

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CARGA ORGÂNICA NA OPERAÇÃO DE UM
SISTEMA MBBR DE DOIS ESTÁGIOS VISANDO A REMOÇÃO DE MATÉRIA
ORGÂNICA E NITROGÊNIO

Paula e Siqueira Lima

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(es): Márcia Walquíria de Carvalho
Dezotti
João Paulo Bassin

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2015

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CARGA ORGÂNICA NA OPERAÇÃO DE UM
SISTEMA MBBR DE DOIS ESTÁGIOS VISANDO A REMOÇÃO DE MATÉRIA
ORGÂNICA E NITROGÊNIO

Paula e Siqueira Lima

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof^ª. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

Dra. Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2015

Lima, Paula e Siqueira

Avaliação do efeito da carga orgânica na operação de um sistema MBBR de dois estágios visando à remoção de matéria orgânica e nitrogênio/ Paula e Siqueira Lima. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIII, 93 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti,
João Paulo Bassin

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p.72-80.

1. Remoção de nitrogênio. 2. Nitrificação. 3. Desnitrificação. 4. Sistema MBBR de pré-denitrificação. 5. Carga orgânica. I Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a todos aqueles que de alguma forma contribuirão para a realização deste trabalho.

À Deus, pela oportunidade

Aos meus pais, por terem me apoiado deste do início e me mostrado que eu era capaz de realizar meus sonhos. Sem eles não estaria aqui hoje.

À minha família, por acreditar e torcer por mim.

Ao meu namorado, Pedro, por sempre estar ao meu lado me incentivando. Obrigado pelo amor, cuidado e companheirismo.

Às minhas melhores amigas Bia, Júlia, Shana e Tati pela amizade, carinho e auxílio nos momentos difíceis.

À minha querida orientadora Prof^{ra}. Márcia, pela dedicação e orientação ao longo desse percurso. Obrigada pelos ensinamentos.

Ao meu querido orientador Prof. João Paulo, pelos conhecimentos compartilhados e por toda paciência e apoio fornecidos durante esse trabalho.

Aos meus queridos amigos e colegas da turma de mestrado 2013 por todos os momentos que passados juntos.

Aos amigos e colegas do LabPol, Barbara, Doralice, Isabelli, Bruno, Bianca, Sandra, André, Gustavo, Ana Paula, Francine, Natália, Antônio e Aline pela ajuda na realização do trabalho e pelos momentos de descontração na sala de alunos. Especialmente a Andressa, Yasmin e Jéssica por sempre ajudarem na realização das análises e pela amizade.

Aos funcionários e todo corpo docente do PEQ/COPPE/UFRJ

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CARGA ORGÂNICA NA OPERAÇÃO DE UM SISTEMA MBBR DE DOIS ESTÁGIOS VISANDO A REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO

Paula e Siqueira Lima

Fevereiro/2015

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Programa: Engenharia Química

Esse trabalho avaliou a capacidade de remoção de matéria orgânica e nitrogênio de um efluente sintético por meio da aplicação de um sistema de leito móvel com biofilme (MBBR) de pré-desnitrificação, operado com baixas concentrações de oxigênio dissolvido ($< 2 \text{ mg.L}^{-1}$) no estágio aeróbio. O sistema foi submetido a cinco regimes, ao longo dos quais as cargas orgânica e nitrogenada (volumétrica e superficial) foram aumentadas gradualmente. O aumento gradual da DQO afluente de 400 para 1200 mg.L^{-1} não afetou o desempenho do sistema. Entretanto, com a redução subsequente do tempo de retenção hidráulica, a nitrificação foi afetada de forma significativa. Os resultados também mostraram que a diminuição da fração de enchimento foi acompanhada por uma grande quantidade de sólidos em suspensão, os quais exerceram papel importante na nitrificação e desnitrificação. Em suma, o sistema MBBR foi bastante eficiente durante toda a operação, como evidenciado pelas altas eficiências médias de remoção de DQO e nitrogênio total (95% e 85%, respectivamente).

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EFFECT EVALUATION OF ORGANIC LOADING IN OPERATION OF A
TWO STAGES MBBR SYSTEM AIMED AT REMOVAL OF ORGANIC MATTER
AND NITROGEN

Paula e Siqueira Lima

Fevereiro/2015

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Department: Chemical Engineering

This study addressed the removal of organic matter and nitrogen from a synthetic wastewater in a pre-denitrification moving-bed biofilm reactor (MBBR) system, which was operated at low dissolved oxygen levels ($< 2 \text{ mg.L}^{-1}$) in the aerobic stage. Five experimental conditions were evaluated, during which the volumetric and surface organic and nitrogen loading rates were gradually increased. The gradual increase of influent COD from 400 to 1200 mg.L^{-1} did not affect the performance of the system. However, with further reduction of the hydraulic retention time, nitrification was greatly affected. The results also showed that the decrease of media filling fraction was accompanied by a great amount of suspended solids, which was observed to play an important role in both nitrification and denitrification processes. Overall, the MBBR system was very effective during the entire operation, as evidenced by the high average COD and total nitrogen removal efficiency (95% and 85%, respectively).

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
2.	Objetivos	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3.	Revisão Bibliográfica	4
3.1	Remoção Biológica de Compostos Carbonáceos	4
3.2	Remoção Biológica de Nitrogênio.....	6
3.2.1	Considerações Gerais.....	6
3.2.2	Nitrificação	8
3.2.3	Parâmetros Importantes	10
3.2.4	Substâncias inibidoras	12
3.2.5	Desnitrificação	15
3.2.6	Sistemas Clássicos de Nitrificação e Desnitrificação	17
3.3	Reator de Leito Móvel com Biofilme – MBBR	21
3.3.1	Considerações Gerais.....	21
3.3.2	Desenvolvimento do Biofilme	22
3.3.3	Princípio de Funcionamento do MBBR	24
3.3.4	Aspectos Operacionais.....	27
3.3.5	Aplicações dos MBBR	28
4.	Materiais e Métodos	30
4.1	Efluente	30
4.2	Unidade Experimental Proposta	31
4.2.1	Sistema Reacional – MBBR	31
4.2.2	Material Suporte	33
4.3	Testes complementares à operação contínua do sistema MBBR	34
4.3.1	Teste de Nitrificação	34
4.3.2	Teste de Desnitrificação	35
4.4	Metodologia Analítica	35
4.4.1	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	36
4.4.2	Nitrogênio Amoniacal	36
4.4.3	Nitrato e Nitrito.....	37

4.4.4	Polissacarídeos (PS).....	37
4.4.5	Proteínas (PT)	38
4.4.6	Sólidos Suspensos Totais (SST) e Voláteis (SSV)	38
4.4.7	pH, Temperatura e Oxigênio dissolvido.....	39
4.5	Parâmetros Monitorados	40
4.6	Cálculos	40
4.6.1	Eficiências de remoção	40
4.6.2	Carga Orgânica Volumétrica (COV)	41
4.6.3	Carga Orgânica Superficial (COS)	41
4.6.4	Taxa específica de Desprendimento do biofilme (td).....	42
5.	Resultados e Discussão.....	43
5.1	Tratamento Biológico	43
5.1.1	Remoção de Matéria Orgânica	44
5.1.2	Remoção de Nitrogênio Amoniacal.....	47
5.1.3	Remoção de nitrogênio total e dinâmica dos compostos nitrogenados	49
5.1.4	Sólidos aderidos e em suspensão	54
5.1.5	Polissacarídeos e Proteínas	60
5.1.6	Teste de Nitrificação	64
5.1.7	Teste de Desnitrificação	66
6.	Considerações Finais	70
6.1	Conclusões	70
6.2	Sugestões	71
7.	Referências Bibliográficas	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Processo simplificado de degradação aeróbia de substâncias orgânicas por bactérias.....	5
Figura 3.2: Fluxo de carbono e de elétrons no catabolismo oxidativo.....	6
Figura 3.3: Possibilidade de conversões de compostos nitrogenados.	7
Figura 3.4: Representação Esquemática do Sistema de Pré-Desnitrificação.	18
Figura 3.5: Representação Esquemática do Processo de Pós-Desnitrificação.	19
Figura 3.6: Representação Esquemática do Processo UCT.....	20
Figura 3.7: Representação Esquemática do Processo Bardenpho de quatro estágios. ...	21
Figura 3.8: Etapas da formação do biofilme: 1. Fixação inicial das células à superfície 2. Produção dos exopolímeros 3. Crescimento e divisão das células 4. Fixação de outros componentes 5. Desprendimento do material celular.....	24
Figura 3.9: Funcionamentos dos reatores de leito móvel com biofilme	25
Figura 3.10: Foto (da esquerda para a direita) dos suportes Kaldnes K1 e K3.	26
Figura 4.1: Diagrama Esquemático do Sistema MBBR voltado à remoção combinada de matéria orgânica e nitrogênio.	32
Figura 4.2: Sistema MBBR em escala de bancada. A imagem é representativa da condição em que o sistema foi submetido à condição de carga orgânica mais crítica (regime 5, descrito abaixo).	33
Figura 4.3: Suportes Kaldnes [®] K1 da utilizados no sistema MBBR.....	34
Figura 5.1: DQO na entrada e saídas de reatores (MBBR ₁ e MBBR ₂).	44
Figura 5.2: Parcela de DQO removida em cada reator ao longo dos cinco regimes operacionais.....	45
Figura 5.3: Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e saída de reatores (MBBR ₁ e MBBR ₂).	47
Figura 5.4: Remoção e concentrações de nitrogênio total na entrada e saída do sistema.	49

Figura 5.5: Concentração de nitrogênio oriunda de nitrato, nitrito e saída do sistema MBBR de pré-desnitrificação.....	51
Figura 5.6: Percentagem no efluente de compostos nitrogenados na saída do sistema..	52
Figura 5.7:Percentagem de nitrito e nitrato em relação ao total de compostos nitrogenados oxidados para os regimes 1-3.....	53
Figura 5.8: Concentrações de sólidos aderidos voláteis (SAV) e fixos (SAF) no MBBR ₁	55
Figura 5.9: Concentração de sólidos aderidos voláteis (SAV) e fixos (SAF) no MBBR ₂	55
Figura 5.10:Concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) e fixos (SSF) no MBBR ₁	58
Figura 5.11: Concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) e fixos (SSF) no MBBR ₂	58
Figura 5.12: Sólidos suspensos na entrada e saída dos reatores ao longo dos regimes. A carga de sólidos na entrada do MBBR ₁ é advinda do reciclo realizado a partir do MBBR ₂	57
Figura 5.13: Concentrações de polissacarídeos e proteínas totais da biomassa aderida no MBBR ₁	62
Figura 5.14: Concentrações de polissacarídeos e proteínas totais da biomassa aderida no MBBR ₂	62
Figura 5.15: Polissacarídeos formados no reator anóxico.....	63
Figura 5.16: Perfis de concentração dos testes de desnitrificação para os 5 regimes. ...	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Classificação dos processos aeróbios de tratamento com base na forma em que a biomassa se encontra no sistema.....	22
Tabela 3.2: Características de alguns suportes da Kaldnes.	26
Tabela 4.1: Composição do Efluente Sintético.	30
Tabela 4.2: Composição da Solução de micronutrientes.....	31
Tabela 4.3: Regimes Operacionais investigados	33
Tabela 4.4: Relação e frequência das análises no MBBR.	40
Tabela 5.2: Taxas específicas de consumo de amônio ao longo dos regimes.....	65
Tabela 5.3: Taxas específicas de consumo de amônio obtidas nos experimentos em batelada em condições de saturação de oxigênio dissolvido.....	66
Tabela 5.4: Taxas específicas de consumo de nitrato ao longo dos regimes.....	67

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

COS: Carga orgânica superficial

COV: Carga orgânica volumétrica

CNS: Carga nitrogenada superficial

CNV: Carga nitrogenada volumétrica

DQO: Demanda química de oxigênio

DQO/N: Razão demanda química de oxigênio/nitrogênio

EPS: Substâncias poliméricas extracelulares

MBBR: Reator de leito móvel com biofilme

MBBR₁: Reator de leito móvel com biofilme anóxico

MBBR₂: Reator de leito móvel com biofilme aeróbio

NH₄⁺-N: Nitrogênio amoniacal

NO₂⁻-N: Nitrogênio-nitrito

NO₃⁻-N: Nitrogênio-nitrato

NT: Nitrogênio total

OD: Oxigênio dissolvido

PS: Polissacarídeos

PT: Proteínas

PS/PT: Razão polissacarídeos/proteínas

Reg.1: Regime 1

Reg.2: Regime 2

Reg.3: Regime 3

Reg.4: Regime 4

Reg.5: Regime 5

SAT: Sólidos aderidos totais

SAV: Sólidos aderidos voláteis

SAF: Sólidos aderidos fixos

SST: Sólidos suspensos totais

SSV: Sólidos suspensos voláteis

SSF: Sólidos suspensos fixos

SVT: Sólidos voláteis totais

t_d : Taxa específica de desprendimento

TRH: Tempo de retenção hidráulica

1. Introdução

Nos últimos anos tem crescido a preocupação com relação às questões ambientais e, principalmente, com a contaminação das águas. O rápido desenvolvimento industrial aliado ao indiscriminado crescimento populacional provocou a geração de uma grande quantidade de águas residuárias (KUNZ *et al.*, 2002). Projeções realizadas pelo Programa Ambiental das Nações Unidas estimam que, se não ocorrerem mudanças até 2025, cerca de dois terços da população mundial terão acesso limitado à água. Nesse contexto, há a necessidade de melhorias na capacidade de tratamento das águas residuárias (SCARE, 2003), contemplando a remoção de substratos orgânicos e demais nutrientes de forma eficiente, possibilitando em muitos casos o reúso do efluente tratado.

A remoção da matéria orgânica sempre foi uma questão relevante devido aos impactos ambientais provocados pelo seu descarte desmedido. No entanto, a presença de nutrientes em excesso nos corpos receptores também é prejudicial. Compostos nitrogenados e fosforados possibilitam o desenvolvimento do processo de eutrofização, o qual pode provocar danos severos aos ecossistemas.

Ainda que existam diversos tipos de tratamento de efluentes, o tratamento biológico é ainda considerado o meio mais econômico e eficiente de remoção de contaminantes, principalmente quando comparado aos processos físico-químicos (AHN, 2006). Neste contexto, a aplicação dos reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) é uma boa alternativa por combinar vantagens de dois processos: lodos ativados e sistemas com biofilme, através do uso de suportes em suspensão no meio líquido que proporcionam grandes áreas superficiais para o crescimento do consócio microbiano. Esta é uma tecnologia compacta, que não necessita de reciclo do lodo e nem de lavagens periódicas do meio suporte (QUAN *et al.*, 2012).

As águas residuárias geradas hoje se caracterizam por sua complexa e diversificada composição. Uma tendência comum encontrada em diversas indústrias (como laticínios, papel e celulose, bebidas, têxtil) é a elevada concentração de matéria orgânica. Sendo assim, o impacto causado por altas cargas orgânicas no tratamento de águas residuárias já vêm sendo investigados na literatura. Bovendeur *et al.* (1990), por exemplo, constataram uma redução da atividade nitrificante para elevações na

concentração de matéria orgânica em reatores de leito fixo com biofilme. Zafarzadeh *et al.* (2001) também comprovaram esse fenômeno operando reatores de leito móvel com biofilme, perceberam que em elevadas razões DQO/N há uma queda na taxa nitrificante. No entanto, há a necessidade de estudos investigando condições mais críticas de carga orgânica no tratamento biológico, sobretudo levando em consideração a atual aplicabilidade dos sistemas com biomassa imobilizada (biofilmes).

Este trabalho teve a finalidade de estudar a remoção biológica da matéria orgânica e de nitrogênio de um efluente sintético em um sistema de MBBR de pré-desnitrificação. O processo biológico foi submetido ao aumento gradual de carga orgânica e nitrogenada, enquanto a nitrificação foi realizada em baixas concentrações de oxigênio.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a capacidade de remoção de matéria orgânica e nitrogênio de um efluente sintético em condições extremas de carga orgânica, utilizando a tecnologia dos reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) em dois estágios. Foi investigado como alterações na composição do efluente e nas condições operacionais podem afetar o tratamento biológico.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluente sintético em sistema MBBR de pré-desnitrificação, operado com baixas concentrações de oxigênio dissolvido no estágio aeróbio.
- Submeter o sistema ao aumento da carga orgânica volumétrica por meio do aumento da DQO afluente e da diminuição do TRH.
- Submeter o sistema a uma alteração na fração de enchimento para avaliar seu desempenho com o aumento da carga orgânica superficial.
- Verificar a possibilidade da ocorrência de nitrificação parcial no sistema.

3. Revisão Bibliográfica

Nesse tópico serão abordados os principais conceitos e aplicações envolvidos no tratamento biológico de águas residuárias por meio da tecnologia de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR). Dar-se-á ênfase aos princípios da remoção de matéria orgânica e nitrogênio, bem como ao funcionamento do sistema MBBR.

3.1 Remoção Biológica de Compostos Carbonáceos

Os sistemas biológicos de tratamento promovem a remoção de constituintes orgânicos e inorgânicos das águas residuárias através da ação de micro-organismos, os quais permitem certa reprodução dos processos que ocorrem naturalmente no meio ambiente. Esses organismos consomem os substratos presentes nos efluentes, formando produtos inertes e com baixo potencial poluidor (VON SPERLING, 1996).

Essa ação promovida pelos micro-organismos é conhecida por metabolismo microbiano. Este processo pode acontecer por dois mecanismos: catabolismo e anabolismo. O anabolismo tem como finalidade a síntese de material celular, ou seja, está relacionado com as etapas de crescimento e reprodução celular. Por sua vez, o catabolismo tem como objetivo a produção de energia para as funções celulares (VON SPERLING, 2007a).

O catabolismo pode ocorrer tanto na presença de oxigênio (ambiente aeróbio) quanto na ausência (ambiente anaeróbio). No primeiro caso, a matéria orgânica é oxidada levando a formação de produtos inorgânicos mais simples, como água e dióxido de carbono. Já no ambiente anaeróbio, o substrato passa por processos fermentativos, que podem levar a formação de produtos, como por exemplo, o metano (VON SPERLING, 2007a).

Os processos biológicos podem ocorrer em condições aeróbias, anóxicas e anaeróbias. Uma combinação dos processos anteriores também é possível. Em geral, os mesmos se diferenciam pelas condições operacionais envolvidas e pela maneira com que os diferentes micro-organismos atuam (METCALF & EDDY, 1991).

Entretanto, para o tratamento aeróbio, os mecanismos envolvidos se baseiam no processo de respiração celular, na qual o substrato exerce o papel de doador de elétrons,

enquanto o oxigênio é o aceptor final de elétrons. A remoção de substratos orgânicos ocorre envolvendo as etapas ilustradas na Figura 3.1 e descritas a seguir. Primeiramente, os poluentes orgânicos coloidais ou solúveis são adsorvidos/absorvidos pelos flocos bacterianos. Em seguida, essas substâncias são degradadas pelas enzimas extracelulares com o intuito de formar moléculas mais simples. Por fim, ocorre a metabolização desse material, que irá fornecer a energia necessária ao funcionamento das células. Vale destacar também o fenômeno da auto-oxidação dos conteúdos celulares, que ocorre em situações de carência de substrato. Esse processo é conhecido como respiração endógena (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

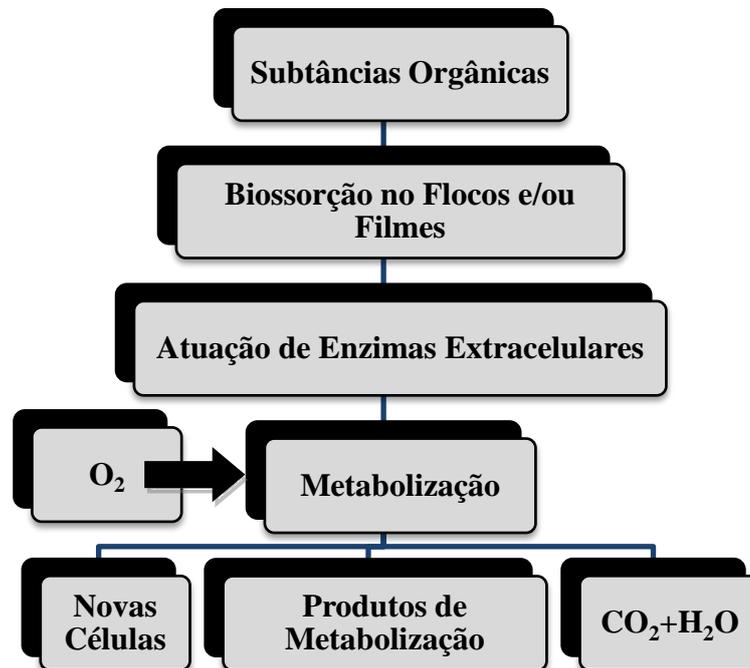
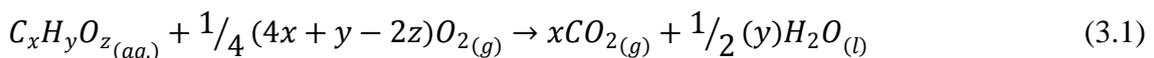


Figura 3.1: Processo simplificado de degradação aeróbia de substâncias orgânicas por bactérias
(Fonte: adaptado de BASSIN & DEZOTTI, 2008).

O metabolismo aeróbio dos poluentes orgânicos é descrito pela equação 3.1. Esta reação global é a representação simplificada do processo, uma vez que outras etapas e reações estão envolvidas.



Portanto, pode-se dizer que os compostos orgânicos doam elétrons para o oxigênio devido à diferença de potencial de oxirredução (redox) existente. Esse

fenômeno permite que os poluentes sejam oxidados e que ocorra a formação de adenosina trifosfato (ATP), que tem como função o armazenamento de energia (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

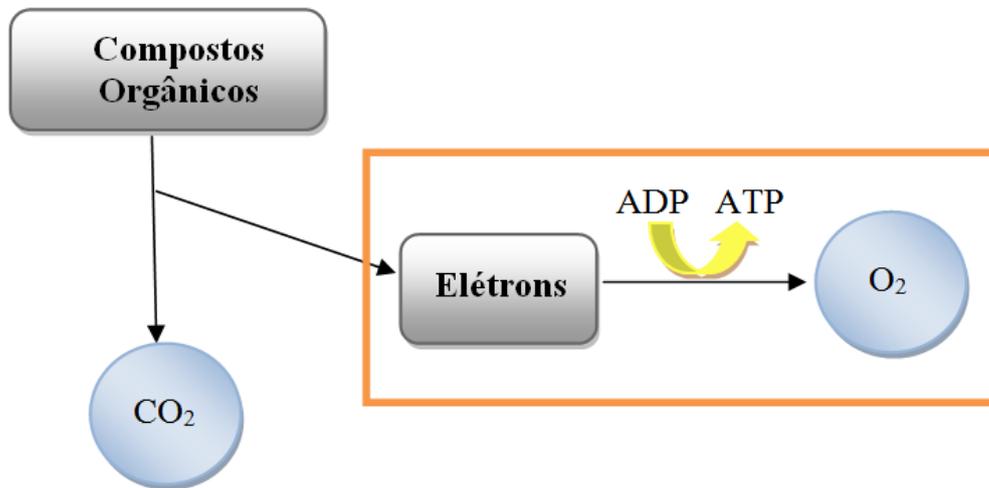


Figura 3.2: Fluxo de carbono e de elétrons no catabolismo oxidativo (Fonte: adaptado de MADIGAN *et al.*, 1997).

3.2 Remoção Biológica de Nitrogênio

3.2.1 Considerações Gerais

A remoção de nitrogênio de águas residuárias se tornou uma preocupação devido às consequências negativas ocasionadas pelo descarte de compostos nitrogenados em corpos d'água receptores, tais como lagoas e rios. A presença excessiva de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, propicia e intensifica o processo de eutrofização, o qual é caracterizado pelo aparecimento de algas e outras vegetações e pela geração de maus odores. Ele acarreta também um aumento da demanda química de oxigênio nomeio, podendo levar à mortandade dos seres aquáticos (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Além da questão da eutrofização, existem outros problemas envolvendo compostos nitrogenados. A presença de amônia livre, por exemplo, pode gerar toxicidade aos organismos aquáticos. Já o consumo de nitrato por adultos saudáveis produz poucos efeitos adversos em curto prazo, no entanto deve-se ter atenção especial a crianças menores que 6 meses. Em recém-nascidos, o aparelho digestivo não está

totalmente desenvolvido, apresentando uma baixa quantidade de ácido clorídrico e dependendo, portanto de bactérias para auxiliar na digestão. Esses micro-organismos têm a capacidade de reduzir o nitrato consumido a nitrito. Dentro do organismo, o nitrito entra na corrente sanguínea e promove a transformação da hemoglobina em metemoglobina. Esse novo composto não é capaz de carregar o oxigênio, produzindo a chamada “Síndrome do Bebê azul”. Dentre os sintomas principais está o aparecimento de uma coloração de pele azul acinzentada e sinais de sufocação. Essa é uma doença fatal, que precisa ser tratada rapidamente (MAHLER *et al.*, 2007; KNOBELOCH *et al.*, 2000).

Além disso, o nitrato pode interagir com diversos compostos orgânicos (aminas secundárias), incluindo alguns pesticidas, para produzir um composto cancerígeno, a n-nitrosamina. Diante de todas as complicações ocasionadas pela presença de compostos nitrogenados, a remoção de nitrogênio se torna necessária (BASSIN & DEZOTTI, 2008; MAHLER *et al.*, 2007; KNOBELOCH *et al.*, 2000).

O nitrogênio pode se manifestar na natureza sob a forma de diversas substâncias (amônia, nitrito, nitrato ou nitrogênio gasoso), e conseqüentemente sofrer inúmeras transformações. Baseado no seu ciclo natural (Figura 3.3), processos de tratamento foram desenvolvidos (ZHU *et al.*, 2008).

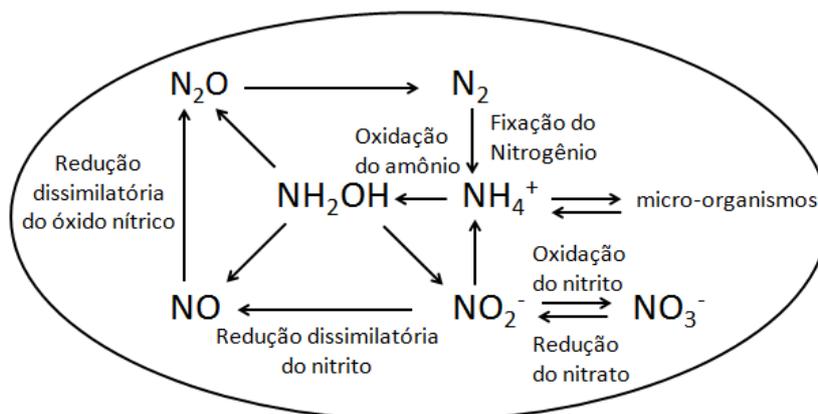


Figura 3.3: Possibilidade de conversões de compostos nitrogenados (Fonte: adaptado de BASSIN & DEZOTTI, 2008).

O nitrogênio amoniacal (NH_4^+) presente no meio pode estar na forma de amônia livre ou íon amônio, dependendo do pH. A reação 3.2 descreve o equilíbrio entre

amônio e amônia. Em ambientes ácidos, o equilíbrio da reação é deslocado para a esquerda, levando ao predomínio do íon amônio. Em contrapartida, em ambientes básicos, observa-se o contrário, tendo a amônia livre como forma predominante (METCALF & EDDY, 2003).



No tratamento biológico, o mecanismo convencional de remoção de nitrogênio ocorre através de processos envolvendo as etapas de assimilação e nitrificação/desnitrificação. No primeiro caso, o nitrogênio amoniacal é assimilado pelos micro-organismos para os seus processos celulares. Porém, essa etapa tem uma pequena contribuição, sobretudo em função do baixo percentual de nitrogênio presente nas células. As etapas de nitrificação/desnitrificação vão promover a conversão do nitrogênio amoniacal a nitrogênio gasoso, e dessa forma, propiciar a remoção desse nutriente das águas residuárias (METCALF & EDDY, 2003).

3.2.2 Nitrificação

A nitrificação é etapa aeróbia do processo convencional de remoção biológica de nitrogênio. Ela é responsável pela conversão da amônia em compostos mais oxidados, comportando dois estágios. As bactérias que atuam neste processo são quimioautotróficas, isto é, utilizam o carbono inorgânico (como CO₂) na sua síntese celular (HAGOPIAN *et al.*, 1998).

O primeiro estágio é realizado principalmente por bactérias que oxidam amônia a nitrito (etapa de nitrificação). A maior parte desse grupo bacteriano pertence ao gênero *Nitrosomonas*. Na etapa seguinte, designada por nitratação, ocorre a conversão do nitrito a nitrato por bactérias oxidadoras de nitrito, dentre as quais se predomina o gênero *Nitrobacter* (DINÇER *et al.*, 2000; COLLIVER *et al.*, 2000).

Apesar de esses dois grupos microbianos serem os mais usuais, a primeira etapa também pode ser realizada por bactérias dos gêneros *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosovibrio* e *Nitrosolobu*, enquanto que a segunda etapa pode envolver os gêneros *Nitrospira*, *Nitrospina*, *Nitrococcus* e *Nitrocystis* (AHN, 2006, HAGOPIAN *et al.*, 1998).

As reações que ocorrem durante a nitrificação estão descritas a seguir nas Equações 3.3, 3.4 e 3.5. Em termos energéticos, a reação de nitritação libera de 58 a 84 kcal.mol⁻¹ de íon amônio oxidado. Já a nitratação apresenta uma faixa de 15,4 a 20,9 kcal.mol⁻¹ de nitrito (BASSIN & DEZOTTI, 2008). A estequiometria das reações abaixo indica que, para ocorrer a completa oxidação do amônio, são necessários 4,57gO₂/gN oxidado (METCALF & EDDY, 1991).

Nitritação



Nitratação

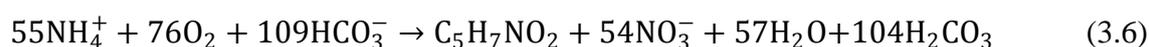


Reação Global

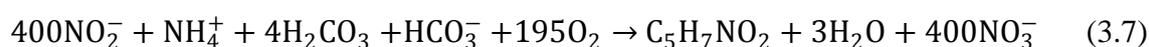


A análise desse processo também pode ser realizada a partir das reações descritas sob a perspectiva do crescimento das células, ou seja, através da medição do consumo de substrato nitrogenado e oxigênio e rendimento celular apresentado pelos micro-organismos (AHN, 2006). Assim, algumas conclusões importantes podem ser obtidas a partir das Equações 3.6-3.8.

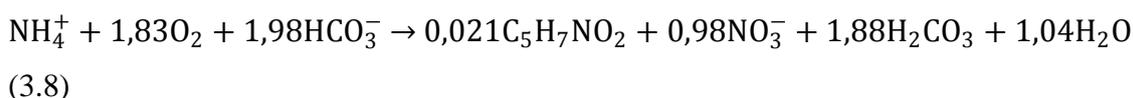
Nitritação



Nitratação



Reação Global



A partir dessas equações, pode-se depreender que 1129,8gNH₄⁺ são utilizados para produzir cerca de 113g de células (C₅H₇NO₂), o que implica em um fator de conversão de substrato a células de 0,10g SS/gNH₄⁺-N (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Em termos de rendimento celular esse fator é dito como baixo, principalmente quando comparado a outros micro-organismos (WIESMANN *et al.*, 2007). Além disso, as bactérias nitrificantes apresentam um baixo crescimento celular. O motivo desse fenômeno são os potenciais redox das reações, que ficam em torno de +0,34V para o par NO₂⁻/NH₄⁺ e +0,43V para NO₃⁻/NO₂⁻. Eles forçam as bactérias a doarem seus elétrons para aceptores com altos potenciais, limitando dessa forma a energia disponível para a geração de ATP e, portanto, reduzindo as velocidades de crescimento microbiano (MADIGAN *et al.*, 1997).

A nitrificação é uma etapa bastante sensível a variação de diversos parâmetros, como será detalhado a seguir, e por isso é considerada como limitante do processo global de remoção de nitrogênio (CAMPOS *et al.*, 2007). É importante mencionar que atuar nas condições ótimas do sistema é imprescindível quando se espera obter resultados satisfatórios. Portanto, conhecer os parâmetros que influenciam a nitrificação pode vir a ser muito interessante.

3.2.3 Parâmetros Importantes

Existem alguns fatores que podem afetar a atividade celular das bactérias nitrificantes e, por isso, conhecê-los e controlá-los é essencial para a realização de uma nitrificação eficiente. Dentre eles estão: pH, temperatura, oxigênio dissolvido e razão carbono orgânico/nitrogênio (C/N). A presença de substâncias inibidoras também pode afetar a ação dos micro-organismos nitrificantes, conforme será discutido posteriormente.

❖ pH e alcalinidade

Uma taxa de nitrificação ótima é alcançada quando os valores de pH variam na faixa entre 7,0-8,5. No entanto, para valores de pH menores que 6,5 e acima de pH 10, a atividade nitrificante se torna comprometida (PAINTER *et al.*, 1983; ANTONIOU *et al.*, 1990). Ao discutir esse parâmetro, é importante ressaltar a questão da alcalinidade, como pode se observar pela Equação 3.5, a nitrificação ocasiona uma redução de pH, devido a geração de íons H^+ . A alcalinidade perdida fica na baixa de 7,07 $mgCaCO_3/mgNH_4^+-N$. Sendo assim, valores superiores ou inferiores a faixa ideal podem afetar significativamente o processo. Vale ressaltar também, que a etapa de desnitrificação contribui para minimizar o decréscimo de pH restituindo parte da alcalinidade perdida ao meio na etapa anterior (em torno de 3,57 $mgCaCO_3/mgNH_4^+-N$) (AHN, 2006).

❖ Temperatura

A faixa ótima de temperatura para o crescimento das bactérias nitrificantes está compreendida entre 28- 36°C. Sendo assim, a nitrificação é favorecida em climas mais quentes (SHARMA *et al.*, 1977). Shore *et al.*, 2012 relataram boa atividade nitrificante para temperaturas em torno de 30 a 35°C. Já para valores acima de 45°C, esses autores observaram que a nitrificação não pôde ser mantida.

❖ Oxigênio dissolvido

O oxigênio é uma variável limitante quando se trabalha com processos biológicos de tratamento aeróbios. Esse parâmetro pode afetar significativamente a eficiência da nitrificação. Através de análises estequiométricas (Equação 3.5) pode inferir que são necessários 4,57 gO_2/gN para que ocorra a completa oxidação do amônio. Sendo assim, a literatura adota uma concentração operacional mínima de 2 $mg.L^{-1}$ (VON SPERLING, 2007a; METCALF & EDDY, 1991; BASSIN & DEZOTTI, 2008). Em função de problemas ligados à limitação difusional, em alguns casos é necessária uma concentração superiora normalmente adotada, sobretudo em sistemas com biomassa imobilizada (biofilmes).

❖ Razão carbono orgânico/nitrogênio (C/N)

A relação C/N, expressa muitas vezes como relação DQO/N, é um parâmetro considerado crítico para a operação dos sistemas nitrificantes, uma vez que influencia diretamente a eficiência do processo. Altas relações C/N proporcionam um ambiente ideal ao desenvolvimento de bactérias heterotróficas, cujo crescimento é acelerado quando comparado ao das nitrificantes. Isso gera uma competição por oxigênio e nutrientes entre esses dois grupos, desfavorecendo assim o crescimento das bactérias autotróficas (HANAKI *et al.*, 1990). Além disso, pode ocorrer competição por espaço, levando à estratificação em sistemas com biofilme (FURUMAI & RITTMAN, 1994).

Portanto, mediante a influência dessa relação sobre o meio nitrificante, alguns trabalhos na literatura já investigam o desempenho dos sistemas submetidos a variações na razão C/N. Carrera *et al.* (2004), por exemplo, analisaram o efeito desse parâmetro na remoção biológica de nitrogênio de um efluente sintético. Utilizando um sistema Ludzack-Ettinger modificado, os autores foram capazes de observar a influência da competição descrita acima, e uma queda na taxa nitrificante conforme a relação C/N aumentava. Zafarzadeh *et al.* (2001) operaram reatores MBBR em série para avaliar como diferentes razões DQO/N afetavam a remoção do sistema. Os mesmos autores também puderam constatar uma queda na nitrificação quando essa relação foi elevada. Visto essa relação afeta a nitrificação, é importante que essa relação seja cuidadosamente controlada.

3.2.4 Substâncias inibidoras

Conforme já discutido anteriormente, as bactérias nitrificantes são sensíveis a variações de certos parâmetros, sendo assim, entender os fatores que podem provocar a inibição de sua atividade é essencial para a manutenção da estabilidade dos microorganismos envolvidos nesse processo. Existem quatro tipos principais de agentes inibidores: substrato, compostos orgânicos, sal e metais pesados. Todos esses podem causar danos adversos sobre a comunidade microbiana.

❖ Inibição por substrato

Os efeitos provocados pela presença do próprio substrato foram estudados por ANTHONISEN *et al.* (1976). Esses autores observaram que os substratos essenciais de cada grupo microbiano podem exercer uma ação inibitória ao outro. Desse modo, as bactérias que oxidam nitrito seriam inibidas pelo amônio, enquanto as bactérias que oxidam amônio pelo nitrito.

Entretanto, a presença de casos em que ocorria inibição das bactérias oxidadoras de nitrito, mesmo na ausência de amônia livre, gerou alguns questionamentos. Isso levou a suspeitas de que o verdadeiro responsável pela inibição seria o ácido nitroso. Quando o amônio é convertido a nitrito, ocorre uma diminuição nos valores de pH, acarretando em um aumento da concentração desse ácido (ANTHONISEN *et al.*, 1976).

SVEHLA *et al.* (2014) comprovaram esse efeito inibitório causado pela presença de amônia livre e de ácido nitroso nas bactérias oxidantes de nitrito. Os autores conseguiram obter uma inibição estável e seletiva das bactérias trabalhando com concentrações diferentes destas espécies tóxicas. KIM *et al.* (2008) também observaram esse fenômeno por meio de um método respirométrico.

❖ Inibição por compostos orgânicos

Existe uma grande diversidade de compostos presentes nas águas residuárias e muitos deles possuem natureza inibitória. Dentre eles, estão os compostos orgânicos. A intensidade de atuação dessas substâncias varia de acordo com as condições do meio (JULIASTUTI *et al.*, 2003). Além da toxicidade do composto, fatores como capacidade de biodegradação e frequência de exposição também deve ser analisados quando se avalia esse tipo de inibição (PAGGA *et al.*, 2006).

Na literatura estão descritos diversos trabalhos investigaram a influência de compostos orgânicos sobre a atividade nitrificante. Entre os diversos compostos, podem-se mencionar os seguintes: fenol, azida de sódio, dicianidamida, nitrapirina, tiouréiametalaxil, N-metilnilina, 3,4-dimetilpirazolafosfato (DMPP), tricloroetileno, metanol, pirazol, indole, 3,5-diclorofeno, entre outras (BASSIN, 2008; PAGGA *et al.*, 2006).

❖ Inibição por metais

Alguns metais pesados entram na categoria de substâncias que são prejudiciais às bactérias. Os metais têm um efeito duplo no crescimento microbiano, podendo atuar tanto como elemento traço quanto como inibidor, ou seja, podem funcionar como micronutrientes ou podem levar à ruptura das células (PRINCIPI *et al.*, 2006; JULIASTUTI *et al.*, 2003). Esse dano ocorre quando os metais são absorvidos e interagem com os grupos tiol, destruindo a estrutura proteica e suas funções (NIES, 1999).

O grau de toxicidade vai depender da concentração e da especiação do metal, das condições de crescimento das bactérias e da concentração de biomassa (ARICAN e YETIS, 2003). Em geral, em termos de toxicidade, busca-se conhecer principalmente as formas de tratamento e as concentrações limites toleradas pelos micro-organismos (JULIASTUTI *et al.*, 2003).

❖ Inibição por altas concentrações salinas

Existe uma grande quantidade de indústrias que produzem efluente com altas concentrações salinas. Em virtude disso, há interesse em se conhecer os efeitos causados pelo estresse salino sobre os processos biológicos de tratamento. Na literatura estão relatadas as principais consequências ocasionadas pela presença de quantidades excessiva de sal, como por exemplo, perda de atividade celular, diminuição na eficiência dos processos, alteração na cinética de biodegradação e em casos extremos, morte celular (VENDRAMEL, 2009; ZHAO *et al.*, 2013). O sal também é capaz de provocar modificações em algumas propriedades das águas residuárias, como por exemplo, a densidade (ZHAO *et al.*, 2013).

No entanto, algumas questões sobre esse tipo de inibição ainda não estão totalmente consolidadas, principalmente quando se trata do grau de influência desse composto (VENDRAMEL, 2009). Os resultados encontrados na literatura às vezes divergem e isso pode estar associado às diferenças operacionais adotadas (pH, temperatura, configuração do sistema e espécies microbianas envolvidas) e a maneira com que o sal é adicionado, seja na forma de pulso ou de elevações graduais (BASSIN, 2008).

3.2.5 Desnitrificação

Na etapa subsequente à nitrificação, os compostos nitrogenados gerados são reduzidos a nitrogênio gasoso. Dessa forma, o nitrogênio é removido dos corpos d'água receptores. As bactérias heterotróficas atuantes neste processo são anaeróbias facultativas e, por isso, atuam em ambientes com ausência de oxigênio para se evitar uma competição pela função de aceptor final de elétrons, que deve ser exercida pelo nitrato e não pelo oxigênio (SOUSA & FORESTI, 1999; AHN, 2006).

A desnitrificação pode ser realizada por diversos gêneros de bactérias, tais como *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Hiphomicrobium*, *Chromobacterium*, *Halobacterium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Azospirillum*, *Rhodopseudomonas*, *Thiobacillus*, *Vibrio* e *Xanthomonas*, *Klebsiella* (SOUSA & FORESTI, 1999).

A redução do nitrato pode ser representada através da variação do estado de oxidação do nitrogênio, que passa de +5 (nitrato) a 0 (nitrogênio gasoso), conforme a Equação 3.9 (GE *et al.*, 2012).



Diferentes tipos de enzimas são responsáveis por cada fase do processo de desnitrificação. As reações promovidas por elas estão detalhadas nas Equações 3.10 a 3.13 (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Vale ressaltar ainda que as reações 3.10 e 3.11 são as mais estudadas do processo (SOUSA & FORESTI, 1999; VAN HAANDEL & VAN DER LUBBE, 2007).

Nitrato Redutase



Nitrito Redutase



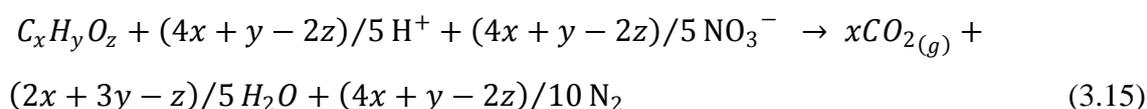
Óxido Nítrico Redutase



Óxido Nitroso Redutase



Reação Global



Conforme mencionado anteriormente, a desnitrificação é uma etapa importante porque, além promover a remoção do nitrato, elemento poluidor do meio ambiente, também restaura parte da alcalinidade perdida na nitrificação, em torno de 3,57 mgCaCO₃/mgNH₄⁺-N (AHN, 2006). Isso pode ser comprovado ao se analisar as equações envolvidas nesta etapa 3.10 a 3.13, nas quais se observa um consumo do íon H⁺ (VON SPERLING, 2007b). Além disso,

A etapa de desnitrificação, também conhecida como redução dissimilatória de nitrato, pode ser afetada por diversos parâmetros como pH, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido, quantidade de matéria orgânica presente, concentração de nitrito e nitrato, tempo de retenção celular e presença de substâncias inibidoras (SOUSA & FORESTI, 1999). A quantidade e o tipo de composto de carbono orgânico irão influenciar não só a extensão com que a desnitrificação irá ocorrer, mas também no acúmulo de intermediários (RIJN *et al.*, 2006).

A faixa de temperatura em que as bactérias podem atuar é bem ampla, variando de 0 a 50°C. Entretanto, o valor ótimo fica em torno de 35°C. Em termos de pH, os valores ideais ficam compreendidos entre 6,5 e 8,0. Fora dessa faixa, há uma redução da taxa da reação (SOUSA & FORESTI, 1999).

As bactérias que atuam nessa etapa tem preferência pelo oxigênio molecular. Logo, são necessários valores bem baixos de oxigênio dissolvido (OD) para permitir uma conversão anaeróbia da matéria orgânica. Concentrações de OD acima de 1 mg.L^{-1} já podem afetar significativamente a taxa de desnitrificação (SOUSA & FORESTI, 1999). Sendo assim, a desnitrificação ocorre preferencialmente em concentrações de OD menores que $0,2-0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (VAN HAADEL & VAN DER LUBE, 2007).

Para que a conversão de nitrato a nitrogênio gasoso seja completa, uma relação C/N mínima é necessária. Essa relação vai ser afetada pela natureza da fonte de carbono utilizada e pelas espécies de micro-organismos presentes. Para a maioria dos casos, uma razão DQO/ NO_3^- -N em torno de 3 a 6 permite uma redução total (RIJN *et al.*, 2006). Quando há uma limitação de matéria orgânica biodegradável, fontes externas de carbono devem ser adicionadas ao sistema para que a desnitrificação ocorra satisfatoriamente (GE *et al.*, 2012).

3.2.6 Sistemas Clássicos de Nitrificação e Desnitrificação

Para promover a remoção de nitrogênio, diferentes configurações de sistemas nitrificantes/desnitrificantes foram desenvolvidos. Cada processo possui suas vantagens e limitações, os quais serão detalhados nos itens a seguir (ZHU *et al.*, 2008).

❖ Sistema de Pré-Desnitrificação

O sistema de pré-desnitrificação, também chamado de Ludzack-Ettinger modificado, está esquematizado na Figura 3.4. Composto por dois reatores em série, é uma das configurações mais utilizadas para promover a remoção biológica de nitrogênio (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

A alimentação do sistema é realizada no reator anóxico. Dessa forma, a disponibilidade de matéria orgânica do afluente cria condições favoráveis à desnitrificação. No estágio seguinte, mantido em condições aeróbias, ocorre a nitrificação, e, conseqüentemente a formação de nitrato. Por meio de recirculação interna, o nitrato é direcionado à zona anóxica, onde o processo de remoção de nitrogênio é completado. As razões de recirculação são elevadas, podendo variar de 100 a 400% em relação à vazão de entrada. A razão de reciclo de nitrato está diretamente

relacionada à eficiência do processo (VON SPERLING, 2007b; BASSIN & DEZOTTI, 2008).

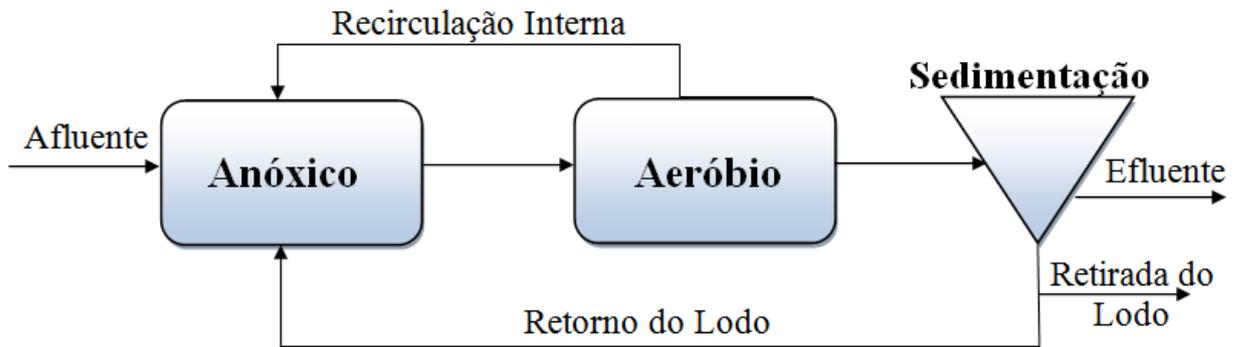


Figura 3.4: Representação Esquemática do Sistema de Pré-Desnitrificação.

Dentre as vantagens que esse processo apresenta pode-se mencionar a redução do consumo de oxigênio e, portanto, a possibilidade de redução do volume na zona aeróbia. Isso se deve ao fato de que parte da matéria orgânica é estabilizada no tanque anóxico. O tempo de retenção no tanque anóxico é menor quando comparado ao sistema de pós-desnitrificação, abordado a seguir. Além disso, ao contrário desse último, não há necessidade de um tanque de reaeração no final do processo.

A principal desvantagem do sistema é a necessidade de altas razões de recirculação interna para se obter elevadas eficiências de remoção de nitrogênio, o que implica o aumento dos custos operacionais. Ainda existe também a possibilidade da recirculação de oxigênio para o reator anóxico, prejudicando a atividade desnitrificante (VON SPERLING, 2007b; BASSIN & DEZOTTI, 2008).

❖ Sistema de Pós-Desnitrificação

O sistema de pós-desnitrificação está apresentado na Figura 3.5, e se caracteriza pela existência de uma zona aeróbia seguida de uma anóxica. Esse tipo de sistema permite a adição de ciclos internos e de uma zona aeróbia no final para possibilitar o aumento da eficiência de remoção de nitrogênio (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Sem a

adição desse reator aeróbio final, o processo também é conhecido como sistema Wuhrmann (VON SPERLING, 2007b).

O primeiro reator é responsável pela remoção de carbono orgânico e pela etapa de nitrificação. No reator anóxico, o nitrato produzido anteriormente é convertido em nitrogênio gasoso.

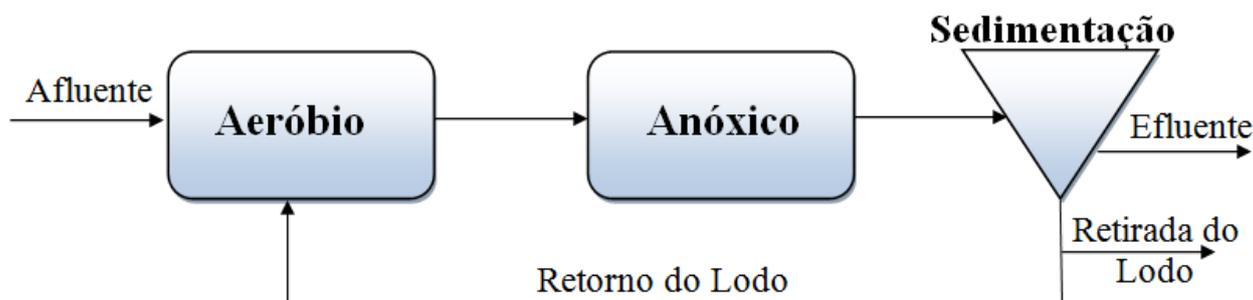


Figura 3.5: Representação Esquemática do Processo de Pós-Desnitrificação.

Devido à configuração apresentada por este sistema, a desnitrificação acaba ocorrendo em condições endógenas. Isso ocorre porque a matéria orgânica, em sua maioria, acaba sendo consumida no primeiro reator. Dessa forma, a desnitrificação acaba sendo prejudicada, e as taxas desse processo ficam mais lentas, exigindo maiores tempos de retenção hidráulica na zona anóxica. Para tentar contornar isso, pode-se adicionar uma fonte externa de carbono. No entanto, isso acarreta o aumento dos custos operacionais. Outra possibilidade seria inserção de um by-pass à zona aeróbia, conduzindo parte do efluente alimentado para a zona anóxica. No entanto, isso poderia comprometer a qualidade do efluente final em virtude do acréscimo de amônia não oxidada (VON SPERLING, 2007b).

❖ Processo UCT

O processo UCT (*University of Cape Town*) consiste em três zonas, conforme ilustrado na Figura 3.6. Ele apresenta como diferencial a existência de dois ciclos, cujo objetivo é aumentar a eficiência do processo. Sendo assim, existe um ciclo do tanque anóxico para o anaeróbio e outro do tanque aeróbio para anóxico, sendo este último responsável pela desnitrificação (METCALF & EDDY, 1991). As razões de

reciclo apresentadas por este sistema são bem elevadas, podendo alcançar duas a três vezes a vazão da alimentação (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

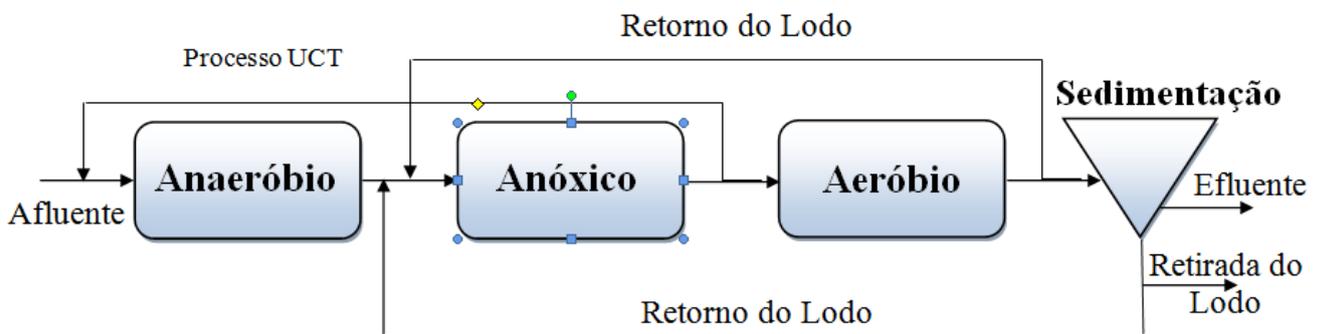


Figura 3.6: Representação Esquemática do Processo UCT.

Esse processo opera sem a necessidade de separação do lodo aeróbico e anóxico (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Outra vantagem é a capacidade de remoção de fósforo, para isso, um tanque anaeróbico essencial é adicionado à montante do reator anóxico. Esse sistema apresenta uma configuração capaz de evitar a presença de nitrato no tanque anaeróbico, não prejudicando a liberação anaeróbia de fosfato (VON SPERLING, 2007b).

❖ Sistema Bardenpho

O processo Bardenpho apresenta quatro estágios, incorporando as configurações de pré e pós-desnitrificação. A Figura 3.7 ilustra este tipo de sistema, no qual o nitrato pode ser reduzido em duas oportunidades, uma vez que há duas zonas anóxicas. Esse processo apresenta elevadas eficiências de remoção de nitrogênio, embora necessite de reatores com volume total maior (VON SPERLING, 2007b).

O processo Bardenpho utiliza tanto o carbono presente no afluente quanto aquele originado da respiração endógena para alcançar a desnitrificação. Esse último caso é válido para a segunda zona anóxica (METCALF & EDDY, 1991).

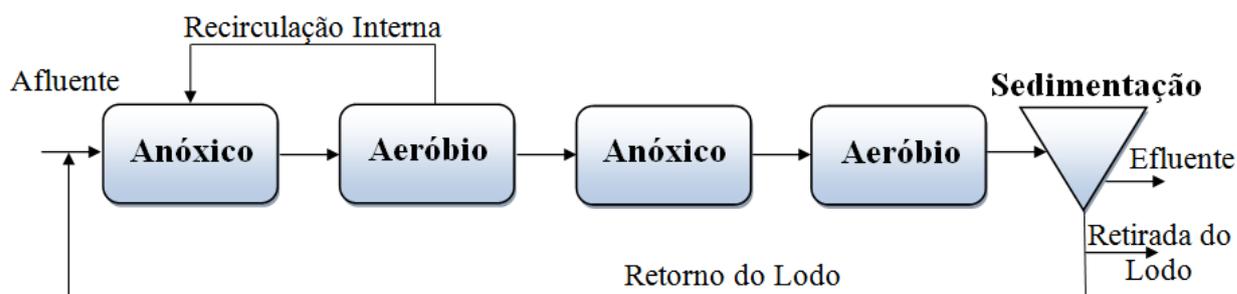


Figura 3.7: Representação Esquemática do Processo Bardenpho de quatro estágios.

❖ Reatores em Batelada Sequencial (RBS)

Diferentemente das configurações anteriores, há uma maneira de realizar a remoção completa de nitrogênio em um único tanque. Isso é possível por meio do emprego de reatores de batelada sequencial (RBS). Estes sistemas operam de maneira cíclica, compreendendo as etapas de: enchimento, reação, sedimentação e descarte. Vale ressaltar que, na etapa de reação, estágios com e sem aeração são alternados de forma a garantir a ocorrência das etapas de nitrificação e desnitrificação. Por fim, após a sedimentação da biomassa, o sobrenadante é retirado e o ciclo operacional reinicia (VON SPERLING, 2007b; BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Os sistemas RBS não requerem o uso de decantadores e nem de recirculações internas. Além disso, apresentam flexibilidade operacional e são conceitualmente simples. Outra vantagem é que podem operar de maneira ininterrupta caso diferentes reatores sejam operados em paralelo. No entanto, a principal desvantagem dos RBS não é a aeração intermitente, mas sim a necessidade de um maior aporte de oxigênio no início do ciclo, o que implica em uma potência mais elevada dos aeradores (VON SPERLING, 2007b; BASSIN & DEZOTTI, 2008).

3.3 Reator de Leito Móvel com Biofilme – MBBR

3.3.1 Considerações Gerais

Nos últimos anos, o desenvolvimento de uma série de processos biológicos de tratamento de efluentes levou a criação de uma classificação para os reatores biológicos

baseada na forma em que a sua biomassa está presente. A Tabela 3.1 ilustra essa divisão de forma detalhada.

Tabela 3.1: Classificação dos processos aeróbios de tratamento com base na forma em que a biomassa se encontra no sistema (adaptado de BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Biomassa em Suspensão	Biomassa Fixa	
Lodos ativados	<i>Suporte Móvel</i>	<i>Suporte Fixo</i>
Lagoa aerada agitada	Leito fluidizado	Leito submerso
Reatores em batelada sequencial	Biodiscos	Leito de percolação
Biorreatores com membrana	Leito Expandido (MBBR)	“MABR”
	“Air lift”	

Pela Tabela 3.1 pode ser observado que os processos estão divididos em duas categorias principais. Os sistemas que apresentam a biomassa em suspensão são mais populares devido ao reconhecimento obtido pelo processo de lodos ativados. No entanto, apresentam algumas desvantagens (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Como se caracterizam pela presença de micro-organismos suspensos no meio líquido, necessitando de grandes áreas destinadas à decantação dos flocos microbianos. (PASTORELLI *et al.* 1999).

Nos últimos anos tem havido um crescente interesse pelos processos com biomassa fixa. Esses sistemas são compactos, apresentam uma operação estável e eficiente, além de serem capazes de reter altas concentrações de biomassa no reator. A base desses processos são os seus suportes, nos quais os micro-organismos crescem aderidos, formando o chamado biofilme. Esses suportes podem estar tanto fixos como em movimento dentro do reator (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

3.3.2 Desenvolvimento do Biofilme

O biofilme é uma matriz biológica complexa composta principalmente por células e produtos celulares, como por exemplo, substâncias poliméricas extracelulares (EPS) (PARSEK & GREENBERG, 2005), que podem ter a forma de grânulos densos ou crescer aderidas a uma superfície (NICOLELLA *et al.*, 2000). As EPS são excretadas pelos próprios micro-organismos e possuem a função principal de auxiliar a adesão microbiana (WINGENDER *et al.*, 1999).

Para as células bacterianas, existem diversas vantagens de estarem imobilizadas em um biofilme. Entre as vantagens pode-se mencionar: proteção contra predadores (por exemplo, protozoários), proteção contra agentes agressivos (por exemplo, compostos tóxicos) e resistência à desidratação, uma vez que a matriz exopolimérica é altamente hidratada (XAVIER *et al.*, 2003).

A formação do biofilme consiste de um conjunto de processos físicos e biológicos que podem ser descritos pelas cinco etapas ilustradas na Figura 3.8. Segundo Xavier *et al.* (2003) e Bruinmas *et al.* (2001), esse processo agrega os seguintes eventos:

- (1) Difusão das células livres e dos substratos orgânicos e inorgânicos do meio líquido até uma superfície sólida, onde ocorrerá sua fixação.
- (2) Crescimento e divisão das células aderidas a partir dos nutrientes provenientes do meio, bem como excreção das EPS.
- (3) Fixação de células microbianas flutuantes e outras partículas importantes, contribuindo para o desenvolvimento do biofilme.
- (4) Desprendimento ou liberação de material celular. Esse fenômeno pode ocorrer por duas maneiras: erosão, na qual há a perda das células individuais, ou perda de agregados maiores.

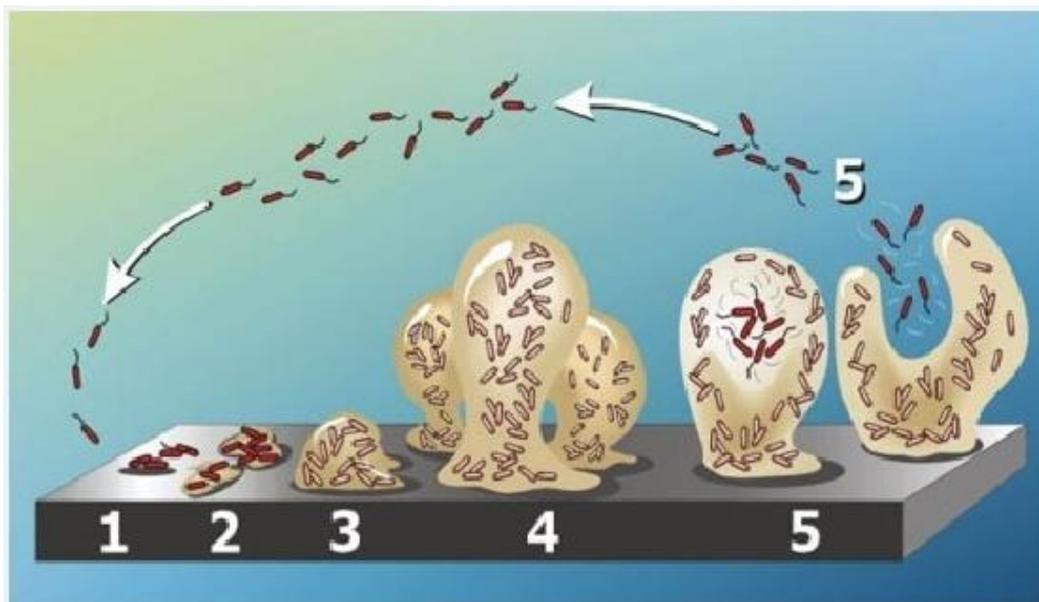


Figura 3.8: Etapas da formação do biofilme: 1. Fixação inicial das células à superfície 2. Produção dos exopolímeros 3. Crescimento e divisão das células 4. Fixação de outros componentes 5. Desprendimento do material celular (Fonte: <http://2011.igem.org/Team:Glasgow/Biofilm>).

As etapas de formação do biofilme são muito importantes para a definição de algumas de suas características, principalmente aquelas decorrentes da adesão inicial (XAVIER *et al.*, 2003). De modo geral, o desenvolvimento do biofilme pode ser afetado tanto pelas condições do meio, como pela variedade de espécies presentes (ANDERSSON *et al.*, 2008). Suas propriedades, por exemplo, sofrem influência da concentração inicial e do tipo de substrato utilizado, enquanto que sua composição é resultante das condições físico-químicas e da morfologia celular (LAZAROVA & MANEM, 1995).

Em sistemas com biofilme, a difusão é uma componente chave para o desenvolvimento do processo. É através dela que ocorrerá a transferência de nutrientes e oxigênio para as bactérias. Devido a isso, a espessura do biofilme se torna um fator crítico. O biofilme ideal deve ser fino e estar distribuído de maneira uniforme sobre a superfície do suporte (RUSTEN *et al.* 2006)

3.3.3 Princípio de Funcionamento do MBBR

A tecnologia dos reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) foi criada na Noruega entre os anos de 1980 e 1990, com o objetivo principal de ampliar a capacidade das estações de tratamento existentes. A companhia norueguesa Kaldnes Miljoteknologi, com apoio de um grupo pertencente à Fundação para Pesquisa Científica e Industrial da Universidade da Noruega, foram os responsáveis pelo desenvolvimento desses reatores. No entanto, foi apenas em outubro de 1992 que esse sistema foi colocado em operação (BASSIN, 2011).

Conceitualmente, os reatores MBBR reúnem as melhores características dos processos de lodo ativado e dos biofiltros, ignorando as principais desvantagens de cada sistema. Essa tecnologia vem ganhando espaço nos últimos anos, estando presente em uma série de plantas de tratamento ao redor do mundo (RUSTEN *et al.*, 2006).

Esse sistema é capaz de usufruir de todo o volume útil do reator, uma vez que se utiliza de suportes móveis para o crescimento microbiano. A perda de carga é pequena e não há necessidade de reciclo do lodo, uma vez que a biomassa está aderida aos suportes móveis. Além disso, dispõe de outras vantagens como: ausência de colmatação de leito (dispensa limpezas periódicas), sistemas compactos, flexíveis e mais resistentes a choques hidráulicos e de carga orgânica. É possível também implantar a tecnologia MBBR a sistemas de lodos ativados convencionais após algumas alterações (BASSIN & DEZOTTI, 2008; RUSTEN *et al.*, 2006; SALVETTI *et al.*, 2006).

Dentre as desvantagens que esse processo possui estão o alto custo operacional, principalmente em termos energéticos (demanda da aeração) e possibilidade de geração de zonas estagnadas, o que provocará problemas de hidrodinâmica. Outro ponto importante são os custos iniciais para a compra dos suportes, que são patenteados (BASSIN, 2011).

Esse tipo de reator pode ser usado tanto para processos aeróbios quanto para anóxicos ou anaeróbios. No entanto, certas modificações devem ser adotadas para atender cada caso. A Figura 3.9 ilustra essas diferenças.

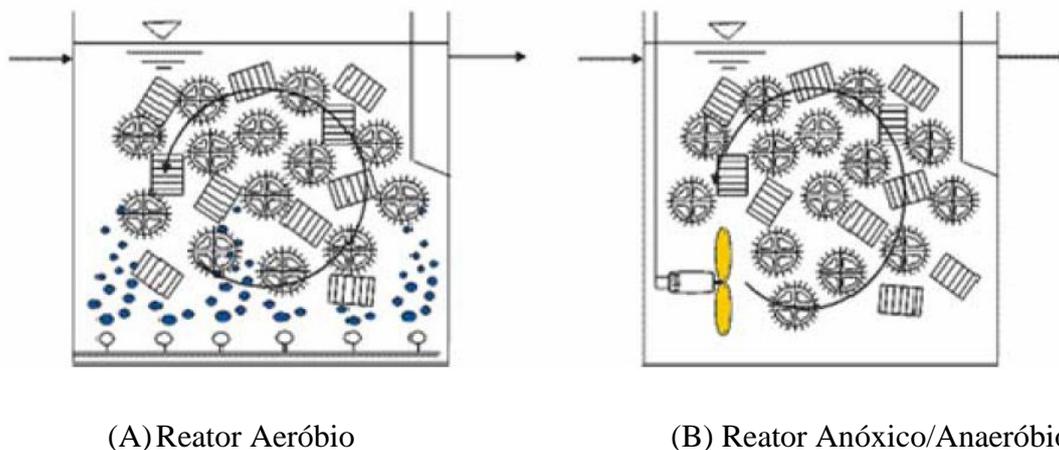


Figura 3.9: Funcionamentos dos reatores de leito móvel com biofilme (Fonte: VEOLIA, 2008 *apud* SCHNEIDER, 2010).

Os reatores MBBR apresentam suportes com alta área superficial e baixa densidade, os quais ficam em constante movimento dentro do reator. Para o caso

aeróbio, a aeração tem como função fornecer oxigênio aos micro-organismos e provocar a movimentação dos suportes, também conhecidos como *biomedias*. Já no processo anóxico/anaeróbio, apenas um agitador mecânico é utilizado. Uma peneira normalmente é posicionada na saída para impedir a passagem das *biomedias* (ØDEGAARD, 2006).

Os suportes inicialmente empregados em sistemas MBBR foram desenvolvidos pela empresa AnoxKaldnes[®]. Eles são constituídos de polietileno com densidade de 0,95g/cm³, apresentando variações em seu formato (diâmetro, comprimento e área específica superficial) conforme descrito na Tabela 3.2. Alguns exemplos de suportes podem ser visualizados na Figura 3.10. É importante mencionar que, como a formação do biofilme ocorre primordialmente na parte interior dos suportes, apenas a área superficial efetiva é levada em consideração (ØDEGAARD, 2006; SALVETTI *et al.*, 2006; RUSTEN *et al.*, 2006).

Tabela 3.2: Características de alguns suportes da Kaldnes (RUSTEN *et al.*, 2006).

Características	Tipos de Suporte Kaldnes	
	K1	K3
Diâmetro Nominal (mm)	9,1	25
Comprimento Nominal (mm)	7,2	12
Densidade aparente (kg.m ⁻³)	150	100
Área específica superficial (m ² .m ⁻³)	500	500
Área específica superficial para 60% enchimento (m ² .m ⁻³)	300	300

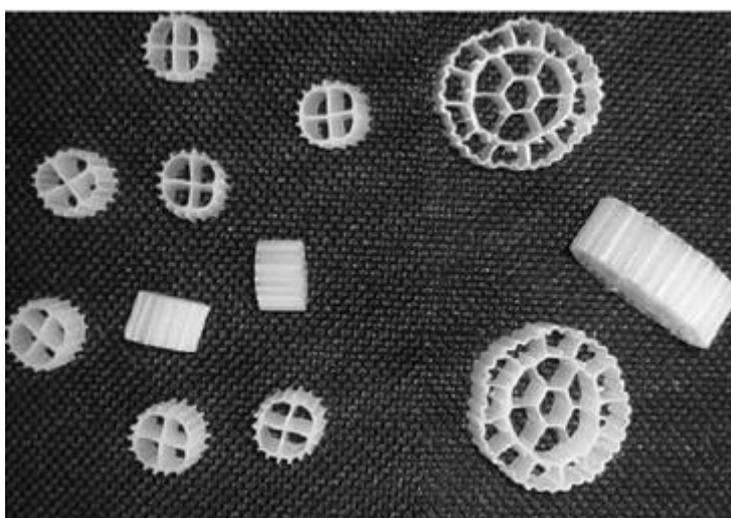


Figura 3.10:Foto (da esquerda para a direita) dos suportes Kaldnes K1 e K3 (Fonte: adaptado de RUSTEN *et al.*, 2006).

3.3.4 Aspectos Operacionais

Ao se trabalhar com sistemas MBBR, é preciso levar em conta alguns aspectos operacionais para garantir um bom desempenho do sistema. Sendo assim, parâmetros como porcentagem de suporte, hidrodinâmica do reator, quantidade de oxigênio dissolvido e tempo de retenção hidráulico são discutidos nos itens a seguir.

❖ Razão de Recheio (V_S/V_R) ou Fração de Enchimento (%)

A razão de enchimento é definida como a razão entre o volume ocupado pelos suportes (estático) e o volume total do reator. Essa medida confere uma indicação do número total de *biomedias* que são necessárias para preencher o reator (BASSIN, 2011).

Esse parâmetro pode ser definido conforme se deseja. No entanto, é preferível que o valor escolhido seja menor que 70% de modo a garantir a movimentação adequada dos suportes (ØDEGAARD, 2006; RUSTEN *et al.*, 2006).

A importância desse fator pode ser resumida no fato de que modificações no desempenho do reator podem ser observadas apenas com uma mudança na porcentagem do suporte (ØDEGAARD *et al.*, 1994).

❖ Hidrodinâmica do Reator

A questão hidrodinâmica aborda pontos como o modelo de mistura da fase líquida, o campo de velocidades dentro do reator, a possibilidade de segregação dos suportes e a ocorrência de zonas estagnadas. Manter boas condições hidrodinâmica é fundamental para a preservação do biofilme (BASSIN, 2011).

A espessura do biofilme é uma variável a ser analisada porque afeta a difusão, e consequentemente, o transporte de oxigênio e nutrientes. Nesse contexto, a turbulência juntamente com as forças cisalhantes tem um papel significativo na manutenção de uma espessura adequada. Além disso, ela também irá impedir a formação de regiões de estagnação (RUSTEN *et al.*, 2006).

❖ Oxigênio Dissolvido (OD)

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) é um parâmetro que afeta consideravelmente o sistema. Ela detém duas funções importantes: garantir uma concentração mínima de oxigênio necessária à biodegradação dos poluentes e assegurar uma boa movimentação dos suportes.

Na literatura, o valor mínimo normalmente empregado é de 2 mg.L⁻¹. No entanto, concentrações um pouco mais elevadas podem ser usadas para evitar a limitação desse componente. A aeração deve, portanto, ser capaz de cumprir esses requisitos básicos, mantendo o sistema operando de forma satisfatória (BASSIN 2011).

❖ Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)

Pode-se definir o TRH como uma razão entre o volume do reator e a vazão de alimentação. Para o caso de sistemas a base de reatores de leito móvel esse valor é relativamente pequeno, sobretudo em sistemas voltados unicamente à remoção de matéria orgânica. No entanto, o TRH está sujeito a variações dependendo do efluente em questão (ØDEGAARD, 2006). Além disso, empregam-se tempos mais longos para o processo de nitrificação em virtude do crescimento lento das bactérias atuantes (RUSTEN *et al.*, 2006).

3.3.5 Aplicações dos MBBR

Os reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) já vêm sendo estudados na literatura e alguns resultados satisfatórios podem ser encontrados. A seguir, alguns desses estudos são relatados.

Quan *et al.*(2012) analisaram os efeitos de diferentes frações de enchimento no desempenho de reatores MBBR empregando um efluente sintético. Observaram um bom desempenho para o sistema, com uma remoção média de DQO em torno de 81%. Em relação ao nitrogênio total, para um TRH de 7h, obtiveram remoções de 54%, 49% e 52% para 20%, 30% e 40% de enchimento, respectivamente.

A remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo de um efluente sintético foram avaliados por Kermani *et al.* (2008) empregando reatores MBBR com fração de

enchimento de 50% e TRH de 4h para reatores anóxico/anaeróbio e de 70% e 12h para o reator aeróbio. Os resultados encontrados demonstraram boa capacidade do sistema, com remoções de DQO, fósforo e nitrogênio total em torno de 96%, 95% e 84%, respectivamente.

Aygun *et al.* (2007) investigaram a influência de altas cargas orgânicas na remoção de DQO, trabalhando com reator MBBR com fração de enchimento de 50% e TRH variando entre 4–8h. Os autores atingiram eficiências elevadas de remoção de 95%, 95%, 89% para valores de DQO afluente total de 500, 1000 e 2000 mg.L⁻¹, respectivamente.

Melin *et al.* (2005) trabalham com reatores MBBR com fração de enchimento de 70% para tratar águas residuárias municipais. Os autores analisaram o efeito de diferentes cargas orgânicas através do emprego de diferentes TRH. Eles alcançaram eficiências médias de remoção em torno de 45%, 55%, 70% e 73%, para TRH de 0,75, 1, 3 e 4h, respectivamente. Observaram também que a atividade nitrificante era sensível as concentrações de carga orgânica.

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão abordados os principais itens utilizados para realização da etapa experimental desse estudo, a saber: efluente utilizado, descrição do sistema reacional e de suas características e regimes operacionais adotados. Além disso, também estão detalhadas as metodologias empregadas nas análises físico-químicas.

4.1 Efluente

O efluente utilizado para este estudo foi desenvolvido em laboratório, e sua composição está descrita na Tabela 4.1. Esse efluente era preparado três vezes por semana e mantido sob refrigeração de modo a garantir sua integridade. Adicionou-se também uma solução de micronutrientes, cuja composição está detalhada na Tabela 4.2. Essa solução foi adicionada na razão de 0,5 mL para cada litro de efluente produzido.

A princípio, no primeiro regime operacional, a concentração de matéria orgânica, expressa em termos de DQO, foi ajustada para cerca de 400 mg.L⁻¹ por meio da combinação de quantidades definidas de acetato de sódio e glicose. A concentração de amônio foi inicialmente fixada em 80 mgNH₄⁺-N.L⁻¹ por meio da adição de cloreto de amônio. Esses valores eram ajustados de acordo com o regime operacional em vigor. Os carbonatos eram a fonte de alcalinidade do sistema, o objetivo era manter o pH controlado, uma vez que a nitrificação leva a uma redução do mesmo. Já os fosfatos eram a fonte de fósforo, no entanto também contribuíram para a manutenção do pH (HANAKI *et al.*, 1990).

Tabela 4.1: Composição do Efluente Sintético.

Substância	Concentração (mg.L ⁻¹)
NaHCO ₃	250,0
Na ₂ CO ₃	383,5
K ₂ HPO ₄	56,2
KH ₂ PO ₄	43,9
NH ₄ Cl	230,9
Acetato de Sódio	352,3
Glicose	187,6

* Composição relativa ao primeiro regime operacional. Para os demais regimes, as concentrações de alguns componentes foram modificadas no intuito de se obter a DQO e concentração de amônio afluentes desejadas.

Tabela 4.2: Composição da Solução de micronutrientes.

Substância	Concentração (mg.L⁻¹)
EDTA	50000
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	1036
MnCl ₂	3220
ZnSO ₄	12354
CaCl ₂	5540
CoCl ₂	880
CuSO ₄	1004
FeSO ₄	2728

4.2 Unidade Experimental Proposta

Com o intuito de estudar o processo combinado de remoção de matéria orgânica e nitrogênio, utilizaram-se dois reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) seguindo a configuração de pré-desnitrificação, ilustrada anteriormente na Figura 3.4. O primeiro deles foi mantido em condições anóxicas para propiciar a desnitrificação, enquanto que o segundo foi mantido em aerobiose.

4.2.1 Sistema Reacional – MBBR

A Figura 4.1 apresenta o diagrama esquemático do sistema proposto, enquanto a Figura 4.2 ilustra com detalhes a unidade experimental empregada. Nesse estudo, ambos os reatores (aeróbio e anóxico) foram confeccionados em acrílico, apresentando um formato retangular. Conforme ilustrado na Figura 4.2, o primeiro reator (anóxico) apresentava um volume de 1L, com as seguintes dimensões: 17,5 cm de altura, 15,1 cm de largura e 6,1 cm de profundidade. O segundo reator (aeróbio) era de 2L e suas dimensões eram de 16,4 cm de altura, 22,5 cm de largura e 9,1 cm de profundidade. Duas bombas peristálticas do tipo LongerPump BT100-2J e Watson-Marlow 323 foram utilizadas para alimentação e reciclo do efluente do reator aeróbio para o anóxico, respectivamente. O reciclo foi mantido contante em 400% em relação à vazão de entrada.

O sistema foi operado por um período de 343 dias. O tempo de retenção hidráulica (TRH) empregado foi de 6h (reator anóxico) e 12h (reator aeróbio) para os três primeiros regimes e de 3h (reator anóxico) e 6h (reator aeróbio) para as duas últimas condições de operação.

Utilizaram-se dois difusores porosos de polipropileno, posicionados na base dos reatores para promover a distribuição homogênea das bolhas de gás. Os difusores apresentavam um formato cilíndrico com as seguintes dimensões: 3,0 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro.

Para o caso do sistema aeróbio, a fim de manter níveis baixos de oxigênio dissolvido sem afetar a movimentação dos suportes, um sistema de mistura de gases foi empregado. Através desse arranjo, ar comprimido foi misturado com nitrogênio gasoso no intuito de manter a concentração de OD entre $1,0 - 2,0 \text{ mg.L}^{-1}$. As vazões de ar e nitrogênio eram controladas com o auxílio de rotômetros e o controle da concentração de oxigênio foi feito por meio de um oxímetro. Já no reator anóxico havia o borbulhamento de nitrogênio gasoso, a fim de garantir uma movimentação adequada.

Os reatores foram inoculados com biomassa proveniente de um reator de MBBR, o qual já estava operando por 368 dias. Utilizou-se uma alíquota de 50 mL de biomassa para o reator anóxico e de 100 mL para o reator aeróbio.

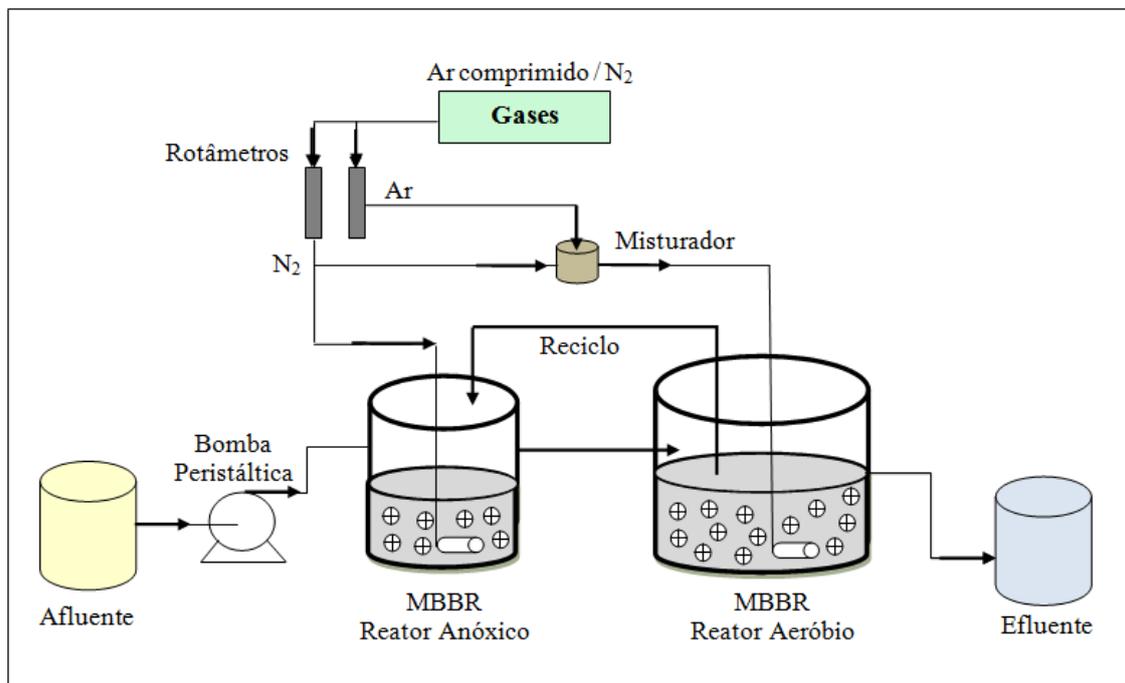


Figura 4.1: Diagrama Esquemático do Sistema MBBR voltado à remoção combinada de matéria orgânica e nitrogênio.

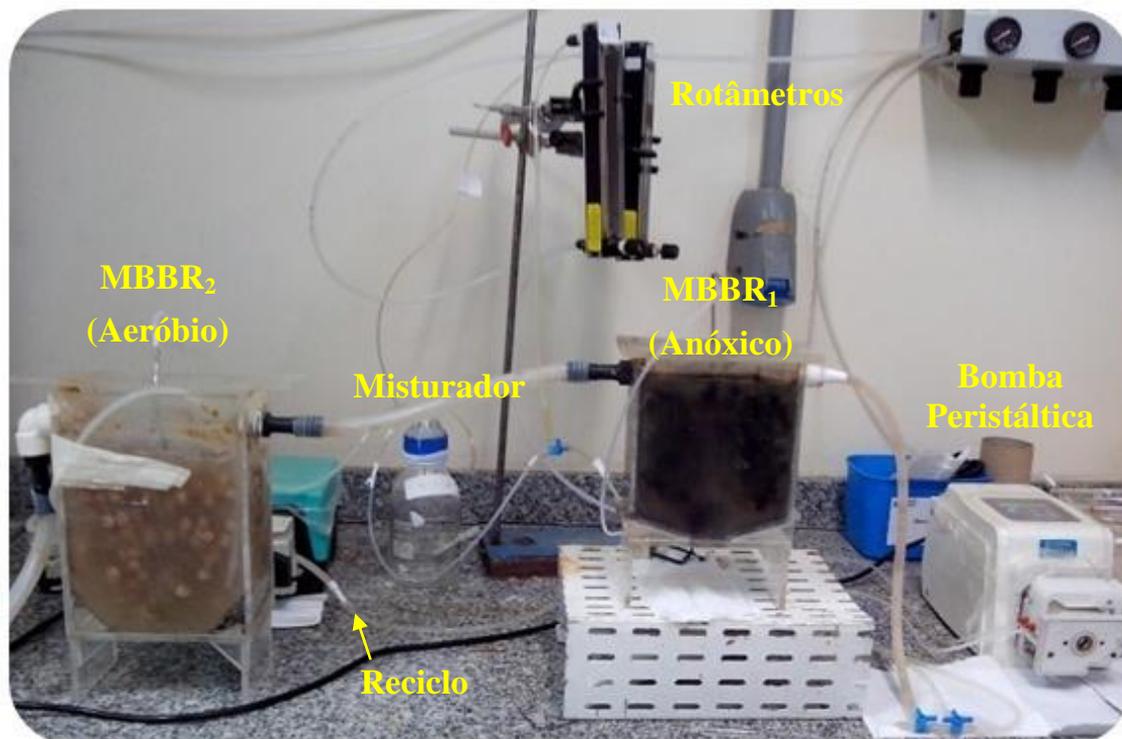


Figura 4.2: Sistema MBBR em escala de bancada. A imagem é representativa da condição em que o sistema foi submetido à condição de carga orgânica mais crítica (regime 5, descrito abaixo).

Um total de 5 regimes operacionais foram propostos neste estudo, conforme ilustrado na Tabela 4.3. A finalidade era investigar o comportamento do sistema em diferentes situações.

Tabela 4.3: Regimes Operacionais investigados

Regimes	DQO (mg.L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N (mg.L ⁻¹)	TRH R ₁ -R ₂ (h)	V _S /V _R (%)	COV (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	CNV (kgN.m ⁻³ .d ⁻¹)	COS (gDQO.m ⁻² .d ⁻¹)	CNS (gN.m ⁻² .d ⁻¹)
1	400	80	6-12	40	0,5	0,16	8	1,6
2	800	80	6-12	40	1,0	0,16	16	1,6
3	1200	80	6-12	40	1,5	0,16	24	1,6
4	1200	80	3-6	40	3,0	0,32	48	3,2
5	1200	240	3-6	30	3,0	0,32	64	4,3

4.2.2 Material Suporte

O suporte empregado para o crescimento da biomassa foi o Kaldnes[®] K1. A fração de enchimento foi de 40% (regimes 1, 2, 3 e 4) e 30 % (regime 5). Esse tipo de suporte, ilustrado na Figura 4.3, possui o formato cilíndrico e apresenta 7,2 mm de

comprimento e 9,1 mm de diâmetro. Sua área superficial é de $500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, enquanto que sua densidade aparente é equivalente a $150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.



Figura 4.3: Suportes Kaldnes®K1 da utilizados no sistema MBBR.

4.3 Testes complementares à operação contínua do sistema MBBR

Alguns testes de atividade microbiana foram realizados em batelada durante a operação contínua do sistema. Em geral, esses experimentos foram realizados no final de cada regime operacional para efeito de comparação entre os resultados obtidos em cada condição. A descrição desses testes está apresentada a seguir.

4.3.1 Teste de Nitrificação

O teste de nitrificação foi realizado com o intuito de avaliar o perfil de consumo de amônio (NH_4^+) no reator aeróbio ao longo do tempo, a partir de uma dada concentração de inicial. Sendo assim, foi adicionado ao reator um pulso de 10 mL de uma solução com concentração de $23,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloreto de amônio (ou seja, $40 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$). Subsequentemente, amostras foram retiradas do reator em intervalos de tempo definidos por um período de 5h. Essas alíquotas eram filtradas em uma membrana de $0,45 \mu\text{m}$, e, em seguida, as concentrações de amônio eram determinadas.

A partir desse teste foi possível determinar a taxa volumétrica de consumo do substrato. Conhecendo-se a concentração de sólidos voláteis totais (SVT) no período do teste, foi possível determinar a taxa específica de consumo de amônio. Esse teste foi conduzido para todos os regimes.

Esse teste foi realizado de três diferentes modos com o intuito de analisar diferentes condições: na presença e ausência de suportes para concentrações de oxigênio dissolvido baixas ($< 2 \text{ mg.L}^{-1}$) e em condições de saturação ($> 7 \text{ mg.L}^{-1}$), mas na presença de todos os suportes.

4.3.2 Teste de Desnitrificação

O teste de desnitrificação teve o propósito de determinar a taxa de consumo de nitrato (NO_3^-). Um pulso de 10 mL de uma solução de nitrato de sódio com concentração de $18,2 \text{ g.L}^{-1}$ (ou seja, 30 mgN.L^{-1}) foi introduzido no reator anóxico. Para garantir que não houvesse limitação de substrato orgânico para a desnitrificação, um pulso de uma solução concentrada de acetato de sódio foi igualmente adicionado ao sistema. A relação C/N foi de no mínimo 3 mgDQO/mgN . Em seguida, as amostras foram coletadas em intervalos de tempo definidos durante 5 h e subsequentemente, foram filtradas em uma membrana de $0,45 \mu\text{m}$.

As concentrações de nitrito e nitrato foram determinadas ao longo do tempo e a partir da concentração de sólidos voláteis totais (SVT) do reator anóxico no período do teste, a taxa específica de desnitrificação foi determinada. Esse teste também foi conduzido para todos os regimes.

Esse teste foi realizado em duas diferentes condições: na presença e ausência de suportes, com o objetivo de investigar o comportamento do sistema.

4.4 Metodologia Analítica

Os métodos empregados para a análise dos diversos parâmetros, bem como suas metodologias e equipamentos necessários, estão descritos abaixo.

4.4.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um parâmetro que representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar os componentes presentes em uma amostra, sejam eles biodegradáveis ou não.

O método utilizado para a determinação da DQO foi o colorimétrico 5220 do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), o qual se baseia na redução do íon Cr^{+6} para Cr^{+3} . Este método se dá através da adição 2 mL de amostra, 1,2 mL de uma solução digestora (composta de dicromato de potássio, sulfato de mercúrio e ácido sulfúrico) e 2,8 mL de uma solução catalítica (composta por ácido sulfúrico e sulfato de prata) a tubos de DQO-Hach. A oxidação é conduzida em uma placa digestora (PoliControl, no caso desse trabalho), a uma temperatura de 150 °C, por 2 h. Em seguida, as amostras permanecem em temperatura ambiente até o seu resfriamento. Por fim, é realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro da HACH, modelo DR/2000, a 420 nm, para valores baixos de DQO (menores que 100 mg.L^{-1}) ou a 600 nm, para valores altos de DQO (entre 100 - 1000 mg.L^{-1}).

A DQO, expressa em $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$, é obtida a partir de uma curva de calibração construída por meio de soluções de biftalato de potássio, a qual permite a conversão dos valores de absorbância para concentração. As análises desse parâmetro foram realizadas em triplicata. Para determinação da DQO solúvel das amostras, as mesmas foram previamente filtradas em membranas de nitrato de celulose, com diâmetro médio de poro de 0,45 μm .

4.4.2 Nitrogênio Amoniacal

A concentração de nitrogênio amoniacal nas amostras foi determinada através do método colorimétrico de Nessler, segundo protocolo 4500 C (APHA, 1992). Este método se baseia na reação do nitrogênio amoniacal com os iodetos de mercúrio e potássio, presentes no reativo de Nessler, formando uma dispersão coloidal castanho-amarelada. O procedimento envolve a adição de 5 mL de amostra e 0,1 mL do reagente de Nessler a tubos de ensaio seguido de agitação. Após um período de 10 minutos, é realizada a leitura da absorbância, em espectrofotômetro HACH, modelo DR/2000, a

425 nm. Com o auxílio de uma curva de calibração, que emprega o cloreto de amônio como padrão, determina-se a concentração do nitrogênio amoniacal no meio.

Para esta análise é necessário que as amostras sejam previamente filtradas em membranas de nitrato de celulose, com diâmetro médio de poro de 0,45 μm . Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.4.3 Nitrato e Nitrito

Para a determinação das concentrações de nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) foi utilizado um cromatógrafo de íons da marca Dionex, modelo ICS90, com uma coluna aniônica modelo AS14A 4-mm. As amostras eram injetadas manualmente com o auxílio de uma seringa. O tempo de duração de cada corrida foi de 15 min. As análises eram realizadas em duplicata, tendo o responsável pela aquisição dos dados o software *Chromeleon* (Dionex).

Foram utilizados também kits para a análise desses compostos. Para a determinação do nitrito foi empregado um kit analítico Nitriver 2 Nitrite Reagent, da HachCompany. Eram adicionados em tubo de ensaio 5 mL de amostra e um pacotinho do kit e em seguida, a mistura era agitada. Após 10 minutos era feita a leitura da absorbância em espectrofotômetro HACH, modelo DR/2000, a 585 nm. Através da construção de curva de calibração a concentração era definida. Para a determinação do nitrato foi empregado um kit analítico Nitraver 5 Nitrate Reagent, da HachCompany. Eram adicionados em tubo de ensaio 5 mL de amostra e um pacotinho do kit, após 1 minuto a amostra era agitada. A leitura da absorbância em espectrofotômetro HACH, modelo DR/2000, a 500 nm era realizada depois de um período de 5 minutos. Com o auxílio de uma curva de calibração a concentração era encontrada.

4.4.4 Polissacarídeos (PS)

Para a extração do biofilme, primeiramente, dois suportes de cada reator foram colocados em tubos Falcon de 15 mL, e então 5 mL de uma solução de NaOH 1M foram adicionados. Os tubos foram colocados em banho-maria a 100 °C por cerca de 5 minutos, o que permitiu a retirada completa das células aderidas. Em seguida, as

amostras foram centrifugadas por 15 minutos e, em seguida, filtradas em membranas de 0,45µm.

Para a quantificação da concentração de polissacarídeos (PS) totais foi utilizado o método colorimétrico fenol-ácido sulfúrico, baseado em DUBOIS *et al.* (1956). Sendo assim, foram adicionados a tubos de ensaio 1 mL da amostra filtrada e 1 mL de solução de fenol a 5%. Essa mistura era agitada em vórtex, e, posteriormente, mais 5 mL de solução de H₂SO₄ eram acrescentados. Após um repouso de cerca de 10 minutos, os tubos eram novamente agitados. A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro HACH, modelo DR/2000, a 490 nm, utilizando-se uma curva padrão feita a partir de glicose. Essa análise foi realizada em triplicata.

O número total de suportes presentes em cada reator foi determinado para que fosse possível estabelecer a quantidade total de PS em todo o reator.

4.4.5 Proteínas (PT)

O mesmo procedimento de retirada do biofilme aderido aos suportes realizado para polissacarídeos foi utilizado nesta análise. A concentração de proteínas (PT) foi então determinada com base no método de BRADFORD (1976). Após a extração, 0,5 mL da amostra filtrada e 0,5 mL do reativo de Bradford foram adicionados a tubos de ensaio, agitados e colocados em repouso por um período de 10 minutos. Após esse tempo, as leituras das absorbâncias foram realizadas utilizando um espectrofotômetro HACH, modelo DR/2000, a 595nm. Essa análise também foi feita em triplicata.

Para se definir a concentração de proteínas, foi necessária a elaboração de uma curva de calibração, utilizando, albumina de soro bovino como padrão. A quantidade total de PT nos dois sistemas foi determinada levando em conta o número total de suportes presentes em cada reator.

4.4.6 Sólidos Suspensos Totais (SST) e Voláteis (SSV)

Os sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) foram determinados conforme metodologia descrita nas seções 2540D e 2540E, detalhados pela APHA

(2005). Nesse método, o volume da amostra varia de acordo com a quantidade de sólidos suspensos presentes, podendo ficar em torno de 10 a 200 mL.

Primeiramente, cadinhos com membranas de fibra de vidro eram colocados em uma mufla Pyrotec a 560°C por 1he, subsequentemente, após resfriados à temperatura ambiente eram pesados. Em seguida, as amostras eram filtradas nas membranas elevadas à estufa Fabbe-Primar, modelo 219, para secar por um período de 12h à temperatura de 105°C. Após esse período de tempo, os cadinhos eram novamente pesados em uma balança analítica Ohaus, modelo As 200, obtendo-se assim o valor de SST. Posteriormente, procedeu-se à calcinação do material na mesma mufla utilizada anteriormente à temperatura de 560 °C. Após a pesagem dos mesmos, determinou-se a concentração dos sólidos suspensos fixos (SSF). O valor de SSV foi obtido a partir da diferença entre SST e SSF.

Vale ressaltar também que foram mensuradas as concentrações de sólidos aderidos totais (SAT) e voláteis (SAV). Para essa determinação, 3 suportes de cada reator foram colocados em tubos Falcon de 15 mL, aos quais adicionou-se 10 mL de uma solução de NaOH 1M. Em seguida, os tubos eram aquecidos em banho-maria, à temperatura de 100 °C, durante 5 minutos, para extração do biofilme dos suportes. Subsequentemente, as amostras eram colocadas em cadinhos previamente pesados, e as concentrações de SAT e SAF eram quantificadas seguindo o mesmo método descrito anteriormente para os sólidos suspensos. Em ambos os casos, aderidos ou não, as análises foram realizadas em duplicata.

4.4.7 pH, Temperatura e Oxigênio dissolvido

As medidas de pH foram realizadas através do método potenciométrico, com auxílio de um medidor de pH da Oaklon, previamente calibrado com soluções padrão. O teor de oxigênio dissolvido (OD) foi medido utilizando um oxímetro da marca Inolab WTW, modelo oxi 7310. A temperatura do meio reacional também foi determinada com o auxílio desse equipamento e expressa em graus Celsius (°C).

4.5 Parâmetros Monitorados

Para avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio do efluente sintético, bem como o desenvolvimento do biofilme e o funcionamento do sistema, foram realizadas algumas determinações analíticas com amostras coletadas na entrada e saída dos reatores. Os tipos de análises realizadas e a frequência analítica estão descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Relação e frequência das análises no MBBR.

Análises	Frequências
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	2 vezes por semana
Nitrogênio Amoniacal (NH ₄ ⁺ -N)	2 vezes por semana
Nitrato/Nitrito	1 vez por semana
Polissacarídeos Totais (PS)	2 vezes por mês
Proteínas Totais (PT)	2 vezes por mês
Sólidos Suspensos Totais (SST)	2 vezes por mês
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	2 vezes por mês
Sólidos Aderidos Totais (SAT)	2 vezes por mês
Sólidos Aderidos Voláteis (SAV)	2 vezes por mês
Oxigênio Dissolvido	Diariamente
pH	Diariamente
Temperatura	Diariamente

4.6 Cálculos

4.6.1 Eficiências de remoção

As eficiências de remoção dos parâmetros analisados no sistema foram calculadas com base na Equação 4.1:

$$\eta = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Onde,

η : Eficiência

C_i : Concentração inicial do parâmetro (mg.L⁻¹)

C_f : Concentração final do parâmetro (mg.L⁻¹)

4.6.2 Carga Orgânica Volumétrica (COV)

A carga orgânica volumétrica é um parâmetro importante para o dimensionamento de um reator e é calculado pela fórmula:

$$COV = \frac{Q \cdot S}{V} \quad (4.2)$$

Onde,

COV: Carga Orgânica Volumétrica (Kg DQO.m⁻³.d⁻¹)

Q: Vazão do afluente (m³.d⁻¹)

S: Concentração do Substrato no afluente (Kg DQO.m⁻³)

V: Volume do reator (m³)

4.6.3 Carga Orgânica Superficial (COS)

A carga orgânica superficial, calculada pela Equação 4.3, é um parâmetro bastante utilizado quando se emprega reatores com biofilme:

$$COS = \frac{Q \cdot S}{A} \quad (4.3)$$

Onde,

COS: Carga Orgânica Superficial (gDQO.m⁻².d⁻¹)

Q: Vazão do afluente (m³.d⁻¹)

S: Concentração do Substrato no afluente (gDQO.m⁻³)

A: Área Superficial (m²)

A área superficial refere-se à área disponível para o crescimento do biofilme, podendo ser calculada por meio da Equação 4.4:

$$A = a \times V \quad (4.4)$$

Onde,

A: Área Superficial (m²)

a: Área superficial específica fornecida pelo fabricante ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)

V: Volume do reator (m^3)

4.6.4 Taxa Específica de Desprendimento do biofilme (t_d)

A taxa específica de desprendimento do biofilme foi obtida por meio da Equação 4.5:

$$t_d = \frac{Q \cdot SSV}{V \cdot (SAV + SSV)} \quad (4.5)$$

Onde,

t_d : Taxa de desprendimento da biomassa (d^{-1})

SSV: Concentração de sólidos suspensos voláteis ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

SAV: Concentração de sólidos aderidos voláteis ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Q: Vazão afluente ($\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$)

V: Volume do reator (L)

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes ao estudo experimental proposto nesse trabalho. O desempenho de um sistema MBBR em dois estágios (anóxico-aeróbio) submetido ao aumento gradual da carga orgânica será descrito e avaliado com base nas análises empregadas.

5.1 Tratamento Biológico

Os primeiros dias de operação foram caracterizados pela formação do biofilme, e em virtude disso, não foram realizadas análises durante esse período de partida do reator. No tratamento biológico, o reator anóxico (MBBR₁) ficou responsável pela estabilização da matéria orgânica na ausência de oxigênio e pela etapa de desnitrificação, enquanto que no reator aeróbio (MBBR₂) ocorreu a estabilização aeróbia da matéria orgânica remanescente do reator anóxico e a nitrificação.

O sistema foi submetido a cinco regimes operacionais durante os quais foi avaliado o desempenho do sistema quando o mesmo foi submetido ao aumento gradual da carga orgânica. Nas três primeiras condições de operação, a DQO afluente foi aumentada gradativamente de 400 para 1200 mg.L⁻¹, enquanto que o tempo de retenção hidráulica (TRH) foi mantido constante em 6 h (MBBR₁) e 12 h (MBBR₂). No quarto regime, a carga orgânica volumétrica foi aumentada por meio da diminuição do TRH, que passou para 3 h (MBBR₁) e 6 h (MBBR₂). Por fim, no estágio terminal (regime 5), a fração de enchimento foi alterada de 40% para 30% no intuito de avaliar o comportamento do sistema frente a um aumento da carga orgânica superficial.

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) foi mantida abaixo de 2 mg.L⁻¹ na zona aeróbia, de modo a propiciar a operação do sistema em condições mais severas. Para manter o OD nesse nível, medições diárias foram realizadas. Já para o reator anóxico, a concentração de OD ficou mantida em valores praticamente nulos por meio do borbulhamento contínuo de nitrogênio gasoso, tal como descrito no item Materiais e Métodos.

A temperatura de operação do sistema foi de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Já o pH foi controlado com o auxílio de uma solução de HCl 7,6% (2,48 M), e mantido na faixa compreendida entre 7 a 8.

5.1.1 Remoção de Matéria Orgânica

A Figura 5.1 apresenta a DQO na entrada e saída do sistema MBBR de pré-desnitrificação ao longo do tempo de operação. Apesar do aumento gradual da carga orgânica, o sistema foi capaz de atingir bons níveis de remoção de matéria orgânica para os cinco regimes. Em geral, com exceção dos primeiros dias de operação de cada regime, durante os quais o sistema estava se aclimatando às novas condições de operação, a DQO na saída ficou em torno de 40 mg.L^{-1} . Por conseguinte, uma elevada eficiência global de remoção de matéria orgânica foi obtida em todas as condições de operação. A eficiência média de remoção de DQO para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5 foi muito similar, correspondendo a de 94%, 96%, 95%, 97% e 97%, respectivamente. O desvio padrão médio ficou em torno de 20,6, 12,8 e $7,0 \text{ mg/L}$ para entrada e saídas do MBBR₁ e MBBR₂, respectivamente.

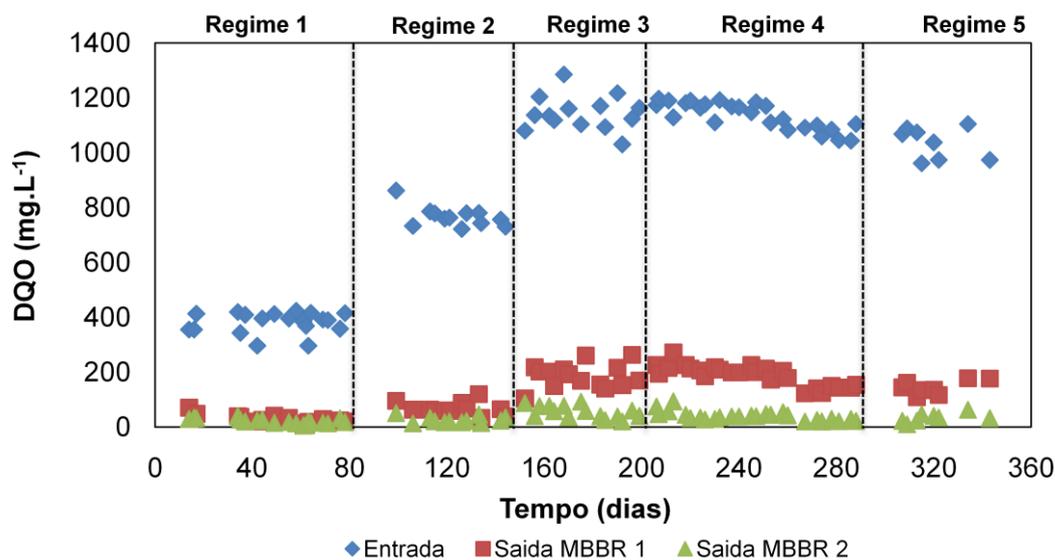


Figura 5.1: DQO na entrada e saídas de reatores (MBBR₁ e MBBR₂).

Vale lembrar que no sistema de pré-desnitrificação, a matéria orgânica é removida utilizando nitrato (ou nitrito) como acceptor de elétrons no reator anóxico

(MBBR₁) ou oxigênio no reator aeróbio (MBBR₂). Por intermédio de um balanço de massa, foi possível calcular a porcentagem de DQO removida em cada reator para cada regime operacional. A Figura 5.2 apresenta essa análise. A princípio, a maior parte da matéria orgânica foi removida no tanque anóxico, como é característica de sistemas de pré-desnitrificação (VON SPERLING, 1996). No entanto, à medida que a carga orgânica volumétrica foi aumentada, seja pelo aumento da DQO afluyente ou pela diminuição do TRH, o aporte de matéria orgânica à zona aeróbia sofreu um incremento. Em outras palavras, o reator anóxico não foi capaz de manter constante o seu elevado percentual de remoção de DQO atingido nos primeiros regimes diante da crescente carga orgânica introduzida no sistema.

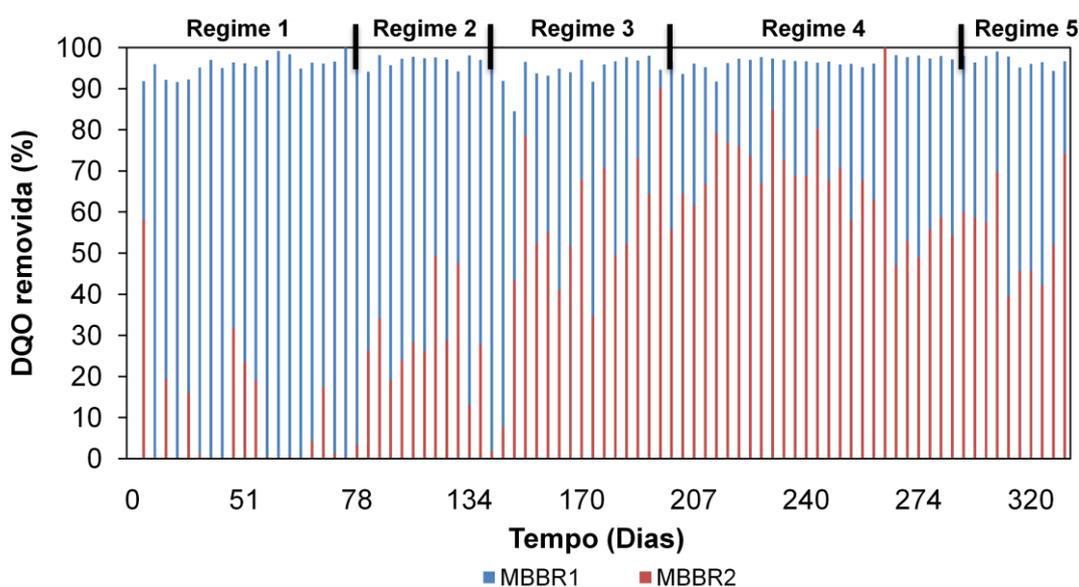


Figura 5.2: Parcela de DQO removida em cada reator ao longo dos cinco regimes operacionais.

A partir do terceiro regime, mais da metade do material orgânico alimentado ao sistema passou a ser removida no MBBR₂. A contribuição do MBBR₁ na remoção global de DQO diminuiu gradualmente do primeiro ao quarto regime. O percentual de DQO removido nesse reator em relação total alimentado foi de 86%, 66%, 39%, 29% e 43% para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Para o MBBR₂, esses percentuais foram de aproximadamente 8%, 30%, 56%, 68% e 54%, para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. No entanto, o percentual de remoção de DQO na zona anóxica

(MBBR₁) voltou a crescer no quinto regime, e, por conseguinte, a contribuição do MBBR₂ na remoção global de matéria orgânica diminuiu. Esse resultado está relacionado à diminuição da fração de enchimento em ambos os reatores, ou seja, à redução da área disponível para adesão microbiana. Isso, de fato, provocou o aumento da concentração de biomassa em suspensão em ambos os reatores, sobretudo no tanque anóxico, conforme será mostrado posteriormente. O aumento da concentração de sólidos suspensos foi acompanhado pela diminuição da espessura do biofilme no MBBR₁, denotando a preferência das bactérias em crescerem dispersas no meio líquido em detrimento ao biofilme. Como o percentual de remoção de DQO teve um incremento do quarto para o quinto regime no reator anóxico, pode-se depreender que a atividade da fração suspensa da biomassa foi maior em relação à aderida, o que pode estar relacionado com a diminuição da resistência à transferência de massa do substrato.

Na literatura, é possível encontrar informações a respeito do desempenho de reatores MBBR na remoção de matéria orgânica. Leyva-Díaz *et al.* (2013) estudaram a capacidade de um sistema MBBR de remover matéria orgânica e nitrogênio. Eles operaram com um TRH de 26 h e fração de enchimento de 35%. Os autores alcançaram uma remoção de DQO de cerca de 90%. No entanto, a concentração de oxigênio dissolvido empregada pelos autores foi de 5,3 mg.L⁻¹, o que representa mais que o dobro da aplicada nesse trabalho.

Fu *et al.* (2010) também encontraram resultados satisfatórios para remoção de DQO em sistema MBBR. Os autores analisaram o processo de nitrificação/desnitrificação simultâneas, em TRH de 10h, fração de enchimento de 30% e concentração de oxigênio dissolvido variando de 3,0 a 4,0 mg.L⁻¹. Os autores observaram elevadas eficiências de remoção, em torno de 91%, 93% e 96% para razões C/N de 4,5, 8,9 e 13,4, respectivamente.

Aygun *et al.* (2007) analisaram a influência de elevadas cargas orgânicas em um sistema de MBBR com efluente sintético e fração de enchimento de 50%. A concentração de oxigênio variou de 0,30 a 3,0 mg.L⁻¹. Os autores alcançaram boas eficiências de remoção em torno de 95%, 95%, 89% e 69%, para valores de DQO afluente de 500, 1000, 2000 e 4000 mg.L⁻¹, respectivamente. Sendo assim, puderam comprovar a eficiência deste tipo de sistema.

5.1.2 Remoção de Nitrogênio Amoniacal

A concentração afluyente de nitrogênio amoniacal foi mantida em torno de 80 mgNH₄-N.L⁻¹ para todos os regimes. A Figura 5.3 apresenta os valores das concentrações de amônio na entrada e na saída dos reatores anóxico e aeróbio. Em geral, um bom desempenho na remoção de amônio foi alcançado, com eficiência global média de 91%, apesar da concentração de oxigênio dissolvido (OD) ter sido mantida baixa (majoritariamente entre 1 - 2 mg.L⁻¹). Vale destacar que, ocasionalmente, o OD decresceu para valores menores que 1 mg.L⁻¹. Nesses dias, em particular, o desempenho nitrificante sofreu uma queda, repercutindo em percentuais de remoção de amônio abaixo de 80%. O desvio padrão médio ficou em torno de 1,45, 0,46 e 0,23 mg/L para entrada e saídas do MBBR₁ e MBBR₂, respectivamente.

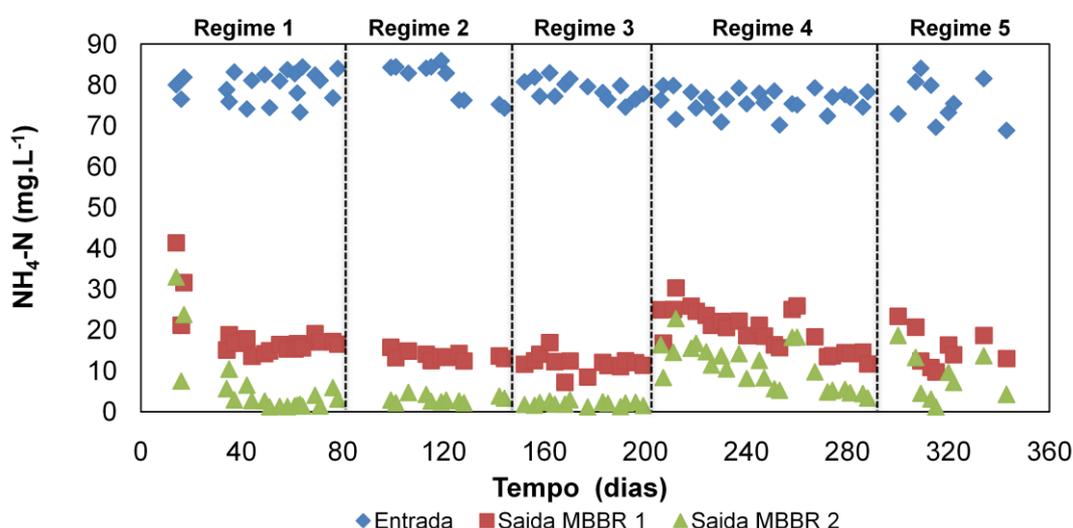


Figura 5.3: Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e saída de reatores (MBBR₁ e MBBR₂).

Nos primeiros regimes, a maior parte da matéria orgânica presente no afluyente foi removida no reator anóxico. Dessa maneira, a relação carbono orgânico/nitrogênio (C/N) disponível na zona aeróbia era baixa, favorecendo assim o desenvolvimento das bactérias autotróficas nitrificantes. Acredita-se, portanto, que a competição que normalmente ocorre entre as nitrificantes e heterotróficas por oxigênio, nutrientes e espaço (no biofilme) em condições de alta C/N foi minimizada.

O aumento na quantidade de matéria orgânica remanescente do MBBR₁ que era direcionada ao MBBR₂ afetou adversamente a eficiência de nitrificação do sistema no quarto regime de operação, período em que o TRH foi reduzido à metade. No começo desse regime, em particular, houve uma queda no desempenho nitrificante. Foram necessários 72 dias para se obter percentuais de remoção de amônio semelhantes aos alcançados no final do regime 3.

Por sua vez, o quinto regime foi marcado por dificuldades operacionais oriundas do aumento excessivo na concentração de sólidos em suspensão, conforme será relatado posteriormente. No entanto, a eficiência de remoção de amônio não foi tão prejudicada, dados os índices expressivos de nitrificação atingidos no período. A eficiência média de remoção de amônio obtida nos regimes 1, 2, 3, 4, e 5 foi de 92%, 94%, 96%, 85% e 89%, respectivamente.

Na literatura estão descritos alguns trabalhos cujo objetivo foi observar o efeito de elevadas cargas orgânicas na nitrificação. Carrera *et al.* (2004) analisaram a influência da razão DQO/N na remoção biológica de nitrogênio em uma planta com configuração Ludzack-Ettinger modificada. Os autores observaram que a relação DQO/N é um parâmetro importante para esse processo, uma vez que ela afeta a dinâmica das comunidades microbianas envolvidas. A nitrificação foi afetada pela competição entre as bactérias autotróficas nitrificantes e as heterotróficas e a desnitrificação exigiu a presença de quantidade suficiente de matéria orgânica.

Zafarzadeh *et al.* (2001) também investigaram o efeito da razão DQO/N na nitrificação operando um sistema de MBBR alimentado com efluente sintético. Os autores observaram que, à medida que a relação DQO/N foi aumentada de 2 para 20, uma queda na taxa nitrificante foi observada. Portanto, o sistema de remoção de nitrogênio estava sujeito a variações em sua eficiência devido à competição por substrato por diferentes micro-organismos. Porém, o sistema foi considerado uma opção eficiente para remoção de nutrientes.

O efeito da carga orgânica no desempenho de um biorreator com membranas e circulação interna do tipo *airlift* foi avaliado por Qingjuan *et al.* (2008). Os autores estudaram a nitrificação/desnitrificação simultâneas em um TRH de 12 h e observaram um aumento na eficiência da nitrificação à medida que a razão DQO/N foi diminuída. Porém, em valores muito baixos desse parâmetro, a remoção total de nitrogênio foi

afetada. Dessa forma, os mesmos concluíram que existe um ponto ótimo que permite a realização das duas etapas de remoção de nitrogênio, isto é, a nitrificação e a desnitrificação. Uma eficiência de remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ acima de 89% foi obtida (QINGJUAN *et al.*, 2008).

Quang *et al.* (2012) avaliaram o efeito de diferentes frações de enchimento em MBBR na remoção de DQO e nitrogênio. A concentração de oxigênio variou de 4-6 mg.L^{-1} e TRH ficou entre 5 – 7 h. A remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ alcançou valores acima de 90% para TRH de 5 h e fração de enchimento de 40%.

5.1.3 Remoção de nitrogênio total e dinâmica dos compostos nitrogenados

As análises de nitrito e nitrato foram realizadas com o intuito de observar o desempenho do sistema em relação à remoção do nitrogênio, bem como identificar os principais produtos da nitrificação ao longo dos 5 regimes operacionais. A Figura 5.4 ilustra as concentrações de nitrogênio total na entrada e saída do sistema, bem como sua eficiência de remoção. O menor percentual de remoção de nitrogênio total obtido nos últimos dois regimes é consequência da presença de maior concentração de amônio no efluente do sistema, tal como ilustrado nas Figuras 5.3 e 5.5.

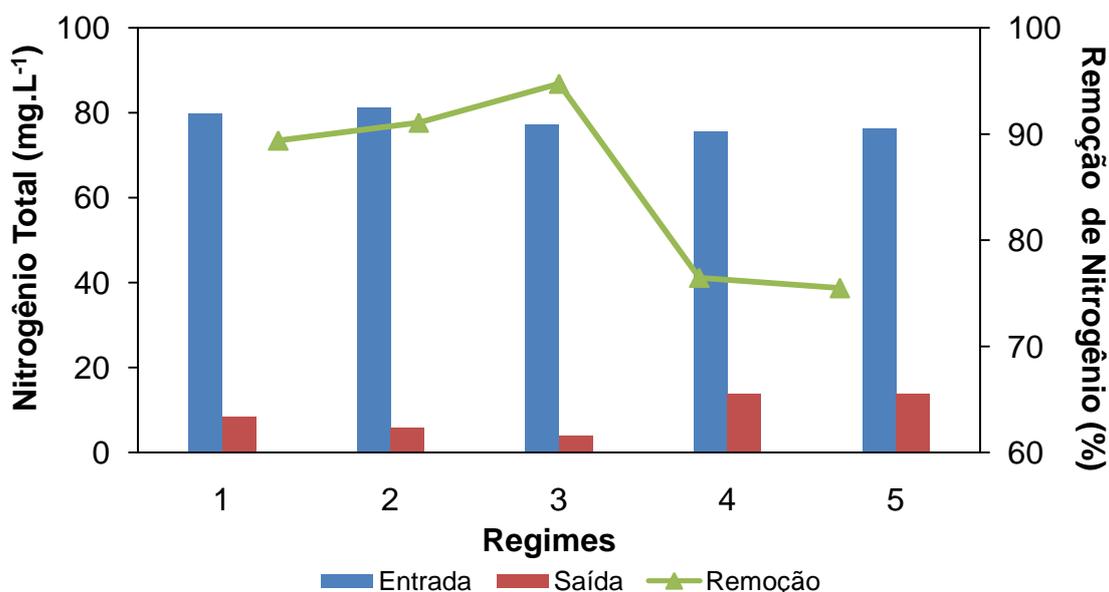
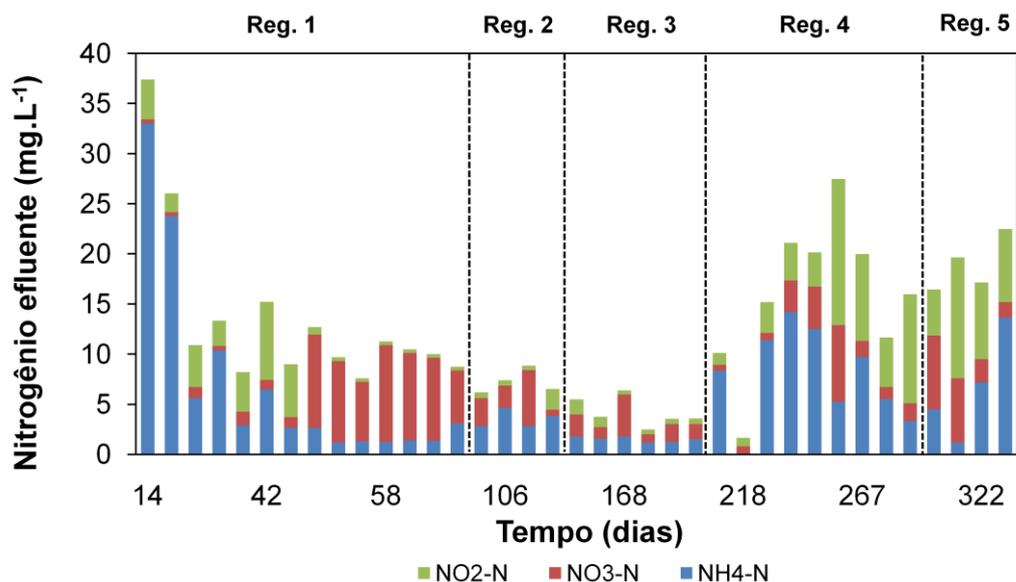


Figura 5.4: Remoção e concentrações de nitrogênio total na entrada e saída do sistema.

Em geral, a concentração de nitrogênio total no efluente apresentou valores médios de 9,3, 5,8, 3,8, 13,7 e 13,8 mg.L⁻¹ para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Levando em consideração esses valores e a concentração afluente média de nitrogênio em cada regime, integralmente na forma de amônio, pode-se observar que a eficiência global de remoção de nitrogênio foi de 89%, 91%, 95%, 76% e 75% para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Esses valores são próximos à máxima eficiência de remoção de nitrogênio teoricamente possível de ser obtida por meio de nitrificação-desnitrificação com a razão de recirculação interna empregada (400% em relação à vazão afluente), que corresponde a 80%. Esse valor é calculado dividindo a fração de nitrato que retorna a zona anóxica pela de nitrato efluente do reator. Sendo assim, obtém-se a fórmula: $f_{NO_3} = Q_{int} \cdot S_{NO_3} / (Q + Q_{int}) \cdot S_{NO_3}$, onde f_{NO_3} é a fração máxima de nitrato a ser desnitrificado, Q_{int} corresponde à vazão de reciclo interno de nitrato, Q é a vazão afluente ao sistema e S_{NO_3} é a concentração de nitrato no reator aeróbio. Ao dividir o numerador e o denominador por Q chega-se a uma nova equação: $f_{NO_3} = R_{int} / (1 + R_{int})$, que neste caso implica em $f_{NO_3} = 4 / (1 + 4) = 0,8$, ou seja, 80%. No entanto, vale lembrar que parte do amônio é consumida para o crescimento bacteriano, e não é oxidada a nitrato. Isso explica o fato da eficiência de remoção ter atingido valores superiores ao valor teórico máximo de remoção de nitrogênio passível de ser atingido por meio da nitrificação e desnitrificação.

Pesquisas anteriores já demonstraram a eficiência de sistemas MBBR de pré-desnitrificação na remoção de nitrogênio, a qual esteve diretamente vinculada com a razão de reciclo utilizada (CAO, 2014).



concentração de OD superou 1 mg.L^{-1} . Esse resultado obtido nessas duas últimas condições operacionais pode estar relacionado com o aumento da carga orgânica, que intensificou a competição pelo OD e por espaço no biofilme entre as bactérias heterotróficas e as nitrificantes. Como os micro-organismos heterotróficos crescem muito mais rapidamente em detrimento aos autotróficos nitrificantes, os primeiros são favorecidos em condições de alto aporte orgânico (WIESMANN *et al.*, 2007). De fato, nesses dois últimos regimes, o acúmulo de amônio foi sentido de forma mais expressiva. Adicionalmente, nitrito e não nitrato consistiu no produto principal da nitrificação, mesmo em teores de OD considerados neste trabalho relativamente elevados (acima de 1 mg.L^{-1}). Esse resultado pode estar atrelado também à possível condição de limitação de OD à qual as bactérias oxidadoras de nitrito (BON) estiveram expostas. Isso é especialmente relevante no regime 5 para o MBBR₂ e regime 4 para o MBBR₁, no qual os suportes de cada reator específico apresentavam maior conteúdo de biomassa aderida, e por conseguinte, maior espessura. A Figura 5.6 indica a contribuição de cada composto nitrogenado no efluente ao longo dos regimes, assim como as Figuras 5.3 e 5.5, enquanto a Figura 5.7 apresenta a percentagem de nitrito e nitrato em relação ao total de compostos nitrogenados oxidados resultantes da nitrificação para melhor compreender a sua dinâmica em função do teor de OD.

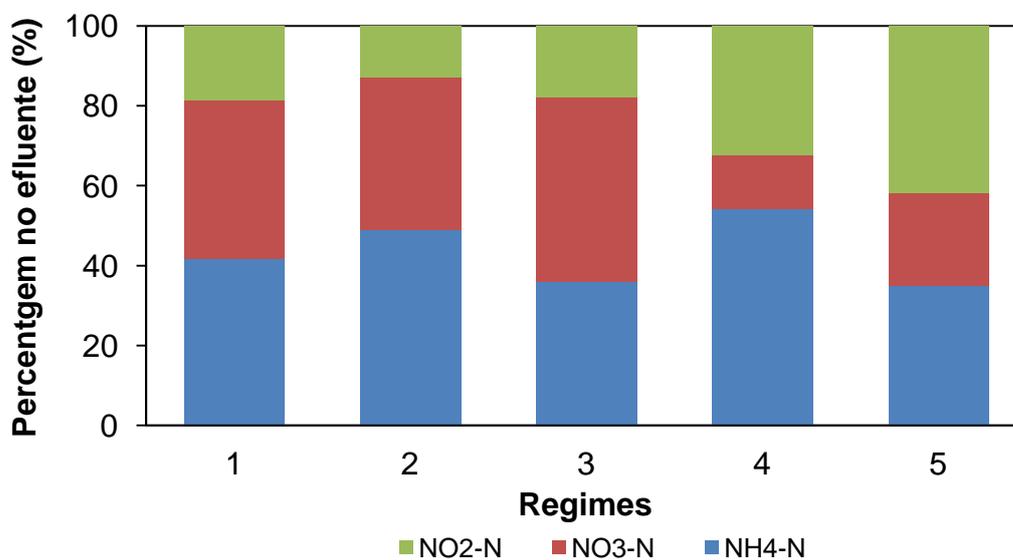


Figura 5.6: Percentagem no efluente de compostos nitrogenados na saída do sistema.

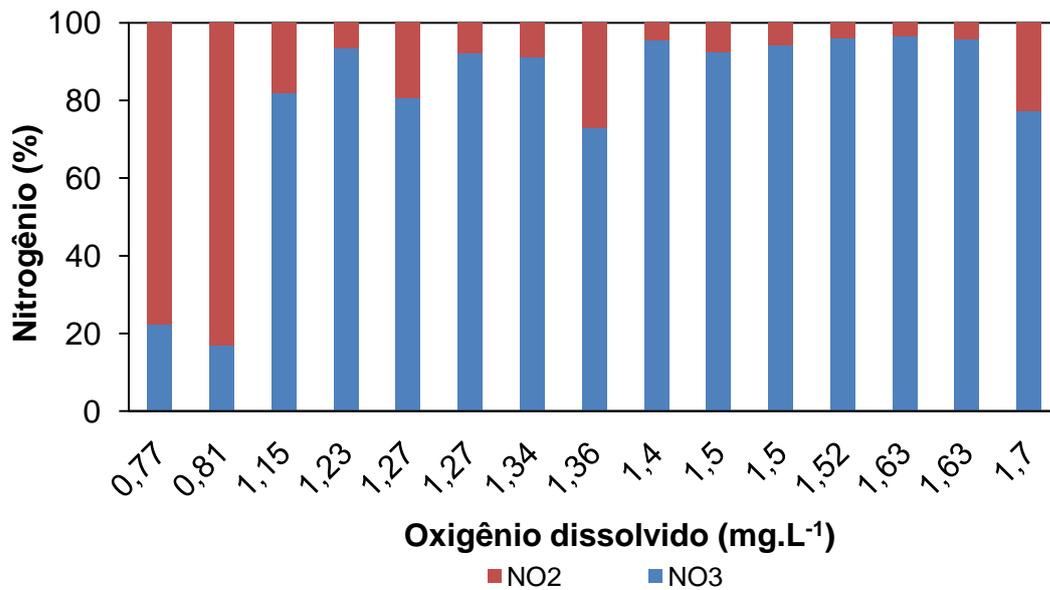


Figura 5.7: Percentagem de nitrito e nitrato em relação ao total de compostos nitrogenados oxidados para os regimes 1-3.

Em suma, os resultados comprovam a possibilidade de alcançar remoção de nitrogênio total de nitrogênio via nitrito, sobretudo quando a concentração de OD foi menor que 1,0 mg.L⁻¹ (para cargas orgânicas até 1,5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹) ou mesmo para concentrações de OD um pouco superiores (para cargas orgânicas maiores 1,5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹). Dentre as vantagens da nitrificação parcial estão à economia de oxigênio na zona aeróbia e de carbono orgânica na anóxica. Entretanto, deve-se lembrar que o nitrito é mais tóxico para o meio ambiente e, portanto, essa questão deve ser levada com cuidado quando há pretensão de realizar a nitrificação parcial.

Conforme relatado anteriormente, a concentração de nitrato e nitrito no efluente do reator anóxico é praticamente desprezível, comprovando a sua completa desnitrificação. A reação de desnitrificação depende da presença de matéria orgânica, e, portanto, uma relação DQO/N mínima é necessária. Nesse trabalho, a razão DQO/N variou em função das quantidades de substrato orgânico adotadas. Levando em conta os dados experimentais, os valores médios para DQO/N foram de 4,7, 9,6, 14,9, 14,9 e 13,4 para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Esses valores são superiores àqueles considerados mínimos para que material orgânico disponível não seja limitante na reação de desnitrificação. Henze *et al.* (1994) afirmaram que a razão mínima necessária para que ocorra desnitrificação completa se encontra na faixa entre 3,5-4,5

mgDQO/mgN. Neste sentido, os autores acreditavam que, para sistemas de lodos ativados, uma razão 6-11 mgDQO/mgN traria bons resultados. Carrera *et al.*, (2004) observaram que a relação DQO/N requerida para a desnitrificação completa em um sistema de lodos ativados foi 7,1gDQO/gN, trabalhando com um efluente em que a fonte de matéria orgânica era principalmente etanol, facilmente biodegradável. .

5.1.4 Sólidos aderidos e em suspensão

As Figuras 5.8a 5.11apresentam as concentrações de sólidos aderidos e em suspensão para os cinco regimes de operação. Levando em conta os dados de todos os regimes, as concentrações médias de sólidos aderidos voláteis (SAV) para o MBBR₁ e MBBR₂ foram de 5,72 g.L⁻¹ e 6,14 g.L⁻¹, respectivamente. Os valores obtidos para os sólidos suspensos voláteis (SSV), por sua vez, foram de, respectivamente, 1,43g.L⁻¹ e 0,71g.L⁻¹ para o MBBR₁ e MBBR₂. No entanto, os valores obtidos tanto para SAV como para SSV oscilaram bastante, tal como evidencia o desvio padrão em cada regime.

Observa-se que a maior parte dos sólidos em ambos os reatores se encontra imobilizada nos suportes móveis. As concentrações de SAV normalmente encontrados em sistemas MBBR são de 2-8 gSAV.L⁻¹ (RUSTEN *et al.*, 1995, 1998), valores muito parecidos com as obtidos nesse trabalho. Cao (2014), operando um sistema MBBR de pré-desnitrificação semelhante ao empregado nesse trabalho, encontrou valores de SAV entre 7,6 - 11,7 gSAV.L⁻¹.

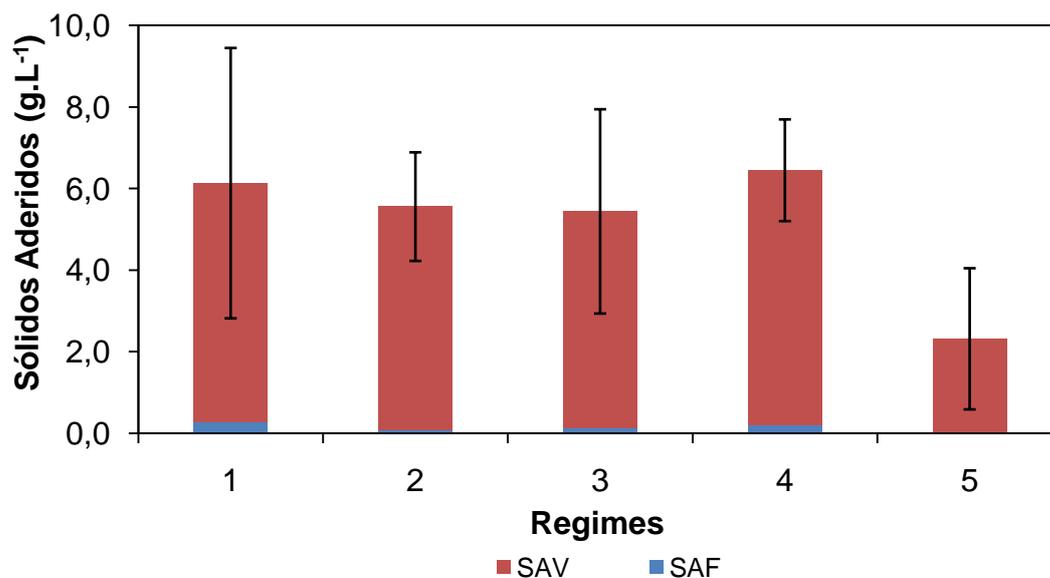


Figura 5.8: Concentrações de sólidos aderidos voláteis (SAV) e fixos (SAF) no MBBR₁.

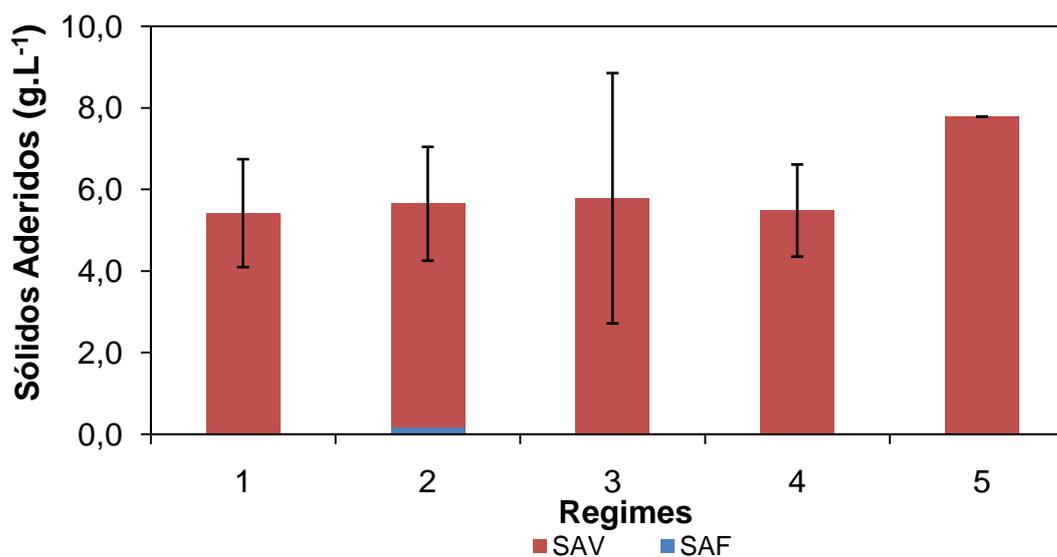


Figura 5.9: Concentração de sólidos aderidos voláteis (SAV) e fixos (SAF) no MBBR₂.

Ao se observar o aspecto visual da biomassa imobilizada no MBBR₁ e no MBBR₂ até o quarto regime, esperava-se que a concentração de sólidos aderidos no primeiro reator fosse maior do que no segundo, uma vez que os suportes do MBBR₁ encontravam-se com maior quantidade de biomassa aparente durante os regimes 1-4. No entanto, os resultados evidenciaram que o teor de biomassa imobilizada obtido nos dois reatores foi bastante próximo. Acredita-se que isso pode estar relacionado aos diferentes consórcios microbianos presentes em cada reator. As bactérias heterotróficas

(desnitrificantes), grupo predominante no MBBR₁, formam biofilmes mais volumosos e menos densos, enquanto que os organismos nitrificantes autotróficos, presentes somente no MBBR₂, desenvolvem biofilmes mais compactos e finos (TIJHUIS *et al.*, 1994). Isso poderia explicar o fato do biofilme do MBBR₂ ser mais fino e, mesmo assim, apresentar teores de biomassa aderida semelhantes ao reator anóxico.

Durante os primeiros regimes operacionais (regimes 1-3), a concentração de sólidos aderidos voláteis permaneceu praticamente constante dentro dos reatores (Figuras 5.8 e 5.9), não sofrendo variações significativas com a elevação da DQO afluente. No entanto, no quarto regime, a diminuição do TRH favoreceu o crescimento imobilizado dos micro-organismos no MBBR₁, conforme observado pela tendência de aumento da concentração de SAV nesse reator. No entanto, o mesmo não foi observado no MBBR₂, o qual continuou a apresentar o mesmo valor de SAV no regime 4.

No quinto regime, com o aumento da carga orgânica superficial, o biofilme do reator anóxico tornou-se mais fino e, por conseguinte, a concentração de sólidos aderidos nesse reator diminuiu. Na verdade, a diminuição da fração de enchimento de 40% para 30% ocasionou um aumento significativo da concentração de sólidos em suspensão, sobretudo no MBBR₁ (Figura 5.10). Para se ter uma ideia, a concentração de SSV no reator anóxico no regime 5 foi quase duas vezes maior que a do regime anterior. O aumento do teor de sólidos dispersos nesse reator foi resultado do crescimento microbiano em suspensão e desprendimento do biofilme. Com a diminuição da fração de enchimento, não havia mais superfície disponível para adesão microbiana. Como os suportes do MBBR₁ já se encontravam saturados de biomassa desde o regime 4, a biomassa produzida começou a se desenvolver no meio disperso. Como a difusão dos nutrientes é mais favorável nesse ambiente em virtude da redução da resistência à difusão dos substratos, os micro-organismos, que antes cresciam na fase imobilizada, passaram a se desenvolver em suspensão. Como resultado, o teor de SSV aumentou e o SAV diminuiu nesse reator. Vale mencionar que a contribuição dos sólidos em suspensão em relação ao total de biomassa no MBBR₁ foi tal que, frequentemente, bloqueios na conexão entre os reatores ocorriam devido ao depósito de biomassa. Para evitar tais entraves operacionais, limpezas periódicas eram necessárias no reator anóxico.

Por outro lado, a concentração de sólidos aderidos no MBBR₂ aumentou no regime 5. Nesse reator, conforme mencionado, os suportes não se encontravam saturados tal como ocorria no reator anóxico. Apesar da DQO solúvel afluyente ao MBBR₂ advinda do MBBR₁ não ter aumentado do regime 4 ao 5 (Figura 5.1), a carga de sólidos suspensos na entrada do reator aeróbio sofreu um acréscimo substancial na transição entre esses regimes, o que pode ter causado o aumento no teor de biomassa imobilizada nesse tanque. O crescente aporte de material particulado levou ao aumento da concentração de matéria orgânica total afluyente ao reator aeróbio, contribuindo para o aumento do teor de sólidos aderidos no reator aeróbio. Por meio do balanço mássico de sólidos suspensos ao longo do sistema, foi possível observar melhor sua dinâmica ao longo do sistema, tal como mostrado na Figura 5.12. A carga de sólidos direcionada ao MBBR₁ é advinda unicamente do reciclo, uma vez que o afluyente era desprovido de material em suspensão. Observa-se que a contribuição do material particulado oriundo do MBBR₁ é mais expressiva no regime 5, no qual a carga de sólidos direcionada ao MBBR₂ chega a cerca de 80 g.d⁻¹.

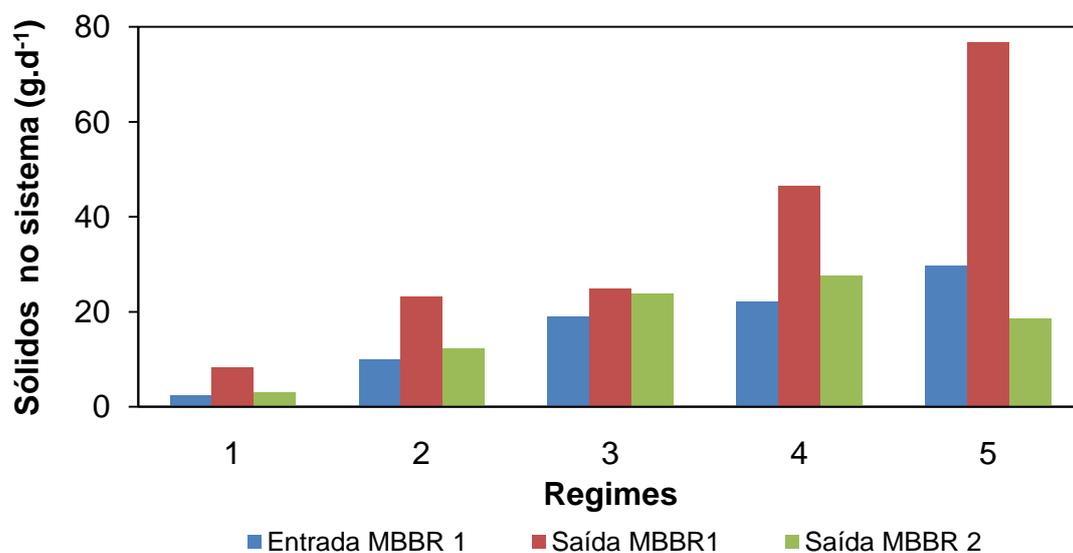


Figura 5.10: Sólidos suspensos na entrada e saída dos reatores ao longo dos regimes. A carga de sólidos na entrada do MBBR₁ é advinda do reciclo realizado a partir do MBBR₂.

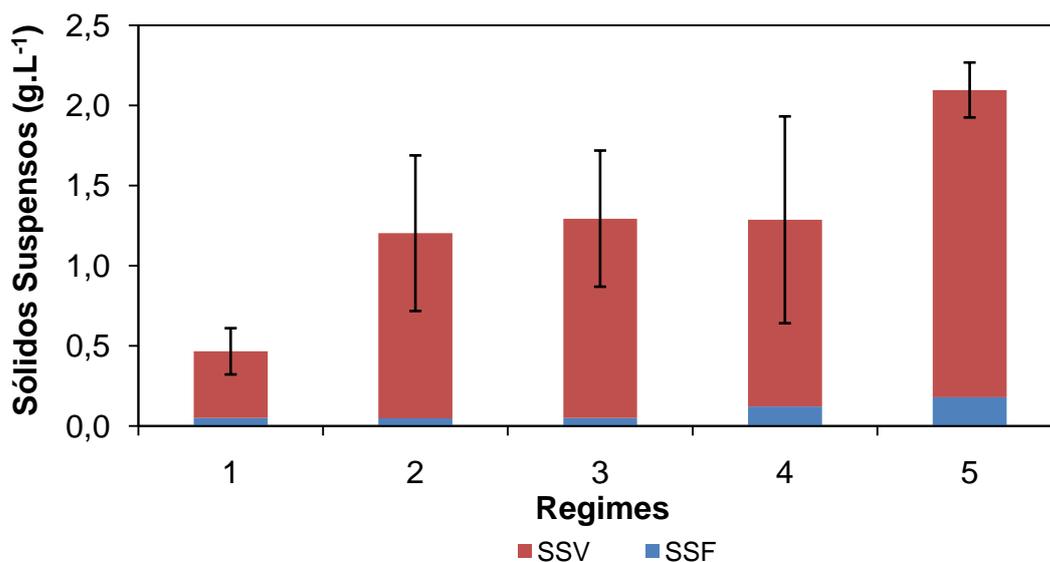


Figura 5.11:Concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) e fixos (SSF) no MBBR₁.

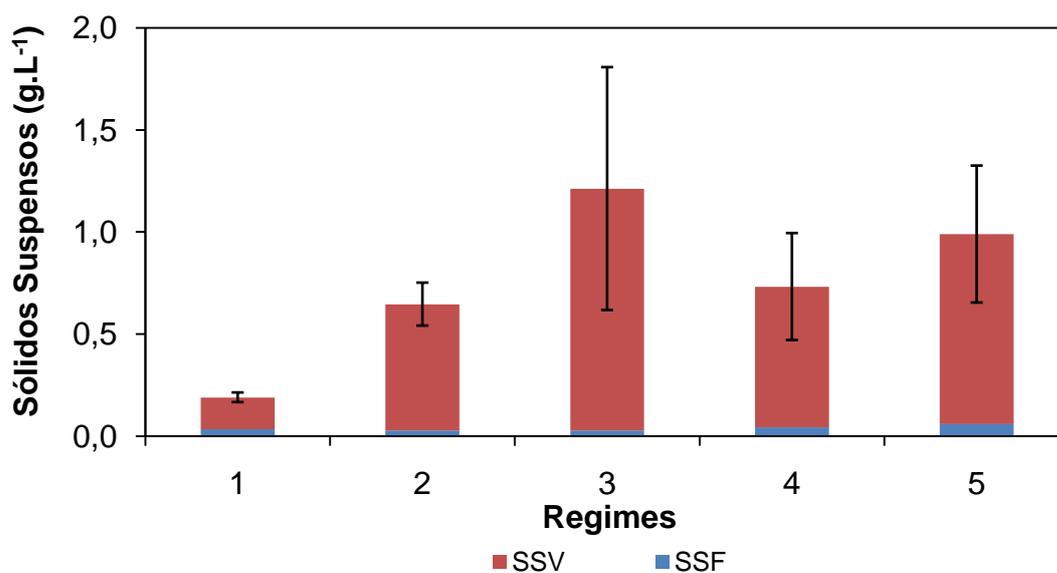


Figura 5.12: Concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) e fixos (SSF) no MBBR₂.

Em relação aos sólidos em suspensão, pode-se notar uma elevação nos valores desse parâmetro à medida que a DQO afluente foi aumentada do regime 1 ao 3 para ambos os reatores (Figura 5.8 e 5.9). A diminuição do TRH no regime 4 levou a uma queda dessa concentração devido ao arraste dos sólidos suspensos, particularmente no MBBR₂. Por sua vez, o aumento da carga orgânica superficial obtida pela diminuição da

fração de enchimento no regime 5 acarretou problemas de entupimento no MBBR₁, em virtude do crescimento exagerado de biomassa suspensa, dificultando a operação estável do sistema. O teor de SST no reator anóxico chegou a alcançar valores próximos a 2 g.L⁻¹ nessa condição experimental, valor bastante elevado para sistemas de biomassa imobilizada como MBBRs (METCALF e EDDY, 2003). A diminuição da fração de enchimento no regime 5 também foi acompanhada por uma elevação na concentração em suspensão no MBBR₂, a qual alcançou valores em torno de 1 g.L⁻¹. Através desse resultado pode-se concluir que para este sistema trabalhar com uma fração de enchimento de 30% e altas cargas orgânicas foi inviável, a produção em suspensão muito elevada levou a formação de um sistema híbrido, descaracterizando dessa forma os reatores MBBRs.

Karizmeh *et al.* (2014) investigaram o efeito da carga orgânica superficial e do TRH na dinâmica do biofilme e na sedimentação dos sólidos oriundos de sistemas MBBR. Os autores observaram que o aumento na carga superficial e no TRH conduzem ao acréscimo no teor de sólidos suspensos e na taxa de desprendimento, a exemplo do observado nesse trabalho.

Outro aspecto importante a ser discutido é a relação SAV/SAT, que evidencia a natureza orgânica ou inorgânica da biomassa aderida. Para ambos os reatores essa relação foi acima de 95%, indicando assim que o biofilme é constituído essencialmente por material de natureza orgânica. Em relação aos sólidos suspensos, essa mesma relação, designada por SSV/SST, também foi determinada como sendo de aproximadamente 95%. Na verdade, grande parte da biomassa em suspensão é advinda do desprendimento do biofilme. Portanto, as características da fração aderida e suspensa da biomassa são semelhantes.

O desprendimento do biofilme é um fenômeno importante para a manutenção de biofilmes com espessuras adequadas para que a transferência de oxigênio e nutrientes não seja dificultada. As taxas específicas de desprendimento do biofilme (t_d) foram calculadas para os MBBR₁ e MBBR₂ com base na Equação 4.5, descrita na seção 4.6. Os valores médios obtidos para as taxas de desprendimento no reator anóxico foram de 0,31, 0,54, 0,73, 0,97 e 4,51 d⁻¹, para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Para o reator aeróbio, as t_d foram determinadas como sendo de 0,07, 0,20, 0,26, 0,40 e 0,30 d⁻¹, para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Em geral, um aumento na taxa de

desprendimento foi observado ambos os reatores ao longo dos regimes, o que está relacionado com o aumento das cargas orgânica volumétrica e superficial. A única exceção a esse perfil foi observada no MBBR₂ durante o regime 5, quando um aumento da concentração de SAV foi observado em função do aumento da DQO total (solúvel + particulada) advinda do reator anóxico e da diminuição da fração de enchimento.

Aygun *et al.* (2008) estudaram a influência de altas cargas orgânicas no desempenho de sistemas MBBR. Os autores observaram que, conforme a carga era elevada, a taxa de desprendimento também aumentava. Além disso, foi observado que o desprendimento da biomassa aderida apresentou uma relação quase linear com a carga orgânica.

Por fim, deve-se atentar ao fato de que a concentração de sólidos na saída do sistema (efluente do MBBR₂) pode ser considerada baixa em comparação com a observada em processos de lodos ativados, apesar do sistema ter sido submetido a elevadas cargas orgânicas. Isso possibilita a instalação de um decantador secundário de pequenas dimensões ou até mesmo de um dispositivo de separação sólido-líquido mais compacto e de menor custo, tal como um filtro de areia simples.

5.1.5 Polissacarídeos e Proteínas

Em reatores de leito móvel com biofilme, a quantificação da concentração de biomassa aderida é uma tarefa um pouco complicada em comparação com reatores com biomassa em suspensão. Em primeiro lugar, é preciso garantir que toda biomassa aderida seja retirada dos suportes. Nesse trabalho, isso foi conseguido por meio da adição de solução de NaOH 1 M, que ajudou na retirada dos sólidos imobilizados. Além disso, como a quantidade de biomassa não é exatamente a mesma em cada suporte individual, foi necessária a coleta de alguns suportes para se obter valores médios representativos. Como em escala de bancada a quantidade de suportes é reduzida, retirar muitos suportes para determinação da concentração de sólidos aderidos é impraticável.

Em virtude dessas dificuldades, procedeu-se à determinação de proteínas (PT) e polissacarídeos (PS) como forma de complementar as informações obtidas com a determinação de sólidos. Além disso, PT e PS consistem em importantes agentes

estruturais dos biofilmes, fazendo parte das substâncias poliméricas extracelulares (EPS). Portanto, a sua determinação pode fornecer informações adicionais.

As Figuras 5.13 e 5.14 ilustram as concentrações de PT e PS em cada reator para todos os regimes operacionais. No MBBR₁, observou-se um perfil crescente de ambos os parâmetros até o 4º regime em resposta à elevação na carga de substrato. No entanto, a modificação na fração de enchimento no regime 5 levou à redução desses parâmetros. Conforme descrito anteriormente, a fração suspensa da biomassa no tanque anóxico começou a ser preponderante em relação à aderida, repercutindo em um biofilme anóxico fino. Com isso, os teores de PS e PT referente à biomassa aderida tiveram um decréscimo substancial de mais de 50%. Durante essa mesma condição operacional, substâncias poliméricas de estrutura gelatinosa foram observadas (Figura 5.15), especialmente no MBBR₁. Esse material pode ter sido produzido pelos micro-organismos no intuito de se manterem no interior do reator quando a fração de enchimento foi diminuída. No MBBR₂, observou-se tendência de aumento gradual da concentração de PT ao longo dos regimes, o que não ocorreu com o PS, que permaneceram praticamente constantes.

Vale ressaltar que, embora tenha sido observado um perfil de crescimento da concentração de PT com o aumento da carga orgânica, o mesmo não foi observado para o teor de sólidos aderidos. Isso pode estar relacionado à dificuldade existente na quantificação da biomassa imobilizada em sistemas MBBR, cujos resultados apresentam grande variabilidade tal como mostrado nas Figuras 5.8 e 5.9. Apesar disso, o aumento de carga orgânica ficou evidente na concentração de sólidos suspensos, cujo acréscimo foi mais pronunciado do que o observado para a biomassa imobilizada.

No MBBR₁, as concentrações médias de PT ficaram em torno de 150, 204, 224, 311 e 129 mg.L⁻¹, enquanto as de PS corresponderam a 81, 109, 102, 119 e 52,21 mg.L⁻¹, para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. No MBBR₂, as concentrações de PT foram de 134, 136, 165, 211 e 245 mg.L⁻¹, enquanto as de PS foram equivalentes a 73, 94, 81, 95 e 87 mg.L⁻¹ para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

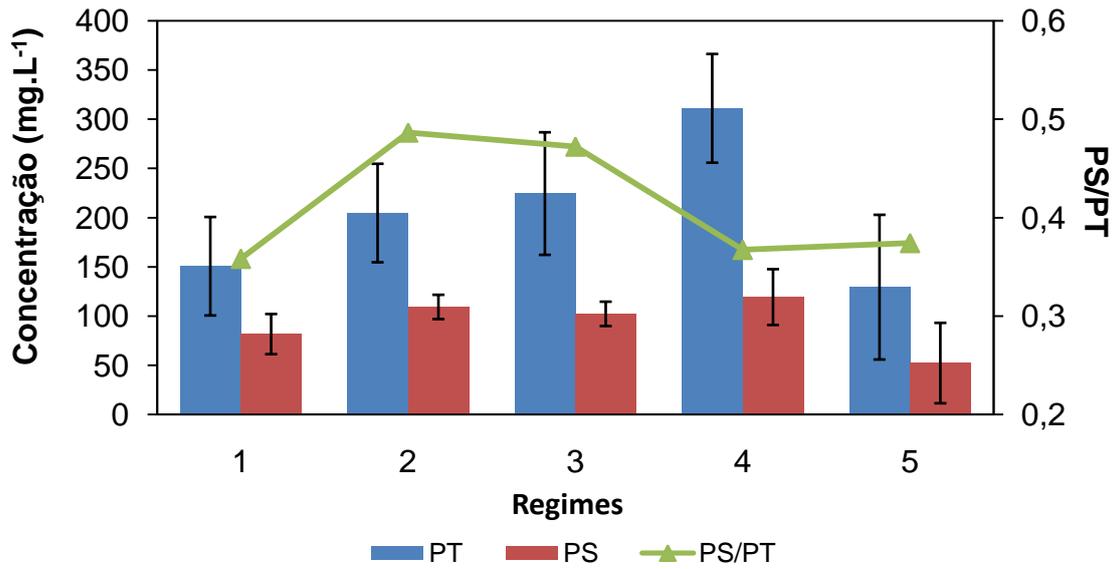


Figura 5.13: Concentrações de polissacarídeos e proteínas totais da biomassa aderida no MBBR₁.

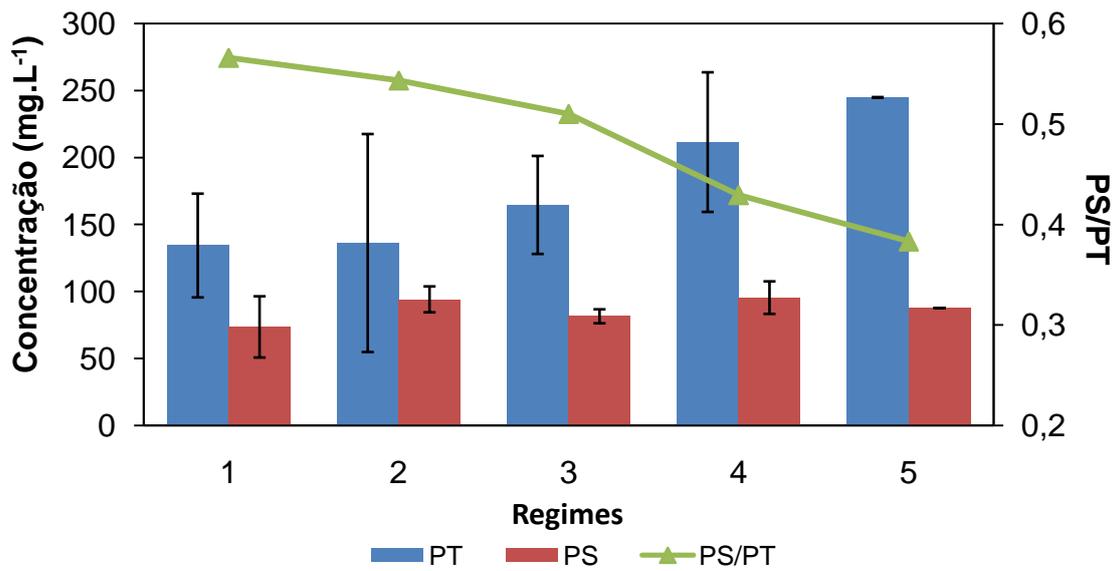


Figura 5.14: Concentrações de polissacarídeos e proteínas totais da biomassa aderida no MBBR₂.



Figura 5.15: Polissacarídeos formados no reator anóxico.

Deve-se mencionar que a análise e comparação dos dados absolutos referentes à PT e PS são difíceis de serem comparados com outros trabalhos, uma vez que diferentes métodos de extração desses componentes levam a distintos resultados. Diante disso, um parâmetro bastante utilizado para comparar diferentes sistemas é a relação PS/PT.

BASSIN *et al.* (2012) observaram um decréscimo nas concentrações de polissacarídeos e proteínas conforme a DQO afluente diminuiu de 400 para 0 mg.L⁻¹. Essa relação diretamente proporcional da concentração de PS e PT com a carga orgânica também foi observada nesse trabalho.

Na literatura, dos Reis (2007) investigou o efeito de parâmetros operacionais no desempenho de reatores MBBR cuja fração de enchimento foi de 40%. A DQO afluente ficou entre 600-700 mg.L⁻¹ e TRH entre 1,95-4,1 h. Os valores de polissacarídeos variaram entre 10-400 mg.L⁻¹ e proteínas entre 100-900 mg.L⁻¹. Já a relação PS/PT variou entre 0,1 e 0,6. Schneider (2010) avaliou o efeito do TRH na remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal de efluente de refinaria de petróleo em um sistema MBBR. Foi encontrada uma relação PS/PT na faixa de 0,94 a 1,05. Observou-se que, mesmo quando se compara resultados obtidos com a mesma tecnologia de reatores (MBBR), a relação PS/PT varia dependendo das condições operacionais.

5.1.6 Teste de Nitrificação

Experimentos em batelada foram realizados no MBBR₂ com o intuito de se obter a máxima taxa específica de nitrificação em cada condição operacional. Nas condições normais de operação (regime contínuo), a determinação da máxima taxa de consumo de amônio não pode ser obtida, uma vez que as concentrações de amônio presentes no interior do reator aeróbio são muito baixas, sendo que o mesmo muitas vezes está em condições de limitação de substrato.

Os resultados obtidos nos testes em batelada foram comparados com aqueles obtidos na operação do sistema em modo contínuo, tal como apresentado na Tabela 5.2. O experimento de atividade nitrificante foi realizado em duas condições diferentes: uma com concentração de OD abaixo de 2 mg.L⁻¹ (condição idêntica à operação normal do reator) e outra em condições de saturação de OD (acima de 7 mg.L⁻¹).

Um aumento da relação DQO/N leva, em geral, à diminuição da taxa de nitrificação (Carrera *et al.*, 2004; Bovendeur *et al.*, 1990; Zafarzadeh *et al.*, 2001). Ao analisar os valores da Tabela 5.2, é possível notar uma ligeira queda no máximo potencial nitrificante, particularmente no terceiro regime. No entanto, o aumento da carga nitrogenada no regime 4, obtido pela redução do TRH, acarretou um aumento no potencial nitrificante do reator aeróbio. Apesar de não terem sido feitas análises da comunidade microbiana, acredita-se que a população nitrificante tenha aumentado em virtude do maior aporte nitrogenado ao reator aeróbio. Em contrapartida, a diminuição da fração de enchimento e o consequente aumento do teor de material orgânico particulado direcionado ao reator aeróbio propiciou uma drástica diminuição na máxima taxa específica de nitrificação no regime 5, que passou a 0,65 mgNH₄-N/(gSVT.h). No entanto, a eficiência do sistema não diminuiu consideravelmente, o que levantou a hipótese de que a biomassa em suspensão apresentava um papel importante na oxidação do amônio durante esse regime. Desse modo, para avaliar as contribuições de cada fração de biomassa na nitrificação, compararam-se as taxas volumétricas de oxidação de amônio em um experimento realizado com suportes e outro sem os mesmos. Por meio dos resultados obtidos, estima-se que a biomassa em suspensão contribuiu com mais de 75% da remoção global de amônio do sistema no regime 5.

Embora não tenha sido feito o mesmo teste para os demais regimes, supõe-se que o papel da biomassa nitrificante suspensa tenha sido pronunciado em outras

condições. No regime 3, em particular, o teor de SSV foi ainda maior que no regime 5, o que pode justificar a maior taxa específica obtida naquela condição. Além disso, o regime terminal foi submetido a condições mais severas de carga orgânica.

Tabela 5.1: Taxas de consumo de amônio ao longo dos regimes.

Regimes	Taxa de nitrificação		
	q_{NH_4} Específica máxima (mgNH ₄ -N/gSVT.h)	q_{NH_4} Superficial máxima (gNH ₄ -N/m ² .d)	q_{NH_4} Real (mgNH ₄ -N/gSVT.h)
1	1,28	0,86	0,17
2	1,10	0,81	0,13
3	0,76	0,63	0,12
4	1,03	0,76	0,28
5 ^a	0,65	0,91	0,17
5 ^b	4,65	- ^c	- ^c

^a teste realizado na presença dos suportes

^b teste realizado na ausência dos suportes

^c a taxa específica em relação à biomassa suspensa não pode ser calculada nas condições normais de operação do sistema, uma vez que há tanto biomassa imobilizada quanto dispersa.

A capacidade nitrificante em condições normais de operação foi mantida praticamente constante nos três primeiros regimes. Esse resultado está relacionado tanto à eficiência do processo e à carga nitrogenada volumétrica, as quais se mantiveram praticamente constantes nesse período. No regime seguinte (regime 4), o TRH foi diminuído pela metade, e, por conseguinte, a carga nitrogenada foi dobrada. Como o sistema conseguiu absorver bem o aumento da carga nitrogenada volumétrica, um aumento da taxa de nitrificação em condições normais de operação foi observado. Porém, com o impacto e a instabilidade causados pela diminuição da fração de enchimento no regime 5, a taxa específica de nitrificação sofreu um decréscimo principalmente em relação ao regime anterior.

Em condições de saturação de OD, o sistema apresentou maiores taxas específicas de nitrificação para todos os regimes, tal como já era esperado. No entanto, o aumento da taxa de nitrificação não foi proporcional ao aumento da concentração de OD. Isso se deve ao fato de que, a partir de determinada concentração, a resistência à difusão de OD através do biofilme se torna constante, de modo que aumentos na concentração desse componente não acarretam aumento na taxa de nitrificação. A menor diferença entre as taxas obtidas nas duas condições (2 e 7 mg.L⁻¹) foi observada no regime 5. Nessa condição experimental, estima-se que a biomassa em suspensão

exerceu um papel importante na remoção de amônio, tal como evidenciado nos testes de atividade em batelada. Logo, como a biomassa em suspensão não é tão limitada à difusão dos substratos (não há a barreira do biofilme), o aumento do teor de OD de 2 para 7 mg.L⁻¹ não acarretou em mudança significativa na taxa nitrificante. Essa análise também vale para regime 3, no qual, a exemplo do regime 5, a biomassa suspensa também estava presente em grandes quantidades.

Tabela 5.2: Taxas de consumo de amônio obtidas nos experimentos em batelada em condições de saturação de oxigênio dissolvido.

Regimes	Taxa de nitrificação	
	Q _{NH4} Específica máxima (mgNH ₄ -N/gSVT.h)	Q _{NH4} Superficial máxima (gNH ₄ -N/m ² .d)
1	- ^a	- ^a
2	2,34	1,71
3	1,23	1,03
4	2,60	1,92
5	0,91	1,28

^a O teste não foi realizado para o regime 1.

5.1.7 Teste de Desnitrificação

Ao final de cada regime, foi realizado um teste de desnitrificação com a finalidade de determinar a taxa específica máxima de consumo de nitrato, que, da mesma forma que a taxa máxima de consumo de amônio, não pode ser obtida em condições normais de operação. Sendo assim, um teste em batelada foi realizado nos quais pulsos de soluções concentradas de nitrato de sódio (como fonte de nitrato) e acetato de sódio (como fonte de carbono para a desnitrificação) foram adicionados.

A Figura 5.16 apresenta as concentrações de nitrato e nitrito ao longo dos testes. Como já mencionado anteriormente, para que a desnitrificação aconteça é necessário que haja uma concentração mínima de matéria orgânica dentro do reator, uma vez que ela irá atuar como doadora de elétrons na reação. Para os testes realizados, a desnitrificação só ocorreu durante a primeira hora de teste, período em que havia matéria orgânica externa (expressa em DQO) suficiente.

A taxa máxima de desnitrificação foi calculada considerando-se os pontos iniciais da curva de concentração de nitrato ao longo do tempo. Os valores obtidos estão descritos na Tabela 5.4.

Tabela 5.3: Taxas de consumo de nitrato ao longo dos regimes.

Regimes	Taxa de desnitrificação		
	q_{NO_3} Específica máxima ($mgNO_3-N/gSVT.h$)	q_{NO_3} Superficial máxima ($gNO_3-N/m^2.d$)	q_{NO_3} Real ($mgNO_3-N/gSVT.h$)
1	6,53	4,90	0,07
2	3,95	3,15	0,06
3	4,04	3,18	0,02
4	2,54	2,26	0,04
5 ^a	6,54	4,44	0,06
5 ^b	12,2	- ^c	- ^c

^a teste realizado na presença dos suportes

^b teste realizado na ausência dos suportes

^c a taxa específica em relação à biomassa suspensa não pode ser calculada nas condições normais de operação do sistema

Os dados apontam para uma ligeira diminuição da taxa máxima de consumo de nitrato do primeiro para o segundo regime, período em que a DQO afluente foi dobrada. Esse resultado foi, de fato, inesperado, o que está possivelmente estar relacionado com erros experimentais. Isso é sustentado pelo fato da taxa de redução de nitrato ter permanecido constante para os regimes 2 e 3, apesar do aumento da carga orgânica na transição entre esses regimes.

No entanto, nova queda da taxa de redução de nitrato foi observada no regime 4, a qual pode estar relacionada ao fato de que o reator anóxico estava recebendo mais nitrito do que nitrato nessa condição experimental (Figuras 5.5 e 5.6). No entanto, o nitrito também foi predominante no reator anóxico durante o regime 5, embora uma elevação na taxa específica de consumo de nitrato tenha sido observada (Tabela 5.4). Como neste período a matéria em suspensão foi bastante pronunciada, cogitou-se que a mesma participava ativamente do processo de desnitrificação. Então, o mesmo teste foi realizado somente com a biomassa em suspensão, retirando-se os suportes plásticos do reator anóxico. De fato, o resultado mostrou um grande potencial desnitrificante dessa fração da biomassa. Levando em conta a taxa volumétrica de redução de nitrato obtidas nos testes com e sem suportes, estima-se que a biomassa em suspensão contribuiu para cerca de 85% da remoção global de nitrato.

Comparando-se a taxa real calculada a partir dos dados de consumo de nitrato ao longo do tempo em condições normais de operação com a taxa máxima obtida a partir dos experimentos em batelada, observa-se que essa última é muito superior. Isso mostra que, em condições reais de operação, a desnitrificação é limitada pela quantidade de nitrato presente no reator anóxico. Como observado, a concentração dos compostos nitrogenados oxidados é praticamente nula no interior do tanque anóxico em todos os regimes operacionais. Isso se traduz em valores de taxa específica de redução de nitrato praticamente iguais em condições normais de operação. Além disso, a quantidade de nitrato a ser desnitrificada no MBBR₁ está diretamente relacionada com a razão de reciclo interno, que, por sua vez, foi limitada a 400% em relação à vazão afluente.

A partir do teste de desnitrificação também foi possível observar que a redução do nitrito é mais lenta do que a do nitrato. Isso pode ser observado no perfil dos compostos ilustrados na Figura 5.16. Conforme o nitrato é reduzido, ocorre um leve acúmulo de nitrito, o qual é posteriormente reduzido a óxidos de nitrogênio e nitrogênio gasoso. Como a coleta da primeira amostra é realizada momentos após a adição dos pulsos de nitrato e acetato, a concentração de nitrito medida no tempo inicial já é resultado da desnitrificação que ocorre nesse pequeno intervalo de tempo. A maior taxa de redução de nitrato em relação ao nitrito pode estar relacionada ao fato de que, durante a maior parte do período de operação (regimes 1 - 3), o produto principal da nitrificação foi nitrato.

Por fim, quando se compara a taxa específica de nitrificação e desnitrificação, observa-se que a primeira é muito menor que a segunda. Isso mostra, conforme já esperado, que a nitrificação é a etapa limitante da remoção global de nitrogênio.

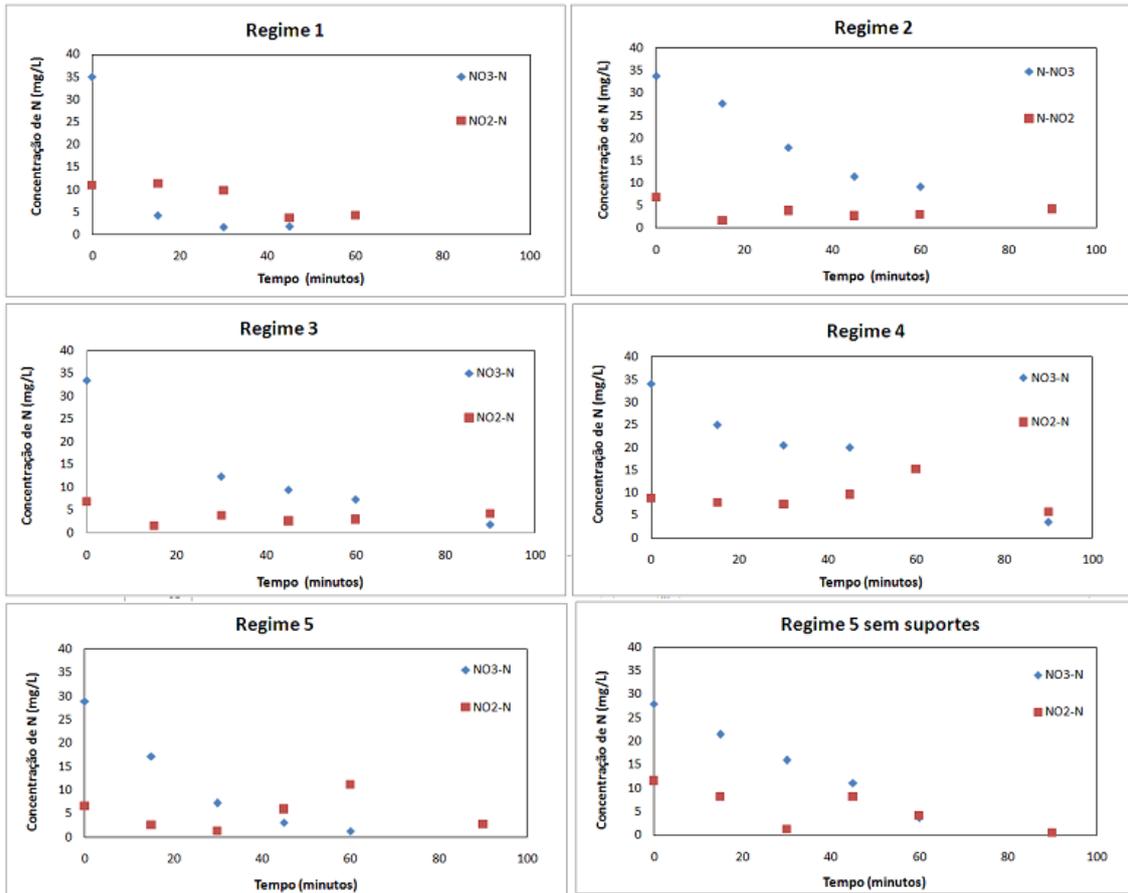


Figura 5.16: Perfis de concentração dos testes de desnitrificação para os 5 regimes.

6. Considerações Finais

6.1 Conclusões

As principais conclusões oriundas da análise dos resultados obtidos nesse trabalho estão sumarizadas a seguir:

- O sistema MBBR de dois estágios (anóxico-aeróbio) adotado nesse trabalho foi bastante eficiente na remoção de matéria orgânica do efluente sintético proposto. A eficiência média de remoção de DQO obtida ficou em torno de 95%, apesar do aumento gradual da carga orgânica;
- A contribuição do reator aeróbio (MBBR₂) na remoção global de matéria orgânica aumentou gradualmente com a carga orgânica afluyente, atingindo o valor máximo de aproximadamente 68%. No entanto, com a diminuição da fração de enchimento, as parcelas removidas em cada reator praticamente se igualaram;
- A baixa relação C/N afluyente ao MBBR₂ observada nos regimes nos quais a carga orgânica foi menor criou boas condições para a nitrificação nesse reator. No entanto, com o aumento do aporte orgânico remanescente do reator anóxico conforme a carga orgânica foi aumentada, o sistema necessitou de maiores períodos de tempo para a completa oxidação de amônio. A eficiência média de remoção de amônio foi de 91%;
- O uso de uma razão de reciclo de 400% propiciou ao sistema anóxico-aeróbio atingir boa eficiência global de remoção de nitrogênio total, cujo valor médio foi de 85%;
- A pequena variação na faixa estreita de concentração de oxigênio dissolvido (1 - 2 mg.L⁻¹) levou a modificações significativas na dinâmica de remoção do nitrogênio nos três primeiros regimes. Em geral, valores mais elevados de OD acarretaram em concentrações efluentes de nitrato mais pronunciadas, enquanto que valores mais baixos de OD levaram à predominância de nitrogênio na forma de nitrito.

- Para cargas orgânicas superiores a $1,5 \text{ kgDQO.m}^{-3}\text{d}^{-1}$ a concentração de OD não foi um fator crítico para o acúmulo de nitrito, uma vez que o mesmo acumulou mesmo em teores OD relativamente elevados (acima de 1 mg.L^{-1});
- A diminuição da fração de enchimento influenciou diretamente a fração de biomassa aderida e suspensa, particularmente no reator que recebe a carga afluyente (MBBR₁);
- No regime no qual a maior taxa orgânica superficial foi aplicada, a biomassa em suspensão teve papel fundamental na remoção do nitrogênio total. Estimou-se que mais de 75% da remoção global do amônio e de 85% da remoção de nitrito/nitrato foi atribuída à fração de biomassa dispersa. Sendo assim, o sistema tornou-se híbrido.

6.2 Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros que possam complementar esse estudo, pode-se mencionar:

- Emprego de concentrações de oxigênio mais baixas (entre $0,5 - 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$) e acompanhamento da transformação dos compostos nitrogenados;
- Identificação dos micro-organismos presentes nos dois reatores do sistema MBBR por meio da aplicação de técnicas moleculares;

7. Referências Bibliográficas

Disponível em <http://2011.igem.org/Team:Glasgow/Biofilm>. Acessado em maio 2014.

ABREU, S.B., 2009, *Comportamento de filtros rápidos de camada profunda no tratamento de águas de abastecimento mediante o emprego de polímeros como auxiliares de filtração*. Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

AHN, Y.H., 2006, “Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review”, *Process Biochemistry*, v.41, pp. 1709-1721.

ANDERSSON, S., RAJARAO, G. K., LAND, C. J., DALHAMMAR, G., 2008, “Biofilm formation and interactions of bacterial strains found in wastewater treatment systems”, *FEMS Microbiol Lett*, v. 283, pp. 83-90.

ANTHONISEN, A.C., LOHER, R.C., PRAKASAM, T.B.S., SRINATH, E., 1976, “Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid”, *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 48, n.5, pp. 835-852.

ANTONIOU, P., HAMILTON, J., KOOPMAN, B., JAIN, R., HOLLOWAY, B., LYBERATOS, G., SVORONOS, S. A., 1990, “Effect of Temperature and pH on the Effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria”, *Water Research*, v. 24, n. 1, pp. 97-101.

APHA – American Public Health Association, 2005, *Standard methods for examination of water and wastewater*. 21^a ed., Washington D.C., USA.

ARICAN, B., YETIS, U., 2003, “Nickel sorption by acclimatized activated sludge culture”, *Water Research*, v. 37, pp. 3508–3516.

AYGUN, A., NAS, B., BERKTAY, A., 2008, “Influence of High Organic Loading Rates on COD Removal and Sludge Production in Moving Bed Biofilm Reactor”, *Environmental Engineering Science*, v. 25, n. 9

BASSIN, J.P., DEZOTTI, M., 2008, *Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes*. In: DEZOTTI M., *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*, Rio de Janeiro: E-papers.

BASSIN, J. P., 2008, *Nitrificação de efluentes salinos em reatores de leito móvel com*

biofilme e biorreatores agitados. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BASSIN, J.P., 2011, “*Novos processos de remoção de nitrogênio*”. In: DEZOTTI, M., SANT’ANNA JR, G.L., BASSIN, J.P. (Org.) *Processos biológicos avançados para tratamento de efluente e técnicas de biologia molecular para o estudo da diversidade microbiana*, Rio de Janeiro: Editora Interciência.

BASSIN, J.P., 2012, *Remoção Biológica de Nutrientes em Sistemas Compactos e Estudo da Diversidade Microbiana por Técnicas de Biologia Molecular*. Tese de D.Sc., PEQ/UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro.

BHAGOAVA, D. S., OJHA, C. S. P, 1989, “Theoretical Analysis of backwash time in rapid sand filters”, *Water Research*, v. 23, n. 5, pp. 581-587.

BOVENDEUR, J., ZWAGA, A. B., LOBEE, B. G. J., BLOM, J. H., 1990, “Fixed-Biofilm Reactors in Aquacultural water recycle systems: Effect of organic matter elimination on nitrification kinetics”, *Water Research*, v. 24, n. 2, pp. 207-213.

BRUINSMA, G.M., VAN DER MEI, H.C., BUSSCHER, H.J., 2001, “Bacterial adhesion to surface hydrophilic and hydrophobic contact lenses”, *Biomaterials*, v. 22, pp. 3217–3224.

CAMPOS, J. L., GARRIDO, J. M., MOSQUERA-CORRAL, A., MÉNDEZ, R., 2007, “Stability of a nitrifying activated sludge reactor”, *Biochemical Engineering Journal*, v.35, pp. 87-92.

CAO, S.M.de S., 2014, *Remoção Biológica de matéria orgânica e nitrogênio de um efluente industrial em sistema de leito móvel com biofilme de dois estágios*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CARRERA, J., VICENT, T., LAFUENTE, J., 2004, “Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater”, *Process Biochemistry*, v.39, pp. 2035–2041.

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

- COLLIVER, B.B., STEPHENSON, T., 2000, "Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers", *Biotechnology Advances*, v.18, pp. 219-232.
- DIAS, Ido N, 2011, *MBBR acoplado Filtro lento de areia e a Osmose inversa para tratamento de Fluente da Indústria de Petróleo visando reuso*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DINÇER, A.R., KARG, F., 2000, "Kinetics of sequential nitrification and denitrification processes", *Enzyme and Microbial Technology*, v. 27, pp. 37–42.
- DOS REIS, G.G., 2007, *Influência da carga orgânica no desempenho de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR)*. Dissertação de M.Sc, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BRADFORD, M.M., 1976, "Rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding", *Analytical Biochemistry*, v.72, pp. 248–254.
- DUBOIS, M., GILLES, K.A., HAMILTON, J.K., REBERS, P.A., SMITH, F., 1956, "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", *Analytical Chemistry*, v. 28, pp. 350-356.
- FU, B., LIAO, X., DING, L., REN, H., 2010, "Characterization of microbial community in an aerobic moving bed biofilm reactor applied for simultaneous nitrification and denitrification", *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 26, n. 11, pp 1981-1990.
- GE, S., PENG, Y., WANG, S., LU, C., CAO, X., ZHU, Y., 2012, "Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: The effects of carbon sources and COD/NO₃-N", *Bioresource Technology*, v.114, pp.137–143.
- GRADY JR., C. P. L., DAIGGER, G. T., LIM, H. C., 1999, *Biological Wastewater Treatment: Theory and Applications*, Marcel Dekker, Nova York.
- HAGOPIAN, D. S., RILEY, J. G., 1998, "A closer look at the bacteriology of nitrification", *Aquacultural Engineering*, v.18, pp. 223–244.
- HANAKI, K., WANTAWIN, C., OHGAKI, S., 1990, "Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended-growth reactor", *Water Research*, v. 24, pp. 289–296.

- HENZE, M., HARREMOES, P., LA COUR JANSEN, J., ARVIN, E., 1997, *Biological and Chemical Wastewater Treatment*. 2^a ed., Berlin: Springer.
- HENZE, M., KRISTENSEN, G.H., AND STRUBE, R., 1994, “Rate-capacity characterization of wastewater for nutrient removal processes”, *Water Science Technology*, v.29, pp.101-107.
- HU, Z., CHANDRAN, K., GRASSO, D., SMETS, B., 2002, “Effect of Nickel and Cadmium Speciation on Nitrification Inhibition”, *Environmental Science and Technology*, v. 36, pp. 3074 -3078.
- JAHREN, S., RINTALA, J. A., ØDEGAARD, H., “Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions”, *Water Research*, v. 36, pp. 1067-1075.
- JETTEN, M.S.M., VAN NIFTRIK, L., STROUS, M., KARTAL, B., KELTJENS, J.T., OP DEN CAMP, H.J.M., 2009, “Biochemistry and molecular biology of anammox bacteria”, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, v. 44, n.2-3, pp. 65–84.
- JULIASTUTI, S.R., BAEYENS, J., CREEMERS, C., 2003, “Inhibition of Nitrification by Heavy Metals and Organic Compounds: The ISO 9509 Test”, *Environmental Engineering Science*, v. 20, n. 2.
- KARIZMEH, M. S., DELATOLLA, R., NARBAITZ, R. M., 2014,” Investigation of settleability of biologically produced solidsand biofilm morphology in moving bed bioreactors (MBBRs)”, *Bioprocess BiosystemsEngineering*, 13 de março.
- KERMANI M., B. BINA, H. MOVAHEDIAN, M.M. AMIN AND M. NIKAEIN, 2008, “Application of Moving Bed Biofilm Process for Biological Organics and Nutrients Removal from Municipal Wastewater”, *American Journal of Environmental Sciences*, v.4, pp. 675-682.
- KIM, D., LEE, D., CHA, G., KELLER, J., 2008, “Analysis of Free Ammonia Inhibition of Nitrite Oxidizing Bacteria Using a Dissolved Oxygen Respirometer”, *Environmental Engineering Research*,v. 13, n. 3, pp. 125-130.

- KNOBELOCH, L., SALNA, B., HOGAN, A., POSTLE, J., ANDERSON, H., 2000, "Blue Babies and Nitrate-Contaminated Well Water", *Environmental health Perspectives*, v. 108, n. 7.
- KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., 2002, "Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis", *Química. Nova*, v. 25, n. 1, pp. 78-82.
- LAZAROVA, V., MANEM, J., 1995, "Biofilm Characterization and Activity Analysis in water and wastewater Treatment", *Water Research*, v. 29, n. 10, pp. 2227-2245.
- LEYVA-DÍAZ, J.C., CALDERÓN, K., RODRÍGUEZ, F.A., GONZÁLEZ-LÓPEZ, J., HONTORIA, E., POYATOS, J.M., 2013, "Comparative kinetic study between moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor and membrane bioreactor systems and their influence on organic matter and nutrients removal", *Biochemical Engineering Journal*, v.77, pp. 28– 40.
- MADIGAN, T.M., MARTINKO, J.M., PARKER, J., 1997, Brock biology of microorganisms. 8^aed., Prentice Hall, New York.
- MAHLER, R. L., COLTER, A., HIRNYCK, R., 2007, Nitrate in Groundwater. University of Idaho - Extension.
- MELIN, E., LEIKNES, T., HELNESS, H., RASMUSSEN, V., ØDEGAARD, H., 2005, "Effect of organic loading rate on a wastewater treatment process combining moving bed biofilm and membrane reactors", *Water Science & Technology*, v. 51, n. 6–7, pp. 421–430.
- METCALF & EDDY, 1991, *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 3^a ed., New York: McGraw Hill.
- METCALF & EDDY, 2003, *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 4^a ed., New York: McGraw Hill.
- NICOLELLA, C., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., HEIJNEN, J.J., 2000, "Wastewater treatment with particulate biofilm reactors", *Journal of Biotechnology*, v. 80, pp.1–33.
- NIES, D., H., 1999, "Microbial heavy metal resistance", *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 51, pp. 730–750.
- ØDEGAARD, H., 2006, "Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process", *Water Science Technology*, v.53, pp. 17–33.

- ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., WESTRUM, T., 1994, “A New Moving Bed Biofilm Reactor – Application and Results”, *Water Science Technology*, v. 29, n. 10-11 pp. 157-165.
- ORHON, D., ARTAN, N., 1994, *Modelling of Activated Sludge Systems*. Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania.
- PAGGA, U., BACHNER, J., STROTMANN, U., 2006, “Inhibition of nitrification in laboratory tests and model wastewater treatment plants”, *Chemosphere*, v. 65, pp. 1-8
- PAINTER, H. A., LOVELESS, J. E., 1983, “Effect of temperature and pH value on the growth-rate constants of nitrifying bacteria in the activated-sludge process”, *Water Research*, v.17, n.3, pp. 237-248.
- PARSEK M. R., GREENBERG, E. P., 2005, “Sociomicrobiology: the connections between quorum sensing and biofilms”, *Trends in Microbiology*, v.13, n.1.
- PATERNIANI, J. E. S., Conceição, C. H. Z., 2004, “Eficiência da pré-filtração e filtração lenta no tratamento de água para pequenas comunidades”, *Eng.ambient.*, v.1, n.1, pp.17-24
- PRINCIPI, P., VILLA, F., BERNASCONI, M., ZANARDINI, E., 2006, “Metal Toxicity in Municipal Wastewater Activated Sludge Investigated by Multivariate Analysis and in situ Hybridization”, *Water Research*, v. 40, pp. 99 -106
- QINGJUAN, M., FENGLIN, Y., LIFEN, L., FANGANG, M., 2008, “Effects of COD/N ratio and DO concentration on simultaneous nitrification and denitrification in an airlift internal circulation membrane bioreactor”, *Journal of Environmental Sciences*, v.20, pp. 933–939.
- QUAN, F., YUXIAO, W., TIANMIN, W., HAO, Z., LIBING, C., CHONG, Z., HONGZHANG, C., XIUQIN, K., XIN-HUI, X., 2012, “Effects of packing rates of cubic-shaped polyurethane foam carriers on the microbial community and the removal of organics and nitrogen in moving bed biofilm reactors”, *Bioresour. Technology*, v. 117, pp. 201-207.
- REZAEI, A., JORFI, S., SOLTANI, R. D. C., 2011, “Comparison of the efficiency of moving – and fixed – bed bioreactors for treatment of high-strength synthetic wastewater”, *Chemical and Biochemical Engineering*, v. 25, pp. 445-452.

RIJN, J. V., TAL, Y., SCHREIER, H. J., 2006, “Denitrification in recirculating systems: Theory and applications”, *Aquacultural Engineering*, v.34, pp.364–376.

RUIZ, G., JEISON, D., CHAMY, R., 2003, “Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration”, *Water Research*, v. 37, n. 6, pp. 1371-1377.

RUSTEN, B., EIKEBROKK, B., ULGENES, Y., LYGREN, E., 2006, “Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors”, *Aquacultural Engineering*, v.34, pp. 322–331.

SALVETTI, R., AZZELLINO, A., CANZIANI, R., BONOMO, L., 2006, “Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors”, *Water Research*, v.40, pp. 2981-2993.

SCARE, R.F., 2003, *Escassez de água e mudança institucional: análise da regulação dos recursos hídricos no Brasil*. Dissertação de M.Sc, Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade /Universidade de São Paulo, SP, Brasil.

SCHMITT, F., WESCHENFELDER, S., VIDI, T. M., 2006, *Tratamento anaeróbio de efluentes*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil. Consultado em Março de 2013: (www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng.../tratamento_anaerobio.doc).

SCHNEIDER, E.E., 2010, *Avaliação de um Reator de Leito Móvel com Biofilme para Tratamento de efluente da Indústria do Petróleo, com posterior Ozonização acoplada a Carvão Ativado Granular com Biofilme*. Dissertação de M.Sc, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SHARMA, B., AHLER, R. C., 1977, “Nitrification and Nitrogen Removal”, *Water Research*, v. 11, pp. 897-925.

SHORE, J.L., M’COY, W.S., GUNSCH, C.K., DESHUSSES, M.A., 2012, “Application of a moving bed biofilm reactor for tertiary ammonia treatment in high temperature industrial wastewater”, *Bioresource Technology*, v. 112, pp. 51–60.

SOARES, H.M, 2011, *Remoção Biológica de nitrogênio*. Palestra apresentada no 1º Congresso da Sociedade Brasileira de Biotecnologia (SBBiotec), São Paulo.

SOUSA, J. T. de, FORESTI, E, 1999, “Utilização de Lodo Anaeróbio como fonte externa de carbono no Processo de Desnitrificação de Águas Residuárias”, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.3, n.1, pp.69-73.

SVEHLA, P., BARTACEK, J.,PACEK, L.,HRNCIROVA, H., RADECHOVSKY, J., HANC, A., JENICEK,P., 2014, ” Inhibition effect of free ammonia and free nitrous acid on nitrite-oxidising bacteria during sludge liquor treatment: influence of feeding strategy”, *Chemical Papers*, v. 68, n.7, PP. 871-878.

TIJHUIS, L., REKSWINKEL, E., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., HEIJNEN, J. J., 1994, “ Dynamics of population and biofilm structure in the biofilm airlift suspension reactor for carbon and nitrogen removal”, *Water Science & Technology*, v. 29, n. 10/11, pp 377.

VENDRAMEL, S.M.R., 2009, *Nitrificação de efluente industrial em Reator de leito móvel com biofilme: efeito da salinidade*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VAN HAANDEL, A.C., VAN DER LUBBE, J.G.M., 2007, “*Handbook Biological Waste Water Treatment: Design and Optimisation of Activated Sludge Systems*”. QuistPublishing, Leidschendam, Netherlands. (Acessado em setembro de 2014 em <http://www.wastewaterhandbook.com/index.htm>).

VON SPERLING, M., 1996, *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Princípios básicos de tratamento de esgotos*. 1ª ed., Editora DESA UFMG,Belo Horizonte.

VON SPERLING, M., 2007a, *Biological Wastewater Treatment Series: Basic Principles of Wastewater Treatment*.1ª ed., Editora IWA Publishing,Londres.

VON SPERLING, M., 2007b, *Biological Wastewater Treatment Series: Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors*. 1ª ed., Editora IWA Publishing, Londres.

WELANDER,U., HENRYSSON, T., WELANDER, T., 1998, “Biological Nitrogen Removal from municipal landfill leachate in a pilot scale suspended carrier biofilm process”, *Water Research*,v. 32, n. 5, pp. 1564-1570.

- WIESMANN, U., CHOI, I.S. E DOMBROWSKI, E.M., 2007, *Fundamentals of Biological Wastewater Treatment*, 1ªed., Weinheim: Wiley-VCH VerlagGmbH&CoKGaA.
- WINGENDER, J., NEU, T. R., FLEMMING, H.-C. (Eds.), 1999, *Microbial Extracelllular Polymeric Substances: Characterization, Struture and Fuction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- XAVIER, J. B., PICIOREANU, C., ALMEIDA, J. S., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., 2003, “Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes”, *Biomatemática-Modelação da estrutura de Biofilmes, Boletim de Biotecnologia*, n. 76, pp. 2-13.
- ZAFARZADEH, A., BINA, B., NIKAEEN, M., ATTAR, H. M., KHIADANI, M. H., 2011,” Effect of dissolved oxygen and chemical oxygen demand to nitrogen ratios on the partial nitrification/denitrification process in moving bed biofilm reactors”, *Iranian Journal of Biotechnology*, v. 9, n. 3.
- ZHAO,W., WANG, Y., LIU, S., PAN, M., YANG, J., CHEN, S., 2013, “Denitrification activities and N₂O production under salt stress with varying COD/N ratios and terminal electron acceptors”, *Chemical Engineering Journal*, v. 215-216, pp. 252-260.
- ZHU, G., PENG, Y., LI, B., GUO, J., YANG, Q., WANG, S.,2008, “Biological Removal of Nitrogen from Wastewater”, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 192, pp.159-195.