

II- 535 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SAL EM REATORES DE GRANULAÇÃO AERÓBIA NA PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS

Francisca Kamila Amancio Frutuoso

Engenheira Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), Campus Juazeiro do Norte. Mestre em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutoranda em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

Clara Bandeira de Carvalho

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará. Doutoranda em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

Leonardo Levy da Silva França

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará.

Vicente Elício Porfiro Sales Gonçalves da Silva

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), campus Quixadá. Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo IFCE, Campus Fortaleza. Doutorando em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

André Bezerra dos Santos¹

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará. Doutor em Environmental Sciences pela Wageningen University, Holanda. Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Endereço⁽¹⁾: R. Prof. Armando Farias, 713, Pici – Fortaleza, Ceará, Brasil – CEP: 60.440-900 – E-mail: andre23@ufc.br

RESUMO

A presente pesquisa avaliou a influência da adição de sal na produção de biopolímeros em reatores de lodo granular aeróbio (LGA) alimentados com propionato. Dois reatores foram monitorados, um sistema controle sem adição de sal (R1) e um sistema com adição de sal (R2). Em R1 foi observado inicialmente um menor acúmulo de sólidos, indicando que a pressão osmótica contribuiu para o crescimento da biomassa em R2, bem como não interferiu nas características de sedimentabilidade. É observado em R2 um melhor desempenho na remoção de nutrientes, possivelmente devido ao melhor desenvolvimentos dos grânulos. O sal contribuiu também para a maior produção das substâncias semelhantes ao alginato (ALE, *alginate-like exopolysaccharides*). Em R1 pode ser observado uma produção média de ALE em torno de 140 mgALE/SSV, ao passo que a produção média em R2 foi de 311 mgALE/gSSV. O conteúdo de substâncias poliméricas extracelulares (EPS, *extracellular polymeric substances*) apresenta um aumento em ambos os reatores. No entanto, em R1, há uma diminuição com a maturação dos grânulos e, em R2, observa-se maiores oscilações, com um aumento de produção na última fases operacional (10 g/L de NaCl). Conclui-se que a adição de sal até um limite contribuiu para melhor granulação do LGA e favoreceu a produção de ALE.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo Granular Aeróbio; Recuperação de Recursos; Substâncias Semelhantes ao Alginato (ALE); Efluentes salinos; Pressão osmótica.

INTRODUÇÃO

Nos últimos 20 anos, é notório o avanço de pesquisa relacionadas a sistema de lodo granular aeróbio (LGA) (HAMZA et al., 2022). O interesse sobre essa tecnologia cresce frente às suas vantagens na remoção simultânea de nutrientes e matéria orgânica, e a formação de uma biomassa compacta e densa com excelentes características de sedimentabilidade (PRONK et al., 2017). Contudo, limitações no uso do LGA impedem sua ampla aplicação no mercado atual, como por exemplo, elevados tempos de granulação para algumas águas residuárias, remoção parcial de nitrogênio e fósforo, assim como problemas decorrentes de estabilidade operacional em longo prazo (HAMZA et al., 2022).

Por sua vez, o entendimento da produção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS, *extracellular polymeric substances*) parece ser a chave para cultivar um lodo granular denso e estável (CORSINO et al.,

2016). O EPS é uma complexa estrutura formada principalmente por proteínas (PN), polissacarídeos (PS), ácidos nucleicos, ácidos húmicos e lipídeos (CARVALHO et al., 2021). Sabe-se que parâmetros operacionais devem ser adequadamente selecionados para estimular a agregação bacteriana, formando uma matriz que encapsula e protege os microrganismos ativos existentes no grânulo.

A secreção de EPS é reconhecida como uma adaptação microbiana e ocorre nas mais diversas condições ambientais, especialmente em condições adversas. Em ambientes oceânicos, por exemplo, a flora microbiana absorve compostos orgânicos dissolvidos e íons e, então, secreta compostos orgânicos poliméricos (DECHO e GUTIERREZ, 2017). Desse modo, considerando as vantagens do LGA, pesquisas têm se dedicado à aplicação da tecnologia ao tratamento de efluentes salinos, com aclimação de inóculos não-halófilos e halófilos (CORSINO et al., 2016; WANG et al., 2017). A adição de sal se configura também como umas das estratégias de diminuição do tempo de granulação, da mesma forma que outras investigadas como o uso de cátions bivalentes (como cálcio e magnésio), trivalentes (como ferro e alumínio), ou micropó de lodo seco (JIANG et al., 2003; LI et al., 2009; LIU et al., 2015; LIU et al., 2019).

Wan et al. (2014), relatam que microrganismos não halófilos podem produzir grande quantidade de EPS, principalmente proteínas, quando submetidos a maiores concentrações de NaCl, para lidar com o aumento da pressão osmótica. O Na⁺ está envolvido em vários processos de transporte e pode ser considerado como promotor da atividade enzimática se for mantido em concentrações adequadas, levando ao aumento da produção de EPS (CUI et al., 2021). No entanto, a presença de Na⁺ pode substituir as ligações entre cátion bivalente e o EPS fracamente ligado, levando à quebra da estrutura polimérica (CUI et al., 2021). Nesse sentido, mais pesquisas a respeito da adição de sal em sistemas LGA são necessárias para compreender melhor os seus efeitos.

É importante notar que a produção de EPS em LGA, além de ser a chave para a estabilidade desses sistemas, também possui alto potencial de recuperação de biopolímeros, como exopolímeros semelhantes ao alginato (ALE) (DOS SANTOS et al., 2022; ROLLEMBERG et al. 2020). Muitas pesquisas têm se concentrado na recuperação de biopolímeros (DOS SANTOS et al., 2022; ROLLEMBERG et al., 2020), no entanto, pouco se sabe sobre os efeitos da adição de sal para maximizar a produção de recursos. Ademais, vários efluentes industriais contêm elevada salinidade, que tende a aumentar, especialmente quando circuitos fechados de correntes são projetados com o fim do reúso de águas.

Nesse sentido, o presente estudo avaliou a influência da adição crescente de NaCl (2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 g·L⁻¹) em sistemas LGA alimentados com propionato na produção de EPS e na recuperação de ALE.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram operados dois reatores RBS com dimensões idênticas (diâmetro: 100 mm, altura: 1 m e volume útil: 7,2 L) e inoculados como biomassa coletada de um sistema de lodo ativado do tipo carrossel para tratamento de esgoto doméstico localizado em Fortaleza, Ceará, Brasil. No sistema controle R1 não havia adição de sal, cuja operação foi dividida em duas fases principais (granulação e maturação). No sistema R2 havia a adição crescente de sal (0,0; 5,0; 7,5 e 10,0 g/L), conforme detalhado na Tabela 1.

Tabela 1: Fases de operação dos reatores.

	Fase	Duração (dias)	Alimentação anaeróbia (min)	Período anaeróbio (min)	Aeração (min)	Período anóxico (min)	Sedimentação (min)	Descarte (min)	
R1	Granulação	32	20	100	215	15	10	< 1	
	Maturação	128	20	100	225	5	5	< 1	
R2	Granulação	32	20	100	215	15	10	< 1	
		0,0	28	20	100	225	10	5	< 1
	Adição de sal (g/L)	2,5	24	20	100	225	10	5	< 1
		5,0	24	20	100	225	10	5	< 1
		7,5	18	20	100	225	10	5	< 1
	10,0	34	20	100	225	10	5	< 1	

Os reatores foram operados para remoção de carbono e nutrientes (N e P). Por conta disso, o ciclo contou com uma fase anaeróbia inicial para estimular a remoção de fósforo. O ciclo de operação, a carga orgânica

volumétrica (OLR, *organic loading rate*) e a proporção C:N da fase final de operação foram iguais às empregadas por Rollemberg (2020), quando foram obtidas as maiores produções de ALE. Para estimular a granulação, foi realizado o aumento gradual da OLR (1, 1,5 e 2), bem como diminuição gradual do tempo de sedimentação (15, 10 e 5 min).

A solução final de alimentação foi composta de 1000 mgDQO/L tendo o propionato como fonte de carbono; 50 mgNH₄⁺-N/L e 10 mgPO₄⁻³-P/L, respeitando a proporção C:N = 20:1 reportada por Rollemberg (2020) para produção de ALE, além de 7 mgMg²⁺/L (na forma de sulfato de MgSO₄·7H₂O), 2 mg Ca²⁺/L (na forma de CaCl₂·2H₂O), 2,5 gNaHCO₃/L e 1 mL/L de solução de micronutrientes.

As análises de desempenho foram realizadas duas vezes por semana com o afluente e efluente do reator de LGA, determinando os seguintes parâmetros: DQO solúvel, amônia, concentração de íons nitrito, nitrato e fosfato, além dos sólidos, todos de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Também foram realizadas análises de rotina com o licor misto foram, a qual os seguintes parâmetros foram monitorados: índice volumétrico de lodo em 30 minutos (IVL₃₀) e 5 minutos (IVL₅), sólidos suspensos voláteis (SSV), EPS, ALE e granulometria.

O método de extração do ALE foi realizado a partir da extração alcalina com carbonato de sódio (Na₂CO₃) em altas temperaturas. Esse processo é semelhante à extração de alginato de algas marrons e é baseado nas propriedades de solubilidade desse composto amplamente utilizado (ROLLEMBERG et al., 2020; YANG et al., 2014).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os reatores foram inoculados com lodo com concentração média de 2,1 g/L e IVL₃₀ de 337 mL/g. Logo após a partida, os sistemas apresentaram uma queda nessa concentração (Figura 1), devido a lavagens da biomassa filamentosa que possui baixa velocidade de sedimentação. Nos dois reatores, observa-se características semelhantes na fase de granulação, alcançadas logo após 30 dias de operação: mais de 90% dos grânulos aeróbios apresentaram diâmetro acima de 0,2 mm, com relação IVL₃₀/IVL₅ acima de 0,80 e com IVL₃₀ em tendência decrescente.

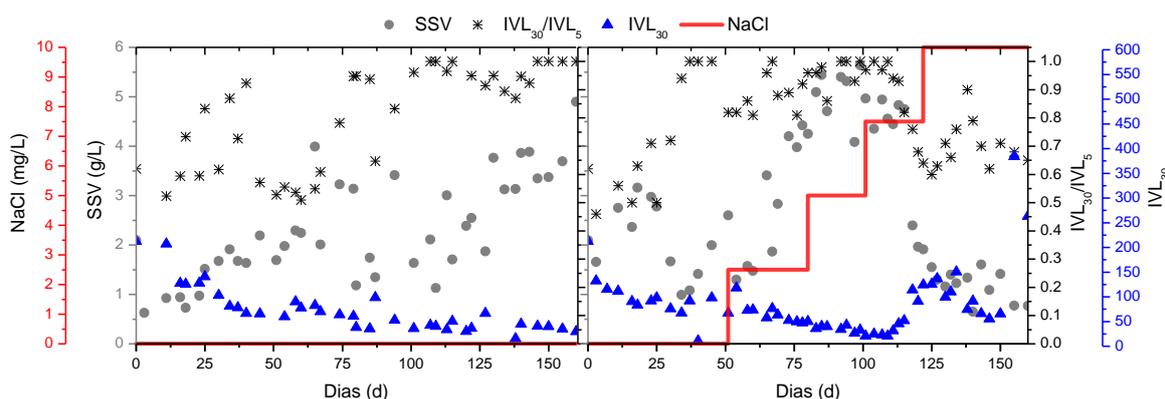


Figura 1: SSV, IVL₃₀ e Relação IVL₃₀/IVL₅ ao longo dos 160 dias de operação em R1 (reator controle) e R2 (reator adicionado de sal).

Em R1, a concentração de SSV foi crescente durante o período de maturação do grânulo, em média de 2,72 g/L e atingindo uma concentração média de 3,8 g/L ao final da operação. Seus grânulos aeróbios se mostraram estáveis quanto à sedimentabilidade, com relação IVL₃₀/IVL₅ próxima de 1,0 e IVL₃₀ em torno de 44 mL/g. Já para R2, observa-se que em um primeiro momento o reator também apresentou crescente aumento de SSV, chegando a atingir em média 5,0 g/L na fase de adição de 5,0 g/L de NaCl, relação IVL₃₀/IVL₅ próxima de 1,0 e IVL₃₀ em torno de 37 mL/g. No entanto, na concentração 10 g/L de NaCl, o sistema entrou em colapso, com desintegração dos grânulos e lavagem da biomassa, levando à queda na concentração de SSV e à má sedimentabilidade do lodo.

Comparando-se esses resultados, nota-se que R2 obteve maior acúmulo de sólidos até a concentração de 7,5 g/L de NaCl, indicando que até um limite a pressão osmótica contribuiu para o crescimento da biomassa, bem como não interferiu nas características de sedimentabilidade. O rápido aumento na concentração de SSV pode ser em razão ao maior acúmulo de materiais inorgânicos na biomassa sob pressão osmótica (MENG et al., 2019).

O desempenho dos reatores foi monitorado por um período de 160 dias. Foi alcançada uma alta eficiência de remoção de DQO (> 90%) nos dois sistemas e melhoria da eficiência de remoção de nitrogênio total (NT) entre a granulação e a maturação do grânulo, verificando-se remoção de amônia superior a 90% em ambos os sistemas, nitrogênio total em torno de 71% em R1 e 99% em R2, na concentração de 5 g/L NaCl. Entretanto, observa-se uma diminuição de eficiência no sistema salino nas concentrações mais elevadas (7,5 e 10 g/L NaCl).

As melhores remoções de nitrogênio total em R2 nas menores concentrações salinas (2,5 e 5,0 g/L NaCl), é reflexo do não acúmulo de frações nitrogenadas. Acredita-se, portanto, que as baixas concentrações salinas tiveram forte influência na melhor formação inicial dos grânulos, favorecendo a desnitrificação. Tais dados concordam com a literatura, quando se relata que a adaptação gradual de LGA a condições salinas (2,5 a 15 g/L NaCl) permitiu a remoção total de nitrogênio e matéria orgânica (WANG et al., 2017).

Também foram observadas melhores remoções de fósforo em R2, em torno de 80%, e apenas 46% em R1, possivelmente em razão ao melhor desenvolvimento de PAOs e baixo acúmulo de nitrato. Em contraste, Wang et al. (2017) observaram uma deterioração na remoção de fosfato em sistemas LGA, mesmo com 5 g/L NaCl, possivelmente devido à predominância de GAOs em seus sistemas.

O conteúdo de polissacarídeos (PS) e proteínas (PN) aumentou durante o processo de granulação em ambos reatores, em resposta ao processo de granulação. Contudo, na fase de maturação, houve uma diminuição do EPS em R1, como pode ser observado na Figura 2. Em R2, por sua vez, há oscilações na produção de EPS ao longo dos 160 dias operacionais, com um aumento considerável na última fase, com adição de 10 g/L NaCl, em resposta ao estresse osmótico.

No que se refere à produção de ALE, observa-se que na fase de granulação, não houve diferença significativa ($p = 0,07$) entre os reatores. Contudo, nas fases seguintes, pode-se constatar que R2 apresentou valores significativamente maiores em relação à R1 ($p < 0,05$) (Figura 2).

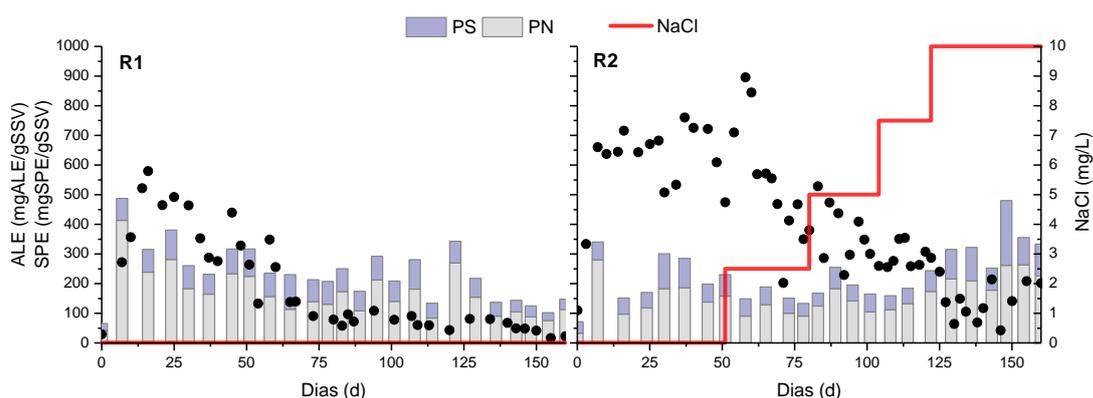


Figura 2: Produção de ALE e EPS ao longo dos 160 dias de operação.

Em R1, ao final na fase de maturação, observa-se uma diminuição na produção de EPS, provavelmente causada pela maior taxa de respiração endógena devido ao aumento do tempo de retenção celular (TRC) (Rolleberg et al., 2020). Pela mesma razão pode-se explicar a queda de 397 mgALE/SSV para 140 mgALE/SSV em R1. Para o reator R2, há picos de produção de EPS entre as fases de adição sal, possivelmente devido à pressão osmótica imposta. Segundo Wan et al. (2014), microrganismos não halófilos produzem uma grande quantidade de EPS, principalmente proteínas, para lidar com o aumento da pressão osmótica, evitando assim a plasmólise. No entanto, uma alta presença de Na^+ pode substituir as ligações entre

os cátions bivalentes e o EPS fracamente ligado, levando à quebra da estrutura polimérica (CUI et al., 2021). Tal fato possivelmente deve ter ocorrido em R2 ao final da operação, quando a concentração era de 10 g/L NaCl, onde foi verificada desintegração dos grânulos e perda de biomassa.

Observam-se melhores produções de ALE em R2 quando comparado ao reator R1, possivelmente em razão do estresse salino, corroborando os achados de Meng et al. (2019), que obtiveram uma melhora na produção de ALE em concentrações de 10 g NaCl/L. Além disso, dos Santos et al. (2022) indicaram maiores produções de ALE em sistema LGA que passava por instabilidade, indicando que fontes de estresse induziam sua produção. Todavia, no presente estudo, R2 apresentou uma queda na produção de ALE por volta da concentração de 7,5g/L, possivelmente devido ao aumento do TRC.

CONCLUSÕES

A presença de NaCl não interferiu nas características físicas e estabilidade dos grânulos aeróbios. Pelo contrário, inicialmente contribuiu para a estabilidade e aumento da biomassa do sistema, até a concentração de 7,5 g/L de NaCl.

Sistemas devidamente aclimatados a concentrações de sal podem atingir ótimas remoções de carbono, nitrogênio e fósforo.

A adição de sal favoreceu à produção de ALE, no entanto, apesar de apresentar influência na produção de EPS, sua maior produção não foi muito clara, com variações significativas.

O TRC parece ter influenciado na maior ou menor produção de ALE e EPS, se configurando como um parâmetro operacional de grande importância.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto – INCT ETES Sustentáveis e do Laboratório de Saneamento (LABOSAN) da UFC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22. ed. Washington D C. 2012.
2. CARVALHO, C.A. et al. Resource recovery in aerobic granular sludge systems: is it feasible or still a long way to go? *Chemosphere*, v. 274, p. 129881, 2021.
3. CORSINO, S.F. et al. Bioresource Technology Study of aerobic granular sludge stability in a continuous-flow membrane bioreactor. v. 200, p. 1055–1059, 2016.
4. CUI, Y.W.; HUANG, J.L.; ALAM, F. Fast granulation of halophilic activated sludge treating low-strength organic saline wastewater via addition of divalent cations. *Chemosphere*, v. 264, p. 128396, 2021.
5. DECHO, A.W.; GUTIERREZ, T. Microbial Extracellular Polymeric Substances (EPSs) in Ocean Systems. v. 8, n. May, p. 1–28, 2017.
6. DOS SANTOS, A.F. et al. Carbon source affects the resource recovery in aerobic granular sludge systems treating wastewater. *Bioresource Technology*, v. 357, p. 127355, ago. 2022.
7. HAMZA, R. et al. A review of the state of development of aerobic granular sludge technology over the last 20 years: Full-scale applications and resource recovery. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 5, p. 100173, 2022.
8. JIANG, H.L., TAY, J.H., LIU, Y., TAY, S.T.L. Ca²⁺ augmentation for enhancement of aerobically grown microbial granules in sludge blanket reactors. *Biotechnol. Lett.* v. 25, n.2, 2003, p. 95–99.
9. LI, X.M., LIU, Q.Q., YANG, Q., GUO, L., ZENG, G.M., HU, J.M., ZHENG, W. Enhanced aerobic sludge granulation in sequencing batch reactor by Mg²⁺ augmentation. *Bioresour. Technol.* v. 100, n. 1, 2009, p. 64–67.

10. LIU, J., LI, J., XIE, K., SELLAMUTHU, B. Role of adding dried sludge micropowder in aerobic granular sludge reactor with extended filamentous bacteria. *Bioresour. Technol. Reports*. v. 5, 2019, p. 51–58.
11. 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 Microb. Technol.* v.46, n.6, 2010, p. 520–525.
12. MENG, F. et al. Enhanced amount and quality of alginate-like exopolysaccharides in aerobic granular sludge for the treatment of salty wastewater. *BioResources*, v. 14, n. 1, p. 139–165, 2019.
13. PRONK, M. et al. Aerobic granular biomass technology: Advancements in design, applications and further developments. *Water Practice and Technology*, v. 12, n. 4, p. 987–996, 2017.
14. ROLLEMBERG, S.L.S. et al. Evaluation of the production of alginate-like exopolysaccharides (ALE) and tryptophan in aerobic granular sludge systems. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 44, n. 2, p. 259–270, 2020.
15. WAN, C. et al. Partial nitrification of wastewaters with high NaCl concentrations by aerobic granules in continuous-flow reactor. *Bioresource Technology*, v. 152, p. 1–6, 2014.
16. WANG, Z.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; SAIKALY, P.E. Gradual adaptation to salt and dissolved oxygen: Strategies to minimize adverse effect of salinity on aerobic granular sludge. *Water Research*, v. 124, p. 702–712, 2017.
17. YANG, Y.C. et al. Accelerated aerobic granulation using alternating feed loadings: Alginate-like exopolysaccharides. *Bioresource Technology*, v. 171, p. 360–366, 2014.