de LGA, é possível ter um panorama mais apurado do impacto gerado por esta tecnologia, de forma a compará-la com outras tecnologias existentes e avaliar a sua viabilidade.

Considerando esse cenário, esta pesquisa justifica-se devido: (i) à necessidade constante de aprimorar os processos de tratamento biológico de efluentes; (ii) à necessidade de aprofundar o estudo da aplicação de biomassa granular aeróbia para o tratamento de efluentes em condições de clima subtropical; (iii) à necessidade de estudar sistemas de LGA alimentados com esgoto sanitário (em vez de esgoto sintético), de forma a simular condições mais próximas da realidade de uma unidade de tratamento; (iv) à importância de quantificar a emissão de N_2O pelo sistema, de forma a avaliar, além do impacto nos corpos hídricos receptores, o impacto causado na atmosfera; e (v) à importância de quantificar outros contribuintes para o efeito estufa, como as emissões de CO_2 (pegada de carbono), relacionadas a um RBSG.

Portanto, com esta pesquisa, espera-se avançar no conhecimento referente às emissões de N_2O e de CO_2 relacionadas a um RBSG utilizado para tratar biologicamente esgoto sanitário, em condições de clima subtropical.

1.2 Hipóteses

As hipóteses estabelecidas para o estudo foram:

- *“É possível reduzir a taxa de emissão de N_2O por um RBSG a partir da escolha dos tempos de duração de cada uma das etapas do ciclo operacional do reator, sem comprometer a eficiência do sistema e a qualidade do efluente final”.*

- *“O impacto provocado pelas emissões de N_2O por um RBSG é significativo em relação às emissões de CO_2 , e deve ser contabilizado na avaliação global do desempenho do reator para o tratamento de efluentes”.*

A partir destas hipóteses, procurou-se respostas para as seguintes questões:

- A emissão de N_2O por um RBSG é fixa, para uma determinada carga aplicada, ou depende de parâmetros operacionais passíveis de serem controlados, como, por exemplo, a configuração das fases do ciclo?

- É possível obter redução da emissão de N_2O por um RBSG sem prejudicar a eficiência do sistema (em termos de remoção de carbono e de nutrientes) e a estabilidade da biomassa granular aeróbia?

- Qual é a razão entre as quantidades de N_2O liberadas por um RBSG nas formas gasosa e dissolvida?

- Qual é a magnitude do impacto de aquecimento global provocado pelas emissões de N_2O por um RBSG, em relação às emissões de CO_2 ?

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o comportamento das emissões de N_2O e de CO_2 em um RBSG para o tratamento de esgoto sanitário, em condições de clima subtropical.

1.3.2 Objetivos específicos

Com o propósito de alcançar o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolver lodo granular aeróbio e alcançar eficiências de tratamento de esgoto sanitário (em termos de carbono e de nitrogênio) que estejam de acordo com a legislação nacional pertinente;
- Avaliar a emissão de N_2O do reator e os parâmetros operacionais interferentes;
- Relacionar as emissões de N_2O com a eficiência do tratamento realizado pelo reator;
- Identificar a proporção de N_2O liberado nas frações líquida e gasosa pelo reator, durante o tratamento de esgoto sanitário;
- Quantificar a emissão de CO_2 pelo reator durante o tratamento de esgoto sanitário;
- Determinar a magnitude do impacto de aquecimento global provocado pelas emissões de N_2O no reator, em relação às emissões de CO_2 .

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Processos biológicos de tratamento de águas residuárias

Os efluentes que chegam às estações de tratamento de esgoto (ETE) apresentam variações quanto à sua composição e quanto às suas características. Essas variações se devem, fundamentalmente, aos tipos de atividades que deram origem ao efluente, e também às condições de tempo momentâneas. Efluentes líquidos apresentam uma complexa combinação de compostos orgânicos e inorgânicos, tanto dissolvidos quanto em suspensão (TRAN et al., 2015). Processos de tratamento de águas residuárias visam a remoção ou a redução da concentração dos contaminantes a concentrações que estejam de acordo com a legislação ambiental. Portanto, a escolha do tipo de sistema a ser utilizado para tal é dependente do tipo e da quantidade do efluente a ser tratado, assim como de aspectos ambientais e econômicos relevantes (VAN LOOSDRECHT e BRDJANOVIC, 2014).

Segundo Von Sperling (2007), a depuração biológica de águas residuárias é realizada, principalmente, por vários tipos de bactérias, além de também contar com a participação de vermes, algas, fungos e protozoários. As transformações bioquímicas que ocorrem no processo de tratamento provocam a conversão de compostos orgânicos em produtos mineralizados inertes, tendo como resultado a depuração do efluente.

Processos variados de tratamento de águas residuárias foram criados a partir da escolha de condições operacionais para o favorecimento de grupos microbianos específicos mais apropriados para cada caso. De acordo com Etterer (2006), os microrganismos selecionados devem apresentar atividade metabólica própria que realize a remoção dos contaminantes a concentrações permitidas pela legislação, bem como apresentar composição estrutural que possibilite uma eficiente separação do efluente tratado. Geralmente, o lodo se apresenta estruturado na forma de flocos ou grânulos.

Metcalf e Eddy (2013) citam os objetivos principais do tratamento biológico de águas residuárias, sendo eles:

- Transformar (oxidar) constituintes biodegradáveis dissolvidos e suspensos em produtos menos agressivos ao meio ambiente;

- Capturar e incorporar sólidos coloidais em suspensão e não sedimentáveis em flocos biológicos ou em biofilme;
- Transformar ou remover nutrientes, como nitrogênio e fósforo;
- Em alguns casos, remover traços específicos de compostos e constituintes orgânicos.

Processos de tratamento de águas residuárias reproduzem, fundamentalmente, as mesmas reações e transformações bioquímicas que ocorrem em um corpo d'água natural que recebe o aporte de efluentes. Porém, em uma ETE, em virtude da aplicação de tecnologia apropriada, os processos de depuração se realizam em um ambiente controlado e com maior eficiência (VON SPERLING, 2007).

2.2 Lodo granular aeróbio

O lodo granular aeróbio (LGA) é composto por microrganismos agregados de forma compacta, sem a presença de meio suporte artificial, e com elevada densidade. Cada grânulo consiste em uma cohabitação de microrganismos pertencentes a uma ampla gama de espécies, cada qual possuindo um determinado papel específico na degradação dos compostos presentes nos efluentes (LIU e TAY, 2004).

Segundo De Kreuk (2006), a velocidade de sedimentação do LGA é superior à dos flocos de lodo ativado convencional, e a sua estrutura faz com que a posição relativa dos microrganismos permaneça inalterada. De acordo com o autor, a estrutura dos grânulos é formada por biomassa e por polímeros extracelulares, sem a necessidade de utilização de meio suporte, e caracteriza-se por possuir diâmetro maior ou igual a 200 μm .

Para avaliar se os microrganismos de um sistema podem ser considerados LGA, frequentemente é utilizado o método de classificação apresentado por Liu et al. (2010), segundo o qual a biomassa é considerada granular quando o diâmetro de, no mínimo, 50% das partículas é superior a 0,2 mm (200 μm). De Kreuk et al. (2005b) ressaltam que o processo de granulação é considerado pleno, ou concluído, quando a fração de grânulos corresponder a 80% dos sólidos presentes no reator.

O LGA é composto por grânulos que apresentam formato esférico, com diâmetros entre 0,2 e 5,0 milímetros. Bassin (2011) relata

que a densidade dos grânulos é ligeiramente diferente da água, com valores entre 1005 e 1070 kg·m⁻³.

Pode-se citar como principais características dos grânulos aeróbios (DE KREUK et al., 2005b; ADAV et al., 2008; BASSIN, 2011; GIESEN et al., 2013; PRONK et al., 2017):

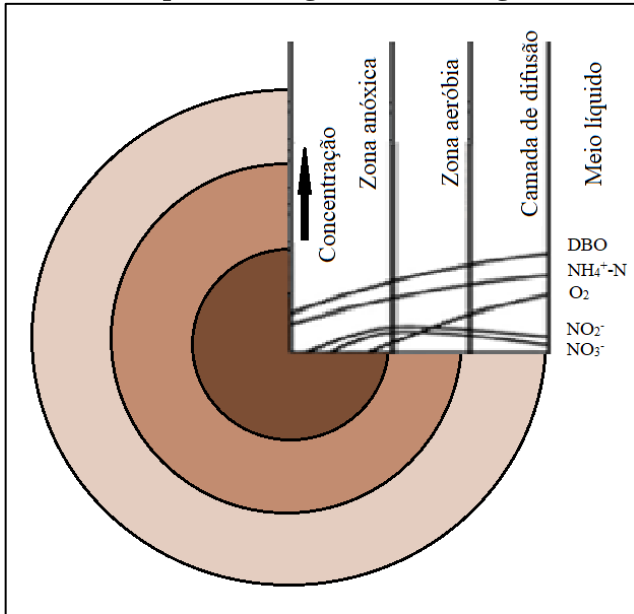
- Apresentam excelente sedimentabilidade, o que facilita a separação do efluente tratado do lodo granular;
- Possuem forma regular, lisa e arredondada;
- São visíveis e formam uma fase separada no líquido durante as fases de aeração e de sedimentação;
- Propiciam grande retenção de biomassa no reator, aumentando a capacidade de suportar altas cargas orgânicas;
- Apresentam estrutura microbiana densa e forte;
- No seu interior, há a presença de zonas aeróbias e anóxicas, o que permite que diferentes processos biológicos sejam realizados no mesmo sistema;
- São capazes de suportar altas velocidades de fluxo;
- São menos vulneráveis à toxicidade de compostos químicos e metais pesados, em comparação com lodo em suspensão;
- Não necessitam de material suporte (requerido em outros sistemas com biofilme), diminuindo os custos de investimento;
- Proporcionam redução do custo de operação de uma estação de tratamento em pelo menos 20%, e diminuição do espaço requerido em 75%.

Uma das importantes vantagens do LGA é a remoção de matéria carbonácea (DQO) e de nutrientes (nitrogênio e fósforo) em um único reator biológico. Os mecanismos que realizam a remoção de nutrientes com LGA são fundamentalmente os mesmos utilizados no sistema convencional de lodos ativados, porém ocorrem simultaneamente em diferentes regiões dos grânulos (DEZOTTI et al., 2011). O processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS) é um dos principais que ocorrem no LGA, estando associado à existência de uma região aeróbia na parte exterior dos grânulos (onde ocorre a nitrificação) e de uma região anóxica na parte interna (onde ocorre a desnitrificação).

Existe um gradiente espacial de concentrações de diferentes compostos presentes no LGA. Na Figura 1, estão ilustrados os perfis de concentração de oxigênio dissolvido, de matéria carbonácea e de compostos nitrogenados em um grânulo aeróbio, conforme apresentado por He et al. (2009).

Recentemente, têm sido reportados diversos estudos abordando o LGA. As pesquisas focam tanto no aprofundamento do conhecimento sobre a formação da estrutura dos grânulos aeróbios, quanto na viabilidade de a tecnologia de LGA estabelecer uma futura base para um novo e eficiente processo de tratamento de efluentes (DEZOTTI et al., 2011; SARMA et al., 2017; PRONK et al., 2017).

Figura 1 – Perfis de concentração de oxigênio dissolvido, de matéria carbonácea e de compostos nitrogenados em um grânulo aeróbio.



Fonte: Adaptado de He et al. (2009).

Entretanto, é importante ressaltar que, dependendo do tamanho e da composição dos grânulos, é possível que não haja um gradiente de oxigênio muito expressivo. Nesse caso, a diferenciação entre as zonas do grânulo pode não ser muito perceptível, podendo, inclusive, ser considerado que só existe uma zona padrão no grânulo.

2.2.1 Formação de biomassa granular aeróbia

Diversas teorias existentes na literatura propõem mecanismos para descrever o processo de formação de LGA. Entretanto, ainda não existe um consenso sobre como ocorre a transformação do lodo flocular convencional em lodo granular (DEZOTTI et al., 2011). Algumas hipóteses, porém, possuem elevada aceitação e credibilidade, tais como o mecanismo proposto por Liu e Tay (2002). Segundo os autores, o processo de granulação biológica é iniciado a partir de interações entre células, envolvendo transformações físico-químicas e biológicas, que se relacionam com a constituição de estruturas multicelulares contíguas e de elevada estabilidade. De acordo com os mesmos autores, a formação de LGA ocorre por meio das seguintes etapas:

- 1) Contato entre microrganismos para formar agregados por forças hidrodinâmicas, difusivas, gravitacionais e/ou termodinâmicas;
- 2) Estabilização dos contatos multicelulares resultantes das forças de atração inicial, as quais compreendem forças físicas, químicas e bioquímicas;
- 3) Maturação da agregação celular por meio da produção de polímeros extracelulares, crescimento de grupamentos celulares e mudanças metabólicas, os quais facilitam a interação entre células e resultam em uma estrutura microbiana organizada;
- 4) Formação e estabilização da estrutura tridimensional do agregado microbiano no estado estacionário, por meio de forças de cisalhamento hidrodinâmicas.

Complementarmente ao exposto, outras teorias sobre a formação de LGA também são aceitas, tais como o modelo de formação de grânulos aeróbios proposto por Beun et al. (1999). De acordo com esse modelo, inicialmente são formados agregados microbianos com a presença de micélios, devido aos fungos presentes em grande quantidade no início de operação do sistema. Elementos que apresentam baixas velocidades de sedimentação, tais como bactérias individuais e pequenos agregados, sofrem o processo de *wash-out* e acabam sendo descartados do sistema. Portanto, durante a partida do reator, o lodo é composto basicamente de agregados filamentosos compostos por fungos. A compactação do lodo, ao longo do tempo, ocorre devido às condições de estresse e às condições seletivas aplicadas. Os grânulos crescem até atingirem dimensão de aproximadamente 6 milímetros e, em virtude da limitação de oxigênio em seu interior, sofrem ruptura e se

fragmentam. Dessa forma, os agregados microbianos atuam como matriz de imobilização para os microrganismos agregados a eles, fazendo com que eles permaneçam no sistema. As microcolônias formadas por bactérias, após sofrerem ruptura e fragmentação, apresentam dimensões elevadas o bastante para que sedimentem e permaneçam retidas no reator. Essas microcolônias geram, portanto, os primeiros grânulos compostos por bactérias, que futuramente serão predominantes no sistema.

Segundo Sarma et al. (2017), o mecanismo de formação de grânulos aeróbios, apesar de ser a base da tecnologia de LGA, ainda é um aspecto pouco elucidado. Os autores analisaram dados referentes a diversos estudos envolvendo LGA, e propuseram um mecanismo de formação de grânulos baseado em quatro etapas. De acordo com os autores, o processo de granulação se desenvolve de acordo com a sequência:

- i) Acoplamento inicial das células, iniciando o processo;
- ii) Desenvolvimento de microagregados, a partir das células acopladas;
- iii) Expressiva biossíntese de substância polimérica extracelular (EPS) pelos agregados microbianos, e;
- iv) Maturação dos grânulos, em resposta aos parâmetros hidrodinâmicos gerados pela configuração do reator e pelas condições de operação.

Ainda de acordo com Sarma et al. (2017), as superfícies das células microbianas costumam estar carregadas negativamente. A repulsão que ocorre entre cargas similares previne o acoplamento entre células, quando não há a atuação de algum mecanismo externo. A neutralização das cargas da superfície das células microbianas por cátions divalente, como o Ca^{2+} , tem sido considerado um possível mecanismo facilitador do acoplamento inicial entre células. Além disso, a força de Van der Waals também pode auxiliar a união entre células.

2.2.2 Reatores biológicos com grânulos aeróbios

Um dos principais fatores que influenciam no desempenho do processo de lodos ativados convencional são as características de sedimentabilidade do lodo. O lodo, formado por flocos biológicos, passa

por decantadores secundários, com o propósito de separar a fração sólida do licor misto do efluente clarificado, sendo uma porção do lodo recirculada novamente ao tanque de aeração. Porém, em algumas situações, é possível que existam flocos com más características de sedimentação, fazendo com que parte do lodo seja descartada junto ao efluente tratado, reduzindo o desempenho do sistema. Geralmente, a saída de biomassa junto ao efluente clarificado ocorre devido à elevada quantidade de organismos filamentosos, o que causa um impacto negativo na velocidade de sedimentação dos agregados microbianos (DEZOTTI et al., 2011).

Em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias, geralmente são utilizados microrganismos suspensos na forma de lodo, ou aderidos a um meio suporte, nos casos de sistemas com biofilme. Muitos sistemas que utilizam biomassa suspensa enfrentam inconvenientes relacionados à separação entre a fração sólida e a fração líquida do licor misto, constantemente associados à baixa velocidade de sedimentação da fração sólida. De modo diferente do que acontece no processo de lodos ativados convencional, na formação de LGA os microrganismos se desenvolvem em aglomerados com estrutura densa e compacta, os grânulos. A elevada velocidade de sedimentação da biomassa granular garante uma eficiente separação das frações sólida e líquida do licor misto, promovendo um enriquecimento biológico da unidade de tratamento (ANJIE, 2009).

Normalmente, o tamanho e a densidade dos flocos estão diretamente relacionados com a velocidade de sedimentação da biomassa. Flocos presentes em sistemas convencionais de lodos ativados apresentam tamanho na faixa entre 30 e 1800 μm de diâmetro, porém com densidade muito próxima à densidade da água (BASSIN, 2011). Além disso, flocos e agregados de flocos se entrelaçam ao sedimentarem, comprometendo a velocidade de sedimentação. A consequência disto é a dificuldade da separação das frações sólida e líquida do licor misto, aumentando a quantidade de sólidos em suspensão presentes no efluente tratado. Lodos pouco compactos prejudicam a recirculação dos sólidos do sistema, o que reduz o desempenho do tratamento. Quando as características de sedimentação do lodo estão prejudicadas, deve-se aumentar o tempo de sedimentação ou reduzir a carga hidráulica aplicada. Os custos de construção e de operação de decantadores secundários costumam ser elevados, na tentativa de se impedir que o efluente tratado contenha muita matéria orgânica e viole os limites de lançamento exigidos (ETTERER, 2006).

Geralmente, biomassa na forma de LGA é cultivada em reatores em bateladas sequenciais (RBS), cujo funcionamento é baseado em ciclos periódicos. Dentre as etapas que compõem o ciclo de funcionamento de um RBS, tem-se a fase de enchimento, a fase de reação (aeróbia, anóxica ou anaeróbia), a fase de sedimentação, e o descarte do efluente clarificado (DEZOTTI et al., 2011). Ao término de cada ciclo, ocorre uma rápida sedimentação da biomassa granular (que permanece no sistema), enquanto as partículas que não possuem tamanhos e densidades suficientes não sedimentam, e são removidas do sistema. Dessa forma, com a saída das partículas menores e menos densas (tais como a biomassa na forma de flocos), favorece-se o desenvolvimento do LGA (LIU e TAY, 2002).

Segundo Anjie (2009), problemas de sedimentação da biomassa poderiam ser contornados com a utilização do processo de granulação aeróbia, que converte flocos biológicos em grânulos de rápida sedimentação, resultando em expressivas reduções nas dimensões de decantadores secundários. Dezotti et al. (2011) salientam que, além de poderem representar a solução para a operação de sistemas com lodo de má sedimentação, reatores com LGA promovem uma economia de investimento inicial, uma vez que não é necessário utilizar meio suporte artificial para fixação da biomassa. Os autores também destacam que a remoção simultânea de matéria orgânica, de nitrogênio e de fósforo é favorecida pela presença de uma ampla gama de microrganismos e pela existência de um gradiente de concentração de oxigênio no interior dos grânulos aeróbios.

No LABEFLU, foram realizados estudos sobre o processo de granulação aeróbia em um RBS em escala piloto alimentado com esgoto sanitário (WAGNER e COSTA, 2013), onde foram aplicadas cargas orgânicas em torno de 2 kg DQO/m³.dia. Após 140 dias de funcionamento do sistema, foi verificado que a biomassa passou a ser constituída principalmente por grânulos compactos e maduros, com diâmetro médio de 700 µm, e com elevada densidade (IVL₃₀ de cerca de 53 mL/g). Foram verificadas eficiências de remoção com valores médios de 92% e 96% para DQO e NH₄⁺-N, respectivamente. Isso comprova, portanto, que o LGA pode ser formado utilizando-se esgoto sanitário para alimentar o sistema, e que elevadas remoções de carbono e de amônia podem ser obtidas.

De maneira semelhante, Jungles et al. (2014) verificaram o processo de granulação aeróbia utilizando um RBS com inóculo de lodo ativado convencional. Foram observados os primeiros grânulos após

transcorridos 30 dias de operação do reator, sendo o diâmetro médio das partículas equivalente a 100 μm . A biomassa presente no reator atingiu uma concentração máxima de 4,0 g SSV/L e, após a estabilização do sistema, a eficiência de remoção de amônia e de remoção de DQO permaneceram na faixa de 90%. Complementarmente, os autores identificaram as *Nitrosomonas spp.* como sendo as bactérias oxidadoras de amônia (BOA) predominantes nos grânulos aeróbios.

2.3 Relação do tratamento de efluentes com a emissão de GEE

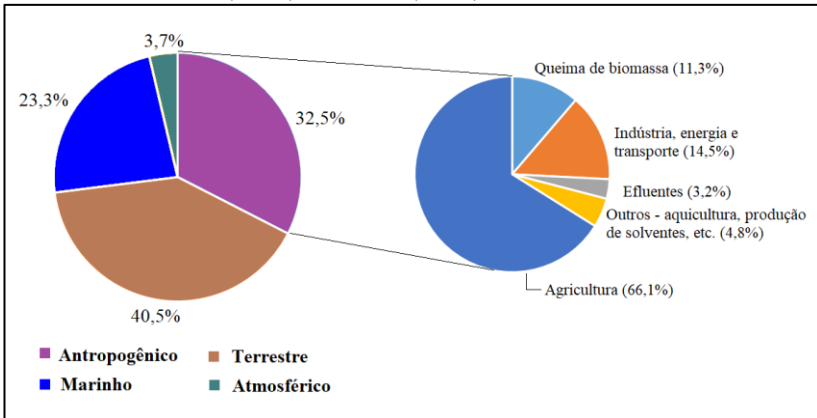
Ao longo dos últimos 200 anos, a concentração atmosférica de GEE sofreu um considerável aumento devido à intensificação de diversas atividades antropogênicas (EL-FADEL e MASSOUD, 2001). O aumento da concentração atmosférica de GEE influenciou os processos de mudanças climáticas e de aquecimento global, motivando esforços internacionais, tais como o protocolo de Kyoto, com o objetivo de minimizar as emissões gasosas e os impactos futuros (SHAHABADI et al., 2009).

Na Figura 2, encontram-se apresentados os quantitativos percentuais de emissão de N_2O referentes às fontes naturais e antrópicas (IPCC, 2013; UNEP, 2013). Em relação ao N_2O produzido globalmente por ação antrópica, a maior parte provém da agricultura, por causa do aumento da disponibilidade de compostos nitrogenados no solo pela aplicação de fertilizantes e pela decomposição de matéria orgânica (ROBERTSON, 2004). Verificou-se que sistemas de tratamento de efluentes são fontes potenciais de emissão de GEE, que contribuem com o aquecimento global e com a poluição atmosférica (RAO e RIAHI, 2006; LAW et al., 2013). As diretrizes da Convenção da Organização das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas visam estabilizar a concentração atmosférica de GEE a um nível que previna uma interferência antropogênica perigosa no sistema climático. O Protocolo de Kyoto determinou metas baseadas em um conjunto de seis gases: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorcarbonetos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs) e hexafluoreto de enxofre (SF_6).

A construção e a operação de estruturas de sistemas de tratamento de águas residuárias, ainda que não sejam as principais fontes de emissões de GEE, contribuem com as mudanças climáticas

(MACLEOD e FILION, 2012). Segundo a USEPA (1997), dentre as pequenas fontes de emissão de GEE, ETE são consideradas um dos maiores contribuintes. De acordo com Cakir e Stenstrom (2005), os três mais importantes GEE (CO_2 , CH_4 e N_2O) são produzidos nas ETE durante o processo de tratamento, além da quantidade adicional de CO_2 e de CH_4 referentes à demanda de energia da estação.

Figura 2 – Fontes naturais e antropogênicas de emissão de N_2O , de acordo com IPCC (2013) e UNEP (2013).



Fonte: O autor, 2019.

Em sistemas de tratamento de efluentes, ocorrem emissões diretas (*on-site*) e indiretas (*off-site*) de GEE, incluindo N_2O do tratamento secundário e CH_4 do processamento do lodo, juntamente com as emissões biogênicas e não-biogênicas de CO_2 (ambas durante o tratamento secundário e o processamento do lodo) (COROMINAS et al., 2012).

Nesses sistemas, contaminantes orgânicos são degradados a CO_2 e a H_2O sob condições aeróbicas, ou transformados em CH_4 sob condições anaeróbicas, e N_2O pode ser produzido durante processos de remoção biológica de nitrogênio (RBN) (SAHELY et al., 2006; KAMPSCHREUR et al., 2009; FLORES-ALSINA et al., 2011). Adicionalmente, o adensamento e o tratamento do lodo descartado também podem resultar em emissões de CH_4 (METCALF e EDDY, 2013; CAKIR e STENSTROM, 2005; FORSTER-CARNEIRO et al., 2008; YOSHIDA et al., 2009; ZHU et al., 2009).

Alguns estudos fornecem dados a respeito da emissão de GEE por ETEs, principalmente referentes aos gases CO₂, CH₄ e N₂O. Entretanto, existem grandes diferenças entre os dados obtidos em diferentes estudos (CZEPIEL et al., 1993; CZEPIEL et al., 1995; IPCC, 1996; EKLUND e LACOSSE, 1998; PARK et al., 2000; KAMPSCHREUR et al., 2008a; KAMPSCHREUR et al., 2008b; FOLEY et al., 2010; WANG et al., 2011). De acordo com os princípios do tratamento biológico de efluentes, a quantidade de GEE emitida por ETEs está relacionada com o tipo de processo de tratamento utilizado (YAN et al., 2014).

A contribuição de um gás de efeito estufa para o aquecimento global é geralmente expressa pelo seu potencial de aquecimento global (PAG), o que permite uma comparação entre os impactos causados por um determinado gás em relação a um gás de referência, geralmente o dióxido de carbono. Tendo como base um período de 100 anos, os PAG do CO₂, do CH₄ e do N₂O são 1, 28 e 265, respectivamente (IPCC, 2014).

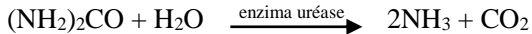
Estudos envolvendo esse cenário apresentam parâmetros de processo e de operação que interferem no desempenho da ETE e na geração de GEE. Entre esses parâmetros, citam-se a temperatura, o pH, o tempo de retenção de sólidos, o tempo de retenção hidráulica, a taxa de reciclo de lodo, bem como as concentrações de biomassa, de substrato e de nitrogênio aplicadas ao reator (CORTEZ et al., 2009; YERUSHALMI et al., 2011).

Tendo em vista a problemática atual referente às mudanças climáticas, e sabendo-se que sistemas de tratamento de efluentes são capazes, ainda que em pequena escala, de afetar a dinâmica das emissões globais de GEE, percebe-se a importância de avançar no conhecimento nessa área. De acordo com Flores-Alsina et al. (2011), o aumento do interesse pelas emissões de GEE por ETEs justifica-se pela necessidade de inserção dessa nova dimensão do conhecimento nas abordagens tradicionais de engenharia de águas residuárias, sendo importante readequar o modo de projetar e de monitorar sistemas de tratamento de efluentes.

2.4 A presença de nitrogênio em águas residuárias

As fontes mais significativas de nitrogênio orgânico lançado no meio ambiente, e que apresentam maior importância, são os efluentes

domésticos, os dejetos de animais e alguns efluentes industriais ricos em proteínas (SANTOS, 2011). Em efluentes sanitários e industriais, o nitrogênio orgânico passa por um rápido processo de desaminação, que o converte a uréia. Posteriormente, ocorre a hidrólise da uréia, na presença da enzima uréase, com liberação de NH_3 (GRAY, 1992; KNAPP e GRAHAM, 2007), como mostrado na reação:



De acordo com Henze et al. (2008), cerca de 90% do nitrogênio presente nos efluentes sanitários brutos apresenta-se na forma de amônia ou de compostos orgânicos instáveis que são facilmente convertidos a amônia via reações de amonificação. Sob condições de pH próximo da neutralidade (cerca de 7,0), a amônia encontra-se predominantemente sob a forma de íon amônio (NH_4^+).

Os efluentes sanitários frequentemente apresentam uma carga de nitrogênio acima do que é necessário para que a biota realize a oxidação da matéria orgânica. Por isso, somente uma parcela do nitrogênio é removida por atividade heterotrófica convencional e utilizada pelos microrganismos para realizar síntese celular. A parcela de nitrogênio não consumida pelos microrganismos heterotróficos, quando lançada em corpos d'água naturais, pode estimular a atividade foto-autotrófica. Esse processo pode desencadear o fenômeno de eutrofização, que promove um aumento da quantidade de biomassa algal e causa alterações relevantes no corpo d'água receptor (REZA e CUENCA, 2016).

Efluentes contendo elevadas concentrações de nitrogênio, quando lançados em corpos hídricos naturais, também podem influenciar de maneira expressiva a dinâmica do oxigênio dissolvido (OD) no meio, uma vez que a oxidação de cada grama de amônio requer aproximadamente 4,3 gramas de oxigênio. Assim, o lançamento de águas residuárias com elevadas concentrações de demanda bioquímica de oxigênio nitrogenada (DBO_N) é capaz de promover a redução da concentração de OD no meio, pelo fato de haver consumo de oxigênio durante o processo de nitrificação. Adicionalmente, caso o pH esteja básico, o íon amônio se transforma em amônia livre, que pode apresentar toxicidade para organismos aquáticos em determinadas concentrações (METCALF e EDDY, 2013).

Dependendo de sua origem, as águas residuárias podem apresentar uma relação carbono/nitrogênio (C/N) baixa (menor que 15:1). Nesses casos, a matéria orgânica presente no efluente pode não

ser suficiente para que ocorra desnitrificação completa (WEI et al., 2012). Processos biológicos de tratamento de efluentes geralmente solucionam este problema adicionando uma fonte externa de carbono orgânico, que fica disponível aos microrganismos para a realização de reações de desnitrificação sem limitação por carbono. Nesses sistemas, de acordo com Teixeira et al. (2008), a eficiência de remoção de nitrogênio varia em função da razão de reciclo.

2.5 Remoção biológica de nitrogênio (RBN) de águas residuárias

Geralmente, os métodos utilizados para remover nitrogênio de efluentes visam obter altas eficiências e custos reduzidos. Pode-se realizar a RBN de diversas maneiras, havendo uma tendência atual de otimização dos processos e técnicas, visando alcançar maiores eficiências, como tem sido reportado na literatura. Conforme apresentado por Pollice et al. (2002), por Wei et al. (2012), por Seifi e Fazaelpoor (2012) e por Miao et al. (2015), a procura contínua por métodos cada vez mais avançados e eficientes tem desenvolvido técnicas de tratamento para uma ampla gama de tipos de águas residuárias (efluentes sanitários, industriais, agropecuários etc.), com cargas variadas, e sob diferentes condições.

Em relação ao nitrogênio, geralmente o objetivo final do processo biológico de tratamento é promover a transformação do nitrogênio amoniacal em nitrogênio gasoso (composto inerte), a partir de reações de nitrificação e desnitrificação (GE et al., 2017). Caso seja realizado tratamento físico-químico, o nitrogênio pode ser removido por precipitação com fosfato de magnésio ou por *stripping*. Esses processos físico-químicos, apesar de apresentarem viabilidade em alguns casos, apresentam custos superiores em relação aos processos biológicos de tratamento (FUX et al., 2002).

A determinação do tipo de sistema biológico de tratamento mais adequado para cada situação depende fundamentalmente da ocorrência dos microrganismos que serão utilizados para metabolizar os compostos nitrogenados envolvidos. Processos biológicos que fazem o uso de aeração permitem o predomínio de microrganismos aeróbios, que realizam a oxidação de moléculas orgânicas e inorgânicas por meio da respiração aeróbia. Já no caso de processos biológicos anaeróbios, são favorecidos microrganismos que realizam o metabolismo fermentativo

ou a respiração anaeróbia. Sendo assim, os processos de oxidação podem ser realizados por diferentes vias do metabolismo dos microrganismos, o que permite o desenvolvimento de diversas configurações de reatores biológicos, que resultam em variantes dos sistemas aeróbios e anaeróbios convencionais (HOLMAN e WAREHAM, 2005; SEIFI e FAZAELIPOOR, 2012; MIAO et al., 2015).

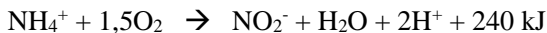
2.5.1 Processos bioquímicos de nitrificação e desnitrificação

A conversão de amônia a nitrito e, posteriormente, a nitrato, é conhecida como processo de nitrificação. A primeira etapa (conversão de amônia a nitrito) é realizada por bactérias oxidadoras de amônia (BOA), como, por exemplo, as do gênero *Nitrosomonas*. A segunda etapa (conversão de nitrito a nitrato) é realizada por bactérias oxidadoras de nitrito (BON), como, por exemplo, as do gênero *Nitrobacter* (KANEHISA et al., 2017).

Somente uma reduzida parcela do nitrogênio amoniacal é metabolizada por organismos heterotróficos durante os processos biológicos de tratamento de águas residuárias, sendo a maior parte oxidada por bactérias quimio-autotróficas (microrganismos que utilizam o gás carbônico como principal fonte de carbono e que obtêm energia por meio de reações químicas com compostos reduzidos). Bactérias autotróficas são capazes de utilizar o nitrogênio como fonte de energia em uma via não assimilativa, e, por isso, caracterizam-se pela sua baixa taxa de crescimento (TORTORA et al., 2009).

Nas duas etapas de oxidação biológica do NH_4^+ , as bactérias nitrificantes quimio-autotróficas utilizam amônio ou nitrito como fonte de energia, amônio como fonte de nitrogênio, oxigênio como receptor final de elétrons e carbonato como fonte de carbono (METCALF e EDDY, 2013).

A primeira etapa do processo, como foi mencionado anteriormente, é a oxidação do NH_4^+ a NO_2^- , apresentada na reação:

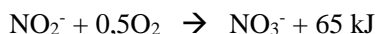


Esta reação bioquímica é realizada predominantemente por bactérias do gênero *Nitrosomonas*. Porém, outras bactérias que apresentam essa capacidade também já foram identificadas, como as

pertencentes aos gêneros *Nitrosospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosocytis* e *Nitrosogloea* (WARD et al., 2011).

No processo de oxidação do NH_4^+ a NO_2^- observa-se a liberação de íons H^+ , o que promove uma queda no pH do efluente. Isto pode se apresentar como um problema em sistemas fechados, ou com longo tempo de retenção, pois a redução do pH pode comprometer ou até mesmo impedir a ocorrência da nitrificação (HOFFMANN et al., 2007).

A segunda etapa do processo de nitrificação corresponde à oxidação do NO_2^- a NO_3^- , mostrada na reação:



Os principais microrganismos responsáveis por esta etapa são as bactérias do gênero *Nitrobacter*, tendo sido verificada, também, a presença dos gêneros *Nitrocystis*, *Nitrococcus* e *Nitrospina* em alguns casos (SANTOS, 2011).

As relações estequiométricas das reações envolvidas no processo de nitrificação estabelecem que são necessários cerca de 4,5 gramas de O_2 para cada grama de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oxidado, sendo esta quantidade considerada bastante elevada (METCALF e EDDY, 2013; HOFFMANN et al., 2007). A elevada quantidade de oxigênio demandada pelas reações de nitrificação é um dos motivos pelos quais efluentes nitrogenados causam considerável impacto ambiental quando são lançados em corpos hídricos receptores, uma vez que a concentração de OD do meio sofre uma redução devido à DBO_N .

O segundo processo da RBN de águas residuárias é a desnitrificação, através da qual o nitrito ou o nitrato atuam como receptores de elétrons para a oxidação de carbono orgânico, em condições anóxicas, sendo removidos da massa líquida por meio da redução a nitrogênio gasoso. Dentre as variedades de bactérias heterotróficas que realizam a desnitrificação em condições anóxicas, assumem maior importância: *Pseudomonas*, *Paraccoccus*, *Alcaligenes*, *Thiobacillus* e *Bacillus* (MORGAN-SAGASTUME et al., 2008; DWORKIN et al., 2006). O processo de desnitrificação acontece na presença de uma fonte de carbono que funciona como doador de elétrons, enquanto o nitrato age como receptor de elétrons na cadeia respiratória (FIGUEROA et al., 2009).

É importante destacar que a nitrificação e a desnitrificação não são, necessariamente, processos assíncronos, podendo ocorrer

simultaneamente em um floco de lodo (processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas – NDS). Para que isso ocorra, é necessário que a profundidade de penetração de oxigênio no floco seja limitada e que haja substrato suficiente para a desnitrificação no interior do floco (DE KREUK, 2006).

Estudos realizados por Ilies e Mavinic (2001) demonstram que a temperatura exerce influência nos processos de nitrificação e de desnitrificação. Diversas pesquisas já constataram que a temperatura ótima para o crescimento de bactérias nitrificantes está na faixa de 28 a 36°C, sendo esperado pouco crescimento abaixo de 4°C (SANTOS, 2011). De acordo com Kim et al. (2006), a intensidade do processo de nitrificação é notavelmente reduzida em temperaturas abaixo de 10° C, enquanto temperaturas entre 28° C e 30° C estimulam o crescimento das BOA sobre as BON. Vários autores, no entanto, reportam eficiente nitrificação em reatores de biomassa fixa funcionando com temperaturas entre 16 e 20 °C (MAAS et al., 2008; PAUL et al., 2007).

A temperatura afeta, também, o crescimento das bactérias desnitrificantes, e interfere, portanto, na taxa de desnitrificação. Reações de desnitrificação ocorrem em uma ampla faixa de temperatura (de 0° C a 50° C), sendo os valores entre 35° C e 50° C a faixa ótima para a ocorrência do processo de desnitrificação (METCALF e EDDY, 2013).

Além da temperatura, o pH é outro parâmetro que exerce influência sobre os microrganismos que participam de reações de nitrificação e de desnitrificação, sendo o valor ótimo de pH para o processo de nitrificação aproximadamente 7,5. O pH também pode causar a inibição de bactérias do gênero *Nitrobacter* e determinar a dissociação iônica da amônia. O íon amônio e o ácido nitroso não dissociado apresentam toxicidade para as bactérias que realizam nitrificação, sendo que concentrações de 10-150 mg/L destes compostos causam inibição de bactérias *Nitrosomonas* e concentrações de 0,1-1,0 mg/L inibem bactérias *Nitrobacter* (DWORKIN et al., 2006). No caso do processo de desnitrificação, de acordo com Von Sperling (2007), a condição mais propícia para a ocorrência das reações é quando o pH está próximo à neutralidade, devendo ser evitados valores inferiores a 6,0 e superiores a 8,0.

2.5.2 Nitrificação e desnitrificação: processos simultâneos e alternados

É possível que ocorra o processo de NDS em condições aeradas, dependendo da espessura do floco ou do biofilme microbiano, em virtude de a profundidade de penetração do oxigênio ser limitada pela atividade microbiana (JU et al., 2007). Em grânulos aeróbios, a camada externa é aeróbia, favorecendo a ocorrência da nitrificação, e a camada interna é anóxica, favorecendo a ocorrência da desnitrificação (GUIMARÃES et al., 2017). É importante salientar que esse gradiente de concentração de oxigênio também pode ser observado em outros tipos de sistemas biológicos, tais como reatores com biomassa fixa e sistemas de lodos ativados convencionais (STÜVEN e BOCK, 2001; PATUREAU et al., 2001), não estando a NDS associada exclusivamente à biomassa granular.

Os principais fatores que governam a NDS em sistemas de LGA são a concentração de OD na massa líquida, a dimensão dos grânulos e a atividade microbiana. Várias pesquisas reportam que elevadas concentrações de OD (acima de 0,5 mg/L) favorecem a nitrificação, mas limitam a desnitrificação, enquanto baixas concentrações de OD (abaixo de 0,5 mg/L) favorecem a desnitrificação, mas limitam a nitrificação (BEUN et al., 2001; DE KREUK et al., 2005a).

Para processos de desnitrificação, de acordo com o modelo matemático proposto por Metcalf e Eddy (2013), nota-se que a velocidade decresce linearmente com o aumento do OD, sendo reduzida a zero quando o OD atinge o valor de 1,0 mg/L. Idealmente, para processos de desnitrificação, não deve haver OD disponível no meio. Dessa forma, no caso de LGA, quanto mais reduzida for a presença de OD no interior do grânulo, mais provável será a ocorrência de NDS.

Com relação ao tamanho dos grânulos, a máxima remoção de nitrogênio foi observada com diâmetros médios de 1,3 mm por De Kreuk et al. (2005a). Todavia, ainda não é conhecida nenhuma técnica para controlar o tamanho das partículas de LGA. Segundo Li et al. (2011), os parâmetros que influenciam o tamanho das partículas são a razão alimento/microrganismo (A/M) e a hidrodinâmica durante a fase de mistura do licor misto.

Além da dimensão espacial, a dimensão temporal também exerce influência sobre a profundidade de penetração do oxigênio em grânulos aeróbios. Estudos de modelagem e medições com microsensores indicam que o oxigênio penetra muito mais profundamente nos

grânulos ao final da fase de aeração do que no início, por causa da diminuição da atividade microbiana com o passar do tempo de aeração (YILMAZ et al., 2008). Após a oxidação da matéria orgânica e do nitrogênio amoniacal, o oxigênio passa a penetrar completamente no biofilme granular, o que também pode interferir no processo de desnitrificação, devido à inibição por oxigênio (MEYER et al., 2005).

Em relação ao modo de funcionamento de sistemas de LGA, foi proposta a diminuição da concentração de OD com o objetivo de melhorar a NDS em reatores com biomassa granular (BEUN et al., 2001). Isto foi confirmado por testes em escala laboratorial (DE KREUK et al., 2005a), porém também foi reportado que baixas concentrações de oxigênio dissolvido podem favorecer a desintegração dos grânulos aeróbios (MOSQUERA-CORRAL et al., 2005).

Adicionalmente à redução da concentração de oxigênio dissolvido, a adição de uma fase anóxica após a aeração também foi testada com o objetivo de se obter a remoção de NO_x^- acumulados em etapas anteriores (KISHIDA et al., 2006; YILMAZ et al., 2008). A introdução de uma fase anóxica provoca uma separação temporal da nitrificação e da desnitrificação. Assim, a remoção de nitrogênio, em vez de ocorrer pelo processo de NDS, passa a ocorrer principalmente via nitrificação e desnitrificação alternadas (NDA). Estudos de modelagem realizados por Xavier et al. (2007) indicaram que o processo de NDA promove uma maior RBN do que o processo de NDS.

Entretanto, a inserção de uma fase anóxica posterior à aeração também pode provocar o inconveniente de não haver matéria orgânica disponível em quantidade suficiente para que ocorra desnitrificação. Por isso, foi proposta outra estratégia de NDA, combinando condições anóxicas/aeróbias com alimentação escalonada (*step-feeding*) (CHEN et al., 2011). Essa estratégia de operação possibilita um aporte contínuo de matéria orgânica ao longo do tempo, favorecendo as reações de desnitrificação.

Lochmatter et al. (2013) investigaram diferentes estratégias de aeração quanto ao potencial de se obter remoção de nitrogênio e de fósforo. Os autores testaram duas estratégias de NDA e duas de NDS. As estratégias de NDA apresentaram alternância de fases aeróbias e anóxicas após o período de alimentação do reator. Também foram variadas as concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), com o objetivo de detectar limitações devido à falta de substrato orgânico. Os resultados obtidos indicaram que elevadas concentrações de DQO beneficiaram a remoção de nitrogênio, mostrando que a desnitrificação

era limitada pela DQO. A estratégia de aeração intermitente com períodos anóxicos obteve eficiência ainda superior quanto à remoção de nitrogênio, alcançando remoções de 78,3% para a menor carga de DQO testada.

2.5.3 Outros métodos de remoção de nitrogênio de águas residuárias por via biológica

Adicionalmente aos processos elementares de nitrificação e de desnitrificação, existem outros processos utilizados para remover nitrogênio de águas residuárias por via biológica. Em muitos casos, esses processos apresentam vantagens em relação aos processos usuais, e podem ser considerados como alternativas promissoras diante das técnicas convencionais. De maneira geral, esses processos têm como objetivo melhorar o desempenho e diminuir os custos operacionais do sistema. Dentre os principais, destacam-se:

- (1) **Oxidação anaeróbia da amônia** – Processo conhecido como Anammox (*Anaerobic Ammonium Oxidation*), no qual ocorre a conversão do NH_4^+ a N_2 , utilizando-se o NO_2^- como acceptor de elétrons (HENZE et al., 2008).
- (2) **Desnitrificação aeróbia** – Processo no qual ocorre o funcionamento conjunto do sistema enzimático desnitrificante e do sistema de respiração com oxigênio, sem que o oxigênio iniba diretamente a atividade e a síntese de enzimas desnitrificantes. É importante notar, porém, que quando a concentração de oxigênio dissolvido é reduzida além de um determinado valor mínimo, a atividade das enzimas desnitrificantes é intensificada (PATUREAU et al., 2000).
- (3) **Desnitrificação por bactérias nitrificantes litoautotróficas** – Combina a nitrificação incompleta ou parcial (formação de nitrito, mas sem formação de nitrato) com a desnitrificação autotrófica por oxidação anaeróbia da amônia. Não há a necessidade de se adicionar nitrito ou uma fonte externa de carbono, e obtém-se uma considerável economia de oxigênio e de energia (FUX et al., 2002). Como exemplos, pode-se citar o processo OLAND (*Oxygen Limited Autotrophic Nitrification*

Denitrification), o processo CANON (*Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite*) e o processo SHARON (*Single reactor system for High Ammonium Removal Over Nitrite*) (KEMPEN et al., 2001; SLIEKERS et al., 2002; SANT'ANNA JUNIOR, 2013).

2.6 A relevância da determinação da fração de nitrogênio correspondente ao N₂O

O óxido nitroso é um dos compostos naturais constituintes da atmosfera. Sua fonte natural mais expressiva é o processo de desnitrificação (redução do NO₃⁻ a N₂O, por meio de reações bioquímicas). Em âmbito global, as taxas de desnitrificação sofrem influência de diversas atividades antrópicas, e, portanto, essas atividades podem ter influência direta na emissão de N₂O para a atmosfera (CRUTZEN et al., 2007).

Segundo informações apresentadas pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*), dentre os GEE, o óxido nitroso é considerado um dos mais importantes, visto possuir tempo de vida na atmosfera igual a 114 anos, e apresentar um PAG 265 vezes superior ao do CO₂ (IPCC, 2014). Adicionalmente, além de interferir no processo de aquecimento global, o N₂O também pode contribuir com a destruição da camada de ozônio, uma vez que, ao reagir com o oxigênio atômico da estratosfera, forma óxido nítrico (NO) (MOSIER, 1998). De acordo com Forster et al. (2007), o N₂O é o terceiro GEE mais importante quanto à contribuição para o aumento da temperatura do planeta.

Devido à intensificação das atividades antrópicas, a concentração de N₂O na atmosfera tem sofrido um aumento, causando perturbações no ciclo natural do nitrogênio. Em relação às condições ambientais existentes no período pré-industrial, a concentração de N₂O presente na atmosfera do planeta aumentou de 270 para 319 partes por bilhão (em volume) até 2007, o que corresponde a um aumento de 18% (DENMAN et al., 2007). Ainda, segundo informações do IPCC (2006), o aumento da concentração de N₂O na atmosfera foi maior entre 1998 e 2005 do que durante o último ciclo glacial-interglacial. Estimativas atuais indicam que a concentração atmosférica global média de N₂O em 2018 atingiu o valor de 333 ppb (USEPA, 2018).

2.6.1 Emissões de N₂O provenientes do tratamento de águas residuárias

Sistemas que promovem a RBN de efluentes estão entre os processos microbianos que podem emitir N₂O (KAMPSCHREUR et al., 2009). Dessa forma, as emissões de N₂O advindas do tratamento de águas residuárias vêm ganhando importância ultimamente, devido ao seu elevado PAG. As ETEs são consideradas fontes antrópicas de emissão de óxido nitroso para a atmosfera e, de acordo com Law et al. (2012), são responsáveis por 3,2 a 10% do total das emissões antrópicas. Em estudos realizados por Tallec et al. (2006) e por Itokawa et al. (2001), verificou-se que elevadas quantidades de óxido nitroso são geradas durante as reações de RBN, como nitrificação e desnitrificação. Devido a isso, o conhecimento e o controle das emissões de óxido nitroso, bem como a tentativa de minimizá-las, se tornaram pontos importantes e essenciais para o adequado funcionamento de sistemas de tratamento de águas residuárias.

O método de tratamento de efluentes sanitários por meio de RBS é bastante difundido e aplicado atualmente. Nesse sistema de tratamento, ocorre a transformação de amônia em nitrogênio gasoso durante as etapas do ciclo de funcionamento do reator, via reações de nitrificação e desnitrificação. Nesse processo, pode ocorrer, em determinadas condições, a geração de óxido nitroso, como produto intermediário ou como subproduto das reações bioquímicas envolvidas. De acordo com Sun et al. (2013), dentre as condições que estimulam a formação de N₂O, pode-se citar o fornecimento insuficiente de oxigênio durante o período de aeração, bem como a inibição de oxigênio ou a escassez de carbono durante a desnitrificação nos períodos de sedimentação e anóxico.

Com o propósito de estimar o fluxo de N₂O em ETEs urbanas, Sun et al. (2013) quantificaram e compararam as emissões de um sistema com RBS e de um sistema com reatores com estágios anóxico-anaeróbio-aeróbio (*anoxic-anaerobic-oxic* – A²O). Os autores verificaram que as zonas/fases de aeração, tanto do RBS quanto do sistema A²O, foram os maiores contribuintes para a emissão de óxido nitroso.

Ainda com relação ao estudo anterior, o sistema A²O apresentou 96,9% das emissões de óxido nitroso advindas da zona aeróbia do tanque de tratamento biológico. Já no sistema com RBS, foi verificado que 99,9% do total da emissão de óxido nitroso ocorreu

durante o período de aeração e de alimentação do tanque. Foi verificado, também, que cerca de 6,52% do nitrogênio total afluente ao RBS foi convertido a óxido nitroso, sendo este valor 3,35 vezes superior ao verificado no sistema A²O.

Yang et al. (2013) monitoraram as emissões de óxido nitroso em dois reatores piloto operando com nitrificação parcial/Anammox, um deles com aeração intermitente e o outro com aeração contínua. Contudo, como o óxido nitroso não costuma ser identificado como um subproduto da oxidação anaeróbia da amônia, os autores esperavam que sua emissão fosse nula. Porém, verificou-se que 0,4 a 2% da carga de nitrogênio total afluente ao sistema foi convertida a N₂O nos dois reatores.

Este estudo também abordou a influência da carga nitrogenada aplicada ao sistema e da intensidade da aeração na geração de óxido nitroso. Os dados obtidos indicaram que, ao aumentar a carga de nitrogênio aplicada, ocorria um aumento da emissão de óxido nitroso, como esperado. Constatou-se que uma alta porcentagem do óxido nitroso era emitida para a atmosfera, enquanto uma fração bastante reduzida era lançada pelo sistema na forma líquida, dissolvida no efluente tratado. Também foi verificado que os processos de aeração contínua e de aeração intermitente não apresentaram diferenças significativas quanto à emissão de óxido nitroso (YANG et al., 2013).

Investigações recentes indicam que o impacto da emissão de N₂O por processos de tratamento de águas residuárias podem superar os impactos das emissões indiretas de CO₂ correspondentes ao consumo de energia pelo sistema (DAELMAN et al., 2013). Adicionalmente, de acordo com os autores, a emissão de óxido nitroso sofre influência de uma dinâmica sazonal que ainda não está totalmente esclarecida.

Apesar da quantidade cada vez maior e mais significativa de pesquisas e de dados referentes às emissões de óxido nitroso, ainda é incipiente o conhecimento referente às reais emissões de N₂O por estações de tratamento de águas residuárias. Isso ocorre, fundamentalmente, pelo fato de as emissões de óxido nitroso ocorrerem sob condições específicas e muitas vezes serem de curta duração, e também devido à dificuldade de se quantificar com precisão e confiabilidade as emissões de sistemas em escala real (BORTOLI et al., 2012). Dessa forma, a literatura referente a este tema apresenta algumas informações aparentemente divergentes, cujas causas merecem ser estudadas mais aprofundadamente, de forma a construir uma base sólida

de dados e informações que abrangem uma ampla gama de tipos de sistemas e de condições de operação.

2.6.2 Condições que possibilitam a formação de N₂O

Os processos de desnitrificação nitrificante e de desnitrificação heterotrófica são geralmente considerados os dois principais processos responsáveis pela emissão de óxido nitroso durante a RBN de águas residuárias, apesar de também haver a possibilidade de formação de N₂O por outras vias, tais como a oxidação incompleta da hidroxilamina a nitrito (KIM et al., 2010; WUNDERLIN et al., 2012). O óxido nitroso, por ser um dos compostos intermediários da desnitrificação, pode ter sua formação influenciada pela presença da enzima N₂O redutase (KIMOCHI et al., 1998). A atividade da enzima N₂O redutase, por sua vez, varia em função das condições de operação do sistema, tais como a concentração de OD e a concentração de NO₂⁻ (KAMPSCHREUR et al., 2009).

Algumas bactérias do grupo BOA são capazes de realizar a redução do nitrito e a liberação do óxido nitroso sob condições de reduzidas concentrações de OD, por meio da desnitrificação nitrificante (KIM et al., 2010). Porém, ainda é escasso o conhecimento sobre a contribuição das BOA para a geração de óxido nitroso em sistemas com LGA.

Resultados obtidos por Kampschreur et al. (2009) indicaram que o óxido nitroso pode ser produzido como um produto intermediário durante a ocorrência de desnitrificação biológica com inibição por elevadas concentrações de oxigênio. A transformação de NH₄⁺ em NO₂⁻ (processo de nitrificação) e a desnitrificação nitrificante por BOA também foram identificadas como duas importantes vias de geração de óxido nitroso, que ocorrem sob condições limitantes de oxigênio ou com o acúmulo de NO₂⁻ (TALLEC et al., 2006).

Nas últimas duas décadas, a relação da emissão de óxido nitroso com diversos parâmetros de operação do sistema (concentração de OD, razão DQO/N, pH, idade do lodo, salinidade) vem sendo estudada (TSUNEDA et al., 2005; RASSAMEE et al., 2011). Porém, a maior parte destas pesquisas foi realizada em escala laboratorial, com reatores alimentados com esgoto sintético. Dessa forma, nota-se a importância de se avançar as pesquisas sobre as emissões de óxido nitroso por

processos de tratamento de esgoto sanitário, com o objetivo de se obter dados mais condizentes com a situação real de operação de ETEs urbanas.

O fator de emissão (FE) de óxido nitroso em processos biológicos de tratamento de águas residuárias urbanas foi estimado pelo IPCC (2007) em 0,035% da carga de nitrogênio total afluente. Contudo, percebeu-se que esse valor não possui adequada confiabilidade. Essa falta de confiabilidade se deve ao fato de o estudo tomado como referência, realizado em uma ETE de New Hampshire (EUA), não ter sido suficiente para quantificar a emissão de óxido nitroso tanto pelo processo de nitrificação quanto pelo processo de desnitrificação. Seria mais adequado, para estimar o FE urbano médio, considerar mais de um estudo, e englobar diferentes processos de tratamento, em vez de fazer a estimativa a partir de uma amostra simples.

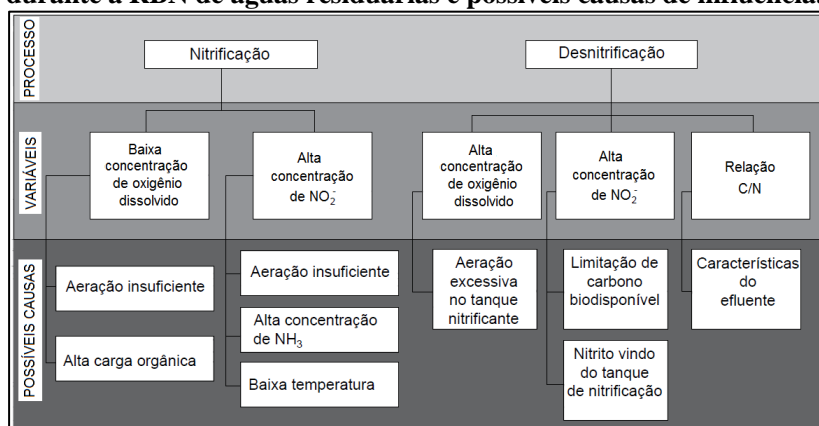
Os resultados de diversas pesquisas relacionadas a emissões advindas de ETE em escala real indicam a elevada variabilidade das porcentagens de conversão de nitrogênio total afluente a óxido nitroso. Foi constatado que a porcentagem de conversão de nitrogênio a óxido nitroso pode apresentar valores bastante díspares, tais como 0,001% (SÜMER et al., 1995), 0,02% (SOMMER et al., 1998), 0,01 a 0,08% (KIMACHI et al., 1998), 0,47% (PEU et al., 2006), 2,3 a 4% (KAMPSCHREUR et al., 2008), e 0,6 a 25% (FOLEY et al., 2010). Portanto, percebe-se grandes diferenças entre as emissões de óxido nitroso reportadas, baseadas em dados de monitoramento. Ainda é notável uma aparente falta de estudos sobre a quantidade de óxido nitroso emitida por ETEs em diferentes cenários, o que compromete uma estimativa mais apurada da emissão total e o entendimento das características da emissão de N_2O por diferentes sistemas biológicos de tratamento de efluentes.

Dessa forma, nota-se que os resultados existentes sobre a produção e a emissão de óxido nitroso em diferentes condições e processos apresentam uma elevada variação. É certa, portanto, a necessidade de avançar os estudos que visem quantificar e determinar mais precisamente as causas e as condições específicas que favorecem ou dificultam a emissão de óxido nitroso por processos de tratamento de águas residuárias (BORTOLI et al., 2012).

2.6.3 Fatores e circunstâncias que provocam a intensificação das emissões de N_2O

A emissão de óxido nítrico pode sofrer interferência de variados fatores relacionados aos processos de RBN em sistemas de tratamento de efluentes. Dentre estes, destacam-se a concentração de oxigênio dissolvido, o pH, a concentração de nitrito e a relação DQO/N do efluente (BERNET et al., 1996; TSUNEDA et al., 2005). Na Figura 3, são mostrados os principais fatores que afetam as emissões de N_2O (BORTOLI et al., 2012).

Figura 3 – Variáveis que potencializam a geração de óxido nítrico durante a RBN de águas residuárias e possíveis causas de influência.



Fonte: Adaptado de Bortoli et al. (2012).

A quantidade de carbono disponível é considerada um dos principais parâmetros que controlam a produção de óxido nítrico. Resultados apresentados por Itocawa et al. (2001), referentes a um estudo realizado com diferentes concentrações de carbono e de nitrogênio, indicaram que as porcentagens do nitrogênio removido convertido a N_2O foram de 24,4, 59,2 e 0%, para relações de DQO/N iguais a 2,4, 3,5 e 5,0, respectivamente. Foi verificado, portanto, que, para as condições de realização do estudo, razões de DQO/N acima de 3,5 promoveram uma menor produção de óxido nítrico do que quando esta relação se manteve abaixo de 3,5.

Em estudo realizado por Bernet et al. (1996), foi verificada a ocorrência de desnitrificação completa, isto é, sem a geração de óxido

nitroso, para uma relação C/N acima de 18. Porém, de acordo com Van Niel et al. (1993), em reatores sequenciais ou pré-desnitrificantes com razões de C/N acima de 10, pode haver o aumento da ocorrência de desnitrificação aeróbia, promovendo um aumento das emissões de óxido nitroso.

Foi constatado por Kargi e Pamukoglu (2003) que, além da razão DQO/N, o tipo de fonte de matéria orgânica também exerce influência nas emissões de óxido nitroso. Por exemplo, o acetato e o etanol, utilizados como fonte extra de carbono para a desnitrificação, geram emissões de óxido nitroso de diferentes intensidades. Adouani et al. (2010) constataram que, sob as mesmas condições de operação, o potencial de emissão de óxido nitroso durante a desnitrificação realizada com acetato é mais alto que o potencial de emissão de óxido nitroso durante a desnitrificação realizada com metanol, em uma razão de mais de 70 vezes.

De acordo com Kampschreur et al. (2008a), um dos parâmetros que mais interferem na geração de óxido nitroso é a concentração de OD, uma vez que reduzidas concentrações de OD durante a nitrificação ocasionam uma expressiva produção de N_2O . Ainda, segundo Tallec et al. (2006), a geração de óxido nitroso é bastante reduzida sob condições de aeração completa, sem limitação de oxigênio disponível.

Em estudo realizado por Goreau et al. (1980), foi constatado que, em culturas puras de *Nitrosomonas sp.* mantidas sob concentrações de OD abaixo de 0,5 mg/L, teve-se uma elevada geração de óxido nitroso, que foi quantificado entre 3,1 e 9,9% do total de nitrogênio removido. No mesmo estudo, sob condições de OD acima de 3,5 mg/L, constatou-se que apenas 0,26% do nitrogênio removido foi convertido a óxido nitroso. Morley e Baggs (2010) verificaram a ocorrência de desnitrificação completa do nitrato a N_2 para efluentes com baixa concentração inicial de OD. Com o aumento da concentração de OD para 0,9 mg/L, e fornecendo-se ácido butírico e ácido glutâmico como fonte de matéria orgânica, ocorreu um notável aumento da emissão de óxido nitroso.

A partir de dados divulgados por Ahn et al. (2010), referentes a ETE em escala real, foi possível relacionar a diminuição da concentração de OD com o aumento da emissão de óxido nitroso. Porém, um aumento repentino na concentração de oxigênio dissolvido também é capaz de provocar um aumento da geração de óxido nitroso, devido ao fato de as BOA apresentarem taxa de crescimento maior do que as BON. Isso

provoca o acúmulo de nitrito e, conseqüentemente, o aumento da formação de óxido nitroso.

Em sistemas aeróbios de tratamento de efluentes, a geração de óxido nitroso pode ser atribuída basicamente à desnitrificação incompleta realizada pelas BOA. Em condições limitantes de oxigênio, o NO_2^- passa a ser utilizado pelas BOA como acceptor final de elétrons, de forma a tentar manter o OD mínimo necessário à oxidação da amônia a hidroxilamina (YU et al., 2010). Resultados apresentados por Tsuneda et al. (2005) comprovam que a disponibilidade de oxigênio interfere diretamente na eficiência do processo de desnitrificação, com efeito principalmente sobre a enzima óxido nitroso redutase. O fato de esta enzima sofrer uma maior inibição pelo oxigênio dissolvido do que as outras enzimas envolvidas faz com que ocorra um acúmulo de óxido nitroso no meio.

Kampschreur et al. (2009) também observaram que a vazão de ar nos tanques de nitrificação influencia diretamente a quantidade de óxido nitroso liberada para a atmosfera. Isso é explicado pelo fato de que, com baixas vazões de ar, não são mantidas condições mínimas necessárias para a ocorrência de nitrificação, ao passo que elevadas vazões de ar ocasionam a ocorrência do *stripping* do óxido nitroso.

Altas concentrações de nitrito também influenciam positivamente a geração de óxido nitroso, fazendo do nitrito um dos parâmetros relevantes no controle da emissão de óxido nitroso durante a nitrificação em processos biológicos de tratamento de efluentes. A interferência do NO_2^- na geração de N_2O foi observada por Beaumont et al. (2004) e por Shaw et al. (2006), em pesquisas com sistemas contendo predominantemente microrganismos *Nitrosomonas europaea* e *Nitrospira spp.*, respectivamente.

No estudo realizado por Kampschreur et al. (2009), foi verificado que alterações repentinas nas condições ambientais e de operação de processos de tratamento de águas residuárias também podem desencadear um aumento da quantidade de óxido nitroso emitida durante a RBN. Isso seria explicado pelo fato de os microrganismos necessitarem de um intervalo de tempo mínimo para se adaptarem às novas condições. Antes que os microrganismos estejam adaptados, as reações bioquímicas envolvidas ocorreriam de forma incompleta, o que promoveria a elevação da geração de óxido nitroso.

Portanto, dentre as condições ambientais e de operação que exerceriam influência sobre a geração de óxido nitroso em ETE, pode-se destacar a carga de amônia aplicada (BURGESS et al., 2002), a

concentração de nitrito e a concentração de oxigênio dissolvido (KAMPSCHREUR et al., 2009).

Além dos fatores anteriormente mencionados, também existem relatos na literatura indicando que o pH é outro fator que também interfere na geração de óxido nitroso. Hynes e Knowles (1984), em pesquisa envolvendo culturas puras de *Nitrosomonaseuropaea*, observaram uma alta emissão de óxido nitroso sob condições de pH na faixa de 8,5. Complementarmente, Graff et al. (2010) observaram que as taxas de geração de óxido nitroso pelas BOA em condições de pH entre 6,3 e 7,7 foram reduzidas, entre 1 e 2% do total de nitrogênio removido.

Ribeiro et al. (2015) monitoraram a emissão de óxido nitroso no tanque de aeração de um sistema de lodos ativados convencional. A remoção observada de DBO e de DQO foi alta, na faixa de 97-98% e 93-96%, respectivamente. Os resultados indicaram que a concentração de nitrogênio total (especialmente a fração de NH_4^+) do efluente, juntamente com a intensidade da aeração, são importantes fatores de controle da emissão de N_2O no tanque de aeração. De acordo com o comportamento das concentrações de OD, da razão $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ e dos valores de pH ao longo de diferentes zonas do tanque de aeração, sugeriu-se a nitrificação como sendo a maior fonte de N_2O . Também se verificou que a aplicação de aeração excessiva intensificou a transferência de N_2O do licor misto para a atmosfera pelo processo de *stripping*.

Mello et al. (2013) investigaram a emissão de N_2O durante os estágios de aeração (60 minutos) e sem aeração (30 minutos) de uma ETE de lodos ativados com ciclos de aeração intermitente. Apesar de as emissões ocorrerem nos dois estágios, elas foram muito mais elevadas durante o estágio de aeração. O processo de *stripping* foi o mais importante fator de influência da transferência de N_2O para a fração gasosa. As emissões de N_2O do tanque de aeração representaram 0,10% da carga de nitrogênio total afluente, e o fator de emissão *per capita* foi quase 3 vezes superior ao sugerido pelo IPCC.

Em um estudo realizado por Brotto et al. (2015), investigou-se os fatores que controlam a emissão de N_2O em uma ETE municipal com remoção não-biológica de nitrogênio. Em termos de parâmetros operacionais, observou-se que a concentração de OD influenciou a produção e a emissão de N_2O , com a mais alta emissão ocorrendo em condições de OD igual a 2,0 mg/L. A baixa idade do lodo (3 dias) também interferiu na emissão, uma vez que favoreceu o acúmulo de nitrito, um dos importantes desencadeadores da produção de N_2O

durante a nitrificação. Além disso, a temperatura, que é outro fator especialmente importante em países tropicais, também teve uma correlação positiva com a produção de N_2O . Os fatores de emissão obtidos pelos autores foram de 0,12 (0,02-0,31)% do nitrogênio total afluente, e 8,1 (3-17) g N_2O .pessoa⁻¹.ano⁻¹, cerca de 2,5 vezes superior ao fator de emissão proposto atualmente pelo IPCC.

2.7 Emissões de CO₂ por sistemas de tratamento de efluentes

Além do monitoramento das emissões de N_2O , também é útil quantificar as emissões do CO_2 produzido pelo crescimento da biomassa por meio da oxidação da matéria orgânica biodegradável, que ocorre durante o tratamento biológico de efluentes (LAW et al., 2013). De acordo com os protocolos do IPCC, a produção de CO_2 oriunda de fontes biogênicas não deve ser considerada GEE. Entretanto, essa suposição só é verdadeira no caso de biomassa ou de combustíveis renováveis produzidos sem a presença de fontes fósseis, o que raramente ocorre (SHAHABADI et al., 2010).

Em sistemas biológicos de tratamento de efluentes urbanos, o CO_2 é gerado pela degradação de matéria orgânica por processos aeróbios e anaeróbios (SHAHABADI et al., 2010; FLORES-ALSINA et al., 2011; FINE e HADAS, 2012; BAO et al., 2015). Emissões diretas de CO_2 por ETEs são consideradas emissões de vida curta de carbono biogênico, e, por isso, não contribuem com a emissão total de GEE (IPCC, 2006). Por outro lado, emissões de CO_2 derivadas da degradação de fontes fósseis (emissões de carbono de longa duração) provocam um impacto no potencial de aquecimento global, e, portanto, essas emissões contribuem com as emissões de GEE durante o processo de tratamento de águas residuárias (BAO et al., 2016).

Apesar de a degradação de matéria orgânica muitas vezes ser considerada um processo de emissão nula pelo fato de o CO_2 produzido estar envolvido no ciclo natural do carbono (IPCC, 2006), resultando em impactos negligenciáveis em relação ao efeito estufa, estudos recentes demonstram que uma fração do carbono orgânico afluente não é de origem biogênica. De fato, uma considerável parte do carbono orgânico afluente é derivada do petróleo (cosméticos, fármacos, produtos de higiene pessoal, etc.), sendo conhecido como carbono orgânico fóssil (COF). Essa quantidade de COF presente nas águas residuárias é

considerada uma fonte de emissão de CO₂, sendo uma das parcelas contribuintes para a pegada de carbono líquida de sistemas de tratamento de efluentes (MANNINA et al., 2016). Dessa forma, esses estudos indicam a necessidade de se reconsiderar a quantidade de CO₂ produzida durante processos biológicos. É importante ressaltar, porém, que o COF nem sempre é totalmente degradado durante o processo de tratamento (pois pode apresentar baixa biodegradabilidade).

Diferentemente das emissões de N₂O, que aparentam ter uma relação direta com a eficiência de remoção de nitrogênio, as emissões de carbono (CO₂ e CH₄) costumam ser mais elevadas em casos de tratamentos primários e mais simples do que em casos de tratamentos mais avançados, devido às emissões oriundas dos corpos receptores (FOLEY et al., 2010; ROSSO e BOLZONELLA, 2009). Ainda, adicionalmente às emissões diretas de CO₂, as ETEs também produzem emissões indiretas de CO₂, que estão associadas à energia de operação, aos recursos elétricos, e ao consumo de produtos químicos pelo sistema (COROMINAS et al., 2012).

Portanto, tanto as emissões de N₂O quanto as de CO₂ devem ser monitoradas durante processos de RBN e de oxidação orgânica de carbono, respectivamente. Estimativas do potencial de produção destes gases permitem obter informações sobre a efetividade da configuração do tratamento, e ter uma melhor compreensão dos processos envolvidos e do ciclo completo das águas residuárias (PASCALE et al., 2017).

De forma a comparar as emissões de GEE oriundas de sistemas de tratamento de águas residuárias, é conveniente determinar a emissão gasosa por unidade de volume, ou seja, a quantidade de GEE emitida por metro cúbico de efluente tratado. Isso foi feito por Bao et al. (2016), com o objetivo de comparar as emissões oriundas de um sistema A/O (*Anoxic/Oxic*) com as emissões oriundas de um RBS, em Pequim, na China. Os autores verificaram que a emissão direta de GEE pelo sistema A/O foi de 199,12 g CO₂-eq/m³, e que a emissão pelo RBS foi de 534,93 g CO₂-eq/m³.

Dessa forma, fica claro que estabelecer uma base de referência comum (emissão gasosa mássica por unidade de volume de efluente tratado), em detrimento da utilização do valor absoluto de emissão, é essencial para realizar a interpretação dos resultados. Isso permite que as emissões de diferentes sistemas de tratamento sejam comparadas de forma precisa, independente de outras variáveis envolvidas, tais como escala do sistema, TRH, volume tratado, dimensão das unidades de tratamento etc.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O reator e os componentes do sistema experimental utilizados na pesquisa estão localizados nas instalações experimentais do LABEFLU, próximo ao restaurante universitário (RU) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O monitoramento do reator e as análises laboratoriais pertinentes foram realizados no Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU) e no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS), do Centro de Tecnológico (CTC), da UFSC.

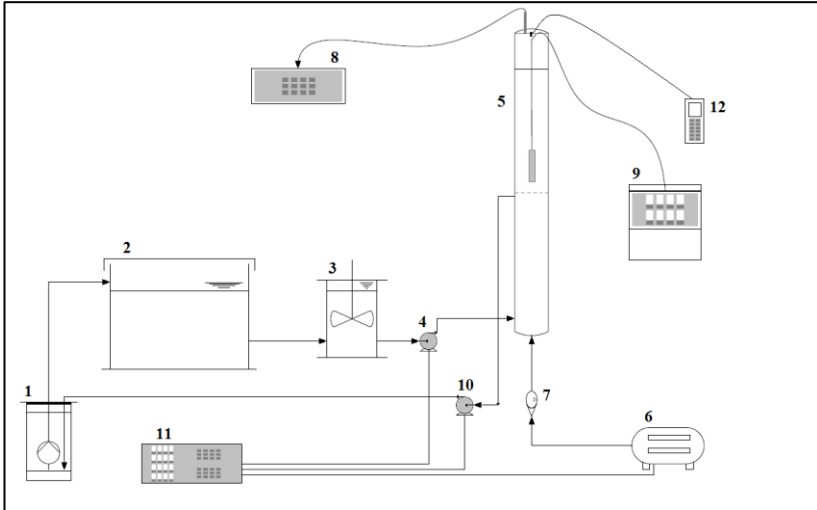
A pesquisa foi dividida em 4 etapas, abrangendo as emissões de N_2O e de CO_2 junto ao monitoramento do desempenho do RBSG, operado sob diferentes estratégias operacionais. As estratégias E-I, E-II, e E-III tiveram como foco as emissões de N_2O , enquanto na estratégia E-IV foram avaliadas as frações gasosas e líquidas de N_2O e as emissões de CO_2 . A parte experimental ocorreu durante 22 meses, incluindo os testes prévios de funcionamento do sistema e a aclimação da biomassa necessária a cada troca de estratégia operacional do reator. A duração da etapa de coleta de dados em cada estratégia estudada foi:

- Estratégia I (E-I): 143 dias
- Estratégia II (E-II): 122 dias
- Estratégia III (E-III): 147 dias
- Estratégia IV (E-IV): 106 dias

3.1 Sistema experimental

Um esquema do sistema experimental utilizado na pesquisa está ilustrado na Figura 4, cujos componentes abrangem: poço de captação de esgoto, tanques de armazenamento, reator biológico, compressor de ar e rotâmetro, bombas, equipamentos de medição de N_2O e de CO_2 e controlador lógico programável (CLP).

Figura 4 – Esquema do sistema experimental utilizado.



Legenda: (1) Poço de visita integrante do sistema público de esgotamento sanitário municipal; (2) Tanque externo de armazenamento (5.000 L); (3) Tanque interno intermediário com misturador (1.000 L); (4) Bomba hidráulica centrífuga de alimentação do reator; (5) Reator em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios (RBSG); (6) Compressor de ar; (7) Rotâmetro de ar; (8) Analisador de gases para medição de N_2O ; (9) Medidor de N_2O dissolvido; (10) Bomba hidráulica centrífuga para descarte do efluente; (11) Painel de comando eletrônico com controlador lógico programável (CLP); (12) Analisador de gases para medição de CO_2 .

3.2 Origem e captação do efluente utilizado para alimentação do sistema

Com o intuito de estudar o sistema em condições mais próximas do que ocorre em uma ETE em escala real, optou-se por alimentar o reator com esgoto sanitário. A utilização de esgoto sintético é muito frequente em estudos similares envolvendo biomassa granular, a fim de proporcionar maior padronização da carga aplicada e dos resultados obtidos. Entretanto, ao se utilizar esgoto sintético, tem-se uma condição mais distante da realidade, uma vez que não há muita flutuação nas

concentrações de sólidos, de substrato e de nutrientes, como ocorre com o esgoto real.

O esgoto sanitário bruto que alimentou o reator piloto foi proveniente do sistema público de esgotamento sanitário do bairro Pantanal, que abrange o entorno da UFSC. A captação foi feita em um poço de visita por meio de uma motobomba submersa (modelo Schneider BSC – 94 – $\frac{3}{4}$ CV 60 Hz), que lançava o esgoto bruto em um tanque de armazenamento com volume de 5.000 litros (externo ao laboratório). Após passar por esse tanque, o esgoto escoava por gravidade para um tanque de equalização com agitador mecânico, com capacidade de 1.000 litros (interno ao laboratório), que pode ser visualizado na Figura 5.

Figura 5 – Reservatórios de efluente bruto do sistema experimental: tanque externo de 5.000 L (esquerda) e tanque interno de equalização (1.000 L) com agitador mecânico (direita).

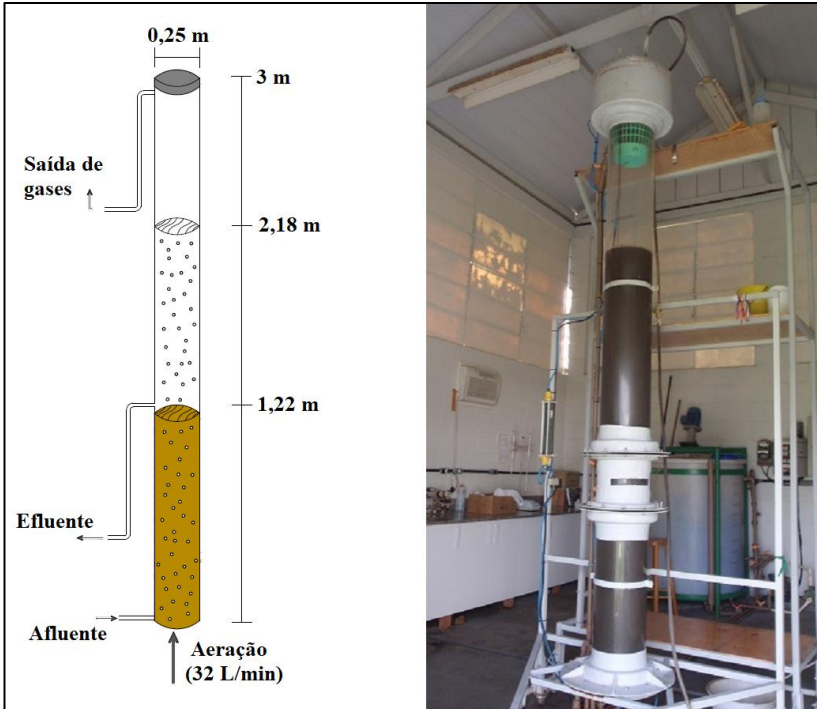


3.3 Características do reator piloto

O reator piloto estudado (Figura 6) possui formato cilíndrico e composição em acrílico. Sua altura útil é 2,18 metros, com diâmetro interno de 25 centímetros. Com essas dimensões, o volume útil do reator era de aproximadamente 107 litros durante a etapa de aeração do ciclo, sendo 98 litros referentes à fração líquida e 9 litros referentes ao volume das bolhas de ar dispersas na coluna de líquido. O tubo de descarte e os sensores de nível foram posicionados de forma que a troca volumétrica

do líquido a cada batelada fosse de 56 %, o que corresponde a 55 litros de esgoto tratados a cada ciclo.

Figura 6 – Representação esquemática e fotografia do reator estudado.



O mecanismo de aeração foi composto por um compressor *Wayne Wetzel profissional* (modelo WV 15, 230 L, 3 hp), responsável por enviar ar comprimido para o sistema, que atravessava um difusor circular de membrana (difusor de bolha fina circular – EPDM – Ø 340mm – HD, da marca *B&F Dias*) posicionado na base do reator. A função desta membrana era produzir bolhas de ar finas, de forma a aumentar sua superfície de interação com a coluna líquida. Na linha de ar comprimido existiam, ainda, filtros, válvulas reguladoras de pressão e rotômetro para medição da vazão de ar.

3.4 Desenvolvimento de biomassa granular aeróbia

Em estudos anteriores utilizando o mesmo reator, a partida no sistema foi feita com a adição de um inóculo de biomassa de ETE de lodos ativados (WAGNER e COSTA, 2013; JUNGLES et al., 2014). Nesta pesquisa, porém, optou-se por não adicionar inóculo no momento de partida, de forma que, desde o início, o sistema fosse operado recebendo apenas o aporte de esgoto sanitário. Com isso, pôde-se avaliar o tempo de resposta do reator em relação à formação espontânea de biomassa granular aeróbia.

Para favorecer o desenvolvimento do LGA, o modo de operação do sistema foi ajustado com o objetivo de exercer condições de estresse seletivo na biomassa existente. Essas condições seletivas promovem a eliminação gradativa da biomassa aeróbia convencional (lodo floculento), caracterizada pelo reduzido tamanho, densidade e má sedimentabilidade, e favorecem o desenvolvimento de biomassa granular aeróbia, caracterizada pelo elevado tamanho, pela elevada densidade e por ótimas características de sedimentação (WAGNER et al., 2013 e GUIMARÃES et al., 2017). O estresse seletivo nas partículas foi ocasionado por: (i) aplicação de uma intensa aeração; e (ii) pelo reduzido tempo de sedimentação aplicado (DEZOTTI et al., 2011).

A aeração foi mantida a $32 L_{ar}/min$, fazendo com que o fluxo ascensional das bolhas de ar por meio da biomassa dispersa na coluna líquida exercesse uma força de cisalhamento nos flocos. Essa força de cisalhamento é responsável por raspar a parte externa das partículas (menos densa e mais filamentosa), mantendo apenas a parte de dentro, mais densa e coesa.

O estabelecimento de um baixo tempo de sedimentação (15 a 30 minutos) também colaborou com a formação de biomassa granular, uma vez que as partículas menores e mais leves (com má sedimentação) eram eliminadas do reator por meio do processo de *wash out*. A biomassa com características desejadas, por outro lado, era mantida no reator, visto que sedimentava durante o curto tempo de sedimentação. Essa combinação de condições de estresse seletivo visou a formação e o aumento da proporção de grânulos aeróbios do sistema.

O acompanhamento da formação de biomassa granular foi feito com base em análises de granulometria. Adotou-se a classificação estipulada por Liu et al. (2010), que considera que a biomassa é predominantemente granular quando o diâmetro de pelo menos 50% das

partículas é superior a 200 μm . Nessa situação, o reator pode ser considerado um RBSG.

3.5 Estratégias de operação do reator

Esta pesquisa contempla o monitoramento do RBSG operado sob 4 estratégias de operação. Cada uma delas teve duração entre 100 e 150 dias, em função do tempo necessário para a obtenção de dados suficientes para a caracterização do comportamento do sistema.

Ao longo das estratégias de operação, foram aplicadas alterações na configuração dos tempos de duração das fases do ciclo do RBSG. Entre essas alterações, cita-se o aumento gradual da fase anóxica, o aumento do tempo total do ciclo e o aumento da duração da fase de enchimento do reator. Essas alterações tiveram como propósito obter melhoras no desempenho do sistema – biomassa com melhores características de sedimentação, eficiências de remoção mais elevadas, e redução nas emissões de N_2O , devido ao favorecimento de desnitrificação completa – conforme indicado em literatura científica pertinente (FILALI et al., 2012; RASSAMEE et al., 2011; KAMPSCHREUR et al., 2009; GUIMARÃES et al., 2018).

Os tempos de duração de cada fase dos ciclos operacionais, para cada uma das estratégias estudadas, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Duração das fases do ciclo do RBSG para cada estratégia operacional.

Fase do ciclo	Estratégia			
	E-I	E-II	E-III	E-IV
Enchimento	3 min	3 min	3 min	1 h
Anóxico	13 min	30 min	1h 30 min	30 min
Aeração	3h 25 min	3h 08 min	4 h 08 min	3 h 56 min
Sedimentação	15 min	15 min	15 min	30 min
Descarte-Repouso	4 min	4 min	4 min	4 min
Duração do ciclo	<u>4 h</u>	<u>4 h</u>	<u>6 h</u>	<u>6 h</u>

Na E-I, o sistema foi programado para que os ciclos de operação do reator tivessem 4 horas de duração, com uma fase anóxica de curta duração (13'). Na E-II, aumentou-se o tempo anóxico de 13'

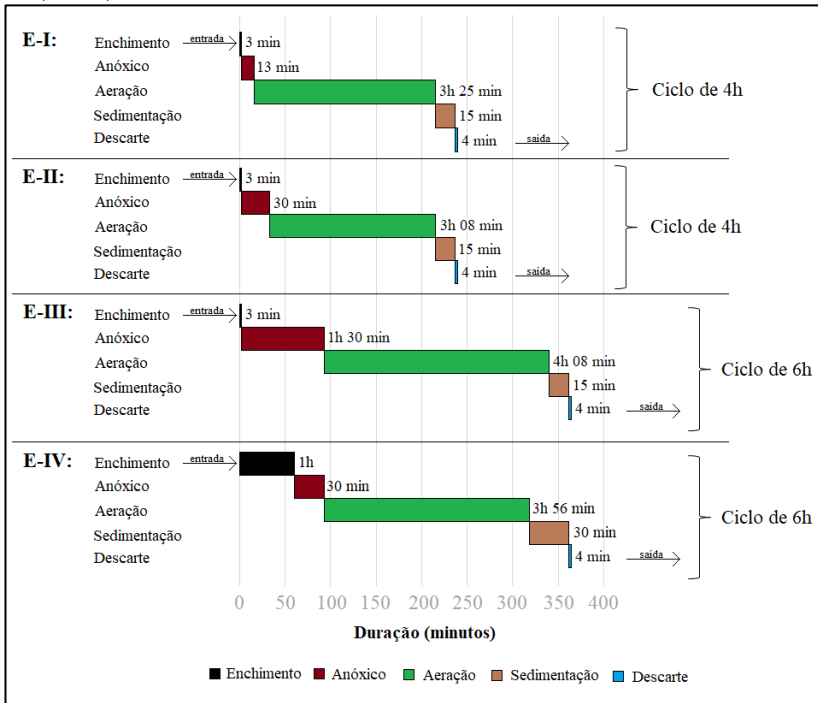
para 30', com o objetivo de favorecer a desnitrificação, mantendo o tempo de ciclo em 4 horas.

Na E-III, o tempo da fase anóxica foi estendido ainda mais, passando para 1h30'. Para não comprometer a nitrificação, a duração do ciclo passou para 6 horas, fazendo com que a fase aeróbia também fosse estendida. Adicionalmente, na E-III, durante a etapa anóxica, foram aplicados pulsos de aeração, com o intuito de manter a biomassa em suspensão, evitando que os grânulos permanecessem sedimentados durante esta fase do ciclo. Assim, foram aplicados pulsos de 10 segundos de duração, a cada 15 minutos. A curta duração dos pulsos se deve ao fato de não ser desejado o aumento do OD durante a etapa anóxica.

Na E-IV, o sistema foi programado para que os ciclos de operação do reator tivessem 6 horas de duração, com enchimento longo (1 hora), visando aprimorar o desempenho do RBSG (obtenção de grânulos maiores e com melhor sedimentação) (GUIMARÃES et al., 2018). Assim como ocorreu na E-III, durante a etapa anóxica, foram aplicados pulsos de aeração, de 10 segundos de duração, a cada 15 minutos, com o intuito de manter a biomassa em suspensão, evitando que os grânulos permanecessem sedimentados durante esta fase do ciclo. Para aprofundar ainda mais o estudo do RBSG, a E-IV contou com 2 análises adicionais, em relação às outras etapas: (i) determinação da concentração de N_2O dissolvido na fração líquida, e (ii) monitoramento da emissão de CO_2 .

Na Figura 7 é apresentada uma comparação visual entre as distribuições das etapas do ciclo de funcionamento do RBSG em cada estratégia de operação.

Figura 7 – Distribuição das etapas dos ciclos durante as estratégias E-I, E-II, E-III e E-IV.



3.6 Monitoramento do desempenho do sistema: coletas convencionais e ciclos completos

O comportamento do RBSG foi avaliado com base em resultados de análises laboratoriais feitas com amostras coletadas em diferentes momentos do ciclo. O monitoramento do sistema foi feito por meio de procedimentos aqui denominados de “coletas convencionais” e de “ciclos completos”.

3.6.1 Coletas convencionais

As coletas convencionais tiveram como propósito determinar as condições ambientais momentâneas (pH, OD, temperatura), as

características da biomassa (série de sólidos, IVL, granulometria, etc.) e as eficiências de remoção alcançadas pelo tratamento. As amostras foram coletadas nos seguintes pontos:

- Esgoto Bruto (EB): esgoto bruto afluente ao sistema;
- Mistura (M): mistura da biomassa com o esgoto afluente (logo após o início da aeração, que promove condições de mistura completa);
- Fim do ciclo (FC): licor misto presente no reator ao final da etapa de aeração, ainda em condições de mistura completa;
- Saída (S): efluente de saída do reator, após passar pelas etapas do tratamento, separado da biomassa sedimentada.

Com os resultados das análises referentes a esses pontos, foi possível determinar o comportamento geral do reator e suas respostas à carga aplicada.

3.6.2 Ciclos completos

Os ciclos completos, por sua vez, envolvem todos os pontos utilizados na coleta convencional, somados a outros pontos de coleta durante o ciclo. Com os resultados das análises referentes a essa série mais completa de pontos de coleta, foi possível determinar não apenas as eficiências do tratamento, mas também as curvas de concentração, ao longo do tempo, dos parâmetros monitorados. O traçado dessas curvas possibilita conhecer como ocorre, durante o ciclo do RBSG, a variação da concentração e a remoção de cada um dos parâmetros analisados.

Para cada estratégia de operação, escolheu-se criteriosamente o momento em que as amostras referentes ao ciclo completo seriam coletadas, com base nos tempos de duração de cada uma das etapas do ciclo. Nas Tabelas 16, 17, 18 e 19, apresentadas na seção “Apêndice”, encontram-se apresentados os pontos de amostragem e os respectivos parâmetros monitorados para cada estratégia operacional. Durante a E-I e a E-II, foram adotados 15 pontos de coleta para caracterizar o comportamento do reator ao longo dos ciclos de 4 horas. Nas E-III e E-IV, foram adotados 20 e 16 pontos de coleta, respectivamente, que

caracterizaram o comportamento do reator ao longo dos ciclos de 6 horas.

3.7 Análises físico-químicas e biológicas

O comportamento do RBSG e a eficiência do sistema foram monitorados com base em dados coletados *in loco* e em análises laboratoriais pertinentes. As análises realizadas e os respectivos métodos utilizados encontram-se apresentados na Tabela 2. A realização das análises laboratoriais foi feita de acordo com as recomendações do *Standard Methods* (APHA, 2005), com exceção dos parâmetros N_2O , CO_2 e microscopia, que foram realizados com base em metodologias específicas apropriadas.

Tabela 2 – Parâmetros monitorados e métodos utilizados.

Parâmetro	Método
Oxigênio dissolvido, pH e temperatura.	Sonda multiparâmetros de qualidade de água (<i>Environmental Monitoring Systems - YSI 6820 V2</i>)
Nitrogênio Total (NT)	Método da digestão com persulfato (kits de testes da Hach® - <i>High Range Total Nitrogen Reagent Set: #2714100</i>)
Nitrogênio Amoniacal (NH_3-N)	Método do salicilato com cianureto (kits de testes da Hach® - <i>High Range Nitrogen-Ammonia Reagent Set: #2606945</i>)
Nitrito (NO_2^-) e Nitrato (NO_3^-)	Cromatografia iônica (cromatógrafo de íons, modelo DIONEX ICS-5000, da marca <i>Thermo Scientific</i>)
Óxido nitroso (N_2O)	N_2O gasoso: detector de gases (<i>Guardian SP – Edinburgh</i>) baseado em tecnologia de infravermelhos com comprimentos de onda duplos não dispersivos. N_2O dissolvido: detector específico de N_2O dissolvido (<i>N_2O Wastewater Sensor System</i> , da fabricante <i>Unisense Environment A/S</i>)

Demanda Química de Oxigênio (DQO _{solúvel} e DQO _{total})	Método colorimétrico de refluxo fechado. Leitura em espectrofotômetro HACH®, modelo DR-4000.
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	Método manométrico com incubação de 5 dias a 20°C (em base agitadora HACH®, modelo BOD-TRACK).
Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e Sólidos Suspensos Fixos (SSF)	Método gravimétrico
Índice Volumétrico do Lodo (IVL)	Índice de Mohlman dinâmico de acordo com Schwarzenbeck et al. (2004).
Microscopia	Microscopia óptica
Granulometria	<ul style="list-style-type: none"> - Analisador dimensional de partículas por difração a <i>laser</i> (modelo <i>Mastersizer 2000</i>, da marca <i>Malvern Instruments</i>) - Lupa (para grânulos maiores que 2000 µm) - Peneiramento
Dióxido de carbono (CO ₂)	Analisador de dióxido de carbono, modelo C-02 (do fabricante <i>Instrutherm Instrumentos de Medição Ltda</i>), baseado na técnica de detecção de infravermelhos não-dispersivos (<i>NDIR – non-dispersive infrared</i>).

O monitoramento dos parâmetros OD, pH, temperatura, N₂O e CO₂ eram realizados em tempo real, durante o ciclo de funcionamento do RBSG. A análise de granulometria era realizada após o término do ciclo do RBSG. A incubação das amostras para determinação da DBO_{5,20} era feita no mesmo dia do ciclo.

Para análise de nitrogênio amoniacal e de NT, quando não realizadas no dia da coleta, as amostras eram mantidas congeladas, de forma que as suas características fossem preservadas. Esse procedimento de congelamento também era utilizado para as amostras referentes à cromatografia iônica.

A quantificação da série de sólidos (SST, SSV e SSF) era realizada no dia da coleta. Caso o procedimento tivesse de ser

fracionado, as membranas eram mantidas em dessecador, para posterior continuidade da análise. No caso da DQO, a análise era realizada no dia da coleta, e as amostras eram mantidas acidificadas e congeladas para uma eventual necessidade de repetição da análise.

3.8 Índice volumétrico de lodo

Pelo fato de a biomassa granular apresentar elevada densidade e rápida sedimentação em comparação ao lodo convencional, é importante determinar os valores do “IVL dinâmico”. Neste estudo, isso foi feito de acordo com a metodologia proposta por Schwarzenbeck et al. (2004). Para isso, foram calculados, além dos valores de IVL_{30} , os valores de IVL_5 e de IVL_{10} , referentes aos tempos de sedimentação de 5 e de 10 minutos, respectivamente. Os cálculos do IVL_5 e do IVL_{10} foram realizados analogamente ao cálculo do IVL_{30} , utilizando-se a Equação 1.

$$IVL_{(t)} = \frac{H_{(t)} \times 10^6}{H_0 \times SST}$$

(Equação 1)

Onde:

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

$H_{(t)}$ = Altura de lodo sedimentado após “t” minutos (m);

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

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

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

Para interpretar os valores de IVL_{30} obtidos, foram utilizadas as faixas de sedimentação sugeridas por Von Sperling (2007), apresentadas na Tabela 3. É importante ressaltar que quanto melhor forem as características de sedimentação da biomassa, mais próximos tendem a ser os valores de IVL_5 , IVL_{10} e IVL_{30} . Em uma situação ideal, na qual a sedimentação da biomassa ocorre muito rapidamente, os valores de IVL_5 , de IVL_{10} e de IVL_{30} são iguais, indicando que a sedimentação foi concluída durante os primeiros 5 minutos.

Tabela 3 – Faixas de classificação da sedimentação do lodo de acordo com o IVL₃₀ propostas por Von Sperling (2007).

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

3.9 Carga volumétrica aplicada

A carga volumétrica (CV) aplicada ao reator, para a matéria orgânica (DQO) ou nitrogenada (NH₄⁺-N) foi calculada utilizando-se a Equação 2.

$$CV = \frac{S_i \times Q_d}{V_u \times 1000}$$

(Equação 2)

Onde:

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

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

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

V_u = Volume útil do reator (m³).

3.10 Tempo de retenção de sólidos

O tempo de retenção de sólidos (idade do lodo) no reator foi calculado utilizando-se a Equação 3, de acordo com as recomendações de Artan e Orhon (2005).

$$\theta_c = \frac{X_{SSV} \times V_R}{\frac{X_f \times V_e}{t_c}}$$

(Equação 3)

Onde:

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

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

V_R = Volume de líquido no reator (L);

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

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

t_c = Tempo do ciclo (dia).

3.11 Tempo de retenção hidráulica

O TRH, correspondente ao tempo médio que o efluente permanece no reator, foi calculado de acordo com a equação 4.

$$TRH = \frac{V_u}{V_{et}/t_c}$$

(Equação 4)

Onde:

TRH = Tempo de retenção hidráulica (h);

V_u = Volume útil do reator (L);

V_{et} = Volume de efluente tratado em um ciclo do RBSG (L);

t_c = tempo de duração do ciclo (h).

3.12 Velocidade mínima de sedimentação

A velocidade mínima de sedimentação refere-se à menor velocidade de sedimentação que uma partícula pode ter, para que a sua permanência no interior do reator seja garantida após as etapas de sedimentação/descarte. Este parâmetro foi calculado de acordo com a Equação 5.

$$V_{min, sed} = \frac{H_d}{T_s}$$

(Equação 5)

Onde:

$V_{\min, \text{sed}}$ = Velocidade mínima de sedimentação (cm/min);

H_d = Altura da coluna líquida de efluente descartado a cada ciclo (cm);

T_s = Duração da fase de sedimentação do ciclo do RBSG (min).

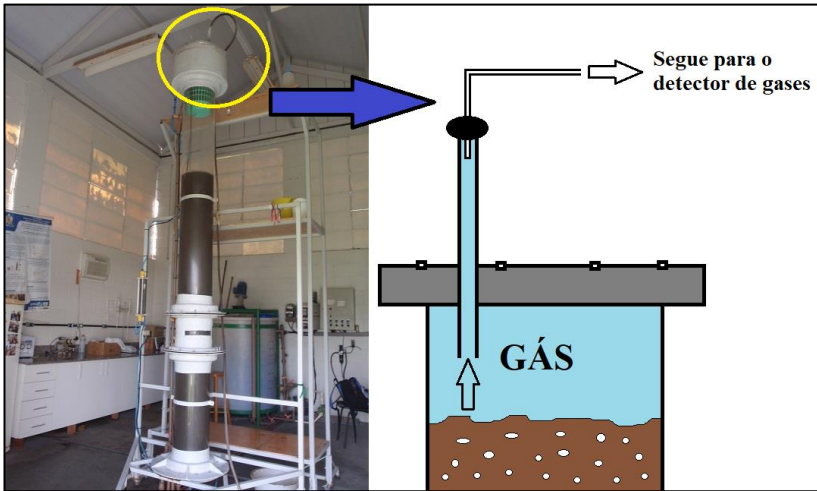
3.13 Medição das emissões de óxido nitroso

Para medir a concentração de N_2O emitida pelo sistema, foi necessário selar hermeticamente a parte superior do reator e permitir a saída de ar por um único canal. Isso foi feito utilizando uma tampa, fitas de vedação e uma mangueira de policloreto de vinila (PVC) transparente (Figura 8). Este dispositivo impedia saídas difusas de ar, e a mangueira conduzia todo o fluxo de ar proveniente do sistema ao fundo de um recipiente contendo 4 litros de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 3M com adição de 20 mL de uma solução de 0,4% timolftaleína (indicador de pH). O preparo dessa solução foi feito com base nas instruções do manual de operação e de manutenção do sistema automático de teste de potencial metanogênico (BIOPROCESS CONTROL, 2013).

Essa solução tinha como função capturar o CO_2 do ar, evitando uma possível interferência deste gás na análise de N_2O , conforme foi observado por Hassouna et al. (2013). O fluxo de ar emitido pelo reator borbulhava através dessa solução, e em seguida era capturado por uma pequena mangueira acoplada ao analisador de gases, que indicava a concentração de N_2O emitida pelo reator.

Foi utilizado um analisador de gases da marca *Edinburgh*, modelo *Guardian SP*, baseado em tecnologia de raios infravermelhos com comprimento de onda duplo não dispersivo, sendo esse tipo de equipamento frequentemente utilizado em pesquisas similares (MEZZARI et al., 2013; ANGNES et al., 2013; MIKOLA et al., 2014). A faixa de detecção abrangida pelo equipamento é de 0 a 1000 ppm, com precisão de 2 ppm. A leitura da concentração de N_2O foi feita continuamente, e os dados foram coletados em intervalos de 15 segundos.

Figura 8 – Detalhe da mangueira condutora de gases (à esquerda) e esquema da parte superior do RBSG com a tampa hermética (à direita).



3.14 Metodologia matemática utilizada para quantificação das emissões de N_2O gasoso

Os dados brutos indicados pelo analisador de gases, referentes à emissão de N_2O pelo RBSG, tiveram de ser refinados de forma a transformá-los em parâmetros quantificáveis e comparáveis com outros resultados existentes na literatura científica. As transformações matemáticas aplicadas aos dados brutos encontram-se apresentadas a seguir.

Conversão da unidade de concentração

O analisador de gases indica a concentração de N_2O em ppm_v (partes por milhão, em volume), que é a unidade habitual para medição da concentração de uma amostra gasosa. Entretanto, esta unidade não é a mais adequada para os cálculos referentes à emissão mássica gasosa, e, portanto, teve de ser convertida.

É importante ressaltar que:

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

Os cálculos posteriores foram feitos a partir da concentração expressa em massa por volume (gramas de N_2O por litro de ar). Para fazer a conversão necessária, foi utilizada a Lei dos Gases Ideais. É importante frisar que a maioria dos gases reais se comporta como um gás ideal em condições distantes da transição de fases (processos de liquefação e de sublimação). Dessa forma, nas condições de monitoramento do reator, o N_2O foi considerado um gás ideal.

A Lei dos Gases Ideais, também conhecida como Equação de Clapeyron (Equação 6), relaciona entre si as variáveis pressão, volume, temperatura e número de mols, por meio da constante universal dos gases perfeitos. Esta lei é expressa por meio da seguinte razão:

$$n = \frac{P \times V}{R \times T}$$

(Equação 6)

Onde:

P = Pressão local, em [atm];

V = Volume ocupado pelo gás, em [L];

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

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

T = Temperatura (Kelvin).

Utilizando a Equação 6, pode-se determinar a massa de N_2O correspondente a 1 litro de N_2O :

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

Considerando uma condição média padrão de temperatura igual a 25°C (298,15 K) e pressão igual a 1 atm, tem-se:

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

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

Conclui-se, portanto, que, em 1 L de N_2O , tem-se 1,7985 gramas de N_2O . Voltando à notação inicial de concentração, e substituindo o numerador:

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

E, assim, chega-se à relação de transformação de ppm para g/L:

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

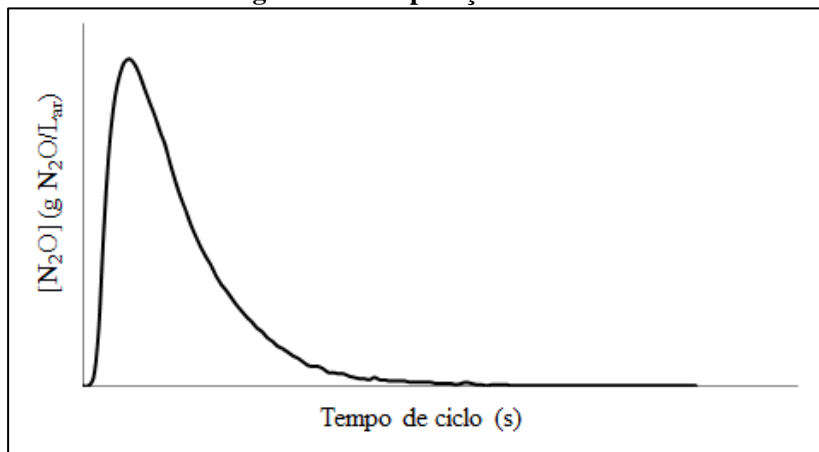
Portanto, a 25°C e sob 1 atm de pressão, 1 ppm de N_2O equivale a $1,7985 \cdot 10^{-6}$ g N_2O por litro de ar. É importante ressaltar que essa conversão depende da temperatura do gás, de forma que esse cálculo foi corrigido e ajustado para a temperatura registrada em cada dia de monitoramento de N_2O .

Determinação da área do gráfico de concentração *versus* tempo

Em seguida, plota-se um gráfico da variação da concentração de N_2O emitida pelo reator (com as unidades já convertidas) ao longo do tempo do ciclo. Como o intervalo entre as medições de concentrações de N_2O foi curto (15 segundos), é possível gerar uma curva bastante representativa, sem precisar fazer interpolações de valores.

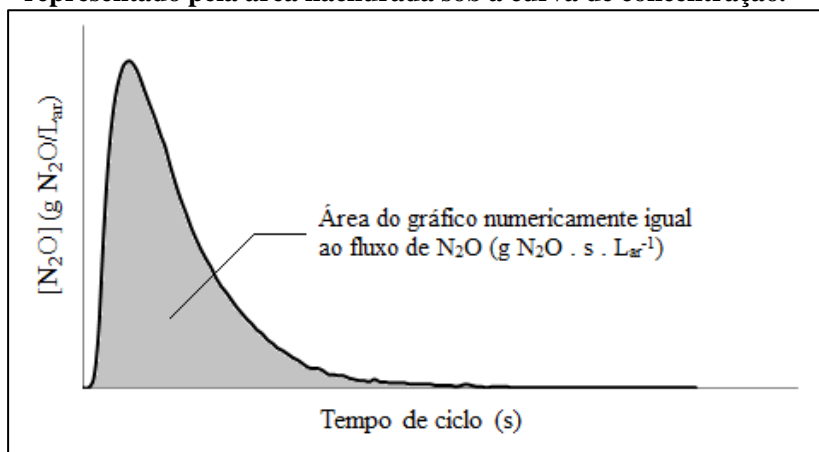
O gráfico de concentração de N_2O *versus* tempo apresenta um ou mais picos de emissão de N_2O , associados ao início da aeração, seguidos de decaimentos subsequentes. Na Figura 9, pode-se visualizar o comportamento genérico da variação da concentração de N_2O durante um ciclo de uma das estratégias de operação do reator.

Figura 9 – Perfil padrão da variação da concentração de N_2O durante um ciclo genérico de operação do reator.



O fluxo de N_2O advindo do RBSG, expresso em “gramas de N_2O ·segundo/litro de ar”, foi determinado calculando-se a área sob a curva de variação da concentração de N_2O ao longo do tempo de ciclo. A área hachurada indicada na Figura 10 representa o valor numérico do fluxo de N_2O .

Figura 10 – Indicação do fluxo de N_2O advindo do reator, representado pela área hachurada sob a curva de concentração.



Conhecendo as coordenadas dos pontos experimentais utilizados para plotar o gráfico, e aplicando o princípio matemático conhecido como método do trapézio composto, é possível calcular a área sob a curva, representada por uma integral definida.

A integral definida calculada pelo método do trapézio composto é expressa da seguinte forma (Equação 7):

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

(Equação 7)

Onde:

- $\int (C_{N_2O} \times dt)$ = Integral da variação da concentração de N₂O ao longo do tempo (numericamente igual à área sob a curva do gráfico), em [g N₂O·segundo/L_{ar}];

- $C_{N_2O_1}$ = Concentração de N₂O referente ao primeiro ponto do gráfico, em [g N₂O/L_{ar}];

- $C_{N_2O_2}$ = Concentração de N₂O referente ao segundo ponto do gráfico, em [g N₂O/L_{ar}];

- $C_{N_2O_x}$ = Concentração de N₂O referente ao x-ésimo ponto do gráfico, em [g N₂O/L_{ar}];

- $C_{N_2O_n}$ = concentração de N₂O referente ao último ponto do gráfico, em [g N₂O/L_{ar}];

- Δt = intervalo de tempo entre duas medições consecutivas de N₂O (igual a 15 segundos).

Quantificação mássica do N₂O emitido

Para quantificar a massa de N₂O emitida pelo RBSG em um ciclo de funcionamento, multiplica-se o valor da integral da concentração de N₂O ao longo do tempo ($\int (C_{N_2O} \times dt)$), calculada anteriormente, expressa em “gramas de N₂O·segundo/L_{ar}”, pela vazão de ar aplicada ao reator (medida pelo rotâmetro), de acordo com a Equação 8.

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

(Equação 8)

Onde:

- m_{N_2O} = Massa total de N_2O liberada, em [gramas];

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

- Q_{ar} = Vazão de ar medida pelo rotâmetro, em [Litros/minuto];

- $\frac{1}{60}$ = Fator de conversão de [Litros/minuto] para [Litros/segundo].

Quando se trabalha com transformações e balanços de nitrogênio, é essencial que as formas nitrogenadas envolvidas sejam expressas em termos de N, para permitir a soma parcial das frações presentes. Isso é feito considerando apenas a massa de átomos de N de cada composto, sem considerar a massa de átomos de outros elementos. O N_2O , então, deve ser expresso na forma N_2O-N , e essa conversão é feita por meio da Equação 9.

$$m_{N_2O-N} = m_{N_2O} \times \frac{28 \frac{g N}{mol N_2O}}{44 \frac{g N_2O}{mol N_2O}}$$

(Equação 9)

Onde:

- m_{N_2O-N} = Massa de N_2O expressa em termos de nitrogênio, em [gramas de N_2O-N];

- m_{N_2O} = Massa de N_2O , em [gramas de N_2O];

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

- 44 = Massa molar do N_2O , em [gramas de $N_2O/mol N_2O$].

Cálculo da massa e do percentual de nitrogênio removido (convertido a N_2 e a N_2O)

Durante o processo de tratamento de efluentes, é possível e desejável que ocorra a remoção do nitrogênio existente na massa

líquida, por meio do processo sequencial de nitrificação e desnitrificação, cujo produto final é o N_2 . Essa remoção, provocada pela transferência do nitrogênio para a fase gasosa, pode ser quantificada relacionando-se as concentrações de nitrogênio total do afluente e do efluente do reator com o volume de efluente tratado. Para realizar esse cálculo, foi utilizada a Equação 10.

$$m_{Nr} = (NT_A - NT_E) \times V_{et} \times \frac{1}{1000} \quad \text{(Equação 10)}$$

Onde:

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

Dessa forma, a massa de nitrogênio convertido a N_2 pode ser calculada com base na diferença entre a massa total de nitrogênio removido (m_{Nr}) e a massa liberada de óxido nitroso expressa em termos de nitrogênio (m_{N_2O-N}), utilizando-se a Equação 11.

$$m_{N_2} = m_{Nr} - m_{N_2O-N} \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde:

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

A partir dos valores calculados anteriormente, pode-se determinar a porcentagem da remoção referente a N_2O , e a porcentagem da remoção referente a N_2 , como mostrado na Equação 12 e na Equação 13.

$$R_{N_2O}(\%) = \frac{m_{N_2O-N}}{m_{Nr}} \times 100$$

(Equação 12)

$$R_{N_2}(\%) = \frac{m_{N_2}}{m_{Nr}} \times 100$$

(Equação 13)

Onde:

- R_{N_2O} = Fração da remoção correspondente à formação de N_2O , em [%];
- R_{N_2} = Fração da remoção correspondente à formação de N_2 , em [%];
- m_{N_2O-N} = Massa de N_2O liberado expressa em termos de nitrogênio, em [gramas de N_2O-N];
- m_{N_2} = Massa de N_2 liberado, em [gramas de N];
- m_{Nr} = Massa total de nitrogênio removido, em [gramas de N].

Cálculo da fração de nitrogênio afluyente convertida a óxido nitroso gasoso

Utilizando os dados calculados anteriormente, e relacionando-os com outras variáveis obtidas experimentalmente, pode-se determinar a porcentagem do nitrogênio afluyente ao RBSG que foi convertida a óxido nitroso durante o processo de tratamento. Esse valor assume grande importância para a análise dos resultados do presente trabalho, e foi calculado conforme mostrado na Equação 14.

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

(Equação 14)

Onde:

- $Conversão_{N_{af} \rightarrow N_2O-N_g}$ = Fração do nitrogênio afluyente ao reator convertido a N_2O gasoso, em [%];
- m_{N_2O-N} = Massa de N_2O liberado expressa em termos de nitrogênio, em [gramas de N_2O-N];

- NT_A = Concentração de nitrogênio total afluyente ao reator, em [mg N/litro];
- $\frac{1}{1000}$ = Fator de conversão de [mg/L] para [g/L];
- V_{et} = Volume de efluente tratado em uma batelada, em [litros].

Fator de emissão de N₂O gasoso (FE_{N₂O})

O parâmetro utilizado para relacionar a emissão mássica de N₂O, por um sistema de tratamento de efluentes, com a quantidade de pessoas geradoras do efluente e com o tempo é conhecido como fator de emissão (FE). O FE é calculado com base na massa de N₂O liberada, na geração *per capita* de esgoto e no volume de efluente tratado, por meio da Equação 15.

$$FE_{N_2O} = m_{N_2O-N} \times \frac{Q_{ep}}{V_{et}} \times 365$$

(Equação 15)

Onde:

- FE_{N₂O} = Fator de Emissão de N₂O, em [gramas de N₂O-N/pessoa·ano];
- m_{N_2O-N} = Massa de N₂O liberado em um ciclo, expressa em termos de nitrogênio, em [gramas de N₂O-N];
- Q_{ep} = Geração *per capita* diária de esgoto, em [L_{esgoto}/pessoa·dia];
- V_{et} = Volume de efluente tratado em um ciclo, em [litros].

Fator de Emissão de N₂O Baseado na Vazão (FEBV_{N₂O}) – Flow-Based Emission Factor

Além do FE, outro parâmetro utilizado para quantificar a emissão de N₂O por sistemas de tratamento de efluentes é o fator de emissão baseado na vazão (FEBV). Esse fator é bastante útil, pelo fato de não depender de uma estimativa da geração *per capita* de esgoto, como ocorre com o FE. Dessa forma, o FEBV relaciona diretamente a quantidade de N₂O emitida com o volume de efluente tratado, o que pode facilitar a comparação de emissões entre diferentes sistemas de

tratamento. O cálculo do $FEBV_{N_2O}$ foi realizado de acordo com a Equação 16.

$$FEBV_{N_2O} = \frac{m_{N_2O-N}}{V_{et}}$$

(Equação 16)

Onde:

- $FEBV_{N_2O}$ = Fator de emissão baseado na vazão, em [g N_2O -N/L];
- m_{N_2O-N} = Massa de N_2O , expressa em termos de nitrogênio, emitida em um ciclo, em [gramas de N_2O -N];
- V_{et} = Volume de efluente tratado em um ciclo, em [litros].

3.15 Medição da concentração de N_2O dissolvido no meio líquido

Na E-IV foram monitoradas as concentrações de N_2O dissolvido no meio líquido durante o ciclo de funcionamento do reator, adicionalmente ao monitoramento do N_2O liberado para a atmosfera, mencionado anteriormente. Esse parâmetro adicional é importante para auxiliar a compreensão da dinâmica de produção de N_2O pelo RBSG.

Para isso, foi utilizada uma sonda medidora de N_2O dissolvido (*N_2O Wastewater Sensor System*, da fabricante *Unisense Environment A/S*). O equipamento permite a leitura direta, contínua, e em tempo real, das concentrações de N_2O dissolvido no licor misto do RBSG, e possui *data logger* que armazena os resultados automaticamente. De forma a manter a precisão dos resultados, é feita a calibração da sonda quando necessário. Como o sensor não depende do fluxo de ar, é possível monitorar as concentrações de N_2O inclusive nas etapas de enchimento, anóxica e de sedimentação.

Os valores das concentrações indicadas pelo equipamento são expressos em “mg N_2O -N/L”, e o sensor apresenta faixa de leitura que varia de 0 a 1,5 mg N_2O -N/L, com limite de detecção de 0,005 mg N_2O -N/L. O equipamento não apresenta nenhuma interferência relevante conhecida.

Quantificação mássica do N₂O-N dissolvido liberado pelo RBSG

Para determinar a massa de nitrogênio na forma de N₂O dissolvido liberado pelo reator, foi utilizada a Equação 17.

$$m_{N_2O-N_d} = C_{N_2O-N_d} \times \frac{1}{1000} \times V_{et} \quad \text{(Equação 17)}$$

Onde:

- $m_{N_2O-N_d}$ = Massa de nitrogênio na forma de N₂O dissolvido liberado pelo reator em uma batelada, em [g N₂O-N/ciclo];
- $C_{N_2O-N_d}$ = Concentração de N₂O-N dissolvido no efluente de saída do reator, em [mg N₂O-N/L];
- $\frac{1}{1000}$ = Fator de conversão de [mg N₂O-N/L] para [g N₂O-N/L];
- V_{et} = Volume de efluente tratado, em [litros/ciclo].

Emissão diária de N₂O dissolvido

A emissão diária de N₂O dissolvido expresso em termos de nitrogênio lançada no meio líquido pelo RBSG após o tratamento foi calculada de acordo com a Equação 18.

$$ED_{N_2O-N_d} = m_{N_2O-N_d} \times NBD \quad \text{(Equação 18)}$$

Onde:

- $ED_{N_2O-N_d}$ = Emissão diária de nitrogênio na forma de N₂O dissolvido liberado pelo reator no meio líquido após o tratamento, em [g N₂O-N/dia];
- $m_{N_2O-N_d}$ = Massa de nitrogênio na forma de N₂O dissolvido liberado pelo reator em uma batelada, em [g N₂O-N/ciclo];
- NBD = número de ciclos que o RBSG realiza diariamente, em [ciclos/dia].

Fator de lançamento de N₂O dissolvido (FL_{N₂O})

Analogamente ao FE, utilizado para o N₂O gasoso, utilizou-se o parâmetro chamado de “fator de lançamento” para relacionar a quantidade de N₂O dissolvido presente no efluente do reator, que é lançada no meio, com a quantidade de pessoas geradoras do efluente e com o tempo. O FL é calculado com base na massa de N₂O dissolvido liberada, na geração per capita de esgoto e no volume de efluente tratado, por meio da Equação 19.

$$FL_{N_2O} = m_{N_2O-N_d} \times \frac{Q_{ep}}{V_{et}} \times 365$$

(Equação 19)

Onde:

- FL_{N₂O} = Fator de Lançamento de N₂O dissolvido, em [gramas de N₂O-N/pessoa·ano];

- m_{N₂O-N_d} = Massa de N₂O dissolvido liberado em um ciclo, expressa em termos de nitrogênio, em [gramas de N₂O-N];

- Q_{ep} = Geração per capita diária de esgoto, em [L_{esgoto}/pessoa·dia];

- V_{et} = Volume de efluente tratado em um ciclo, em [litros].

Fator de Lançamento de N₂O dissolvido Baseado na Vazão (FLBV_{N₂O})

Outro parâmetro importante para quantificar a emissão de N₂O dissolvido é o fator de lançamento baseado na vazão. Sua utilização é devida ao fato de ele não depender de uma estimativa da geração *per capita* de esgoto, uma vez que relaciona diretamente a quantidade de N₂O lançada com o volume de efluente tratado, facilitando comparações com outros estudos.

O fator de lançamento baseado na vazão, referente ao N₂O dissolvido, foi calculado de acordo com a Equação 20.

$$FLBV_{N_2O} = \frac{m_{N_2O-N}}{V_{et}}$$

(Equação 20)

Onde:

- $FLBV_{N_2O}$ = Fator de lançamento de N_2O dissolvido baseado na vazão, em [g N_2O -N/L];
- $m_{N_2O-N_d}$ = Massa de N_2O dissolvido liberado em um ciclo, expressa em termos de nitrogênio, em [gramas de N_2O -N];
- V_{et} = Volume de efluente tratado em um ciclo, em [litros].

Cálculo da fração de nitrogênio afluyente convertida a N_2O dissolvido

Determinou-se a conversão de nitrogênio afluyente ao reator a N_2O dissolvido por meio da Equação 21.

$$Conversão_{N_{af} \rightarrow N_2O-N_d} (\%) = \frac{m_{N_2O-N_d}}{NT_A \times \frac{1}{1000} \times V_{et}} \times 100$$

(Equação 21)

Onde:

- $Conversão_{N_{af} \rightarrow N_2O-N_d}$ = Fração do nitrogênio afluyente ao reator convertida a N_2O dissolvido no efluente de saída do reator, em [%];
- $m_{N_2O-N_d}$ = Massa de N_2O dissolvido expressa em termos de nitrogênio, presente no efluente de saída do RBSG, em [gramas de N_2O -N];
- NT_A = Concentração de nitrogênio total afluyente ao reator, em [mg N/litro];
- $\frac{1}{1000}$ = Fator de conversão de [mg/L] para [g/L];
- V_{et} = Volume de efluente tratado em um ciclo do RBSG, em [litros].

Conversão total de nitrogênio afluyente a N_2O (gasoso e dissolvido)

Conhecendo-se as frações de nitrogênio convertidas a N_2O gasoso e a N_2O dissolvido, pode-se determinar a conversão total de nitrogênio afluyente a N_2O , por meio da Equação 22.

$$\begin{aligned} & \text{Convers\~{a}o}_{N_{af} \rightarrow N_2O-N_{TOTAL}} (\%) \\ & = \text{Convers\~{a}o}_{N_{af} \rightarrow N_2O-N_g} (\%) + \text{Convers\~{a}o}_{N_{af} \rightarrow N_2O-N_d} (\%) \end{aligned} \quad \text{(Equa\~{c}\~{a}o 22)}$$

Onde:

- $\text{Convers\~{a}o}_{N_{af} \rightarrow N_2O-N_{TOTAL}}$ = Convers\~{a}o total do nitrog\~{e}nio afluyente ao reator a N_2O (gasoso e dissolvido), em [%];

- $\text{Convers\~{a}o}_{N_{af} \rightarrow N_2O-N_g}$ = Fra\~{c}\~{a}o do nitrog\~{e}nio afluyente ao reator convertido a N_2O gasoso, em [%];

- $\text{Convers\~{a}o}_{N_{af} \rightarrow N_2O-N_d}$ = Fra\~{c}\~{a}o do nitrog\~{e}nio afluyente ao reator convertido a N_2O dissolvido no efluente de sa\~{i}da do reator, em [%].

3.16 Medi\~{c}\~{a}o das emiss\~{o}es de CO_2

Durante a E-IV, foram, tamb\~{e}m, realizadas medi\~{c}\~{o}es da concentra\~{c}\~{a}o de CO_2 emitida pelo RBSG. A emiss\~{a}o gasosa foi capturada utilizando-se uma mangueira pl\~{a}stica, cujas extremidades estavam localizadas em um bocal posicionado na tampa superior do reator (extremidade de montante) e pr\~{o}xima ao analisador de di\~{o}xido de carbono (extremidade de jusante). O fluxo de ar era, ent\~{a}o, absorvido pelo conector de entrada de g\~{a}s do equipamento de leitura da concentra\~{c}\~{a}o de CO_2 .

O equipamento utilizado foi um analisador de di\~{o}xido de carbono, modelo C-02, do fabricante *Instrutherm Instrumentos de Medi\~{c}\~{a}o Ltda.* Seu funcionamento se baseia nas propriedades naturais das mol\~{e}culas de CO_2 e na absor\~{c}\~{a}o de luz de um comprimento de onda espec\~{i}fico, e fundamenta-se no princ\~{i}pio de que a concentra\~{c}\~{a}o de CO_2 \u00e9 diretamente proporcional \u00e0 absor\~{c}\~{a}o de luz pelas mol\~{e}culas. Essa t\~{e}cnica \u00e9 conhecida como detec\~{c}\~{a}o de infravermelhos n\~{a}o-dispersivos (*NDIR – non-dispersive infrared*). A medi\~{c}\~{a}o \u00e9 feita pela passagem do g\~{a}s, por difus\~{a}o, atrav\~{e}s de orif\~{i}cios sensores de CO_2 NDIR de comprimento de onda duplo.

A faixa de leitura do analisador de CO_2 utilizado \u00e9 de 0 a 6000 ppm, com resolu\~{c}\~{a}o de 1 ppm e precis\~{a}o de 3%. O equipamento conta com o modo autom\~{a}tico de coleta de dados (*data logger*), possibilitando a grava\~{c}\~{a}o de resultados uma vez a cada segundo. O valor da

concentração atmosférica de CO₂ (branco) foi descontado do valor marcado pelo analisador de gases, para que fosse contabilizado apenas o CO₂ gerado no processo de tratamento.

3.17 Metodologia matemática utilizada para quantificação das emissões de CO₂

Após a coleta dos dados de concentração indicados pelo analisador de CO₂, houve a necessidade de transformá-los em parâmetros que pudessem ser quantificados e comparados com valores obtidos em estudos similares. A seguir, são apresentadas as conversões matemáticas que foram utilizadas para tal fim.

Conversão da unidade de concentração

A unidade dos valores apresentados pelo analisador de gases é o ppm_v (partes por milhão, em volume), sendo esta unidade bastante usual para indicar a concentração de um gás. Porém, ela não pode ser utilizada diretamente nos cálculos subsequentes, e, dessa forma, faz-se necessário a sua conversão, apresentada nos passos a seguir.

Sabe-se que:

$$1 \text{ ppm } CO_2 \text{ no ar} = \frac{1 \text{ L } CO_2}{10^6 \text{ L ar}}$$

Para prosseguir com os cálculos seguintes, é necessário expressar a concentração de CO₂ em massa por volume (gramas de CO₂ por litro de ar). Essa conversão é feita com base na Lei dos Gases Ideais, uma vez que o CO₂ pode ser considerado um gás ideal nas condições de temperatura e pressão em que o presente estudo foi realizado.

A Lei dos Gases Ideais, ou Equação de Clapeyron (Equação 6, apresentada no item 3.16), é utilizada para relacionar os valores de volume, temperatura, pressão e número de mols, por meio da constante universal dos gases perfeitos (R). A partir da Equação 6, determina-se a massa de CO₂ correspondente a 1 litro de CO₂:

$$\frac{P \times V}{R \times T} = n = \frac{\text{massa } CO_2}{\text{massa molar } CO_2}$$

Sob condições de 1 atmosfera de pressão e temperatura de 25°C, ou 298,15 Kelvin, tem-se:

$$\frac{1 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,08205746 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} \times 298,15\text{K}} = \frac{\text{massa } CO_2}{44 \frac{\text{g } CO_2}{\text{mol } CO_2}}$$

$$\text{massa } CO_2 = 1,7985 \text{ g}$$

Dessa forma, fica comprovado que o volume de 1 L de CO₂ apresenta uma massa de 1,7985 gramas de CO₂. Voltando à notação inicial de concentração, e substituindo o numerador:

$$1 \text{ ppm } CO_2 = \frac{1 \text{ L } CO_2}{10^6 \text{ L ar}} = \frac{1,7985 \text{ g } CO_2}{10^6 \text{ L ar}}$$

Portanto, obtém-se a relação de transformação da concentração em “ppm_v” para “grama por litro”:

$$1 \text{ ppm } CO_2 = \frac{1,7985 \times 10^{-6} \text{ g } CO_2}{\text{L ar}}$$

Dessa forma, conclui-se que, sob condições de 1 atmosfera de pressão e temperatura de 25°C, 1 ppm de CO₂ corresponde a 1,7985·10⁻⁶ gramas de CO₂ por litro de ar. É importante destacar que essa relação depende da temperatura do gás analisado, e, portanto, esse cálculo foi corrigido e ajustado para a temperatura registrada durante cada monitoramento de CO₂.

A partir do conhecimento da concentração de CO₂ expressa em massa por volume (gramas de CO₂ por litro de ar), pode-se prosseguir com os cálculos seguintes.

Determinação da área do gráfico de concentração *versus* tempo

Uma vez conhecidas as concentrações de CO₂ na unidade desejada, prossegue-se com a plotagem de um gráfico da variação da

concentração de CO₂ emitido pelo reator durante o ciclo operacional. Pelo fato de o intervalo entre as medições de concentrações de CO₂ ser curto, a curva gerada é bastante representativa, e não há a necessidade de se fazer interpolações de valores.

O fluxo de CO₂ advindo do RBSG, expresso em “gramas de CO₂·segundo/litro de ar”, foi determinado calculando-se a área sob a curva de variação da concentração de CO₂ ao longo do tempo de ciclo.

Conhecendo as coordenadas dos pontos experimentais utilizados para plotar o gráfico, e aplicando o princípio matemático conhecido como método do trapézio composto, é possível calcular a área sob a curva, representada por uma integral definida.

A integral definida calculada pelo método do trapézio composto é expressa da seguinte forma:

$$\int (C_{CO_2} \times dt) = (C_{CO_{21}} + C_{CO_{22}}) * \frac{\Delta t}{2} + (C_{CO_{22}} + C_{CO_{23}}) * \frac{\Delta t}{2} + \dots + (C_{CO_{2n-1}} + C_{CO_{2n}}) * \frac{\Delta t}{2},$$

(Equação 23)

Onde:

- $\int (C_{CO_2} \times dt)$ = Integral da variação da concentração de CO₂ ao longo do tempo (numericamente igual à área sob a curva do gráfico), em [g CO₂·segundo/L_{ar}];

- $C_{CO_{21}}$ = Concentração de CO₂ referente ao primeiro ponto do gráfico, em [g CO₂/L_{ar}];

- $C_{CO_{22}}$ = Concentração de CO₂ referente ao segundo ponto do gráfico, em [g CO₂/L_{ar}];

- $C_{CO_{2x}}$ = Concentração de CO₂ referente ao x-ésimo ponto do gráfico, em [g CO₂/L_{ar}];

- $C_{CO_{2n}}$ = concentração de CO₂ referente ao último ponto do gráfico, em [g CO₂/L_{ar}];

- Δt = intervalo de tempo entre duas medições consecutivas de CO₂ (igual a 1 segundo).

Quantificação mássica do CO₂ emitido

Para quantificar a massa de CO₂ emitida pelo RBSG em um ciclo de funcionamento, multiplica-se o valor da integral da concentração de CO₂ ao longo do tempo ($\int(C_{CO_2} \times dt)$), calculada anteriormente, expressa em “gramas de CO₂-segundo/L_{ar}”, pela vazão de ar aplicada ao reator (medida pelo rotâmetro), de acordo com a Equação 24.

$$m_{CO_2} = \int(C_{CO_2} \times dt) \times Q_{ar} \times \frac{1}{60} \quad \text{(Equação 24)}$$

Onde:

- m_{CO_2} = Massa total de CO₂ liberada, em [gramas];
- $\int(C_{CO_2} \times dt)$ = Integral da variação da concentração de CO₂ ao longo do tempo, em [g CO₂-segundo/L_{ar}];
- Q_{ar} = Vazão de ar fornecida pelo compressor de aeração, em [Litros/minuto];
- $\frac{1}{60}$ = Fator de conversão de [Litros/minuto] para [Litros/segundo].

Quando se trabalha com transformações e balanços de carbono, é essencial que as formas carbonadas envolvidas sejam expressas em termos de C, para permitir a soma parcial das frações presentes. Isso é feito considerando apenas a massa de átomos de C de cada composto, sem considerar a massa de átomos de outros elementos. O CO₂, então, é expresso na forma CO₂-C, e essa conversão é feita por meio da Equação 25.

$$m_{CO_2-C} = m_{CO_2} \times \frac{12 \frac{g \ C}{mol \ CO_2}}{44 \frac{g \ CO_2}{mol \ CO_2}} \quad \text{(Equação 25)}$$

Onde:

- m_{CO_2-C} = Massa de CO₂ expressa em termos de carbono, em [gramas de CO₂-C];
- m_{CO_2} = Massa de CO₂, em [gramas de CO₂];

- 12 = Massa molar do CO₂ expressa em termos de carbono, em [gramas de CO₂-C/mol CO₂];
- 44 = Massa molar do CO₂, em [gramas de CO₂/mol CO₂].

Determinação da emissão de CO₂ com base nos valores de DBO afluente e efluente

Durante o processo de tratamento de águas residuárias, ocorre a remoção do carbono da fase líquida, por meio da síntese celular e da oxidação a compostos gasosos. A partir dos valores de DBO_{5,20} do afluente e do efluente do RBSG, e considerando-se o volume de efluente tratado em cada ciclo operacional, pode-se estimar a quantidade de CO₂ gerado e emitido durante o processo de tratamento. De acordo com a literatura científica pertinente, e considerando os coeficientes estequiométricos envolvidos, tem-se, para processos aeróbios, a relação de 1,375 grama de CO₂ emitido para cada grama de DBO removido (CAKIR e STENSTROM, 2005).

Dessa forma, a quantidade de CO₂ emitida em um ciclo de funcionamento do RBSG é calculada de acordo com a Equação 26.

$$Emissão\ CO_{2-ciclo} = \frac{(DBO_E - DBO_S) \times V_{et}}{1000} \times 1,375$$

(Equação 26)

Onde:

- Emissão CO_{2-ciclo} = Quantidade de CO₂ emitida pelo RBSG durante um ciclo de funcionamento, em [g CO₂/ciclo];
- DBO_E = Demanda Bioquímica de Oxigênio na entrada (afluente ao reator), em [mg/L];
- DBO_S = Demanda Bioquímica de Oxigênio na saída (efluente ao reator), em [mg/L];
- V_{et} = Volume de efluente tratado em um ciclo do RBSG, em [L];
- 1000 = Fator de conversão de [mg/L] para [g/L];
- 1,375 = Fator de conversão entre DBO removida e CO₂ emitido.

Com base no valor emitido em cada ciclo, é possível determinar a emissão diária, utilizando-se a Equação 27.

$$Emissão\ CO_{2-diária} = \frac{Emissão\ CO_{2-ciclo}}{t_c} \times \frac{24h}{dia}$$

(Equação 27)

Onde:

- Emissão $CO_{2-diária}$ = Quantidade de CO_2 emitida pelo RBSG durante um dia de funcionamento, em [g CO_2 /dia];
- Emissão $CO_{2-ciclo}$ = Quantidade de CO_2 emitida pelo RBSG durante um ciclo de funcionamento, em [g CO_2 /ciclo];
- t_c = Tempo de duração de um ciclo de funcionamento do RBSG, em [h];
- 24 = Fator de conversão de [dia] para [h];

Fator de Emissão de CO_2 (FE_{CO_2})

Para relacionar a emissão mássica de CO_2 pelo RBSG com a quantidade de pessoas geradoras do efluente e com o tempo, foi utilizado o valor do fator de emissão (FE) de CO_2 . O FE foi calculado com base na massa de CO_2 liberada, na geração *per capita* de esgoto e no volume de efluente tratado, por meio da Equação 28.

$$FE_{CO_2} = m_{CO_2-C} \times \frac{Q_{ep}}{V_{et}} \times 365$$

(Equação 28)

Onde:

- FE_{CO_2} = Fator de Emissão de CO_2 , em [gramas de CO_2-C /pessoa·ano];
- m_{CO_2-C} = Massa de CO_2 liberado em um ciclo do RBSG, expressa em termos de carbono, em [gramas de CO_2-C];
- Q_{ep} = Geração *per capita* diária de esgoto, em [L_{esgoto} /pessoa·dia];
- V_{et} = Volume de efluente tratado em um ciclo do RBSG, em [litros].

Fator de Emissão de CO_2 Baseado na Vazão ($FEBV_{CO_2}$) – Flow-Based Emission Factor

Para quantificar as emissões de CO_2 , também foi utilizado o fator de emissão baseado na vazão (FEBV), o qual, como mostrado

anteriormente, é bastante útil, pelo fato de não depender de uma estimativa da geração *per capita* de esgoto, como ocorre com o FE. Assim, o FEBV relaciona diretamente a quantidade de CO₂ emitida com o volume de efluente tratado, o que pode facilitar a comparação de emissões entre diferentes processos de tratamento de efluentes.

Para calcular o FEBV_{CO₂}, foi utilizada a Equação 29.

$$FEBV_{CO_2} = \frac{m_{CO_2-C}}{V_{et}}$$

(Equação 29)

Onde:

- FEBV_{CO₂} = Fator de emissão baseado na vazão, em [g CO₂-C/L];
- m_{CO_2-C} = Massa de CO₂ liberado em um ciclo do RBSG, expressa em termos de carbono, em [gramas de CO₂-C];
- V_{et} = Volume de efluente tratado em um ciclo do RBSG, em [litros].

3.18 Comparação entre os impactos gerados pelo N₂O e pelo CO₂

Além de quantificar, isoladamente, os fatores de emissão de N₂O e de CO₂, foi feita, também, uma comparação entre o “impacto de aquecimento global” (IAG) referente a cada um destes GEE. Primeiramente, foi necessário determinar o fator de emissão baseado na vazão (FEBV) de N₂O em termos de CO₂-equivalente, i.e., o fator de emissão de N₂O expresso em uma unidade-padrão, sendo o CO₂ o gás de referência. Essa padronização de unidades permite que sejam comparados os fatores e emissão de diferentes gases.

Para converter o fator de emissão de N₂O para uma unidade de CO₂-equivalente, foram utilizados os valores apresentados na Tabela 4, que apresenta os potenciais de aquecimento global (PAG) dos principais GEE relativos ao CO₂ para um horizonte de tempo de 100 anos. São mostrados os valores referentes a 3 relatórios de avaliação realizados pelo IPCC: o *Second Assessment Report* (SAR), de 1995; o *Fourth Assessment Report* (AR4), de 2007; e o *Fifth Assessment Report* (AR5), de 2014.

De acordo com o relatório AR5, sugere-se utilizar os valores mais recentes (referentes ao ano de 2014), apesar de também serem

listados valores anteriores, que às vezes são utilizados para fins de inventário e de comparação com outros documentos.

Dessa forma, para fins de cálculo, utilizou-se o fator 265 para realizar a conversão entre o fator de emissão expresso em N₂O para o fator de emissão expresso em CO₂-equivalente. Esse fator de conversão indica que, para uma mesma quantidade de N₂O e de CO₂, a quantidade de calor armazenada pelo N₂O é 265 vezes superior à quantidade armazenada pelo CO₂, em um horizonte de 100 anos.

Tabela 4 – Valores de potencial de aquecimento global (PAG) relativos ao CO₂ apresentados pelo IPCC ao longo das últimas décadas (1995-2014).

Designação industrial ou nome comum	Fórmula química	Valores de PAG para um horizonte de tempo de 100 anos		
		<i>Second Assessment Report (SAR) 1995</i>	<i>Fourth Assessment Report (AR4) 2007</i>	<i>Fifth Assessment Report (AR5) 2014</i>
Dióxido de carbono	CO ₂	1	1	1
Metano	CH ₄	21	25	28
Óxido nitroso	N ₂ O	310	298	265

Fonte: IPCC, 2014.

Portanto, o fator de emissão de N₂O baseado na vazão expresso em termos de CO₂-equivalente (FEBV_{N₂O(CO₂-eq)}) foi calculado de acordo com a Equação 30.

$$FEBV_{N_2O(CO_2-eq)} = FEBV_{N_2O} \times 265 \quad (\text{Equação 30})$$

Onde:

- FEBV_{N₂O(CO₂-eq)} = Fator de emissão de N₂O baseado na vazão expresso em termos de CO₂-equivalente, em [g CO₂-eq/L];

- FEBV_{N₂O} = Fator de emissão de N₂O baseado na vazão, em [g N₂O/L];

- 265 = Fator de conversão utilizado, de acordo com IPCC (2014).

Após conhecido o $FEBV_{N_2O(CO_2\text{-eq})}$, pode-se determinar o fator de emissão baseado na vazão total ($FEBV_{Total}$), por meio da Equação 31.

$$FEBV_{Total} = FEBV_{N_2O(CO_2\text{-eq})} + FEBV_{CO_2} \quad \text{(Equação 31)}$$

Onde:

- $FEBV_{Total}$ = Fator de emissão baseado na vazão total, em [g CO_2 -eq/L];
- $FEBV_{N_2O(CO_2\text{-eq})}$ = Fator de emissão de N_2O baseado na vazão expresso em termos de CO_2 -equivalente, em [g CO_2 -eq/L];
- $FEBV_{CO_2}$ = Fator de emissão de CO_2 baseado na vazão, em [g CO_2 /L].

É interessante, também, conhecer qual a fração do impacto de aquecimento global (IAG) correspondente a cada GEE. Nesta pesquisa, durante a E-IV, foram considerados os gases N_2O e CO_2 . O IAG percentual referente ao N_2O foi determinado a partir da Equação 32.

$$IAG_{N_2O} (\%) = \frac{FEBV_{N_2O(CO_2\text{-eq})}}{FEBV_{Total}} \times 100 \quad \text{(Equação 32)}$$

Onde:

- $IAG_{N_2O} (\%)$ = Impacto de aquecimento global proporcional ao N_2O , em [%];
- $FEBV_{N_2O(CO_2\text{-eq})}$ = Fator de emissão de N_2O baseado na vazão expresso em termos de CO_2 -equivalente, em [g CO_2 -eq/L];
- $FEBV_{Total}$ = Fator de emissão baseado na vazão total, em [g CO_2 -eq/L].

Analogamente, o IAG percentual referente ao CO_2 foi determinado a partir da Equação 33.

$$IAG_{CO_2} (\%) = \frac{FEBV_{CO_2}}{FEBV_{Total}} \times 100 \quad \text{(Equação 33)}$$

Onde:

IAG_{CO_2} (%) = Impacto de aquecimento global proporcional ao CO_2 , em [%];

- $FEBV_{CO_2}$ = Fator de emissão de CO_2 baseado na vazão, em [g CO_2/L].

- $FEBV_{Total}$ = Fator de emissão baseado na vazão total, em [g CO_2 -eq/L].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados referentes às estratégias operacionais E-I, E-II e E-III *

4.1.1 Características do esgoto sanitário

As características do esgoto sanitário utilizado para alimentar o sistema durante as estratégias operacionais E-I, E-II e E-III encontram-se apresentadas na Tabela 5. As variações de concentração observadas são explicadas pelo fato de se tratar de esgoto sanitário real, coletado diretamente do sistema público de esgotamento sanitário, que naturalmente apresenta variações no aporte de despejos recebidos. Além disso, a existência de infiltrações de águas pluviais na rede de esgotos sanitários também contribuiu para esta variação.

As características do esgoto bruto utilizado neste estudo são semelhantes ao que vem sendo observado há cerca de 20 anos de estudos realizados pelo LABEFLU (CAMPOS et al., 2002; LAMEGO NETO et al., 2010; COSTA et al., 2011; WAGNER e COSTA, 2013).

Considerando as faixas de concentração propostas por Metcalf e Eddy (2013), o esgoto sanitário utilizado neste estudo foi considerado de baixa concentração para a variável DQO solúvel e de alta concentração para a variável NH_4^+-N .

*Esses resultados deram origem ao artigo científico: “*Researching new ways to reduce N_2O emission from a granular sludge sequencing batch reactor treating domestic wastewater under subtropical climate conditions*” (DAUDT, G.C, XAVIER, J.A., MEOTTI, B., GUIMARÃES, L.B., COSTA, R.H.R.), *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol.36, No. 1, 2019.

Tabela 5 – Características do esgoto sanitário utilizado e cargas aplicadas ao sistema durante as estratégias operacionais E-I, E-II e E-III.

Parâmetro	Unidade	E-I	E-II	E-III
pH	-	6,64 ± 0,44	7,12 ± 0,10	6,98 ± 0,07
Temperatura	°C	21,6 ± 2,2	23,1 ± 2,0	26,2 ± 1,3
SST	mg/L	162 ± 35	216 ± 102	145 ± 48
DQO _{total}	mg/L	518 ± 95	498 ± 187	400 ± 101
DQO _{solúvel}	mg/L	252 ± 40	176 ± 43	186 ± 32
DBO _{5, 20}	mg/L	334 ± 60	290 ± 95	221 ± 36
NH ₄ ⁺ -N	mg/L	52 ± 9	47 ± 9	49 ± 10
NT	mg/L	62 ± 6	58 ± 5	61 ± 7
Carga orgânica (total)	kg DQO _t /m ³ .d	1,76 ± 0,32	1,69 ± 0,64	0,91 ± 0,23
Carga orgânica (solúvel)	kg DQO _s /m ³ .d	0,86 ± 0,14	0,60 ± 0,14	0,40 ± 0,07
Carga amoniacal	kg NH ₄ ⁺ -N/m ³ .d	0,17 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,11 ± 0,02

4.1.2 Características e composição da biomassa

Constatou-se a formação de LGA no sistema piloto, alimentado com esgoto sanitário contendo baixa concentração de substrato orgânico, sem haver adição de fonte externa de carbono e sem receber inoculação de biomassa durante sua partida (*start-up*). As concentrações médias de biomassa no licor misto foram 1.100 mg/L, 1.200 mg/L e 1.050 mg/L durante a E-I, a E-II e a E-III, respectivamente. As análises granulométricas indicaram que a fração granular da biomassa, ou seja, partículas com diâmetro entre 0,2 e 5,0 mm (LIU et al., 2010), durante as etapas E-I, E-II e E-III, foram de 66%, 32% e 59%, respectivamente.

Inicialmente, antes da formação dos grânulos, todas as partículas apresentaram diâmetro abaixo de 200 µm. No 16º dia de operação, 83% dos grânulos estavam com diâmetro acima de 200 µm, com 46% das partículas maiores que 600 µm. A fração granular da biomassa variou ao longo das estratégias estudadas, apresentando

diâmetro médio de 427 ± 89 , de 265 ± 51 e de 292 ± 54 μm para a E-I, a E-II e a E-III, respectivamente.

Considerando as dimensões do reator e as configurações do ciclo do RBSG em cada estratégia, verificou-se que o TRH foi de 7,13h na E-I e na E-II, e de 10,69h na E-III. Para as três estratégias, a velocidade de sedimentação mínima calculada para que as partículas da biomassa ficassem retidas no sistema foi de 7,47 cm/min. Partículas com velocidade de sedimentação inferior a esse valor foram eliminadas do sistema por *wash-out*.

Alguns grânulos de maiores dimensões puderam ser coletados manualmente e identificados visualmente. Esses apresentaram diâmetro entre 1 e 4 mm, como pode ser visto da Figura 11 (referente à E-I).

Figura 11 – Grânulos aeróbios cultivados no RBSG durante a E-I, visíveis sem utilização de instrumentação de aumento.



De acordo com de Kreuk et al. (2007), a biomassa é considerada predominantemente granular quando pelo menos 50% dos agregados biológicos apresentam diâmetro superior a 200 μm . Portanto, o lodo foi considerado predominantemente granular durante a E-I e a E-III. Entretanto, os mesmos autores notaram que outras características, tais como o IVL, também devem ser considerados na avaliação de sistemas com LGA.

Os valores médios de IVL_{30} foram 126, 118 e 70 mL/g para as E-I, E-II e E-III, respectivamente. Durante a E-I, o IVL_5 , o IVL_{10} e o IVL_{30} apresentaram a maior variação. Este fato pode ser atribuído à instabilidade da biomassa durante a formação e a estabilização dos grânulos, visto a granulação ser um processo gradual que envolve três estágios: (i) aclimação do lodo, (ii) agregação do lodo, e (iii) maturação do lodo (Wang et al., 2005). Baixos valores de IVL e razões $\text{IVL}_{30}/\text{IVL}_{10}$ próximas a 1 estão associadas a uma biomassa mais densa e

mais compacta, com boa sedimentabilidade. Em um estudo envolvendo LGA em um RBS operado em condições similares, Wagner e Costa (2013) verificaram que o IVL_{30} reduziu gradualmente e estabilizou em 53 mL/g após 100 dias de operação. Durante a E-II, os valores de IVL_5 , IVL_{10} e IVL_{30} foram mais próximos do que durante a E-I, indicando uma melhora na sedimentabilidade da biomassa. A razão IVL_{30}/IVL_{10} permaneceu em 0,8 entre o 149° e o 230° dias, indicando uma melhora na estabilidade estrutural dos grânulos e na compacidade da biomassa, mesmo com variações na concentração de biomassa no reator.

A E-III, que apresentou a fase anóxica mais longa, teve os valores de IVL_5 , de IVL_{10} e de IVL_{30} mais próximos entre si. O valor médio da razão IVL_{30}/IVL_{10} foi de $0,88 \pm 0,09$, alcançando o valor de 1,0 no 286° e no 356° dia. De acordo com de Kreuk et al. (2007), a razão IVL_{30}/IVL_{10} fornece uma importante informação a respeito da fração granular da biomassa. Quanto maior for essa razão, melhor será a sedimentabilidade e a compacidade dos grânulos. Além disso, a razão IVL_{30}/IVL_{10} também indica o estado do processo de granulação (LIU e TAY, 2007). Os autores consideram o processo de granulação concluído quando a razão IVL_{30}/IVL_{10} alcança o valor de 0,9. Dessa forma, mesmo com a diminuição do diâmetro das partículas verificados na E-II e na E-III, a sedimentabilidade e a compacidade da biomassa melhoraram. De acordo com Liu e Tay (2007), um tamanho elevado de grânulos não garante uma boa sedimentabilidade, enquanto o IVL está diretamente relacionado à densidade do lodo. Isso significa que a granulação aeróbia não deve se restringir apenas ao aumento do tamanho das partículas, mas também à melhoria da sedimentabilidade e da compacidade da biomassa.

4.1.3 Desempenho do tratamento

O desempenho do tratamento e as eficiências de remoção em termos de carbono e de nitrogênio verificados ao longo das estratégias operacionais estão apresentados na Tabela 6. Embora tenham ocorrido variações na DQO solúvel afluente, os valores do efluente não apresentaram variações consideráveis. Na E-I, a eficiência de remoção de DQO_5 foi de 79%, com média de 52 mg/L no efluente; na E-II, a eficiência de remoção foi de 71%, com o efluente do reator apresentando média de 50 mg/L; na E-III, a eficiência média de remoção de DQO_5 foi 69%, e o valor no efluente foi de 58 mg/L.

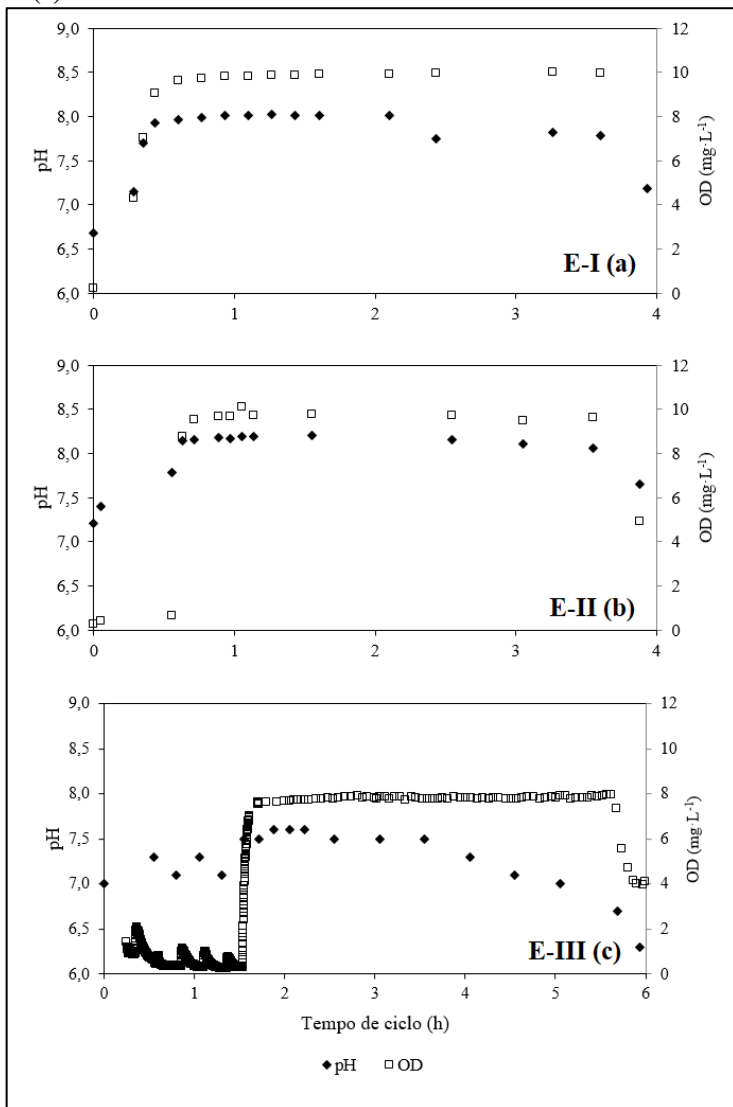
Tabela 6 – Resultados obtidos para o efluente tratado e eficiências de remoção ao longo das estratégias operacionais.

	Estratégia I		Estratégia II		Estratégia III	
	Duração: 143 dias		Duração: 122 dias		Duração: 147 dias	
	Efluente (mg/L)	Rem. (%)	Efluente (mg/L)	Rem. (%)	Efluente (mg/L)	Rem. (%)
DQO _{total}	150±63	71±13	89±34	82±14	136±23	66±6
DQO _{solúvel}	52±12	79±5	50±13	71±12	58±9	69±4
DBO _{5,20}	106±31	69±6	70±28	76±7	31±7	86±3
NH ₄ ⁺ -N	24±11	52±15	20±11	57±18	8±4	84±8
NO ₂ -N	5,9±2,5	-	9,7±3,7	-	14,5±5,7	-
NO ₃ -N	0,14±0,05	-	0,30±0,14	-	4,15±1,29	-

A remoção de matéria orgânica também foi analisada em termos de DBO. Assim como observado com a DQOs, a DBO afluente variou devido ao fato de o sistema ter sido alimentado com esgoto sanitário real. Uma melhora na remoção de DBO foi observada ao longo das estratégias, subindo de 69% (na E-I) para 86% (na E-III), juntamente com a redução no efluente, que passou de 106 mg/L (na E-I) para 31 mg/L (na E-III). Com relação à legislação nacional brasileira pertinente (Resolução CONAMA n° 430/2011), que exige uma remoção de pelo menos 60% do valor de DBO ou valor final abaixo de 120 mg/L, todas as estratégias alcançaram o critério de qualidade exigido em termos de remoção de carbono. A melhoria na eficiência de remoção de DBO observada na E-III também pode estar relacionada à mudança no TRH, que passou de 7,13h (E-I e E-II) para 10,69h (E-III). Em relação à remoção de nitrogênio, ao longo da E-I e da E-II a eficiência de remoção de amônia ficou abaixo de 60%. Quanto ao pH e ao OD, na Figura 12 é

possível visualizar os perfis característicos ao longo de um ciclo padrão de cada estratégia operacional.

Figura 12 – Perfis das concentrações de OD e de pH de um ciclo padrão do RBSG em cada estratégia operacional: E-I (a), E-II (b) e E-III (c).



A extensão da fase de aeração, aplicada na E-III, favoreceu a remoção de amônia, atingindo uma remoção estável e efetiva acima de 80% com esta condição operacional. De fato, como pode ser visto na Figura 12, que mostra os perfis de pH ao longo dos ciclos do RBSG, a E-III apresentou a maior queda de pH durante a fase aeróbia, indicando a ocorrência de um processo de nitrificação mais intenso em relação à E-I e à E-II. Assim como ocorreu com a remoção de DBO, a remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ melhorou com o aumento do TRH da E-I e da E-II para a E-III. Este fato é coerente com os resultados apresentados por Wagner e Costa (2013), que observaram um aumento significativo na remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ quando o TRH passou de 7,5h para 10h, ao operarem um RBS em condições similares às do presente estudo.

Durante a aeração, devido à nitrificação, houve um aumento progressivo da formação de nitrito, com concentrações médias no efluente de 5,9 (E-I), 9,7 (E-II) e 14,5 (E-III) mg $\text{NO}_2^-\text{-N/L}$. Nitrato foi formado em concentrações traço na E-I e na E-II, permanecendo em níveis baixos durante essas estratégias operacionais, em uma faixa entre 0,1 e 0,4 mg $\text{NO}_3^-\text{-N/L}$. Durante a E-III, foi observada uma formação mais acentuada de nitrato, com concentração média de $4,15 \pm 1,29$ mg $\text{NO}_3^-\text{-N/L}$ no efluente. Estes resultados indicam a ocorrência de nitrificação incompleta em todas as estratégias analisadas, com maior acúmulo de nitrito e maior formação de nitrato associados a um tempo mais longo de aeração.

O acúmulo de nitrito em reatores com grânulos aeróbios já foi observado por outros autores (YANG et al., 2013; ISANTA et al., 2012; COMA et al., 2012), incluindo condições de efluentes com baixa carga (WANG et al., 2007; FIGUEROA et al., 2008). Apesar de as bactérias oxidadoras de nitrito (BON) apresentarem atividade reduzida em baixas concentrações de OD, no presente estudo a causa da ocorrência de nitrificação parcial não foi o baixo OD no licor misto, uma vez que a concentração de OD permaneceu próxima a 8 mg/L ao longo da fase de aeração do ciclo operacional, devido à alta intensidade de aeração requerida.

No presente estudo, a temperatura pode ter sido um importante fator que contribuiu com o acúmulo de nitrito, uma vez que atingiu valores de até 27 °C no interior do reator. A taxa de crescimento específica máxima das bactérias oxidadoras de amônia (BOA) é maior do que a das BON em temperaturas acima de 15 °C (BERNET e SPÉRANDIO, 2009), o que pode favorecer o acúmulo de nitrito.

O tempo de retenção de sólidos é outro parâmetro que pode influenciar o acúmulo de nitrito. Os valores de θ_c para a E-I, a E-II e a E-III foram 14, 15 e 9 dias, respectivamente. Entretanto, o acúmulo de nitrito pode ter sido mais fortemente associado à duração do ciclo do que à idade do lodo. O tempo de duração do ciclo, que foi estendido de 4 horas (E-I e E-II) para 6 horas (E-III), favoreceu o processo de nitrificação, uma vez que havia mais tempo para permitir a oxidação da amônia e do nitrito. Foi observado que, quando o TRH aumentou de 7,13 horas (E-I e E-II) para 10,69 horas (E-III), houve uma maior produção de nitrato, isto é, um processo de nitrificação mais completo.

Além da temperatura e do tempo de duração do ciclo, outro fator que poderia contribuir para o acúmulo de nitrito é a estratificação de BOA e BON e a existência de um gradiente de oxigênio nos grânulos aeróbios. A presença e a predominância de colônias de BOA, nas camadas externas dos grânulos, poderia favorecer a nitrificação, uma vez que estas bactérias estariam em uma posição mais favorável ao consumo de oxigênio do que as BON, localizadas nas camadas mais internas (POOT et al., 2016; GUIMARÃES et al., 2017). Diversos estudos apresentam vantagens de se alcançar nitrificação parcial (incompleta) em processos de tratamento de efluentes (DAVAREY et al., 2013; SINHA e ANNACHHATRE, 2007), e a presente pesquisa apresentou condições factíveis de se operar um RBSG em condições de clima tropical e subtropical para isso.

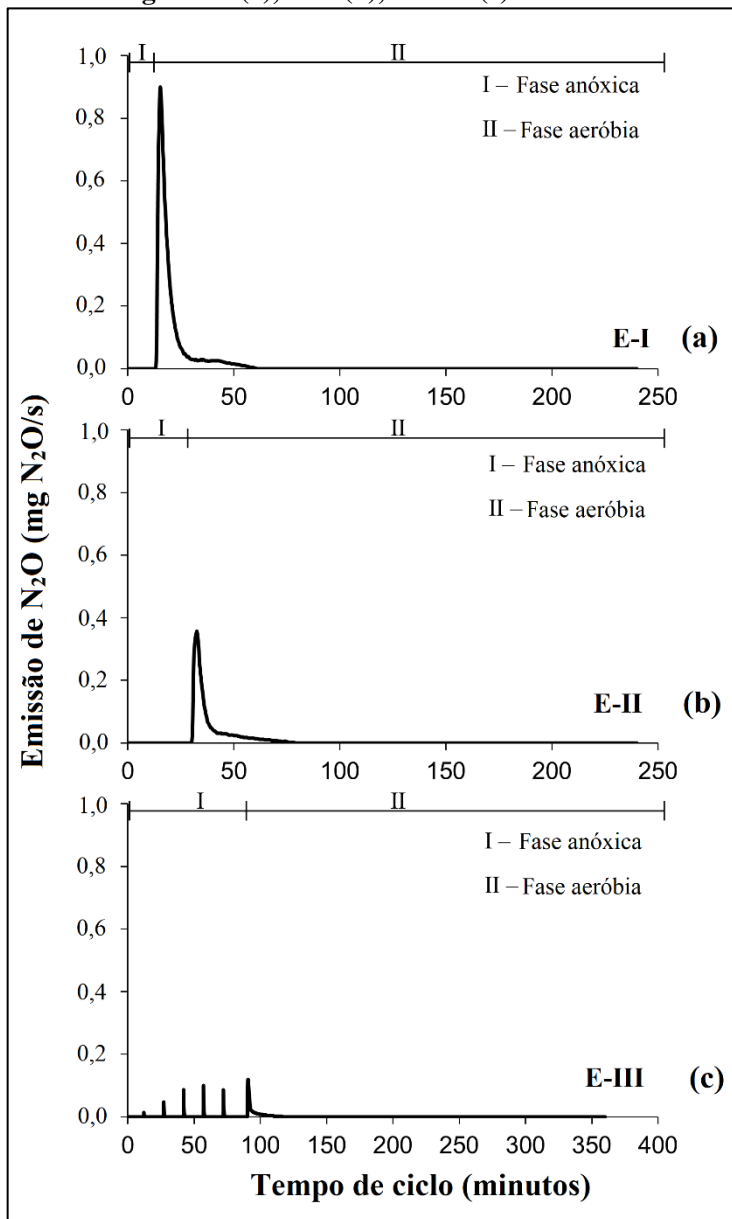
A rota de desnitrificação via nitrito apresenta algumas vantagens, tais como menor demanda de oxigênio para nitrificação (25% menos), menor consumo de carbono orgânico na desnitrificação (40% menos), menor geração de lodo (até cerca de 40%) e aumento da velocidade de desnitrificação (AKERMAN, 2005; VAN LOOSDRECHT e JETTEN, 1998; LAI et al., 2004). Essas vantagens são ainda mais evidentes em casos de efluentes ricos em nitrogênio com uma baixa carga orgânica. Entretanto, uma das principais preocupações relacionadas ao acúmulo de nitrito é a geração de N_2O . Diversos estudos demonstraram que o acúmulo de nitrito é geralmente acompanhado de altas emissões de N_2O (ITOKAWA et al., 2001; KAMPSCHREUR et al., 2008b).

4.1.4 Emissões de N₂O

As variações do N₂O emitido em um ciclo característico do RBSG em cada condição operacional estão apresentadas na Figura 13. Para todas as estratégias estudadas, a emissão de N₂O não foi constante ao longo das diferentes fases do ciclo. Durante a E-I e a E-II, a emissão de N₂O começou no início da fase aeróbia, com o pico de concentração ocorrendo nos primeiros momentos de aeração, entre os tempos de 2' e 2'30", e depois diminuindo até cessar. Durante a E-III, o padrão de emissão de N₂O foi similar à E-I e à E-II. Entretanto, também foram observadas emissões de N₂O durante os pulsos de aeração aplicados na fase anóxica dessa estratégia. As emissões máximas foram 0,90, 0,36 e 0,12 mg N₂O/s para a E-I, a E-II e a E-III, respectivamente, mostrando que quando a fase anóxica foi estendida, observou-se um pico mais baixo de emissão de N₂O.

O fato de o pico de emissão de N₂O ter ocorrido no início da fase aeróbia não significa que este seja o momento de maior produção de N₂O. Na realidade, o padrão de emissão sugere que a desnitrificação foi, possivelmente, a maior fonte de geração de N₂O, provavelmente devido à ocorrência de um processo de desnitrificação incompleta. Além disso, parece não haver formação de N₂O durante a ocorrência de nitrificação. Yang et al. (2013), ao investigarem a emissão de N₂O de um reator de único estágio com nitrificação parcial/anammox, sugeriram que o N₂O emitido durante a aeração é gerado por microorganismos durante a fase anóxica do ciclo do reator. Visto não haver fluxo de ar durante a fase anóxica, o N₂O fica retido no sistema, ocorrendo um acúmulo nesta fase. Mello et al. (2013) investigaram a emissão de N₂O por um sistema de tratamento por lodos ativados com aeração intermitente e observaram que menos de 1% do N₂O produzido era liberado na ausência de aeração.

Figura 13 – Variação da emissão de N_2O durante um ciclo padrão de cada estratégia: E-I (a), E-II (b), e E-III (c).



Assim, o N_2O que é acumulado no licor misto durante a fase anóxica é liberado quando a aeração é iniciada, devido à agitação provocada pelas bolhas de ar ascendentes, causando um pico na concentração de N_2O emitido no início da fase aeróbia. Após alguns minutos, o N_2O que estava acumulado nos interstícios do licor misto acaba sendo liberado para a atmosfera, e a emissão é reduzida para valores próximos a zero.

Existem alguns fatores que suprimem a produção de N_2O , e, conseqüentemente, a sua emissão durante a fase aeróbia do ciclo do reator. Kampschreur et al. (2008b) observaram que altas concentrações de OD (2,5 a 4,0 mg/L) durante a nitrificação evitam a geração de N_2O pelos microorganismos. No presente estudo, os valores de OD durante a fase aeróbia estiveram entre 8,0 e 8,8 mg/L, o que poderia prevenir a formação de N_2O durante esse período.

Por outro lado, existem fatores que contribuem para as emissões de N_2O , como a ocorrência de acúmulo de nitrito durante a nitrificação, que mais tarde pode ser convertido a N_2O durante a desnitrificação. Além disso, se o processo de desnitrificação ocorrer de forma incompleta, o N_2O formado pode não ser posteriormente convertido a N_2 , promovendo uma geração líquida de N_2O superior. Ainda, uma desnitrificação incompleta pode levar a uma concentração mais elevada de nitrito no licor misto. Estudos realizados por Shaw et al. (2006) indicaram que a aplicação de NO_2^- exógeno contribui para o aumento da produção de N_2O em processos de desnitrificação nitrificante, fazendo da concentração de NO_2^- uma das importantes variáveis relacionadas à geração de N_2O durante a desnitrificação em sistemas de lodos ativados.

Na Tabela 7, estão apresentados alguns parâmetros de emissão verificados nas estratégias operacionais: emissão por ciclo, emissão diária, fator de emissão (FE_{N_2O}) e fator de emissão baseado na vazão ($FEBV_{N_2O}$).

Tabela 7 – Valores dos parâmetros de emissão de N₂O verificados na E-I, na E-II e na E-III.

Estratégia	Emissão por ciclo (g N₂O-N/ciclo)	Emissão diária (g N₂O-N/dia)	FE_{N₂O} (g N₂O-N/pessoa.ano)	FEBV_{N₂O} (g N₂O-N/L)
E-I	0,181	1,086	192,19	3,29·10 ⁻³
E-II	0,058	0,348	61,59	1,05·10 ⁻³
E-III	0,016	0,064	16,99	0,29·10 ⁻³

A emissão média de N₂O foi 0,181, 0,058 e 0,016 g N₂O-N/ciclo para as E-I, E-II e E-III, respectivamente. Em termos de volume de efluente tratado, os FEBV_{N₂O} foram 3,29·10⁻³, 1,05·10⁻³ e 0,29·10⁻³ g N₂O-N/L para as E-I, E-II e E-III, respectivamente. Considerando o volume de efluente tratado em cada ciclo, e assumindo uma geração *per capita* de esgoto de 160 L/pessoa-dia, os FE_{N₂O} observados durante as E-I, E-II e E-III foram 192,2, 61,6 e 17,0 g N₂O-N/pessoa-dia, respectivamente. Esses valores são bastante superiores ao valor proposto pelo IPCC (2006), de 3,2 g N₂O/pessoa-ano (i.e., 2,04 g N₂O-N/pessoa-ano) no caso de sistemas de tratamento de efluentes com controle de nitrificação e desnitrificação. Entretanto, esse FE proposto pelo IPCC foi baseado em um único experimento realizado por Czepiel et al. (1995), em uma ETE localizada em Durham, no norte dos Estados Unidos (clima temperado). Portanto, o presente estudo sugere que a emissão de N₂O por sistemas biológicos de tratamento de efluentes localizados em regiões subtropicais/tropicais seja superior à emissão verificada em condições de clima temperado. Valores elevados de FE também foram observados por Mello et al. (2013), em um estudo envolvendo um sistema de lodos ativados com aeração intermitente localizado na parte alta do Rio de Janeiro (a cerca de 600 metros de altitude), também considerada uma região subtropical.

A remoção de NT, a distribuição do Nitrogênio removido e a conversão de NT afluente a N₂O estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Remoção de NT, distribuição do Nitrogênio removido, e conversão de nitrogênio afluyente a N₂O.

Estratégia	Remoção de NT (%)	Distribuição do Nitrogênio removido		Conversão de nitrogênio afluyente a N ₂ O (%)
		N ₂ O (%)	N ₂ (%)	
E-I	37.9	15.8	84.2	5,28
E-II	36.2	5.1	94.9	1,95
E-III	44.3	1.1	98.9	0,47

Os resultados apontam que a maior parte do nitrogênio removido foi convertida a N₂, enquanto apenas uma pequena fração foi convertida a N₂O. Embora não tenha ocorrido um processo completo de desnitrificação, a geração de N₂ predominou sobre a geração de N₂O em proporções de 84:16, 95:5 e 99:1 ao longo da E-I, da E-II e da E-III, respectivamente. Estes resultados indicam que a E-III, com a fase anóxica mais longa, promoveu a mais baixa emissão dentre as estratégias analisadas, tanto em termos de FE quanto em termos de conversão de nitrogênio afluyente a N₂O. As razões de nitrogênio desnitrificado emitido na forma de N₂O observados nesta pesquisa estão dentro da faixa de valores observada por Foley et al. (2010) em um estudo envolvendo sete ETEs localizadas na Austrália. Os autores reportaram uma ampla variação entre as porcentagens de nitrogênio desnitrificado a N₂O em relação à quantidade total de nitrogênio desnitrificado, variando entre 0,06 e 25,3%.

A fração de NT convertida a N₂O variou de 0,47% na E-III, a 5,28% na E-I. Estes valores estão abaixo do valor observado por Sun et al. (2013), que verificaram uma conversão de NT afluyente a N₂O de 6,52% em um RBS em escala real. Por outro lado, os mesmos autores reportaram uma conversão de 1,95% do NT afluyente a N₂O em um sistema A²O em escala real, estando este valor dentro da faixa de valores observados na presente pesquisa. A conversão verificada na E-II, por sua vez, também é similar à observada por Castro-Barros et al. (2015), que reportaram que 2,0% da carga de nitrogenada aplicada foi convertida a N₂O.

Kong et al. (2013) analisaram a emissão de N₂O por um RBS com biofilme operado em condições de aeração intermitente, com

acúmulo intencional de nitrito para favorecer o processo anammox. A fração de nitrogênio afluyente convertido a N_2O foi de $1,50 \pm 0,22\%$. Essa porcentagem de conversão está bastante próxima do que foi observado na E-II, na qual também foi observada a ocorrência de nitrificação parcial. Utilizando técnicas de biologia molecular, os autores verificaram que as bactérias *Nitrosospira* foram o gênero dominante de BOA, responsáveis pela emissão de N_2O via desnitrificação nitrificante.

Em um estudo de revisão realizado por Kampschreur et al. (2009), foram listadas razões de conversão de nitrogênio afluyente a N_2O variando de 0,001 a 14,6%. Altas variações da conversão a N_2O também foram observadas em uma pesquisa nacional conduzida por Ahn et al. (2010) nos Estados Unidos, na qual foram verificadas taxas de conversão oscilando entre 0,01 e 1,8% do nitrogênio afluyente. Dessa forma, apesar de existirem variações entre os valores obtidos por diferentes autores, nota-se que a fração de NT afluyente convertida a N_2O tende a ficar dentro da faixa de 0,4 a 6,5%, que contempla os resultados obtidos nesta pesquisa.

Apesar de o FE de N_2O obtido nesta pesquisa ser superior ao FE proposto pelo IPCC (2006), ele é consistente com diversos estudos que abordam a emissão de N_2O por sistemas de lodos ativados. Daelman et al. (2013), ao estudarem a emissão de N_2O por uma ETE municipal de lodos ativados, reportaram um FE de 163,2 g N_2O -N/pessoa·ano. Este FE é 80 vezes superior ao FE proposto pelo IPCC, e ainda bastante superior ao FE verificado na E-II e na E-III. Mello et al. (2013), ao investigarem a emissão de N_2O por uma ETE de lodos ativados com aeração intermitente, observaram um FE de 8,76 g N_2O /pessoa·ano, i.e., 5,57 g N_2O -N/pessoa·ano. Este FE também está acima do que foi proposto pelo IPCC (2006), apesar de ser inferior aos valores observados na presente pesquisa.

Os valores médios de FEBV variaram de $3,29 \cdot 10^{-3}$ g N_2O /L, na E-I, a $0,29 \cdot 10^{-3}$ g N_2O /L, na E-III. Estes valores são bastante superiores ao FEBV reportado por Mello et al. (2013), de $8,0 \cdot 10^{-5}$ g N_2O /L, referente a um sistema de lodos ativados com aeração intermitente. Entretanto, este estudo foi realizado em uma região de clima subtropical úmido, localizada a 600 metros de altitude, durante o inverno, diferente das condições da presente pesquisa. Além disso, não foi verificada pelos autores a ocorrência de acúmulo de nitrito no sistema. Essas condições podem ajudar a explicar a baixa emissão de N_2O verificada pelos autores, em relação aos valores obtidos na presente pesquisa.

Castro-Barros et al. (2015) investigaram a emissão de N_2O por um reator de lodo granular com nitrificação parcial/anammox em escala real. A carga nitrogenada aplicada ao reator foi $1,75 \text{ kg NH}_4^+-N/m^3\cdot\text{dia}$, sendo esta carga cerca de 10 vezes superior à carga aplicada na presente pesquisa. Os autores verificaram que a conversão de nitrogênio afluente a N_2O apresentou um valor médio de 2,0%, sendo este valor muito similar à conversão observada na E-II. Apesar da ampla variação entre as cargas nitrogenadas aplicadas, a porcentagem de Nitrogênio convertida a N_2O foi muito próxima em ambos os casos.

Como mencionado anteriormente, o acúmulo de nitrito que ocorreu no presente estudo, como resultado de uma nitrificação parcial, pode ter sido um dos fatores que favoreceram a produção de N_2O durante a desnitrificação, uma vez que a existência de nitrito favorece a geração de N_2O no processo de desnitrificação nitrificante (KAMPSCHREUR et al., 2009). Entretanto, visto que o acúmulo de nitrito não esteve diretamente relacionado à emissão de N_2O , pode haver outros fatores que exerceram influência na emissão de N_2O . Como verificado por Quan et al. (2012), a emissão de N_2O poderia também estar relacionada à constituição dos grânulos, uma vez que a estrutura espacial dos grânulos pode induzir a um processo de desnitrificação incompleta, o que também pode levar a uma significativa geração de N_2O .

De maneira geral, os resultados obtidos para estas estratégias indicam que a E-III, que apresentou a fase anóxica mais longa, promoveu a mais baixa emissão de N_2O e a mais alta remoção de amônia dentre as estratégias analisadas. Isso ocorreu, provavelmente, devido a um maior consumo realizado por uma comunidade microbiológica anóxica mais desenvolvida. O FE e a conversão de nitrogênio afluente a N_2O verificados na E-III foram 11 vezes inferior à E-I, e 4 vezes inferior à E-II.

4.2 Resultados referentes à estratégia operacional E-IV

4.2.1 Características do esgoto sanitário e da biomassa

As características verificadas para o esgoto sanitário bruto utilizado para alimentar o sistema durante a E-IV encontram-se apresentadas na Tabela 9. Os valores obtidos durante a E-IV são similares àqueles da E-III, com características de esgoto sanitário de baixa carga (METCAL & EDDY, 2013).

Tabela 9 – Características do esgoto sanitário e cargas aplicadas durante a E-IV.

Parâmetro	E-IV
pH	6,79 ± 0,16
Temperatura (°C)	17,8 ± 4,7
SST (mg/L)	129 ± 19
DQO _{total} (mg/L)	348 ± 44
DQO _{solúvel} (mg/L)	167 ± 26
DBO _{5, 20} (mg/L)	248 ± 55
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	36 ± 7
NT (mg/L)	63 ± 11
Carga orgânica (total) (kg DQO _t /m ³ .d)	0,70 ± 0,09
Carga orgânica (solúvel) (kg DQO _s /m ³ .d)	0,33 ± 0,05
Carga amoniacal (kg NH ₄ ⁺ -N/m ³ .d)	0,07 ± 0,01

Durante o período de partida do reator na E-IV, verificou-se a formação de biomassa granular aeróbia, nas condições de esgoto sanitário de baixa carga orgânica, sem adição de fonte externa de carbono e sem haver inoculação de biomassa no reator. As

características do LGA presente no RBSG durante a E-IV encontram-se apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Características da biomassa presente no RBSG durante a E-IV.

Parâmetro	Valor	Unidade
SSV	1.654 ± 402	mg SSV/L
IVL ₅	73,4 ± 9,3	mL/g
IVL ₁₀	59 ± 4,7	mL/g
IVL ₃₀	47 ± 4,3	mL/g
IVL ₃₀ /IVL ₁₀	0,80 ± 0,07	-
Fração granular	56%	-

A concentração média de biomassa no RBSG foi de 1.654± 402 mg SSV/L. Essa concentração, embora não seja tão elevada como em outros estudos com LGA, que citam concentrações de até 6 g SSV/L (POOT et al., 2016; PRONK et al., 2017), é coerente com as condições de alimentação do sistema, i.e., esgoto sanitário real, sem adição de fonte externa de carbono e de nutrientes. Estudos anteriores, realizados com esse mesmo sistema, e envolvendo LGA, relatam concentrações de biomassa inferiores, de 1.100 mg SSV/L (MAGNUS, 2017) e de 700 mg SSV/L (DAUDT, 2015). A fração granulométrica da biomassa apresentou o valor de 56% durante a E-IV, permitindo considerar a biomassa como sendo predominantemente granular, de acordo com Liu et al. (2010).

Os valores de IVL₅, de IVL₁₀ e de IVL₃₀ foram 73±9,3, 59±4,7, e 47±4,3 mL/g durante a E-IV. A razão IVL₃₀/IVL₁₀, que também é importante na avaliação do sistema, foi de 0,80±0,07. É importante ressaltar que baixos valores de IVL, tais como os verificados na E-IV, e razões IVL₃₀/IVL₁₀ próximas a 1,0 estão associadas a uma biomassa mais densa e mais compacta, com boa sedimentabilidade. Em um estudo envolvendo LGA em RBS operado em condições similares, Wagner e Costa (2013) verificaram que o IVL₃₀ reduziu gradualmente e estabilizou-se em 53 mL/g após 100 dias de operação, ficando próximo ao valor verificado na presente pesquisa.

De acordo com de Kreuk et al. (2007), a razão IVL₃₀/IVL₁₀ fornece uma importante informação a respeito da fração granular da biomassa. Quanto maior for essa razão, melhor será a sedimentabilidade

e a compacidade dos grânulos. Além disso, segundo Liu e Tay (2007), a razão IVL_{30}/IVL_{10} também indica o estado do processo de granulação. Os autores consideram o processo de granulação concluído quando a razão IVL_{30}/IVL_{10} alcança o valor de 0,9. Para esses autores, um tamanho elevado de grânulos não garante uma boa sedimentabilidade, enquanto o IVL está diretamente relacionado à densidade do lodo. Isso significa que o processo de granulação aeróbia não deve se limitar apenas ao aumento do tamanho das partículas, mas também à melhoria da sedimentabilidade e da compacidade da biomassa. Assim, percebe-se que a granulação obtida com a E-IV ficou próxima do estágio considerado final, apesar de a razão IVL_{30}/IVL_{10} não ter atingido o valor de 0,9.

Considerando as dimensões do reator e a configuração do ciclo, o TRH foi de 10,69h na E-IV. A velocidade de sedimentação mínima calculada para que as partículas da biomassa ficassem retidas no sistema foi de 3,74 cm/min. Partículas com velocidade de sedimentação inferior a esse valor foram eliminadas do sistema por *wash-out*. A idade do lodo (θ_c) observada nesta etapa foi de 24 dias.

4.2.2 Desempenho do tratamento

O desempenho do processo de tratamento e as eficiências de remoção em termos de carbono e de nitrogênio verificados na E-IV encontram-se apresentados na Tabela 11. As remoções de DQO_{total} e de $DQO_{solúvel}$ apresentaram valores médios bastante próximos, na faixa de 78%, e valores médios no efluente de 73 e de 36 mg/L, respectivamente.

No caso da DBO, a remoção média foi de 84%, e a concentração média do efluente foi de 37 mg/L, estando de acordo com o padrão de lançamento nacional (Resolução CONAMA n° 430/2011), que exige, para sistemas de tratamento de esgotos sanitários, DBO máxima de 120 mg/L ou eficiência de remoção mínima de 60%.

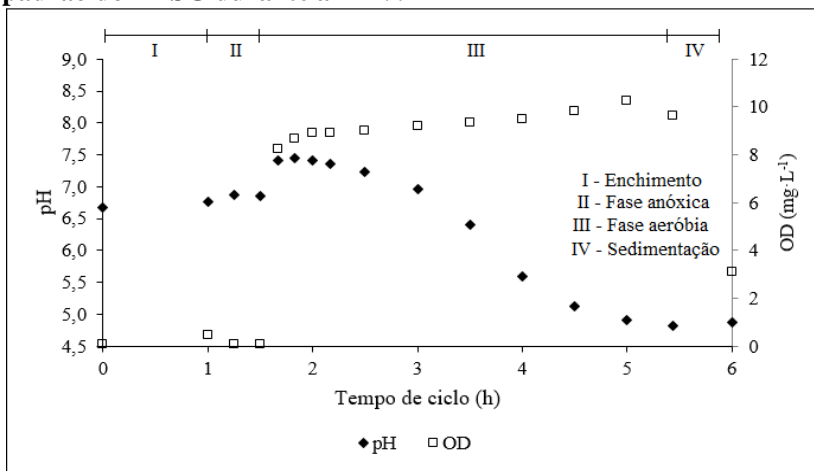
A remoção de nitrogênio amoniacal durante a E-IV apresentou um valor médio de 65%. O valor médio de concentração de amônia no efluente do RBSG foi de 11 mg NH_4^+-N/L . Este valor encontra-se abaixo do valor máximo permitido pela Resolução CONAMA n° 430/2011 (20 mg NH_4^+-N/L) para o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora, embora não seja exigido para esgotos sanitários.

Tabela 11 – Concentrações do efluente e eficiências de remoção verificadas ao longo da E-IV.

Estratégia IV		
Duração: 106 dias		
	Efluente (mg/L) (N=9)	Remoção (%)
DQO _{total}	73±21	78±8
DQO _{solúvel}	36±13	78±7
DBO	37±16	84±8
NH ₄ ⁺ -N	11±4	65±18
NO ₂ ⁻ -N	1,1±0,5	-
NO ₃ ⁻ -N	25,8±7,9	-
NT	46±8,6	25±6,8

Na Figura 14 estão apresentados os perfis de pH e de OD em um ciclo padrão do RBSG durante a estratégia IV.

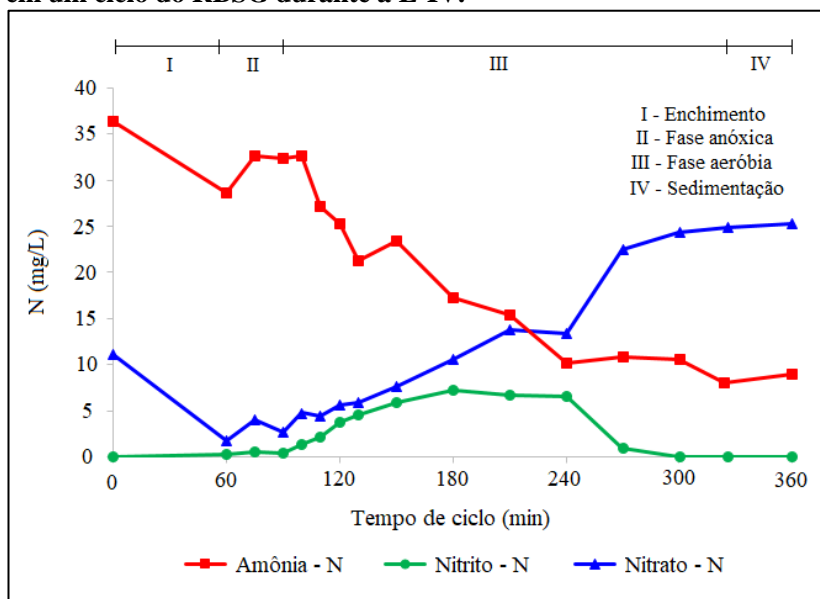
Figura 14 – Perfis da concentração de OD e de pH de um ciclo padrão do RBSG durante a E-IV.



Analisando a Figura 14, pode-se verificar que, entre os tempos de 2h30' e de 4h30', houve uma redução no valor do pH, que variou de 7,3 a 5,1, sendo essa queda associada ao processo de nitrificação (HOFFMANN et al., 2007). Posteriormente, o pH se estabilizou em valores próximos a 5,0.

Na Figura 15, apresenta-se as concentrações de amônia, de nitrito e de nitrato durante um ciclo de operação do RBSG. Os perfis da série nitrogenada indicam que a nitrificação ocorreu de forma mais completa do que em outros estudos similares. Verificou-se a formação expressiva de nitrato, com valor médio de $25,8 \pm 7,9$ mg NO_3^- -N/L no efluente, e reduzida concentração de nitrito, na faixa de $1,1 \pm 0,5$ mg NO_2^- -N/L. Na literatura científica, frequentemente se observa o acúmulo de nitrito em sistemas com LGA (COMA et al., 2012; ISANTA et al., 2012; YANG et al., 2013), inclusive em condições de efluentes com baixa carga (WANG et al., 2007; FIGUEROA et al., 2008). Entretanto, neste estudo, não foi constatado acúmulo significativo de nitrito.

Figura 15 – Perfil da série nitrogenada (amônia, nitrito e nitrato) em um ciclo do RBSG durante a E-IV.



É importante ressaltar que as concentrações referentes ao tempo 0' foram calculadas, e não medidas, de maneira similar ao que foi feito por Lochmatter et al. (2013). O cálculo foi realizado considerando a concentração do esgoto bruto, a concentração do referente ao fim do ciclo anterior, o volume de líquido no reator e o volume de esgoto tratado em um ciclo. Isso foi feito com o objetivo de favorecer a interpretação das curvas de concentração referentes à formação/degradação dos compostos nitrogenados, sem que a diluição inicial provocada pelo enchimento do reator interferisse na variação das concentrações.

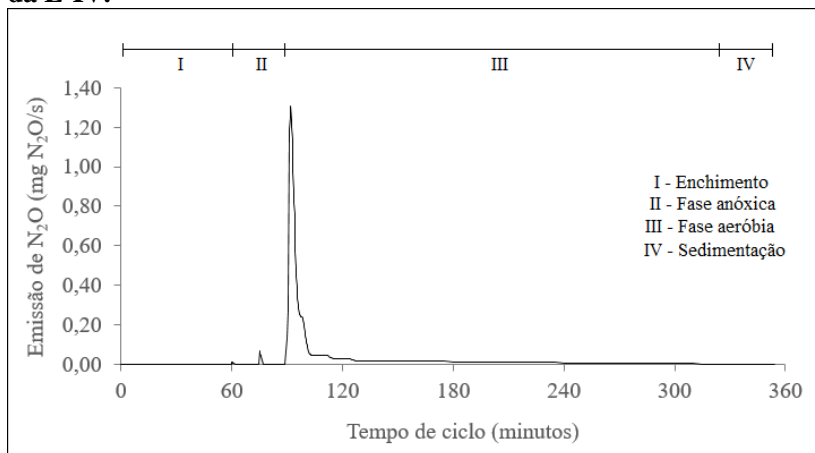
Após a fase de enchimento, a concentração de amônia decaiu ao longo da fase aeróbia, ocasionando o aumento temporário da concentração de nitrito (nitrificação), que posteriormente foi oxidado no processo de formação de nitrato (nitratação). Ao final do ciclo, o nitrogênio apresentou-se basicamente nas formas de amônia (remanescente) e de nitrato (resultante da nitrificação), sem acúmulo de nitrito.

4.2.3 Emissões de N_2O

Na Figura 16, é possível observar a variação da emissão de N_2O ao longo de um ciclo padrão do RBSG durante a E-IV. Nota-se que a emissão de N_2O não foi constante no decorrer das diferentes fases do ciclo.

Durante os primeiros 60 minutos (fase de enchimento do reator), não houve emissão de N_2O . Esse resultado era esperado, uma vez que não havia fluxo de ar nessa fase. No início da fase seguinte (anóxica), o primeiro pulso de ar foi responsável pela primeira emissão de N_2O . A emissão referente ao primeiro pulso (no início da fase anóxica - 60') apresentou valor muito baixo (0,008 mg N_2O /s), tendo sido quase imperceptível. Durante a aplicação do segundo pulso de aeração (na metade da fase anóxica - 75') foi verificada mais uma emissão de N_2O , desta vez mais pronunciada (0,067 mg N_2O /s), e mais claramente perceptível no gráfico.

Figura 16 – Variação da emissão de N_2O durante um ciclo padrão da E-IV.



O maior pico de emissão de N_2O ocorreu no início da fase aeróbia (2 minutos após o início da aeração), atingindo valores de aproximadamente 1,31 mg N_2O/s . Após esse pico, a emissão de N_2O decaiu até atingir valores muito próximos a zero. Ao final da aeração, praticamente já não ocorria mais a liberação de N_2O para a atmosfera.

Na Tabela 12, estão apresentadas a remoção percentual de NT, a distribuição do Nitrogênio removido e a conversão de NT afluenta a N_2O gasoso. Percebe-se que, do total de nitrogênio desnitrificado, a maior parte foi convertida a N_2 , e uma parcela menor foi convertida a N_2O . Apesar de não ter sido verificado um processo completo de desnitrificação, a emissão de N_2 superou a emissão de N_2O em uma razão de aproximadamente 4:1.

Tabela 12 – Remoção de NT, distribuição do Nitrogênio removido e conversão de Nitrogênio afluenta a N_2O gasoso durante a E-IV.

Remoção de NT (%)	Distribuição do Nitrogênio removido		Conversão de nitrogênio afluenta a N_2O gasoso (%)
	N_2O (%)	N_2 (%)	
25,1	22,9	77,1	5,67

Foley et al. (2010), ao estudarem a emissão de N_2O por sete sistemas de tratamento de efluentes localizados na Austrália, verificaram uma ampla variação da quantidade de nitrogênio transformado a N_2O em relação à quantidade total de nitrogênio desnitrificado, oscilando entre 0,06 e 25,3%. Nota-se, portanto, que a porcentagem de nitrogênio desnitrificado a N_2O na presente pesquisa (22,9%) encontra-se dentro da faixa reportada pelos autores, estando próxima ao valor máximo observado.

A razão de conversão do nitrogênio afluente ao sistema a N_2O foi de 5,67% durante a E-IV. Este valor está próximo ao que foi verificado por Sun et al. (2013), em um RBS em escala real, onde a conversão de NT afluente a N_2O foi de 6,52%. Em outro estudo, referente a um sistema A^2O em escala real, os mesmos autores verificaram uma razão de conversão de 1,95% do NT afluente a N_2O . Castro-Barros et al. (2015) verificaram valores similares ao que foi verificado no sistema A^2O , e reportaram que 2,0% da carga nitrogenada aplicada foi convertida a N_2O .

Em um estudo realizado por Kong et al. (2013), foi analisada a emissão de N_2O por um RBS com biofilme operado em condições de aeração intermitente, com intencional acúmulo de nitrito, com o objetivo de favorecer o processo de anammox. Os autores verificaram que a conversão de nitrogênio afluente a N_2O foi de $1,50 \pm 0,22\%$. Ge et al. (2017), ao estudarem um sistema do tipo reator em bateladas sequenciais com biofilme com estágios anaeróbio/aeróbio/anóxico (RBSB - A/O/A), verificaram que 15,47% do nitrogênio removido foi convertido a N_2O , valor similar ao que foi observado no presente estudo. Semelhantemente ao que foi descrito nesta pesquisa, os autores constataram que 72,25% da geração de N_2O ocorreu durante a fase anóxica.

Castro-Barros et al. (2015) também investigaram a emissão de N_2O por um reator de lodo granular, em um reator com nitrificação parcial/anammox em escala real. A carga nitrogenada aplicada ao sistema foi $1,75 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{m}^3\cdot\text{dia}$, i.e., cerca de 25 vezes superior à carga aplicada na E-IV da presente pesquisa. Os autores constataram uma conversão média de nitrogênio afluente a N_2O de 2,0%, sendo este valor um pouco inferior ao que foi verificado no presente estudo. Apesar da ampla variação entre as cargas nitrogenadas aplicadas, verificou-se que a porcentagem de nitrogênio convertida a N_2O não oscilou tanto. Conversões relativamente baixas de nitrogênio afluente a N_2O também foram observadas por Ali et al. (2016), ao estudarem um RBSG com

nitritação/anammox em único estágio. Os autores verificaram que 1,35% do nitrogênio removido foi convertido a N_2O , sendo este valor correspondente a 0,98% da carga total de nitrogênio afluente.

Em um estudo de revisão realizado por Kampschreur et al. (2009), no qual foram levantadas informações sobre diferentes sistemas de tratamento, mencionou-se razões de conversão de nitrogênio afluente a N_2O na faixa entre 0,001 e 14,6%. Nota-se, portanto, que a razão de conversão verificada na presente pesquisa, de 5,67%, encontra-se dentro da faixa observada pelos mencionados autores.

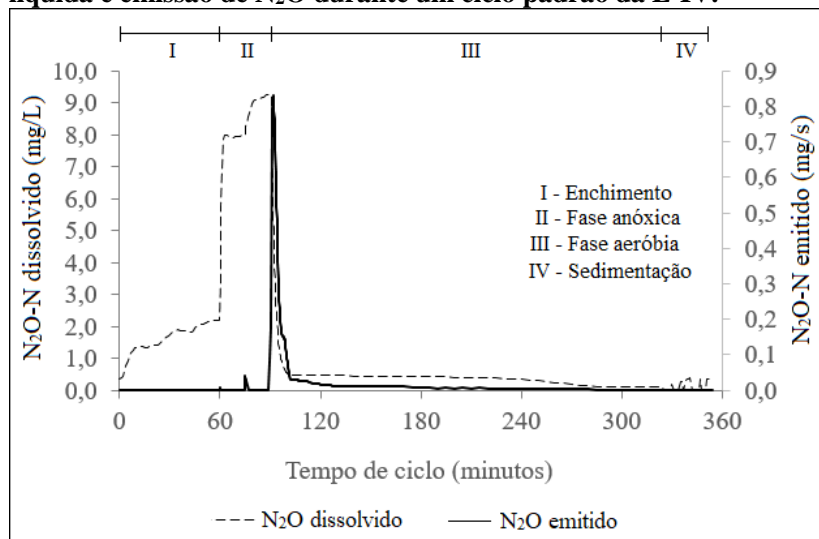
Adicionalmente ao monitoramento do N_2O emitido para a atmosfera, também foi monitorada a concentração de N_2O na fase líquida. A variação da concentração de N_2O dissolvido, juntamente com a emissão de N_2O ao longo de um ciclo da E-IV, pode ser vista na Figura 17.

Observando o perfil de concentração de N_2O dissolvido, pode-se notar que, no início do ciclo (durante a fase de enchimento lento do reator), houve a formação de N_2O no meio líquido, que aumentou até cerca de 2,0 mg N_2O -N/L durante os primeiros 60 minutos, indicando a geração de N_2O durante os processos de desnitrificação. O aumento da concentração de N_2O dissolvido indica que, durante a ocorrência dos processos microbiológicos envolvidos, a taxa de geração de N_2O superou a taxa de consumo de N_2O nesse período. Após a fase de enchimento, é possível identificar dois momentos nos quais houve um aumento mais pronunciado da concentração de N_2O . Esses momentos referem-se aos pulsos de aeração executados durante a fase anóxica do ciclo do RBSG (nos tempos de 60' e de 75'). No primeiro pulso, a concentração aumentou para cerca de 8,0 mg N_2O -N/L, e no segundo, para mais de 9,0 mg N_2O -N/L.

O aumento da concentração após os pulsos de aeração pode ser explicado pelo fato de que a sonda medidora de N_2O dissolvido estava localizada em uma região intermediária da coluna do reator, aproximadamente a meia altura. Após os pulsos de aeração, o lodo vai sedimentando lentamente, fazendo com que a concentração de biomassa seja maior no fundo do reator. É justamente nesta parte inferior, onde há maior concentração de biomassa, que os processos bioquímicos ocorrem com maior intensidade, havendo maior produção de N_2O . Como o licor misto não está em agitação durante esse período, cria-se um gradiente de concentração ao longo da coluna líquida. Quando os pulsos são aplicados, a agitação promove uma mistura completa do licor misto, fazendo com que o N_2O que estava mais concentrado na parte inferior se

disperse na coluna, aumentando a concentração nas regiões intermediárias e superiores do RBSG.

Figura 17 – Variação da concentração de N_2O dissolvido na fração líquida e emissão de N_2O durante um ciclo padrão da E-IV.



No início da fase aeróbia, após a fase anóxica, verificou-se que a concentração de N_2O dissolvido decaiu bruscamente. Nos primeiros minutos de aeração, a concentração atingiu valores abaixo de 0,5 mg N_2O -N/L. Isso indica que o N_2O que estava dissolvido no licor misto foi liberado para a atmosfera, devido à agitação causada pela aeração intensa do sistema. Esse comportamento do N_2O dissolvido é coerente com o que foi observado em relação à emissão de N_2O gasoso para a atmosfera. O período em que houve a diminuição da concentração de N_2O na fase líquida coincide com o período no qual a sonda medidora de N_2O gasoso registrou os maiores valores.

A partir dos perfis de concentração de N_2O nas frações líquida e gasosa, notou-se que, apesar de a maior emissão de N_2O para a atmosfera ocorrer no início da fase de aeração, não foi este o momento de maior geração de N_2O pelos microrganismos. A geração de N_2O ocorreu principalmente nos momentos em que não havia aeração, durante a ocorrência de processos de desnitrificação. Assim, na ausência de agitação causada pela aeração, o N_2O formado acumula-se nos

interstícios do licor misto, ficando retido na massa líquida. Esse comportamento é coerente com o que foi observado por Yang et al. (2013) ao estudarem a emissão de N_2O de um reator de único estágio com nitrificação parcial/anammox. Os autores propuseram que o N_2O liberado durante a etapa de aeração era gerado pelos microrganismos durante a etapa anóxica do ciclo do reator. Pelo fato de não haver fluxo de ar durante esta etapa, o N_2O gerado acumulava-se, ficando retido (dissolvido) no sistema. Mello et al. (2013) também estudaram a emissão de N_2O por um sistema de tratamento por lodos ativados com aeração intermitente, e verificaram que menos de 1% da quantidade de N_2O gerado era emitido para a atmosfera na ausência de aeração.

A fração da carga de nitrogênio aplicada ao RBSG convertida a N_2O dissolvido foi de 0,175%. Nota-se, portanto, que do total de N_2O liberado pelo RBSG, a contribuição referente à fração emitida na forma gasosa (5,67% da carga de nitrogênio aplicada) foi muito superior à contribuição referente ao N_2O lançado dissolvido no efluente do reator.

Resultados similares foram verificados por Ge et al. (2017), ao analisarem a emissão de N_2O por um reator em bateladas sequenciais com biofilme com estágios anaeróbio/aeróbio/anóxico (RBSB - A/O/A). Os autores verificaram que, durante a etapa anóxica do ciclo, ocorreu uma maior formação de N_2O , chegando a atingir concentrações próximas a 2,5 mg N_2O/L . Mesmo na fase aeróbia, na qual a geração de N_2O foi bem menos significativa, a concentração de N_2O foi mais pronunciada justamente no momento em que a concentração de OD decaiu, reforçando um comportamento inverso entre essas duas variáveis, tal como foi verificado na presente pesquisa. Os autores verificaram, também, durante a etapa anóxica, o consumo de N_2O durante o processo de desnitrificação, que apresentou um desempenho bastante satisfatório, atingindo uma remoção de NT de 96%, eficiência superior à verificada na presente pesquisa.

Ding et al. (2017), ao realizarem estudo de modelagem da produção de N_2O por bactérias BOA, também relacionaram o comportamento da concentração de OD com a geração de N_2O . De acordo com os autores, durante os primeiros 90 minutos de aeração, a concentração de OD foi mantida em níveis baixos, ocorrendo a oxidação do NH_4^+ a NO_2^- , com um notável aumento no acúmulo de N_2O . Após a eliminação da amônia, o oxigênio passou a ser excedente, e a concentração de OD aumentou para cerca de 7,61 mg/L na segunda metade da fase de aeração. Enquanto isso, aumentou a geração de NO_3^- a partir da oxidação do NO_2^- . Devido à inibição provocada pelas altas

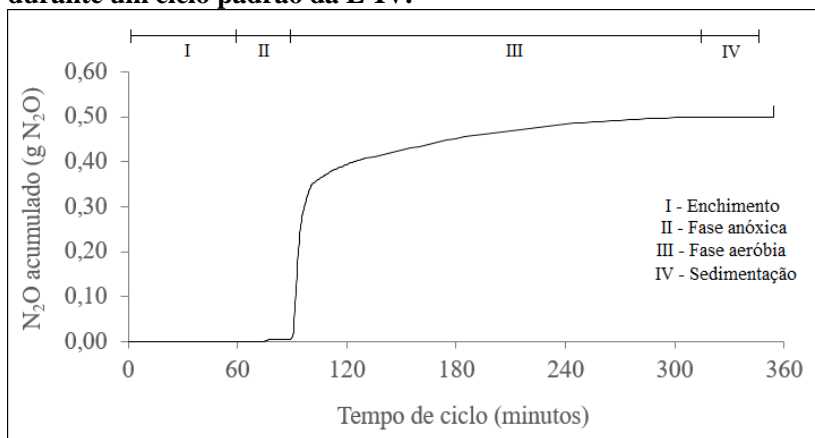
concentrações de OD na desnitrificação realizada pelas BOA, a emissão de N_2O foi reduzida. No presente estudo, desde o início da aeração, as concentrações de OD já estavam bastante elevadas (acima de 7,0 mg/L), não favorecendo a ocorrência de desnitrificação nitrificante. Isso pode ajudar a explicar a baixa emissão de N_2O verificada ao longo da fase aeróbia, após o pico de emissão observado.

O monitoramento da produção de N_2O na fase líquida e da emissão de N_2O para a fase gasosa também foi realizado por Reino et al. (2017). Os autores investigaram os efeitos da temperatura na dinâmica do N_2O em um reator com LGA com nitrificação parcial, em escala de bancada, alimentado com efluente sintético. Os testes envolveram a operação do reator em temperaturas de 10, 15 e 20 ° C, e foi verificado que temperaturas acima de 15° C provocaram um aumento da emissão de N_2O . A emissão de N_2O observada para a temperatura de 20° C foi 2,5 vezes superior à emissão verificada para a temperatura de 10° C. Os motivos que explicariam este comportamento ainda não são totalmente compreendidos, devendo ser investigados mais profundamente, porém os autores sugeriram uma provável hipótese para isto. Apesar de o OD permanecer estável durante o estudo, a penetração do oxigênio nos grânulos sofre influência da temperatura. Em condições de temperaturas mais baixas, há um aumento na profundidade de penetração do oxigênio, o que faria com que uma menor fração das BOA fossem submetidas a condições anóxicas. Isso reduziria a geração de N_2O advinda da rota metabólica de desnitrificação nitrificante. Adicionalmente, segundo os autores, a emissão de N_2O sob temperaturas mais elevadas é superior, pois, além de ocorrer uma maior geração deste composto, também ocorre o processo de *stripping* com maior intensidade.

O perfil da quantidade total acumulada de N_2O liberado pelo RBSG em um ciclo padrão da E-IV encontra-se apresentado na Figura 18. É possível notar que, durante o período pré-aeração, teve-se uma quantidade muito baixa de N_2O liberado. Um pequeno acúmulo é notado no segundo pulso da fase anóxica ($4,62 \cdot 10^{-3}$ g N_2O). O período de maior acúmulo de N_2O emitido ocorre nos primeiros minutos da fase de aeração, como havia sido verificado anteriormente, no gráfico de emissão mássica de N_2O por tempo (Figura 17). Nos primeiros minutos de aeração, a quantidade acumulada atingiu o valor de 0,35 g N_2O . Após esse período, ainda é possível verificar o aumento da massa acumulada de N_2O liberado, embora com uma menor intensidade.

Ao final da aeração, o acúmulo de N_2O encontra-se praticamente estagnado, mantendo-se no mesmo patamar, sem muita variação. Na fase de sedimentação, o acúmulo de N_2O emitido foi nulo, visto não haver fluxo de ar no sistema. A última contribuição para a quantidade de N_2O acumulada ocorreu ao final do ciclo do RBSG, marcado pelo descarte do efluente. Essa contribuição refere-se ao N_2O dissolvido contido no efluente tratado que foi lançado para fora do sistema.

Figura 18 – Quantidade acumulada de N_2O liberado pelo RBSG durante um ciclo padrão da E-IV.



Os parâmetros de emissão e de lançamento verificados neste estudo encontram-se apresentados na Tabela 13. A quantidade média de óxido nitroso emitido por via gasosa foi de 0,804 g N_2O -N/dia. Considerando o volume de efluente tratado em cada ciclo, e assumindo uma geração per capita de efluente de 160 L/pessoa-dia (TSUTIYA, 2006), teve-se um fator de emissão (FE) de 213,43 g N_2O -N/pessoa-ano.

Embora o FE de 213,43 g N_2O -N/pessoa-ano observado na E-IV seja superior ao FE proposto pelo IPCC (2006), ele está de acordo com valores obtidos em outros estudos envolvendo a emissão de N_2O por sistemas de lodos ativados. Cita-se, como exemplo, os estudos de Daelman et al. (2013), que verificaram um FE de 163,2 g N_2O -N/pessoa-ano ao analisarem a emissão de N_2O por uma ETE municipal de lodos ativados, sendo este valor 80 vezes superior ao FE proposto pelo IPCC, e da mesma ordem de grandeza do valor observado na presente pesquisa. É importante ressaltar que o FE proposto pelo IPCC

foi baseado em apenas um estudo, realizado por Czepiel et al. (1995), feito em uma ETE localizada em Durham, que fica no norte dos Estados Unidos e possui clima temperado. Dessa forma, a presente pesquisa sugere que a emissão de N₂O por sistemas biológicos de tratamento de efluentes localizados em regiões de clima subtropical/tropical seja superior à emissão verificada em condições de clima temperado.

Tabela 13 – Valores dos parâmetros de emissão e de lançamento de N₂O verificados durante a E-IV.

FRAÇÃO GASOSA			
Emissão por ciclo (g N₂O-N/ciclo)	Emissão diária (g N₂O-N/dia)	FE_{N2O} (g N₂O- N/pessoa.ano)	FEBV_{N2O} (g N₂O-N/L)
0,201	0,804	213,43	3,65·10 ⁻³
FRAÇÃO LÍQUIDA			
Lançamento por ciclo (g N₂O-N/ciclo)	Lançamento diário (g N₂O- N/dia)	FL_{N2O} (g N₂O- N/pessoa.ano)	FLBV_{N2O} (g N₂O-N/L)
0,006	0,024	6,26	0,11·10 ⁻³
TOTAL (GÁS + LÍQUIDO)			
Emissão + Lançamento por ciclo (g N₂O-N/ciclo)	Emissão + Lançamento diário (g N₂O- N/dia)	FE + FL (g N₂O- N/pessoa.ano)	FEBV+FLBV (g N₂O-N/L)
0,207	0,828	219,69	3,76·10 ⁻³

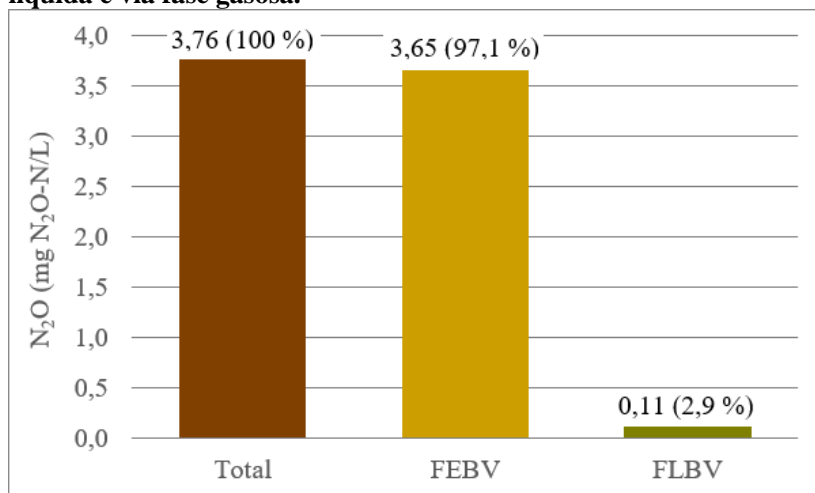
Outros autores, porém, reportam valores de FE bem abaixo do que foi observado na E-IV. Mello et al. (2013), em um estudo

envolvendo a emissão de N_2O por uma ETE de lodos ativados com aeração intermitente, verificaram um FE de 8,76 g N_2O /pessoa·ano, i.e., 5,57 g N_2O -N/pessoa·ano. Este FE também é superior ao que foi proposto pelo IPCC (2006), apesar de ser bastante inferior ao valor que foi constatado na presente pesquisa.

O FEBV, que relaciona diretamente a emissão de N_2O com a quantidade de efluente tratada, foi de $3,65 \cdot 10^{-3}$ g N_2O -N/L. Este valor está bastante acima do FEBV que foi observado por Mello et al. (2013), de $8,0 \cdot 10^{-5}$ g N_2O /L, referente a um sistema de lodos ativados com aeração intermitente. Porém, o referido estudo foi realizado em uma região de clima subtropical úmido, localizada a 600 metros de altitude, no estado do Rio de Janeiro, durante o inverno, diferente das condições da presente pesquisa. Adicionalmente, os autores não constataram a ocorrência de acúmulo de nitrito no sistema. Essas condições podem ajudar a justificar a reduzida emissão de N_2O observada pelos autores, em relação aos valores verificados na presente pesquisa.

No caso do N_2O dissolvido no meio líquido, verificou-se que a quantidade média de N_2O lançada para o exterior do sistema foi de 0,024 g N_2O -N/dia. O FL e o FLBV observados foram, respectivamente, 6,26 g N_2O -N/pessoa·ano e $0,11 \cdot 10^{-3}$ g N_2O -N/L. A distribuição das quantidades de N_2O liberadas nas fases líquida e gasosa pode ser verificada na Figura 19.

Figura 19 – Distribuição das quantidades de N_2O liberadas via fase líquida e via fase gasosa.



É importante ressaltar que a quantidade de N_2O lançada na fração líquida foi de uma ordem de grandeza cerca de 30 vezes inferior à da quantidade emitida na fase gasosa, sendo o FLBV correspondente a apenas 2,9% da quantidade total de N_2O liberado pelo sistema. Este resultado representa um comportamento diferente de outros estudos similares. Bollon et al. (2016) investigaram a emissão de N_2O de um sistema nitrificante com biofiltro em escala real localizado na cidade de Paris, na França (clima temperado), e constataram que a fração de N_2O emitido na fase líquida (dissolvido) variou de 21% (no verão) a 35% (no inverno). Estas porcentagens são similares aos valores observados por Reino et al. (2017) ao analisarem um reator com LGA com nitrificação parcial. Os autores verificaram que, para uma temperatura de $10^\circ C$ (bastante inferior à temperatura em que a presente pesquisa foi realizada), 25% do N_2O foram liberados via fase líquida.

É importante considerar, nesta discussão, os efeitos da temperatura na distribuição do N_2O entre a fase líquida e a fase gasosa. Devido ao fato de a solubilidade do N_2O diminuir com o aumento da temperatura, é esperado que a porcentagem de N_2O dissolvida no efluente do sistema seja mais elevada em localidades com clima mais frio, ou em épocas do ano que apresentem temperaturas mais reduzidas. Dessa forma, com uma maior fração do N_2O estando dissolvida na fase líquida, ocorre uma menor emissão percentual via fase gasosa. Isso pode ajudar a explicar a diferença entre as porcentagens de N_2O emitido via fase líquida e via fase gasosa verificadas no presente estudo (realizado em região de clima subtropical) em relação aos valores mencionados por Bollon et al. (2016) (referentes a uma região de clima temperado) e por Reino et al. (2017) (referente a uma temperatura de $10^\circ C$), citados anteriormente.

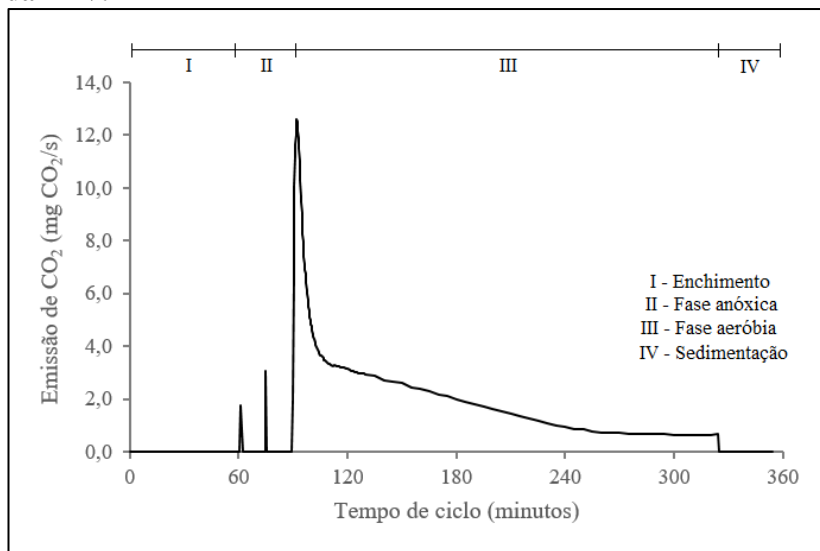
4.2.4 Emissão de Carbono

Conforme mencionado anteriormente, durante a E-IV, também foram monitoradas as emissões de dióxido de carbono pelo RBSG, de forma a ampliar a análise das emissões de GEE pelo reator. Na Figura 20, pode-se observar a variação da emissão de CO_2 ao longo de um ciclo padrão do RBSG referente à E-IV.

De forma similar ao que foi verificado para as emissões de N_2O , a emissão de CO_2 pelo RBSG não foi constante durante o ciclo de operação. Verificou-se emissões pontuais nos momentos em que foram

aplicados os pulsos de aeração (durante a fase anóxica), e o pico de emissão ocorreu nos primeiros minutos da fase de aeração, atingindo o valor de 12,6 mg CO₂/s. Após o pico, a emissão decaiu progressivamente. Diferentemente do que ocorreu com a emissão de N₂O, que atingiu valores próximos a zero após o pico de emissão, a emissão de CO₂ ocorreu durante toda a fase de aeração, variando entre 3,6 mg CO₂/s e 0,7 mg CO₂/s na maior parte do tempo.

Figura 20 – Variação da emissão de CO₂ durante um ciclo padrão da E-IV.



A emissão de CO₂ durante toda a fase aeróbia é coerente, uma vez que é durante essa fase que ocorre a maior parte da remoção de carbono (via metabolismo de microrganismos aeróbios), que está diretamente associada à emissão de CO₂. Quando a aeração cessa, a emissão de CO₂ é interrompida, visto não haver fluxo de ar no sistema.

Na Tabela 14 estão apresentados os valores de emissão de CO₂ verificados durante a E-IV – emissão por ciclo, emissão diária, fator de emissão de CO₂ (FE_{CO2}) e fator de emissão de CO₂ baseado na vazão (FE_{BV_{CO2}}).

Tabela 14 – Valores de emissão de CO₂ durante a E-IV.

Parâmetro	Valor
Emissão por ciclo	16,4 g CO ₂ /ciclo
Emissão diária	65,4g CO ₂ /dia
FE _{CO2}	1,74· 10 ⁴ g CO ₂ /pessoa· ano
FEBV _{CO2}	0,297 g CO ₂ /L

Como pode ser visto na Tabela 14, o FEBV_{CO2} foi de 0,297 g CO₂/L, sendo este o parâmetro mais útil para comparar a emissão com outros estudos similares, sem a interferência de outros fatores, tais como magnitude do sistema, volume tratado, etc. Este resultado pode ser relacionado com os valores reportados por Bao et al. (2016), referentes a um estudo que teve como objetivo comparar as emissões oriundas de um sistema A/O (*Anoxic/Oxic*) com as emissões oriundas de um RBS, em Pequim, na China. Para o sistema RBS, o valor de emissão observado pelos autores foi de 0,335 g CO₂/L, enquanto a emissão do sistema A/O foi de 0,164 g CO₂/L, estando o valor da emissão referente à E-IV entre esses dois valores.

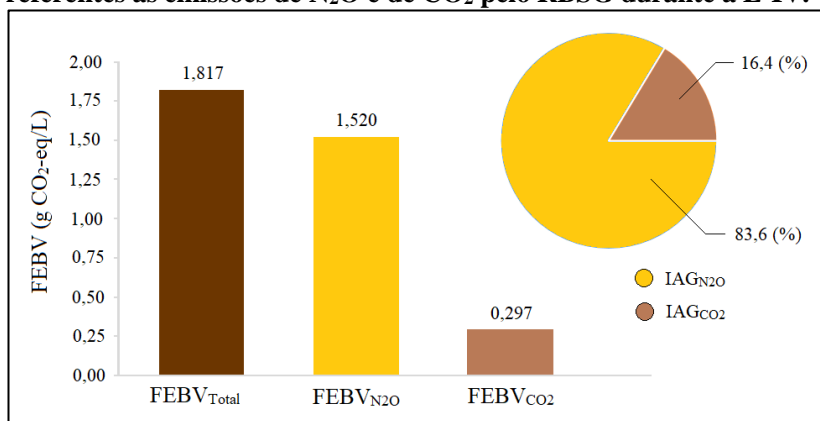
De maneira similar, Flores-Alsina et al. (2011) avaliaram a emissão de GEE por uma ETE de lodos ativados em escala real, composta por tanques anóxicos e por tanques aeróbios dispostos em série. Os autores constataram, também, valores de emissão de CO₂ da mesma ordem de grandeza dos valores observados na E-IV do presente estudo. Foram observadas emissões de 0,191 g CO₂/L, referente aos processos de respiração da biomassa, e de 0,219 g CO₂/L, referente à oxidação da DBO, com uma emissão total igual a 0,410 g CO₂/L.

Complementarmente, Singh e Kansal (2018) também avaliaram a emissão de GEE por várias ETE localizadas em Nova Deli, na Índia. Os autores verificaram que, para as 10 ETE avaliadas, a emissão referente ao processo de tratamento variou entre 0,2881 e 0,6233 g CO₂-eq/L. Precebe-se, portanto, que o valor de emissão verificado na presente pesquisa se enquadra na faixa de valores que vem sendo reportada na literatura científica atual, referente às emissões de GEE por sistemas de tratamento de efluentes.

4.2.5 Comparação entre os impactos das emissões de N₂O e de CO₂

Um dos objetivos desta pesquisa foi determinar a magnitude relativa entre o impacto de aquecimento global (IAG) do N₂O e do CO₂. Para isso, calculou-se o FEBV_{N₂O} em termos de CO₂-equivalente, permitindo que os valores de FEBV_{N₂O} e de FEBV_{CO₂} fossem colocados em uma mesma escala. Adicionalmente, durante a E-IV, foram calculados o IAG_{N₂O} e o IAG_{CO₂}, em termos percentuais, de maneira a possibilitar uma comparação entre eles. Estes resultados encontram-se apresentados na Figura 21. O FEBV_{N₂O}, expresso em termos de CO₂-equivalente, apresentou o valor de 1,520 g CO₂-eq/L. O FEBV_{CO₂} apresentou um valor bastante inferior, igual a 0,297 g CO₂/L.

Figura 21 – Comparação entre os FEBVs do N₂O e do CO₂, e contribuição proporcional dos impactos de aquecimento global referentes às emissões de N₂O e de CO₂ pelo RBSG durante a E-IV.



A partir destes resultados, verificou-se um IAG_{N₂O} de 83,6% e um IAG_{CO₂} de 16,4%. Percebe-se, portanto, que, apesar de a emissão mássica de CO₂ ter sido superior à emissão mássica de N₂O (conforme apresentado na Tabela 13 e na Tabela 14), o impacto relativo ao N₂O correspondeu a mais de 80% do impacto total referente aos GEE emitidos pelo RBSG (considerando apenas o N₂O e o CO₂). Isso se deve, em grande parte, ao fato de o N₂O apresentar um PAG cerca de 265 vezes superior ao do CO₂.

Os resultados verificados na presente pesquisa estão de acordo com o que foi verificado por Bao et al. (2016), em um estudo envolvendo a avaliação das emissões de GEE (N_2O , CO_2 e CH_4) por dois sistemas de tratamento de efluentes, um do tipo Anóxico/Aeróbio (*Anoxic/Oxic* – A/O) e um do tipo RBS, operados em escala real, na China. Para ambos os sistemas, verificou-se que as emissões de N_2O foram as maiores fontes de emissão direta de GEE, sendo responsáveis por 88,5% e 90,0% das emissões dos processos A/O e RBS, respectivamente. Adicionalmente, os autores verificaram que as emissões de CH_4 foram extremamente baixas, provavelmente devido ao fato de não existirem zonas estritamente anaeróbias nos sistemas estudados, o que seria um requisito para que ocorresse uma significativa geração de CH_4 .

No presente estudo, além de quantificar a emissão de CO_2 em valores absolutos, também foi avaliado o impacto do CO_2 sob a ótica da origem do carbono presente no efluente. De forma a estimar o impacto do CO_2 sob a perspectiva da diferenciação entre o carbono de origem fóssil e o carbono de origem biogênica, foi feita uma estimativa das frações de carbono fóssil e de carbono biogênico do esgoto sanitário utilizado para alimentar o reator.

Alguns estudos reportados na literatura científica atual indicam porcentagens de 20%, de 4-14%, e de 11,4-15,1% de carbono fóssil em relação ao carbono total presente em efluentes (RODRIGUEZ-GARCIA et al., 2012; LAW et al., 2013; SCHNEIDER et al., 2015). Na presente pesquisa, foi considerado, com base na média dos valores verificados na literatura, que 14,1% da emissão de CO_2 foi advinda de origem fóssil. Dessa forma, para este cenário, apenas 14,1% da emissão de CO_2 apresentada anteriormente foi contabilizada para o cálculo do impacto de aquecimento global do CO_2 , enquanto os 85,9% restantes foram classificados como carbono biogênico, que não contribui para o impacto de aquecimento global.

Na Tabela 15, estão apresentados os valores estimados de emissão de CO_2 fóssil durante a E-IV – emissão por ciclo, emissão diária, fator de emissão de CO_2 fóssil ($FE_{CO_2\text{-fóssil}}$) e fator de emissão de CO_2 fóssil baseado na vazão ($FEBV_{CO_2\text{-fóssil}}$).

Tabela 15 – Valores estimados de emissão de CO₂ fóssil durante a E-IV.

Parâmetro	Valor
Emissão por ciclo (carbono fóssil)	2,3 g CO ₂ /ciclo
Emissão diária (carbono fóssil)	9,2 g CO ₂ /dia
FE _{CO₂-fóssil}	2,45 · 10 ³ g CO ₂ /pessoa·ano
FEBV _{CO₂-fóssil}	0,042 g CO ₂ /L

Neste cenário, fica ainda mais evidente a diferença entre os impactos proporcionais do CO₂ e do N₂O. Se for considerada apenas a fração de CO₂ advinda de carbono fóssil, verifica-se um FEBV_{CO₂-fóssil} de 0,042g CO₂/Le um FEBV_{N₂O} de 1,52 g CO₂-eq/L, com um FEBV_{Total} de 1,562g CO₂-eq/L. Nessas condições, tem-se um IAG_{N₂O} de 97,3%, e um IAG_{CO₂} de apenas 2,7% para a E-IV.

De forma geral, portanto, percebe-se que, independente de se considerar as emissões totais de CO₂ ou de se considerar apenas as emissões referentes à fração fóssil do carbono afluente, as emissões de N₂O tiveram um impacto mais significativo que as emissões de CO₂. Em ambos os cenários, as emissões de N₂O foram responsáveis por mais de 80% do impacto total, o que reforça a necessidade de se manter um monitoramento das emissões de N₂O em processos de tratamento de efluentes, bem como a necessidade de sempre buscar minimizar a geração e a emissão de N₂O em sistemas de remoção biológica de nitrogênio.

4.3 Discussão integrada

Considerando o comportamento do sistema experimental durante as etapas E-I, E-II, E-III e E-IV, é importante realizar uma análise abrangente dos resultados verificados, de forma a extrair uma mensagem integrada das informações obtidas.

Em relação à biomassa presente no reator, verificou-se que, para todas as estratégias estudadas, as condições de operação do sistema e as configurações das fases dos ciclos permitiram o desenvolvimento de LGA. A concentração de microrganismos não foi muito elevada (variando entre 1.050 e 1.650 mg SSV/L) se comparada com outros estudos (WILÉN et al., 2018; YAE et al., 2019), mas foi suficiente para realizar a depuração do efluente de forma a atingir os padrões legais de

lançamento exigidos. Além das análises de granulometria, os resultados de IVL demonstraram as boas características de sedimentação do lodo, e atingiram os melhores resultados nas etapas com ciclo de 6h (tanto na etapa com a maior fase anóxica – E-III, quanto na etapa com processo de enchimento lento – E-IV).

Quanto às transformações dos compostos de nitrogênio, verificou-se que a etapa que apresentou enchimento lento e ciclo de 6 horas (E-IV) foi a única na qual a conversão de amônia a compostos oxidados não provocou o acúmulo de nitrito, ocorrendo a oxidação praticamente completa a nitrato. Entretanto, foi nesta etapa em que ocorreu a menor remoção de NT (25,1%), e a maior quantidade relativa de nitrogênio desnitrificado a N_2O (22,9%). A E-III, por sua vez, que teve a fase anóxica mais longa, e ciclos operacionais de 6 horas, apresentou a mais baixa emissão de N_2O ($FEBV_{N_2O}$ igual a $0,29 \cdot 10^{-3}$ g N_2O -N/L), e a menor conversão de NT afluyente a N_2O (0,47% de conversão), sendo que apenas 1,1% do nitrogênio desnitrificado correspondeu a N_2O .

O monitoramento da concentração de N_2O dissolvido e da emissão de CO_2 foi realizado apenas na E-IV, que foi a estratégia com a maior emissão de N_2O . Esses dados não podem ser comparados diretamente com os resultados das primeiras estratégias estudadas, visto que esses parâmetros não foram monitorados nas primeiras etapas. Entretanto, algumas suposições podem ser aventadas:

- **Quanto ao N_2O dissolvido (que correspondeu a uma fração de 2,9% durante a E-IV):** acredita-se que a proporção de N_2O lançado via fase líquida tenha um comportamento parecido para as condições de operação testadas, sofrendo influência da temperatura, devido à sua relação com a solubilidade do gás. Desta forma, supõe-se que, para as E-I, E-II e E-III, a fração de N_2O dissolvido na fração líquida tenha sido ainda mais baixa do que a verificada na E-IV, visto que nessas primeiras estratégias as temperaturas estiveram um pouco acima da temperatura verificada durante a E-IV. Não se espera que tenha ocorrido grandes variações para este parâmetro entre as 4 etapas estudadas, apesar de que isso só poderá ser confirmado com um novo estudo envolvendo a medição dos dados para as mesmas condições operacionais.

- **Quanto às emissões de CO₂:** verificou-se que, para a E-IV, o impacto de aquecimento global referente às emissões de CO₂ ($IAG_{CO_2} = 16,4\%$) foi bastante inferior ao impacto referente às emissões de N₂O ($IAG_{N_2O} = 83,6\%$), sendo o $FEBV_{N_2O}$ igual a 1,520 g CO₂-eq/L, e o $FEBV_{CO_2}$ igual a 0,297 g CO₂/L. Devido ao fato de as emissões de CO₂ estarem relacionadas à remoção de carbono do efluente, supõe-se que, no caso das estratégias E-I, E-II e E-III, a emissão tenha sido proporcional à quantidade de carbono que foi removida. Considerando que, para todas as estratégias analisadas, a remoção de carbono teve magnitude parecida (mesma ordem de grandeza), e considerando que a emissão de N₂O apresentou uma variação bem mais significativa entre as diferentes etapas, supõe-se que os valores dos IAG_{CO_2} e dos IAG_{N_2O} apresentariam uma diferente distribuição nas etapas E-I, E-II e E-III. Como as emissões de N₂O nessas etapas foram mais baixas que na E-IV, mantendo a mesma faixa de remoção de carbono, é possível deduzir que a magnitude relativa do impacto das emissões de N₂O nas três primeiras estratégias tenham sido inferiores à magnitude do impacto da emissão de N₂O constatado na E-IV. Ou seja, acredita-se que o panorama verificado para a E-IV tenha sido o mais desfavorável em relação ao impacto do N₂O advindo do RBSG, dentre as estratégias operacionais estudadas.

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nesta tese, referentes ao desempenho do tratamento e às emissões de N_2O e de CO_2 de um RBSG em escala piloto operado sob 4 diferentes estratégias operacionais e alimentado com esgoto sanitário sob condições de clima subtropical, permitem confirmar as hipóteses formuladas para esta pesquisa.

Com base nos resultados verificados no presente estudo, e considerando as questões levantadas inicialmente, conclui-se que:

- Foi possível desenvolver grânulos aeróbios em um RBS alimentado com esgoto sanitário, sem inóculo e sem adição de fonte externa de carbono/nutrientes, em condições de clima subtropical, e com substrato de baixas concentrações de carbono para as 4 estratégias de operação analisadas ($DBO_{5,20}$ média afluente entre 221 e 334 mg/L). A concentração média de biomassa no reator ficou entre 1.050 e 1.650 mg SSV/L.
- Com relação à legislação nacional pertinente (Resolução CONAMA nº 430/2011), todas as estratégias alcançaram o critério de qualidade exigido em termos de remoção de carbono. As eficiências de remoção de $DBO_{5,20}$ foram de 69%, 76%, 86% e 84%, e as eficiências de remoção de amônia foram de 52%, 57%, 84% e 65% para as E-I, E-II, E-III e E-IV, respectivamente. Isso indica a viabilidade do uso de sistemas com LGA para o tratamento de esgoto sanitário em condições de carga e de operação similares ao presente estudo.
- Para todas as estratégias analisadas, verificou-se que o padrão de emissão do N_2O foi similar. A emissão de N_2O foi mais elevada no início da fase aeróbia, com o pico de concentração de N_2O ocorrendo nos primeiros momentos de aeração, entre os tempos de 2' e 2'30", e depois diminuiu até atingir valores próximos a zero. No caso das estratégias que apresentaram pulsos de aeração, também foram verificadas emissões pontuais nestes momentos.

Esse comportamento indica que a geração de N_2O ocorre, principalmente, durante os períodos anóxicos antecedentes ao início da fase de aeração, e reforça a ocorrência de NDA no RBSG.

- Para as E-I, E-II e E-III, notou-se que o processo de nitrificação foi incompleto, ocorrendo acúmulo de nitrito, com concentrações médias no efluente de 5,9, 9,7 e 14,5 mg NO_2^- -N/L, respectivamente, sendo atribuído principalmente à temperatura e à duração dos ciclos. Na E-III, a conversão de NT afluente a N_2O e o FE apresentaram uma redução de 91% em relação à E-I, o que foi associado à extensão da etapa anóxica do ciclo do RBSG e ao aumento do TRH (que passou de 7,13h a 10,69h).
- Foi determinada a relação entre as emissões de N_2O nas fases líquida (dissolvido) e gasosa durante a E-IV. Do total de N_2O advindo do RBSG, verificou-se que a magnitude da contribuição do N_2O emitido via fase gasosa foi de 97,1% ($FEBV_{N_2O}$ igual a $3,65 \cdot 10^{-3}$ g N_2O -N/L), enquanto a contribuição do N_2O lançado via fase líquida foi de 2,9% ($FLBV_{N_2O}$ igual a $0,11 \cdot 10^{-3}$ g N_2O -N/L). Esse valor está provavelmente associado à temperatura de realização da pesquisa, visto que a solubilidade do N_2O diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que a emissão via fase gasosa seja mais pronunciada.
- A emissão de CO_2 , monitorada durante a E-IV, foi mais pronunciada no início da fase de aeração, atingindo picos de 12,6 mg CO_2 /s, e decaiu ao longo do ciclo, à medida que o carbono do efluente era consumido pelos microrganismos presentes. A emissão se manteve entre 3,6 mg CO_2 /s e 0,7 mg CO_2 /s na maior parte do tempo, e o $FEBV_{CO_2}$ foi de 0,297 g CO_2 /L, sendo este valor coerente com a faixa de valores reportada na literatura atual pertinente.

- A comparação entre os impactos de aquecimento global das emissões de N_2O e do CO_2 pelo RBSG, analisados em termos de emissão de CO_2 -equivalente, indicaram que a maior parte do impacto foi devida à emissão de N_2O (IAG_{N_2O} equivalente a 83,6%), sendo a emissão de CO_2 responsável por um impacto significativamente menor (IAG_{CO_2} equivalente a 16,4%). Esses resultados correspondem aos fatores de emissão calculados, sendo o $FEBV_{N_2O}$ igual a 1,520 g CO_2 -eq/L, e o $FEBV_{CO_2}$ igual a 0,297 g CO_2 /L.

- Complementarmente, também foi avaliado o impacto da emissão de CO_2 sob a ótica da origem do carbono presente no efluente, considerando a diferenciação entre o carbono de origem fóssil e o carbono de origem biogênica presentes no esgoto sanitário. Neste cenário, ficou ainda mais evidente o impacto relativo à emissão de N_2O , sendo verificado um $FEBV_{CO_2\text{-fóssil}}$ de 0,042 g CO_2 /L e um $FEBV_{N_2O}$ de 1,52 g CO_2 -eq/L, correspondendo a um IAG_{N_2O} de 97,3%, e a um IAG_{CO_2} de apenas 2,7%.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas informações e nos resultados apresentados no presente estudo, apresenta-se as seguintes sugestões para futuras pesquisas envolvendo sistemas com LGA e a emissão de N_2O e de CO_2 por um RBSG:

- Realizar o monitoramento da concentração de N_2O dissolvido sob diferentes estratégias operacionais do RBSG, de forma a aumentar a compreensão desta variável para diferentes configurações de ciclo, para diferentes cargas aplicadas e para diferentes condições de OD e de T, de forma a aprofundar o conhecimento referente à dinâmica do N_2O na fase líquida.
- Monitorar as emissões de N_2O e de CO_2 e o lançamento de N_2O dissolvido por um RBSG mantido sob outras configurações de ciclo, de forma a dar continuidade a este estudo e a ter um panorama mais abrangente sobre a emissão desses GEE por esta tecnologia de tratamento de efluentes.
- Realizar estudo de monitoramento de um RBSG em escala real, para que possa ser analisado o consumo de energia do sistema (intimamente relacionado às emissões indiretas de CO_2), sem a distorção do consumo de energia verificado para sistemas em escala piloto.
- Utilizar técnicas de biologia molecular para identificar com maior precisão as rotas microbiológicas de geração de N_2O que ocorrem durante o ciclo de um RBSG.

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

AKERMAN, A. *Feasibility of nitrate-shunt (nitrification) on landfill leachate* (Tese). Universidade de Lund, Instituto de Tecnologia (Suécia), 2005.

ALI, M., RATHNAYAKE, R. M. L. D., ZHANG, L., ISHII, S., KINDAICHI, T., SATOH, H., TOYODA, S., YOSHIDA, N., OKABE, S. *Source identification of nitrous oxide emission pathways from a single-stage nitrification-anammox granular reactor*. Water Research 102, pp. 147-157, 2016.

ANGNES, G., NICOLOSO, R. S., DA SILVA, M. L. B., DE OLIVEIRA, P. A. V., HIGARASHI, M. M., MEZZARI, M. P., MILLER, P. R. M. *Correlating denitrifying catabolic genes with N₂O*

and N_2 emissions from swine slurry composting. *Bioresource Technology* 140, pp. 368-375, 2013.

ANJIE, L. *Determining Factors for Aerobic Sludge Granulation in Bioreactors: Mechanism Analysis, Mathematical Modeling and Experimental Verification*. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Hong Kong. 210 p. Hong Kong, China, setembro de 2009.

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

ARTAN, N., ORHON, D. *Mechanism and design of sequencing batch reactors for nutrient removal*. Scientific and Technical Report No. 19, London: IWA Publishing, 100 p., 2005.

ASHRAFI, O., YERUSHALMI, L., HAGHIGHAT, F. *Greenhouse Gas Emission and Energy Consumption in Wastewater Treatment Plants: Impact of Operating Parameters*. *Clean – Soil, Air, Water* 42 (3), pp. 207-220, 2014.

BAO, Z., SUN, S., SUN, D. *Assessment of greenhouse gas emission from A/O and SBR wastewater treatment plants in Beijing, China*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 108, pp. 108-114, 2016.

BAO, Z., SUN, S., SUN, D. *Characteristics of direct CO_2 emissions in four full-scale wastewater treatment plants*. *Desalination and Water Treatment* 54 (4-5), pp. 1070-1079, 2015.

BARNES, D., BLISS, P. J. *Biological control of nitrogen in wastewater treatment*. E. & F. N. Spon, London. 146 p., 1983.

BASSIN, J. P. *Tecnologia de granulação aeróbia (lodo granular aeróbio)*. In: DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR., G. L., BASSIN, J. P. (Org.). *Processos biológicos avançados para tratamento de efluentes e técnicas de biologia molecular para o estudo da diversidade microbiana*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, pp. 91-170, 2011.

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

BERNET, N., DELGENES, N., MOLLETA, R. *Denitrification by anaerobic sludge in piggery wastewater*. *Environmental Technology* 17 (3), pp. 292-300, 1996.

BERNET, N., SPÉRANDIO, M. *Principles of nitrifying processes*. En: *Environmental technologies to treat nitrogen pollution*, 1ª edição. Editorial: IWA Publishing, London, pp. 23-39, 2009.

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

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

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

BOLLON, J., FILALI, A., FAYOLLE, Y., GUERIN, S., ROCHER, V., GILLOT, S. *N₂O emissions from full-scale nitrifying biofilters*. *Water Research* 102, pp. 41-51, 2016.

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

BROTTO, A. C., KLIGERMAN, D. C., ANDRADE, S. A., RIBEIRO, R. P., OLIVEIRA, J. L. M., CHANDRAN, K., MELLO, W. Z. *Factors controlling nitrous oxide emissions from a full-scale*

activated sludge system in the tropics. Environmental Science and Pollution Research International 22, pp. 11840-11849, 2015.

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

CAKIR, F. Y., STENSTROM, M. K. *Greenhouse gas production: A comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology*. Water Research 39, pp. 4197-4203, 2005.

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

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

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

CHENG, C. L. *Study of the inter-relationship between water use and energy conservation for a building*. Energy Build 34 (3), pp. 261-266, 2002.

COMA, M., VERAWATY, M., PIJUAN, M., YUAN, Z., BOND, P.L. *Enhancing aerobic granulation for biological nutrient removal from domestic wastewater*. Bioresource Technology 103(1), pp. 101-108, 2012.

COROMINAS, L., FLORES-ALSINA, X., SNIP, L., VANROLLEGHEM, P. A. *Comparison of Different Modeling Approaches to Better Evaluate Greenhouse Gas Emissions From Whole*

Wastewater Treatment Plants. Biotechnology and Bioengineering 109 (11), pp. 2854-2863, 2012.

COROMINAS, L., FOLEY, J., GUEST, J.S., HOSPIDO, A., LARSEN, H.F., MORERA, S., SHAW, A. *Life cycle assessment applied to wastewater treatment: State of the art*. *Water Research* 47, pp. 5480-5492, 2013.

CORTEZ, S., TEIXEIRA, P., OLIVEIRA, R., MOTA, M. *Effect of Operating Parameters on Denitrification in an Anoxic Rotating Biological Contactor*. *Environmental Technology* 30 (13), pp. 1381-1389, 2009.

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

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

CZEPIEL, P. M., CRILL, P. M., HARRISS, R. C. *Methane emissions from municipal wastewater treatment processes*. *Environmental Science and Technology* 46, pp. 2472–2477, 1993.

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

DAELMAN, M. R. J., VAN VOORTHUIZEN, E. M., VAN DONGEN, L. G. J. M., VOLCKE, E. I. P., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *Methane and nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment e results from a long-term study*. *Water Science and Technology* 67 (10), pp. 2350-2355, 2013.

DAUDT, G. C. *Desempenho e emissões de óxido nitroso de reator em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios para tratamento de esgoto sanitário*. Dissertação de mestrado, Programa de

Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC), 141 p., 2015.

DAVEREY, A., SU, S.-H., HUANG, Y.-T., CHEN, S.-S., SUNG, S., LIN, J.-G. *Partial nitrification and anammox process: A method for high strength optoelectronic industrial wastewater treatment*. Water Research 47 (9), pp. 2929-2937, 2013.

DE BRUIN, L. M. M., DE KREUK, M. K., VAN DER ROEST, H. F. R., UIJTERLINDE, C., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *Aerobic Granular Sludge Technology: an Alternative to Activated Sludge?*. Water Science and Technology 49 (11-12), pp. 1-7, 2004.

DE CLIPPELEIR, H., COURTENS, E., VERSTRAETE, W., VLAEMINCK, S.E. *Are anammoxbased processes the key to obtain energy-positive wastewater treatment?*. In: Proceedings of the IWA Specialist Conference e Global Challenges: Sustainable Wastewater Treatment and Resource Recovery. IWA, Kathmandu, Nepal, 26-30, 2014.

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

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

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

DEKREUK, M.K., KISHIDA, N., VAN LOOSDRECHT, M.C. M. *Aerobic granular sludge – State of the art*. Water Science and Technology 55, pp. 75-81, 2007.

DECC - Department of Energy & Climate Change, Governo do Reino Unido. *Reducing Demand for Energy from Industry, Businesses*

and the Public Sector. Disponível em <https://www.gov.uk/government/policies/reducing-demand-for-energy-from-industry-businesses-and-the-public-sector-2/supportingpages/crc-energy-efficiency-scheme>, (acessado em 15.01.17), 2014.

DENMAN, K.L., BRASSEUR, G., CHIDTHAISON, A. *Coupling between changes in the climate system and biogeochemistry*. In: Climate Change 2007: the Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Reino Unido, 2007.

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

DING, X., ZHAO, J., GAO, K., HU, B., LI, X., GE, G., YU, Y., WU, J. *Modeling of Nitrous Oxide Production by Ammonium-Oxidizing Bacteria*. Environmental Engineering Science, DOI: 10.1089/ees.2016.0564, 2017.

DOMINGOS, D. G. *Uso de alginato e NP-magnetita para agregação de lodo biológico no tratamento de esgoto sanitário*. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC), 160 p., 2019.

DOORM, M. R. J., STRAIT, R. P., BARNARD, W. R., EKLUND, B. *Estimates of Global Greenhouse Gas Emissions from Industrial and Domestic Wastewater Treatment*. US EPA, Air Pollution Prevention and Control Division, EPA-600/R-97-019, Washington, DC, 1997.

DWORKIN, M., FALKOW, S., ROSENBERG, E., SCHLEIFER, K.-H., STACKEBRANDT, E. *The Prokaryotes - A Handbook on the Biology of Bacteria*. Springer-Verlag, New York, 2006.

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

EKLUND, B., LACOSSE, J. *Field Measurement of Greenhouse Gas Emission Rates and Development of Emission Factors for Wastewater Treatment*. US EPA, Air Pollution Prevention and Control Division. EPA/600/SR-97/094, 1998.

EL-FADEL, M., MASSOUD, M. *Methane emissions from wastewater management*. Environmental Pollution 114 (2), pp. 177-185, 2001.

EPA - United States Environmental Protection Agency, Cincinnati. *Manual - Nitrogen control*. Technology Transfer, 311 p., 1993.

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

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

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

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

FINE, P., HADAS, E. *Options to reduce greenhouse gas emissions during wastewater treatment for agricultural use*. Science of the Total Environment 416, pp. 289-299, 2012.

FLORES-ALSINA, X., COROMINAS, L., SNIP, L., VANROLLEGHEM, P. A. *Including greenhouse gas emissions during benchmarking of wastewater treatment plant control strategies*. Water Research 45, pp. 4700-4710, 2011.

FOLEY, J., DE HAAS, D., YUAN, Z., LANT, P. *Nitrous oxide generation in full-scale biological nutrient removal wastewater treatment plants*. Water Research 44 (3), pp. 831-844, 2010.

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

FORSTER-CARNEIRO, T., PEREZ, M., ROMERO, L. I. *Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of municipal solid waste*. Bioresource Technology 99, pp. 6763–6770, 2008.

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

GAO, H., SCHERSON, Y.D., WELLS, G.F. *Towards energy neutral wastewater treatment: methodology and state of the art*. Environmental Science: Processes & Impacts 16 (6), pp. 1223-1246, 2014.

GE, G., ZHAO, J., CHEN, A., HU, B., CHEN, Y., GAO, K., LI, XIAOLING, DING, X. *Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in an Anaerobic/Oxic/Anoxic Sequencing Biofilm Batch Reactor*. Environmental Engineering Science, Doi: 10.1089/ees.2016.0453, 2017.

GIESEN, A., DE BRUIN, L. M. M., NIERMANS, R. P., VAN DER ROEST, H. F. *Advancements in the application of aerobic granular biomass technology for sustainable treatment of wastewater*. Water Practice & Technology 8(1), pp. 47–54, 2013.

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

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

GRAFF, M. S., ZANDVOORT, M., ROEST, K., FRIJNS, J., JANSE, T., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *Quantification of methane and nitrous oxide greenhouse gas emissions from the urban water cycle*. IWA World Water Congress, Montreal, Canada, setembro de 2010.

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

GUIMARÃES, L. B., MEZZARI, M. P., DAUDT, G. C., COSTA, R. H. R. *Microbial pathways of nitrogen removal in aerobic granular sludge treating domestic wastewater*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 92, pp. 1756-1765, 2017.

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

wastewater in a warm coastal climate region. *Environmental Technology*, DOI: 10.1080/09593330.2018.1551938, 2018.

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

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

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

HEIJNEN, J. J., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *Method for acquiring grain-shaped growth of a microorganism in a reactor*. European and U.S. patent WO 98/37027, Technische Universiteit Delft, The Netherlands, Agosto de 1998.

HELLINGA, C., SCHELLEN, A.A.J.C., MULDER, J.W., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., HEIJNEN, J.J. *The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water*. *Water Science and Technology* 37(9), pp. 135-142, 1998.

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

HERNÁNDEZ-SANCHO, F., MOLINOS-SENANTE, M., SALA GARRIDO, R. *Energy efficiency in Spanish wastewater treatment plants: a non-radial DEA approach*. *Science of The Total Environment*, 409 (14), pp. 2693-2699, 2011.

HOFFMANN, H., COSTA, T. B., WOLFF, D. B., PLATZER, C., COSTA, R. H. R. *The potential of denitrification for the stabilization of activated sludge processes affected by low alkalinity problems*. Brazilian Archives of Biology and Technology 50 (2), pp. 329-337, 2007.

HOLMAN, J. B., WAREHAM, D. G. *COD, ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/denitrification process*. Biochemical Engineering Journal 22, pp. 125-133, 2005.

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

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

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, 2001.

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

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. *IPCC Guide Lines for National Greenhouse Gas Inventories: Workbook*. Japan, Hayama, 1996.

IPCC– Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp., 2014.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. *Wastewater treatment and discharge*. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories (Waste, Vol. 5). Institute for Global Environmental Strategies (IGES), Japan, pp. 1-28, 2006.

ISANTA, E., SUÁREZ-OJEDA, M.E., VAL DEL RÍO, Á., MORALES, N., PÉREZ, J., CARRERA, J. *Long term operation of a granular sequencing batch reactor at pilot scale treating a low-strength wastewater*. Chemical Engineering Journal 198-199, pp. 163–170, 2012.

ITOKAWA, H., HANAKI, K., MATSUO, T. *Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition*. Water Research 35(3), 657-664, 2001.

JU, L. K., HUANG, L., TRIVERDI, H. *Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in single-tank low-dissolved-oxygen systems under cyclic aeration*. Water Environment Research 79(8), pp. 912-920, 2007.

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

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

KAMPSCHREUR, M. J., TAN, N. C. G., KLEEREBEZEM, R., PICIOREANU, C., JETTEN, M. S. M., LOOSDRECHT, M. C. M. *Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxides emission from a*

nitrifying culture. Environmental Science and Technology 42, pp. 429-435, 2008a.

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

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

KANEHISA, M., FURUMICHI, M., TANABE, M., SATO, Y., MORISHIMA, K. *KEGG: new perspectives on genomes, pathways, diseases and drugs*. Nucleic Acids Research 45, pp. 353-361, 2017.

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

KELLER, J., HARTLEY, K. *Greenhouse gas production in wastewater treatment: process selection is the major factor*. Water Science and Technology 47 (12), pp. 43–48, 2003.

KEMPEN, R. V., MULDER, J. W., UIJTERLINDE, C. A., LOOSDRECHT, M. C. M. *Overview: full scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering*. Water Science and Technology 44 (1), pp.145-152, 2001.

KIM, D.J., LEE, D.I., KELLER, J. *Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH*. Bioresource Technology 97 (3), pp. 459-468, 2006.

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

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

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

KNAPP, C.W., GRAHAM, D.W. *Nitrite-oxidizing bacteria guild ecology associated with nitrification failure in a continuous-flow reactor*. FEMS Microbiology Ecology 62 (2), pp. 195-201, 2007.

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

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

LAI, E., SENKPIEL, S., SOLLEY, D., KELLER, J. *Nitrogen removal of high strength wastewater via nitritation/denitritation using a sequencing batch reactor*. Water Science and Technology 50 (10), pp. 27-33, 2004.

LAW, Y., JACOBSEN, G., SMITH, A., YUAN, Z., LANT, P. *Fossil organic carbon in wastewater and its fate in treatment plants*. Water Research 47, pp. 5270–5281, 2013.

LAW, Y. Y., YE, L., PAN, Y. T., YUAN, Z. G. *Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes*. Philosophical Transactions of the Royal Society B 367, pp. 1265-1277, 2012.

LEIRO, M. F. *Operación y caracterización de biomasa granular en reactores secuenciales SBR*. Tese de doutorado,

Departamento de Enxeñaría Química, Escola Técnica Superior de Enxeñaría, Universidade de Santiago de Compostela, 140 p., 2006.

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

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

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

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

LIU, Y., YU, H.-Q., NG, W. J., STUCKEY, D. C. *Wastewater-Energy Nexus (Preface)*. Chemosphere 140, pp.1, 2015.

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

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

MAAS, C. L., PARKER, W. J., LEGGE, R. L. *Detachment of solids and nitrifiers in integrated, fixed-film activated sludge systems*. Water Environment Research 80(12), pp. 2202-2208, 2008.

MACLEOD, S. P., FILION, Y. R. *Issues and Implications of Carbon-Abatement Discounting and Pricing for Drinking Water System Design in Canada*. Water Resources Management 26 (1), pp. 43-61, 2012.

MAGNUS, B. S. *Avaliação das Emissões de N₂O Geradas por Lodo Granular Aeróbio em Reator em Bateladas Sequenciais para Diferentes Cargas Orgânicas e Nitrogenadas*. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC), 2017.

MANNINA, G., EKAMA, G., CANIANI, D., COSENZA, A., ESPOSITO, G., GORI, R., OLSSON, G. *Greenhouse gases from wastewater treatment – a review of modelling tools*. Science of The Total Environment, 551, pp. 254–270, 2016.

MELLO, W. Z., RIBEIRO, R. P., BROTTTO, A. C., KLIGERMAN, D. C., PICCOLI, A. S., OLIVEIRA, J. L. M. *Nitrous oxide emissions from an intermittent aeration activated sludge system of an urban wastewater treatment plant*. Química Nova (Impresso)36 (1), pp. 16-20, 2013.

METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5th Edition, McGraw-Hill, 2018p., New York, 2013.

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

MEZZARI, M. P., DA SILVA, M. L. B., NICOLOSO, R. S., IBELLI, A. M. G., BORTOLI, M., VIANCELLI, A., SOARES, H. M. *Assessment of N₂O emission from a photobioreactor treating ammonia-rich swine wastewater digestate*. Bioresource Technology 149, 327-332, 2013.

MIAO, L., WANG, S., LI, B., CAO, T., XUE, T., PENG, Y. *Advanced nitrogen removal via nitrite using stored polymers in a modified sequencing batch reactor treating landfill leachate*. Bioresource Technology 192, pp. 354-360, 2015.

MIKOLA, A., HEINONEN, M., KOSONEN, H., LEPPÄNEN, M., RANTANEN, P., VAHALA, R. *N₂O emissions from secondary*

clarifiers and their contribution to the total emissions of the WWTP. *Water Science & Technology*, 70.4, 720-728, 2014.

MO, W., ZHANG, Q. *Can municipal wastewater treatment systems be carbon neutral?*. *Journal of Environmental Management* 112, pp. 360-367, 2012.

MORGAN-SAGASTUME, F., NIELSEN, J. L., NIELSEN, P. H. *Substrate-dependent denitrification of abundant probe-defined denitrifying bacteria in activated sludge*. *FEMS Microbiology Ecology* 66 (2), pp. 447-461, 2008.

MOLINOS-SENANTE, M., HANLEY, N., SALA-GARRIDO, R. *Measuring the CO₂ shadow price for wastewater treatment: A directional distance function approach*. *Applied Energy* 144, pp. 241-249, 2015.

MONTEITH, H. D., SAHELY, H. R., MAC LEAN, H. L., BAGLEY, D. M. *A rational procedure for estimation of greenhouse-gas emissions from municipal wastewater treatment plants*. *WaterEnvironment Research* 77, pp. 390-403, 2005.

MORALES, N., FIGUEROA, M., FRA-VÁZQUEZ, A., VAL DEL RÍO, A., CAMPOS, J.L., MOSQUERA-CORRAL, A., MÉNDEZ, R. *Operation of an aerobic granular pilot scale SBR plant to treat swine slurry*. *Process Biochemistry*, 48 (8), pp. 1216-1221, 2013.

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

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

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

MULDER, A. *Anoxic ammonium oxidation of wastewater*. Patente européia, código EP327184, Cessionário: Gist-Brocades NV, NL, 1989.

MULDER, A., VAN DE GRAAF, A. A., ROBERTSON, L. A., KUENEN, J. G. *Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor*. FEMS Microbiology Ecology 16 (3), pp. 177-183, 1995.

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

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

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

PARK, K. Y., INAMORI, Y., MIZUOCHI, M., AHN, K. H. *Emission and control of nitrous oxide from a biological wastewater treatment system with intermittent aeration*. Journal of Bioscience and Bioengineering 90, pp. 247-252, 2000.

PASCALÉ, R., CAIVANO, M., BUCHICCHIO, A., MANCINI, I. M., BIANCO, G., CANIANI, D. *Validation of an analytical method for simultaneous high-precision measurements of greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants using a gas chromatography-barrier discharge detector system*. Journal of Chromatography A 1480, pp. 62-69, 2017.

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

PATUREAU, D., HELLOIN, E., RUSTRIAN, E., BOUCHEZ, T., DELGENES, J. P., MOLETTA, R. *Combined phosphate and nitrogen removal in a sequencing batch reactor using the aerobic denitrifier, Microvirgula aerodenitrificans*. Water Research 35 (1), pp. 189-197, 2001.

PAUL, E., WOLFF, D. B., OCHOA, J. C., COSTA, R. H. R. *Recycled and virgin plastic carriers in hybrid reactors for wastewater treatment*. Water Environment Research 79(7), pp. 765-774, 2007.

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

POCHANA, K., KELLER, J. *Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND)*. Water Science and Technology 39 (6), pp. 61-68, 1999.

POLLICE, A., TANDOI, V., LESTINGI, C. *Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate*. Water Research 36 (10), pp. 2541-46, 2002.

POOT, V., HOEKSTRA, M., GELEIJNSE, M., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., PÉREZ, J. *Effects of the residual ammonium concentration on NOB repression during partial nitrification with granular sludge*. Water Research 106, pp. 518-530, 2016.

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

PRONK, M., GIESEN, A., THOMPSON, A., ROBERTSON, S., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. *Aerobic granular biomass technology: advancements in design, applications and further developments*. Water Practice & Technology 12(4), pp. 987-996, 2017.

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

RAO, S., RIAHI, K. *The role of Non-CO₂ greenhouse gases in climate change mitigation: long-term scenarios for the 21st Century*. The Energy Journal 27, pp. 177-200, 2006.

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

RAVISHANKARA, A. R., DANIEL, J. S., PORTMANN, R. W. *Nitrous oxide (N₂O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century*. Science 326, Issue 5949, pp. 123-125, 2009.

REINO, C., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., CARRERA, J., PÉREZ, J. *Effect of temperature on N₂O emissions from a highly enriched nitrifying granular sludge performing partial nitrification of a low-strength wastewater*. Chemosphere 185, pp. 336-343, 2017.

REZA, M., CUENCA, M. A. *Simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus in a vertical bioreactor*. Journal of Environmental Chemical Engineering 4, pp. 130-136., 2016.

Resolução CONAMA n° 430/2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, 13 de maio de 2011.

RIBEIRO, R. P., ALVIM, R. B., ANDRADE, S. A., KLIGERMAN, D. C., ALMEIDA, P. A., OLIVEIRA, J. L. M., MELLO, W. Z. *Controlling factors of nitrous oxide emissions from a conventional activated sludge wastewater treatment plant*. Engevista (UFF) 17 (3), pp. 375-384, 2015.

ROBERTSON, G. P. *Abatement of nitrous oxide, methane and the non CO₂ greenhouse gases: the need for a system approach*. In: FIELD, C. B.; RAUPACH, M. R. (Ed.). The global carbon cycle:

integrating humans, climate and natural world. Washington: Island Press, pp. 112-124. (SCOPE Series, 62), 2004.

RODRIGUEZ-GARCIA, G., HOSPIDO, A., BAGLEY, D., MOREIRA, M., FEIJOO, G. *A methodology to estimate greenhouse gases emissions in life cycle inventories of wastewater treatment plants*. Environmental Impact Assessment 37, pp. 37-46, 2012.

ROSSO, D., BOLZONELLA, D. *Carbon footprint of aerobic biological treatment of winery wastewater*. Water Science and Technology 60 (5), 1185-1189, 2009.

ROSSO, D., STENSTROM, M.K. *The carbon-sequestration potential of municipal wastewater treatment*. Chemosphere 70 (8), pp. 1468-1475, 2008.

SAHELY, H. R., MACLEAN, H. L., MONTEITH, H. D., BAGLEY, D. M. *Comparison of on-site and upstream greenhouse gas emissions from Canadian municipal wastewater treatment facilities*. Journal of Environmental Engineering and Science 5, pp. 405-415, 2006.

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

SANT'ANNA JUNIOR, G. L. *Tratamento Biológico de Efluentes: Fundamentos e Aplicações*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 424p., 2013.

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

SARMA, S. J., TAY, J. H., CHU, A. *Finding Knowledge Gaps in Aerobic Granulation Technology*. Trends in Biotechnology 35 (1), pp. 66-78, 2017.

SCHERSON, Y. D., CRIDDLE, C.S. *Recovery of freshwater from wastewater: upgrading process configurations to maximize energy recovery and minimize residuals*. Environmental Science and Technology 48 (15), pp. 8420-8432, 2014.

SCHNEIDER, A.G., TOWNSEND-SMALL, A., ROSSO, D. *Impact of direct greenhouse gas emissions on the carbon footprint of water reclamation processes employing nitrification-denitrification*. Science of the Total Environment 505, pp. 1166-1173, 2015.

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

SEIFI, M., FAZAEIPOOR, M. H. *Modeling simultaneous nitrification and denitrification (SND) in a fluidized bed biofilm reactor*. Applied Mathematical Modelling 36, pp. 5603-5613, 2012.

SHAHABADI, M. B., YERUSHALMI, L., HAGHIGHAT, F. *Estimation of greenhouse gas generation in wastewater treatment plant* Model development and application. Chemosphere 78, pp. 1085-1092, 2010.

SHAHABADI, M. B., YERUSHALMI, L., HAGHIGHAT, F. *Impact of process design on greenhouse gas (GHG) generation by wastewater treatment plants*. Water Research 43, pp. 2679-2687, 2009.

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

SHISKOWSKI, D. M. *Investigation of nitrous oxide as a nitrification monitoring and aeration system control parameter in sequencing batch reactor wastewater treatment systems*. Tese de doutorado, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de British Columbia. Canadá, 306 p., 2004.

SHOW, K.Y., LEE, D.J., TAY, J.H. *Aerobic granulation: advances and challenges*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 167 (6), pp. 1622-1640, 2012.

SINGH, P., KANSAL, A. *Energy and GHG accounting for wastewater infrastructure*. Resources, Conservation and Recycling 128, pp. 499-507, 2018.

SINHA, B., ANNACHHATRE, A. P. *Partial nitrification—operational parameters and microorganisms involved*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 6 (4), pp. 285-313, 2007.

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

SOMMER, J., CIPLAK, A., SÜMER, E., BENCKISER, OTTOW, J. C. G. *Quantification of emitted and retained N₂O in a municipal wastewater treatment plant with activated sludge and nitrification-denitrification units*. Agrobiological Research 51, pp. 59-73, 1998.

STENSTROM, M. K., PODUSKA, R. A. *The effect of dissolved oxygen concentration on nitrification*. Water Research 14 (6), pp. 643-649, 1980.

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

STÜVEN, R., BOCK, E. *Nitrification and denitrification as a source for NO and NO₂ production in high-strength wastewater*. Water Research 35 (8), pp. 1905-1914, 2001.

SUEZ ENVIRONMENT. *Aquaviva, a New Carbon-neutral Wastewater Treatment Plant for the Cannes Basin*. Disponível em <http://www.waterblog.suezenvironnement.com/en/2012/11/12/aquaviva->

a-new-carbon-neutralwastewater-plant-for-the-cannes-basin/, (acessado em 21.01.17), 2012.

SÜMER, E., WEISKE, A., BENCKISER, G. & OTTOW, J. C. *G. Influence of environmental conditions on the amount of N₂O released from activated sludge in a domestic wastewater treatment plant.* *Experientia* 51, pp. 419-422, 1995.

SUN, S., CHENG, X., LI, S., QI, F., LIU, Y., SUN, D. *N₂O emission from full scale urban wastewater treatment plants: a comparison between A²O and SBR.* *Water Science and Technology* 67.9, pp. 1887-1893, 2013.

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

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

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

TRAN, N.H., NGO, H.H., URASE, T., GIN, K.Y-H. *A critical review on characterization strategies of organic matter for wastewater and water treatment processes.* *Bioresource Technology* 193, pp. 523-533, 2015.

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

TSUTIYA, M. T. *Abastecimento de Água – 3ª Edição.* Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 643 p., 2006.

UNEP – United Nations Environment Programme. *Drawing Down N₂O to Protect Climate and the Ozone Layer. A UNEP Synthesis Report*(Nairobi)(www.unep.org/pdf/UNEPN2Oreport.pdf), 2013.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. *Estimates of Global Greenhouse Gas Emissions from Industrial and Domestic Wastewater Treatment*. Office of Policy, Planning, and Evaluation, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. Relatório nº EPA-600/R-97-091, 1997.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. *Greenhouse Gas Emissions - Overview of Greenhouse Gases*. Disponível em <www.epa.gov>, acessado em 2018.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. *Innovative wastewater treatment plant in Victorville, Calif. Aims Go Off-the-Grid*. Disponível em <http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/596e17d7cac720848525781f0043629e/ff717ad88043abe185257d5f005bd418!OpenDocument>, (acessado em 15.01.17), 2014.

VAN LOOSDRECHT, M.C.M., BRDJANOVIC, D. *Anticipating the next century of wastewater treatment*. Science 344, Issue 6191, pp. 1452-1453, 2014.

VAN LOOSDRECHT, M.C.M., JETTEN, M.S.M. *Microbiological conversions on nitrogen removal*. Water Science and Technology 38(1), pp. 1-7, 1998.

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

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

VELHO, V. F., MAGNUS, B. S., DAUDT, G. C., XAVIER, J. A., GUIMARÃES, L. B., COSTA, R. H. R. *Effect of COD/N ratio on N₂O production during nitrogen removal by aerobic granular sludge*. Water Science and Technology 76.12, pp. 3452-3460, 2017.

VERSTRAETE, W., PHILIPS, S. *Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts*. Environmental Pollution 102 (1), pp. 717-72, 1998.

VILLANO, M., SCARDALA, S., AULENTA, F., MAJONE, M. *Carbon and nitrogen removal and enhanced methane production in a microbial electrolysis cell*. Bioresource Technology 130, pp. 366-371, 2013.

VON SPERLING, M. *Biological Wastewater Treatment – Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors, Vol. 5*. Department of Sanitary and Environmental Engineering, Federal University of Minas Gerais, Brazil. IWA Publishing – London – New York, 340 p., 2007.

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

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

WAGNER, J. *Processo de granulação aeróbia em reatores em bateladas sequenciais em condições de baixa carga orgânica*. Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC), 191 p., 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 and Biotechnology 21(8-9), pp. 1379-1384, 2005.

WANG, J. H., ZHANG, J., XIE, H. J., QI, P. Y., REN, Y. G., HU, Z. *Methane emissions from a full-scale A/A/O wastewater treatment plant*. Bioresource Technology 102, pp. 5479–5485, 2011.

WANG, S. G., LIU, X. W., GONG, W. X., GAO, B. Y., ZHANG, D. H., YU, H. Q. *Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor*. *Bioresource Technology* 98, pp. 2142-2147, 2007.

WARD, B. B., ARP, D. J., KLOTZ, M. G. *Nitrification*. Washington: IWA Publishing, 2011.

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

WILÉN, B.-M., LIÉBANA, R., PERSSON, F., MODIN, O., HERMANSSON, M. *The mechanisms of granulation of activated sludge in wastewater treatment, its optimization, and impact on effluent quality*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 102 (12), pp. 5005–5020, 2018.

WUNDERLIN, P., MOHN, J., JOSS, A., EMMENEGGER, L., SIEGRIST, H. *Mechanisms of N_2O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions*. *Water Research* 46 (4), pp. 1027-1037, 2012.

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

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

YAE, J., RYU, J., TUYEN, N. V., KIM, H., HONG, S., AHN, D. *An aerobic granular sludge process for treating low carbon/nitrogen ratio sewage*. *Environmental Engineering Research* 24 (2), pp. 238-245, 2019.

YAN, X., LI, L., LIU, J. *Characteristics of greenhouse gas emission in three full-scale wastewater treatment processes*. Journal of Environmental Sciences 26, pp. 256-263, 2014.

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

YERUSHALMI, L., SHAHABADI, M. B., HAGHIGHAT, F. *Effect of Process Parameters on Greenhouse Gas Generation by Wastewater Treatment Plants*. Water Environment Research 83 (5), pp. 440-449, 2011.

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

YOSHIDA, H., TOKUMOTO, H., ISHII, K., ISHII, R. *Efficient, high-speed methane fermentation for sewage sludge using subcritical water hydrolysis as pretreatment*. Bioresource Technology 100, pp. 2933–2939, 2009.

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

ZHU, B. N., GIKAS P., ZHANG, R. H., LORD, J., JENKINS, B., LI, X. J. *Characteristics and biogas production potential of municipal solid wastes pretreated with a rotary drum reactor*. Bioresource Technology 100, pp. 1122–1129, 2009.

APÊNDICE

As informações contidas nas tabelas apresentadas a seguir complementam o tópico “3.6.2” da seção “Materiais e métodos”, indicando os pontos de coleta de amostras durante o ciclo de funcionamento do RBSG para cada uma das estratégias estudadas.

Na Tabela 16, encontram-se apresentados os pontos de amostragem e seus respectivos parâmetros utilizados na E-I.

Tabela 16 – Pontos de amostragem utilizados na E-I.

Ponto	Momento	Parâmetros
1	Esgoto bruto	DBO, DQOt, DQOs, NT, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos
2	Mistura (1' de aeração)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos
3	5' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
4	10' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
5	15' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
6	20' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
7	25' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
8	30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
9	1h de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
10	1h30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
11	2h de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
12	2h30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
13	3h de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
14	3h20' de aeração (fim da aeração)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos, IVL, Granulometria, Microscopia
15	Efluente de saída	DBO, DQOt, DQOs, NT, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos

Na Tabela 17, encontram-se apresentados os pontos de amostragem e seus respectivos parâmetros utilizados na E-II.

Tabela 17 – Pontos de amostragem utilizados na E-II.

Ponto	Momento	Parâmetros
1	Esgoto bruto	DBO, DQOt, DQOs, NT, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos
2	Fim do enchimento (início da etapa anóxica)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
3	Mistura (1' de aeração)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos
4	5' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
5	10' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
6	15' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
7	20' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
8	25' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
9	30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
10	1h de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
11	1h30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
12	2h de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
13	2h30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
14	3h03' de aeração (fim da aeração)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos, IVL, Granulometria, Microscopia
15	Efluente de saída	DBO, DQOt, DQOs, NT, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos

Na Tabela 18, encontram-se apresentados os pontos de amostragem e seus respectivos parâmetros utilizados na E-III.

Tabela 18 – Pontos de amostragem utilizados na E-III.

Ponto	Momento	Parâmetros
1	Esgoto bruto	DBO, DQOt, DQOs, NT, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos
2	Fim do enchimento (início da etapa anóxica)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
3	1° pulso de aeração (P1)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
4	2° pulso de aeração (P2)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
5	3° pulso de aeração (P3)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
6	4° pulso de aeração (P4)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
7	5° pulso de aeração (P5)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
8	Mistura (1' de aeração)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos
9	10' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
10	20' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
11	30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
12	40' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
13	1h de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
14	1h30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
15	2h de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
16	2h30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
17	3h de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
18	3h30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
19	4h08' de aeração (fim da aeração)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos, IVL, Granulometria, Microscopia
20	Efluente de saída	DBO, DQOt, DQOs, NT, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos

Na Tabela 19, encontram-se apresentados os pontos de amostragem e seus respectivos parâmetros utilizados na E-IV.

Tabela 19 – Pontos de amostragem utilizados na E-IV.

Ponto	Momento	Parâmetros
1	Esgoto bruto	DBO, DQOt, DQOs, NT, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos
2	Fim do enchimento (1º pulso de aeração, no início da etapa anóxica)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
3	15' da etapa anóxica (2º pulso de aeração)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
4	Mistura (1' de aeração)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos
5	10' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
6	20' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
7	30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
8	40' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
9	1h de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
10	1h30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
11	2h de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
12	2h30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
13	3h de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
14	3h30' de aeração	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato
15	3h55' de aeração (fim da aeração)	DQOs, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos, IVL, Granulometria, Microscopia
16	Efluente de saída	DBO, DQOt, DQOs, NT, Amônia, Nitrito, Nitrato, Série de sólidos