

II-723 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE SAL NO DESEMPENHO GRANULAR E NA PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS EM SISTEMAS DE LODO GRANULAR AERÓBIO

Francisca Denise Pereira Almeida

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Cariri. Mestranda em Engenharia Civil pelo POSDEHA na Universidade Federal do Ceará (UFC).

Antônio Ricardo Mendes Barros

Graduado em Tecnologia em Saneamento Ambiental, pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal de Campina Grande. Doutor em Engenharia Civil pelo POSDEHA na UFC.

Clara Bandeira de Carvalho

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestrado em Engenharia Civil pelo POSDEHA na UFC. Doutoranda em Engenharia Civil pelo POSDEHA na UFC.

Beatriz de Azevedo Marques

Graduanda em Engenharia Ambiental na UFC.

André Bezerra dos Santos⁽¹⁾

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

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

RESUMO

Dois reatores em bateladas sequenciais (RBS) foram operados com o objetivo de avaliar o impacto da adição de sal na granulação, no desempenho e na produção de biopolímeros em sistemas de lodo granular aeróbio (LGA). O sistema R1 era o controle sem adição de sal, enquanto o sistema R2 recebeu a dosagem contínua de 2,5 g/L de NaCl. O R2 apresentou maiores concentrações de sólidos suspensos voláteis e uma melhor sedimentabilidade em comparação ao R1, indicando que a pressão osmótica contribuiu para o crescimento da biomassa, acelerou a granulação e melhorou as características físicas e de sedimentabilidade da biomassa. Foram obtidas elevadas eficiências de remoção simultânea de carbono e boa capacidade de nitrificação. Entretanto, as eficiências de remoções nitrogênio total foram consideradas moderadas e as remoções de fósforo foram consideradas baixas durante toda a operação nos dois reatores. Por fim, observou-se que a adição de sal não resultou em uma maior produção de substâncias poliméricas extracelulares (SPE) e do biopolímero ALE (*alginate-like exopolysaccharides*), possivelmente pela baixa concentração de sal utilizada, também influenciada pelo maior consumo de SPE e ALE nos períodos de fome (*famine*) da operação do RBS.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo Granular Aeróbio; Adição de sal; Biopolímeros; ALE.

INTRODUÇÃO

O tratamento de águas residuais é um importante aspecto da saúde pública e de fundamental importância na promoção da qualidade de vida das pessoas. Nesse contexto, nas últimas duas décadas, o sistema de lodo granular aeróbio (LGA), considerada uma tecnologia emergente para o tratamento de efluentes, avançou como uma tecnologia madura para aplicações em larga escala em estações de tratamento de esgotos (NANCHARIAH e SARVAJITH, 2019).

O LGA demonstra vantagens em relação ao lodo ativado convencional, como melhor capacidade de sedimentação da biomassa, capacidade de remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo em um único reator, além da redução no tamanho do reator e no custo de energia (BOU-SARKIS et al., 2022). Há ainda uma maior produção de substâncias poliméricas extracelulares (SPE), composta principalmente por proteínas (PN), polissacarídeos (PS) e ácidos nucleicos (SEVIOUR et al., 2018).

De acordo com OU et al. (2018), as SPE são o aspecto mais importante na granulação, estabilidade e desempenho do LGA. Além disso, pesquisas têm exposto que uma grande fração de SPE do LGA consiste de exopolímero semelhante a alginato (ALE, *alginate-like exopolysaccharides*), um biomaterial de elevado valor agregado que possui potencial uso nas indústrias (DOS SANTOS et al., 2022). ALE são compostos de açúcares, proteínas e substâncias húmicas, capazes de formar gel em contato com cátions divalentes (SCHAMBECK et al., 2020). Sendo assim, é possível recuperar biomateriais de elevado valor agregado como recursos renováveis no processo de LGA.

Estudos acerca do efeito de diferentes concentrações de sal no desempenho, estabilidade e produção de biopolímeros em sistemas LGA, foram recentemente publicados (CAMPO et al., 2018; MENG et al., 2019; FRUTUOSO et al., 2023). Campo et al. (2018) estudaram o efeito da salinidade (0,30 a 38 g NaCl/L) na granulação aeróbia e obtiveram grânulos estáveis com o aumento gradual da salinidade. Meng et al. (2019) constataram que a produção de ALE foi maior na presença de 10 g NaCl/L, em comparação com a concentração de 30 g NaCl/L. Já Frutuoso et al. (2023) relataram uma melhora na produção de ALE com a adição após a fase de granulação de até 7,5 g/L de NaCl. Contudo, a presença de Na⁺ nas águas residuais pode substituir as ligações entre cátions bivalentes na matriz SPE, levando à quebra da estrutura polimérica (CUI, HUANG e ALAM, 2021).

Os níveis de salinidade em esgotos sanitários são relativamente baixos. Entretanto, as concentrações de sal podem ser elevadas em várias águas residuárias industriais, assim como há um aumento das concentrações de sal nos circuitos fechados de água.

Sendo assim, são necessárias mais pesquisas a fim de avaliar os processos de granulação e estabilidade operacional em efluentes salinos, assim como a produção de biopolímeros. Portanto, o objetivo deste presente trabalho foi avaliar o efeito da adição contínua de sal na granulação, no desempenho e na produção de biopolímeros em um sistema LGA.

MATERIAIS E MÉTODOS

Configuração do Sistema

O experimento consistiu em operar dois reatores em bateladas sequenciais (RBS), utilizando propionato como fonte de carbono (1000 mgDQO/L), pois esse substrato foi considerado por Dos Santos et al. (2022) como um dos mais eficientes para a remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo, e na produção de recursos. O meio basal foi preparado utilizando água potável, solução de macro e micronutrientes e bicarbonato de sódio como tampão, respeitando a relação C:N de 20. Os reatores foram diferenciados pela concentração de sal, sendo o sistema R1 o controle sem adição de sal, enquanto o sistema R2 recebeu a dosagem contínua de 2,5 g/L de NaCl.

A pesquisa consistiu na operação de dois reatores de acrílico com 7,8 L de volume útil e 1 m de altura, operados em bateladas sequenciais (RBS), alimentação convencional, tempo de detenção hidráulica (TDH) de 6 horas, troca volumétrica de 50%, velocidade do ar de 2,1 cm/s. A carga orgânica volumétrica aplicada foi de 2,0 gDQO/L/dia. O ciclo de operação teve duração total de 360 minutos, distribuídos em 20 minutos de alimentação anaeróbia, 100 minutos de período anaeróbio, 215 a 225 minutos de período aeróbio, 10 minutos de período anóxico, 15 a 5 minutos de tempo de sedimentação e menos de 1 minuto para descarte. O tempo de sedimentação inicial foi de 15 minutos, com posterior redução para 10 minutos (com 7 dias de operação) e para 5 minutos (com 15 dias de operação).

O inóculo foi coletado de um sistema de lodo ativado do tipo carrossel tratando esgoto sanitário localizada em Fortaleza, Ceará. O lodo utilizado apresentou concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) de 5,5 g/L e índice volumétrico de lodo em 30 min (IVL₃₀) de 5,5 mL/g e ALE de 71,6 mg/gSSV.

Neste estudo, o tempo de retenção de lodo não foi controlado com descarga intencional de lodo. A granulação foi considerada atingida quando a diferença entre IVL_5 e IVL_{30} se tornou menor que 10% e quando mais de 80% da biomassa passou a ser composta por grânulos de diâmetro igual ou superior a 0,2 mm, critérios também adotados por Frutuoso et al. (2022).

Métodos Analíticos

O desempenho do reator foi avaliado duas vezes por semana em termos de remoção de matéria orgânica e nutrientes, através das seguintes análises em amostras de afluente e efluente: DQO, amônia, concentração de íons nitrito, nitrato e fosfato, todos seguindo as recomendações do *Standard Methods* (APHA, 2012). O oxigênio dissolvido e o pH foram monitorados usando uma sonda (YSI 5000, YSI Inc., EUA).

A caracterização físico-química da biomassa foi realizada semanalmente por meio das análises de concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) e o índice volumétrico de lodo em 5 min e 30 min (IVL_5 e IVL_{30}), também de acordo com APHA (2012). A formação e o desenvolvimento dos grânulos foram avaliados por granulometria e por microscopia óptica semanalmente. Na análise da granulometria foram utilizadas três peneiras com abertura de 0,2 mm; 0,6 mm e 1 mm. E a visualização dos grânulos foi feita a partir de imagens de microscópio óptico (Opton).

O procedimento de extração de SPE combina hidróxido de sódio e aquecimento (HONG et al., 2017). As frações de PS e PN no SPE foram analisadas utilizando os métodos fenol-sulfúrico (DUBOIS et al., 1956) e folin-fenol (LOWRY et al., 1951), respectivamente. A fração total de SPE foi considerada a soma de PN e PS. A determinação de ALE foi realizada a partir da extração alcalina com carbonato de sódio em altas temperaturas em sua forma ácida (LIN et al., 2010; FELZ et al., 2016).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Processo de granulação e desempenho dos reatores

Os dados de SSV e IVL_{30}/IVL_5 ao longo dos dias de operação são apresentados na Figura 1. Após a partida dos sistemas, observa-se uma redução da concentração inicial de SSV nos reatores em comparação com o inóculo, pois a biomassa floculenta foi eliminada dos sistemas. O R1 não apresentou um crescimento expressivo de SSV, chegando ao fim da operação com valores da ordem de 1,5 g/L. Já o R2 apresentou os resultados de SSV mais estáveis e alcançou concentrações de SSV maiores. Os dois reatores apresentaram uma ótima sedimentabilidade da biomassa formada. Contudo, o R1 precisou de mais dias de operação para obter resultados de IVL_{30}/IVL_5 próximo a 90% (em torno de 39 dias) e teve mais oscilações nessa relação, quando comparado com o R2.

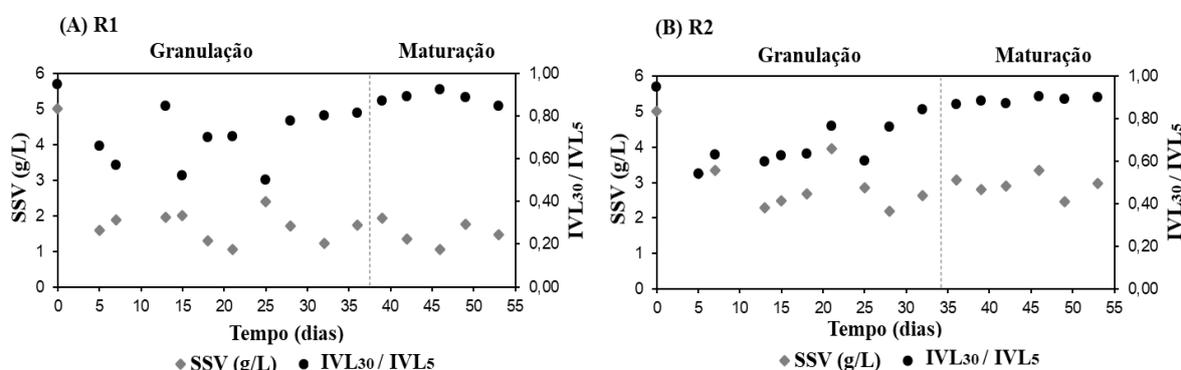


Figura 1: SSV e relação IVL_{30}/IVL_5 nos reatores R1 (controle) e R2 (adição de NaCl).

Em relação ao tamanho dos grânulos, constata-se que no reator R1, decorridos aproximadamente 11 dias de operação, mais de 80% da biomassa apresentou grânulos aeróbios com diâmetros maiores que 0,2 mm,

enquanto em R2 isso ocorreu com cerca de 20 dias de operação do reator. A morfologia dos grânulos maduros pode ser observada a partir das imagens obtidas por microscopia óptica ao final da operação dos reatores (Figura 2). Observa-se no R1, grânulos com formato irregular e com diferentes tamanhos. No R2 a biomassa também apresentou características irregulares, e tamanho de grânulo maior, em comparação com R1.

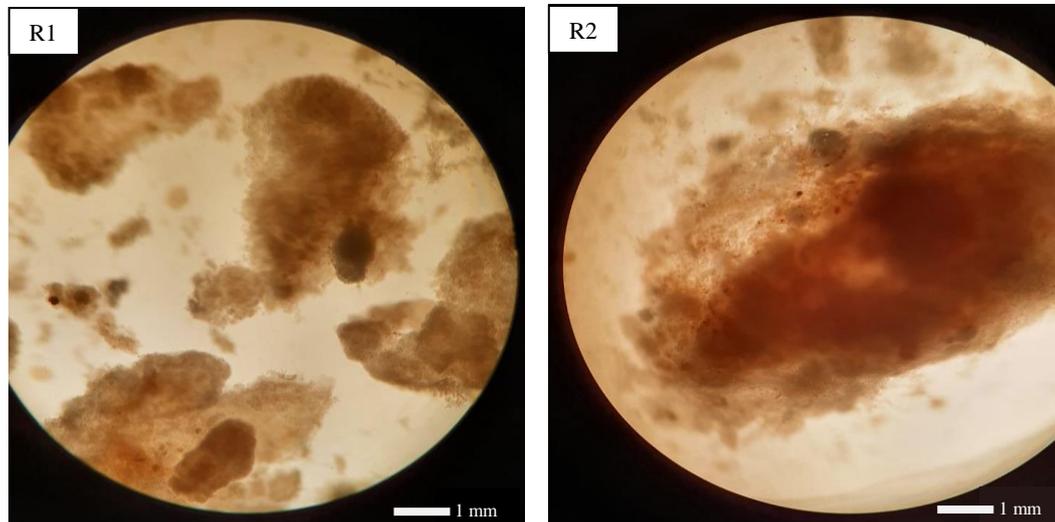


Figura 2: Fotografia em microscopia óptica do dos reatores R1 (controle) e R2 (adição de NaCl).

Sendo assim, é possível perceber que o esgoto salino tratado em R2 não causou a deterioração da resistência dos grânulos e não resultou em grânulos aeróbios menores e mais fracos. Na pesquisa realizada por Campo et al. (2018), que analisaram o efeito do aumento gradual da salinidade na granulação de um sistema LGA, na fase de adição da concentração próxima a 2,5 g NaCl/L, também foram observados grânulos com forma irregular e com diâmetro médio de cerca de 1,1-1,2 mm.

Tendo como base a relação IVL_{30}/IVL_5 e tamanho dos grânulos maiores que 0,2 mm, infere-se que a granulação em R1 foi atingida entre os dias 36 e 39 de operação e entre os dias 32 e 36 em R2. Percebeu-se, portanto, que o efluente salino acelerou a granulação.

Vale ressaltar que analisando a relação IVL_{30}/IVL_5 , o R2 apresentou uma melhor sedimentabilidade em comparação ao R1. Portanto, a presença de sal influenciou positivamente a sedimentabilidade da biomassa aeróbia. Tal aspecto também foi observado no estudo de Campo et al. (2018), em diferentes concentrações de salinidade (0,30 a 38 g NaCl/L). O R2 também apresentou maiores concentrações de SSV, mostrando que a pressão osmótica contribuiu para o crescimento da biomassa, e as melhores características dos grânulos evitaram perdas de biomassa com o efluente retirado do RBS.

O desempenho dos reatores foi monitorado por um período de 53 dias. O pH dos dois reatores se manteve próximo a 7 e o oxigênio dissolvido no começo do período aeróbio apresentou a média de 2,8 mg/L e 3,2 mg/L, no reator R1 e R2, respectivamente. Foi alcançada uma elevada eficiência de remoção de DQO e amônia nos dois reatores (Tabela 1), alcançando-se valores acima de 90%.

Tabela 1: Desempenho dos reatores R1 (controle) e R2 (adição de NaCl) ao longo de 53 dias de operação.

Reator		R1		R2	
Etapa		Granulação	Maturação	Granulação	Maturação
DQO	Eficiência (%)	96 (4)	90 (6)	91 (6)	87 (6)
Frações nitrogenadas	Eficiência de nitrificação (%)	92 (4)	98 (1)	92 (1)	98 (1)

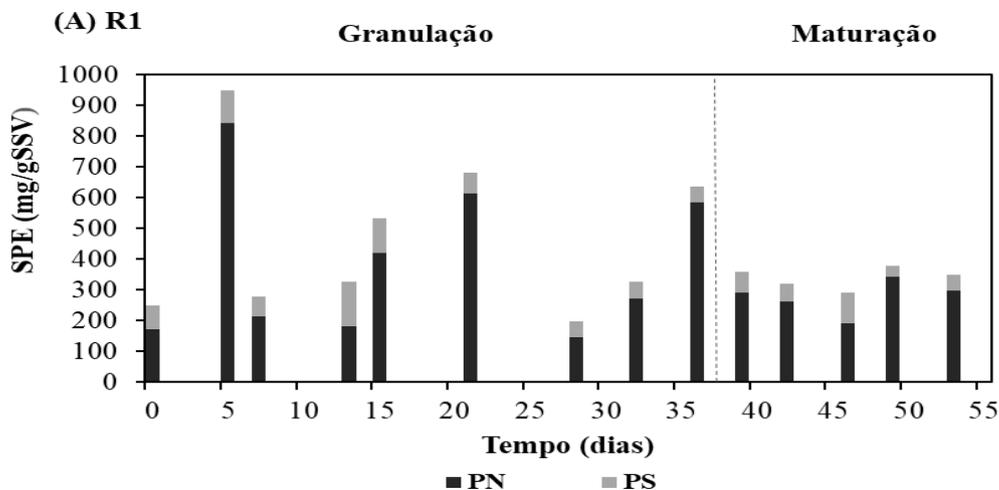
	Eficiência de remoção de nitrogênio (%)	64 (6)	68 (4)	63 (10)	68 (4)
Fósforo	Eficiência (%)	11 (3)	9 (5)	15 (8)	21 (12)

A média de remoção de nitrogênio total (NT) foi acima de 60% nos dois sistemas (Tabela 1). Foi observada uma pequena melhoria da eficiência de remoção de NT entre a fase de granulação e maturação dos grânulos. Na fase de granulação as remoções de NT foram próximas a 63,5%, enquanto que na etapa de maturação foi de 68% em ambos os reatores. Já a eficiência na remoção de fósforo foi considerada baixa durante toda a operação dos reatores.

Produção de SPE

Durante todo o período experimental, foram analisadas as SPEs na forma de PN total e PS total (Figura 3). Foi constatado um aumento nos teores de PN e PS em comparação aos flocos de lodo ativado usado como inóculo, sendo que o R1 teve um aumento mais expressivo. É possível observar também, que os teores de PN se mostraram como o componente predominante na matriz de SPE em relação aos teores de PS.

Nota-se um pico de maior produção em R1 no dia 21 de operação, provavelmente devido à instabilidade da estrutura granular, tendo em vista que os microrganismos costumam excretar mais SPE para manter sua forma em condições adversas (NANCHARAIHAH e REDDY, 2018). O reator R1 apresentou uma média de 499 e 351 mgSPE/gSSV, na etapa de granulação e maturação, respectivamente. Já o reator R2 obteve uma média de 350 mgSPE/gSSV na granulação e 203 mgSPE/gSSV na maturação. Portanto, constata-se que o reator R1 teve uma maior produção de SPE e que nos dois sistemas a produção de SPE diminuiu durante a fase de maturação.



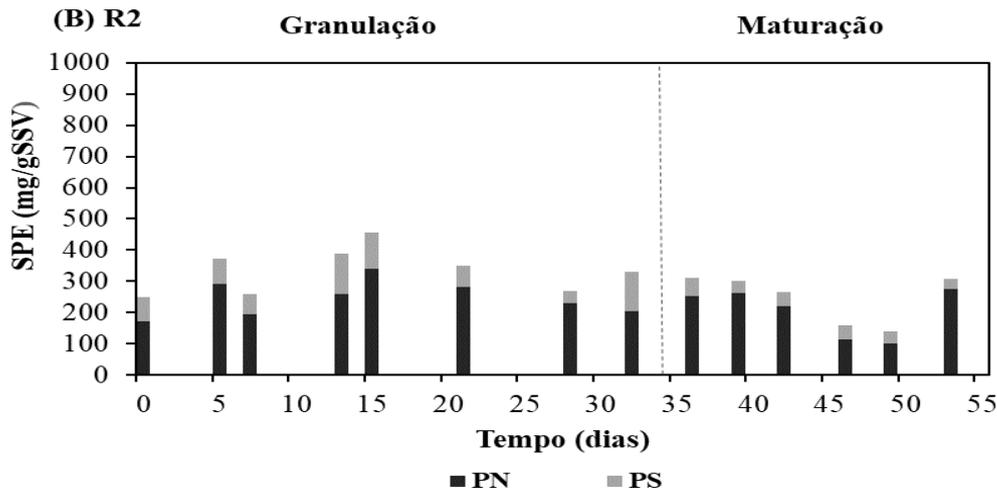


Figura 3: Produção de SPE nos reatores R1 (controle) e R2 (adição de NaCl).

A produção de ALE obtida no decorrer do procedimento experimental é apresentada na Figura 4. Observa-se uma elevada concentração de ALE logo após a inoculação do lodo ativado, semelhante ao comportamento de SPE. Nota-se também, uma tendência de decaimento da produção de ALE em todos os reatores, aproximadamente a partir do dia 28 de operação, durante a fase de maturação. Vale ressaltar que o conteúdo de SPE dessa pesquisa também mostrou a mesma tendência de declínio no período de maturação. As médias de produção de ALE nos sistemas foram: 340,4 e 304,2 mg ALE/g SSV em R1 e R2, respectivamente.

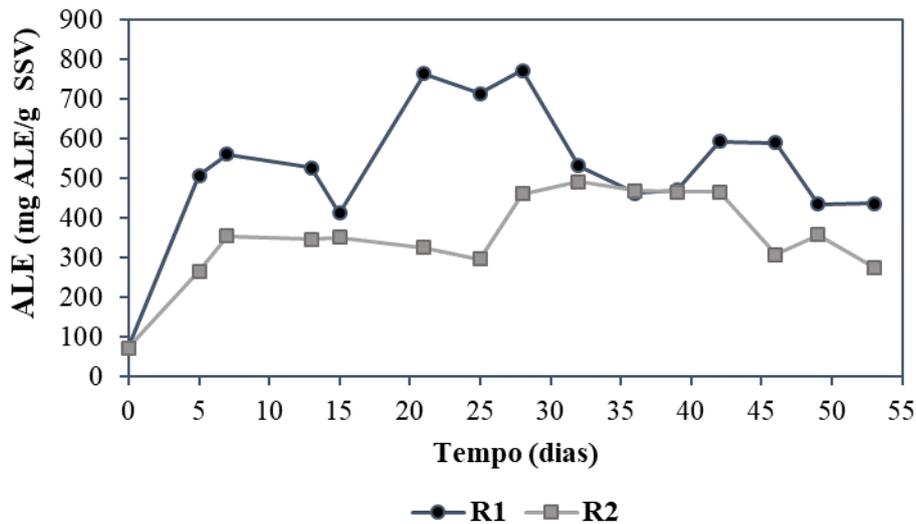


Figura 4: Produção de ALE nos reatores R1 (controle) e R2 (adição de NaCl).

Os dois reatores produziram concentrações expressivas de ALE, corroborando com pesquisas que indicam que o sistema LGA apresenta condições favoráveis para a produção desse recurso (ROLLEMBERG et al., 2020; DOS SANTOS et al., 2022). Em alguns dias de operação foi observado que a produção do ALE foi maior que a produção de SPE. Uma explicação para esse fato é que a quantificação do ALE é equivalente ao SPE estrutural e sua composição é composta não apenas por polissacarídeos e proteínas, mas também por ácidos húmicos e lipídios (LIN et al., 2010).

Observou-se que a adição de sal não resultou em uma maior produção de SPE e do biopolímero ALE. Isso difere dos resultados obtidos no estudo realizado por Frutuoso et al. (2023), que avaliaram sistemas de LGA com o aumento gradual de salinidade (2,5, 5,0, 7,5 e 10 g/L) após o período de granulação, e concluíram que a produção de ALE era estimulada nas concentrações igual ou superior a 5,0 g/L. Desta forma, constata-se que a

concentração salina de 2,5 g NaCl/L pode ser considerada baixa para estimular a produção de SPE e ALE. Uma outra possibilidade seria o consumo de SPE e ALE nos períodos de fome (*famine*) da operação do RBS. Portanto, uma melhor compreensão dessa questão se faz necessária.

CONCLUSÕES

O reator com dosagem salina contínua de 2,5 g NaCl/L (R2) apresentou maiores concentrações de sólidos suspensos voláteis e uma melhor sedimentabilidade em comparação ao reator controle R1, indicando que a pressão osmótica contribuiu para o crescimento da biomassa, acelerou a granulação e melhorou as características físicas e de sedimentabilidade da biomassa.

Foram obtidas elevadas eficiências de remoção simultânea de carbono e boa capacidade de nitrificação. Entretanto, as eficiências de remoções nitrogênio total foram consideradas moderadas e as remoções de fósforo foram consideradas baixas durante toda a operação nos dois reatores.

Observou-se que a adição de sal não resultou em uma maior produção de SPE e do biopolímero ALE, possivelmente pela baixa concentração de sal utilizada, também influenciada pelo maior consumo de SPE e ALE nos períodos de fome (*famine*) da operação do RBS.

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. 22ed. Washington, 2012.
2. BARROS, A. R. M. et al. Effect of calcium addition on the formation and maintenance of aerobic granular sludge in simultaneous fill/draw mode sequencing batch reactors (SBRs). *Journal of Environmental Management*, v.255, p.109850, fev. 2020.
3. BOU-SARKIS, A. et al. Effects of alkaline solvents and heating temperatures on the solubilization and degradation of gel-forming Extracellular Polymeric Substances extracted from aerobic granular sludge. *Biochemical Engineering Journal*, v.185, p.108500, jul. 2022.
4. CAMPO, R. et al. The role of extracellular polymeric substances on aerobic granulation with stepwise increase of salinity. *Separation and Purification Technology*, v.195, p.12–20, abr. 2018.
5. CUI, Y. et al. Mechanism of Activated Sludge Floc Disintegration Induced by Excess Addition of NaCl. *CLEAN-Soil, Air, Water*, v.43, n.8, p.1197–1206, jun. 2015.
6. DUBOIS, M. et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Analytical Chemistry*. v.28, p.50-356, mar. 1956.
7. FELZ, S. et al. Extraction of Structural Extracellular Polymeric Substances from Aerobic Granular Sludge. *Journal of Visualized Experiments*, n.115, set. 2016.
8. FRUTUOSO, F. K. A. et al. Influence of salt addition to stimulating biopolymers production in aerobic granular sludge systems. *Chemosphere*, v.311, p.137006, jan. 2023.
9. HONG, P. N. et al. Optimum selection of extraction methods of extracellular polymeric substances in activated sludge for effective extraction of the target components. *Biochemical Engineering Journal*, v.127, p.136–146, nov. 2017.
10. LIN, Y. et al. Characterization of alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic granular sludge in pilot-plant. *Water Research*, v.44, n.11, p.3355–3364, jun. 2010.
11. LOWRY, O. H. et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, p.265-275, 1951.

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. NANCHARAI AH, Y.V.; REDDY, G.K.K. Aerobic granular sludge technology: Mechanisms of granulation and biotechnological applications. *Bioresource Technology*, v. 247, p. 1128–1143, jan. 2018.
14. NANCHARAI AH, Y.V.; SARVAJITH, M. Aerobic granular sludge process: a fast-growing biological treatment for sustainable wastewater treatment. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, v.12, p.57–65, dez. 2019.
15. OU, D. et al. Enhancement of the removal and settling performance for aerobic granular sludge under hypersaline stress. *Chemosphere*, v.212, p.400–407, dez. 2018.
16. ROLLEMBERG, S. L.S. et al. Pilot-scale aerobic granular sludge in the treatment of municipal wastewater: Optimizations in the start-up, methodology of sludge discharge, and evaluation of resource recovery. *Bioresource Technology*, v.311, p.123467, set. 2020.
17. 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.
18. SCHAMBECK, C. M. et al. Biopolymers recovery: dynamics and characterization of alginate-like exopolymers in an aerobic granular sludge system treating municipal wastewater without sludge inoculum. *Journal of Environmental Management*, v.263, feb. 2020.
19. SEVIOUR, T. et al. Extracellular polymeric substances of biofilms: Suffering from an identity crisis. *Water Research*, v.151, p.1–7, mar. 2019.