

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS – PPGE3M  
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR)

ESTUDO DA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM EFLUENTES POR  
NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA

Fernanda Miranda Zoppas

Porto Alegre, 2012.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS – PPGE3M  
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR)

ESTUDO DA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM EFLUENTES POR  
NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA

Fernanda Miranda Zoppas  
Engenheira de Bioprocessos e Biotecnologia

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientador: Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, 2012.

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi – UFRGS/PPGE3M

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Christoff

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul – UERGS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Laura Bosko

Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas E Facultad de Ingeniería Química

Universidad Nacional Del Litoral – Argentina

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andréa Moura Bernardes

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, 4 de dezembro de 2012.

*Dedico esta conquista à minha família, amigos  
e ao meu namorado,  
pela compreensão e apoio dedicados no decorrer deste trabalho.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço ao Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi, pela orientação no presente trabalho.*

*À Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Andréa Moura Bernardes, pela colaboração na compreensão de resultados e definição de rumos em meu trabalho.*

*Aos colegas,*

*À aluna de iniciação científica Renata Barão Rossoni;*

*Ao CNPq, pela bolsa concedida.*

*Ao professor Dr. Cristian Antielo, da Universidad de La Frontera, pelos ensinamentos adquiridos durante o período em que estive em Temuco e pela ajuda na compreensão de resultados;*

*Ao professor Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues, pelos ensinamentos e sugestões.*

*A toda a “Família Lacoriana”, pelo apoio, amizade e momentos de descontração, destaco aqui os colegas “da 103 e da 105”, os com quem convivi menos tempo e cujos rumos mudaram, e os colegas-amigos das disciplinas cursadas, que também acompanharam esta caminhada.*

*Enfim... tantos outros que colaboraram: professores, amigos e familiares que, mesmo à distância, torceram pelo sucesso de meu trabalho, e eventualmente não foram citados, Obrigada!*

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	X
ABSTRACT .....	XVI
1 INTRODUÇÃO .....	17
2 OBJETIVO .....	19
2.1 Objetivo Geral .....	19
2.2 Objetivos Específicos .....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
3.1 Nitrogênio em Efluentes .....	20
3.1.1 <i>Eutrofização</i> .....	20
3.1.2 <i>Diminuição da concentração de oxigênio Dissolvido</i> .....	21
3.1.3 <i>Toxicidade</i> .....	21
3.1.4 <i>Meta-hemoglobinemia</i> .....	22
3.2 Remoção biológica do nitrogênio .....	22
3.2.1 <i>Nitrificação</i> .....	23
3.2.2 <i>Cinética da nitrificação</i> .....	25
3.2.3 <i>Desnitrificação</i> .....	27
3.2.4 <i>Cinética de desnitrificação</i> .....	28
3.2.5 <i>Nitrificação e Desnitrificação Simultânea (SND)</i> .....	28
3.3 Características dos efluentes industriais .....	29
3.3.1 <i>Efluentes com alta carga nitrogenada</i> .....	31
3.4 Etapas do tratamento de efluentes convencional.....	31
3.4.1 <i>Tratamento preliminar ou pré-tratamento</i> .....	32
3.4.2 <i>Tratamento primário</i> .....	32
3.4.3 <i>Tratamento secundário</i> .....	32
3.4.4 <i>Tratamento terciário</i> .....	33

<b>3.5 Tecnologias para a Remoção de Nitrogênio.....</b>	<b>33</b>
3.5.1 <i>Remoção por Lodos Ativados.....</i>	33
3.5.2 <i>Remoção por Assimilação.....</i>	35
3.5.3 <i>Remoção anaeróbica .....</i>	36
3.5.4 <i>Remoção por volatilização.....</i>	36
3.5.5 <i>Remoção por “Stripping” (arraste com gás).....</i>	36
3.5.6 <i>Remoção por biodiscos .....</i>	37
3.5.7 <i>Remoção Bioeletroquímica.....</i>	38
3.5.8 <i>Remoção por MBRs.....</i>	41
<b>3.6 Parâmetros operacionais na remoção de nitrogênio .....</b>	<b>43</b>
3.6.1 <i>Concentração de Oxigênio Dissolvido (OD).....</i>	44
3.6.2 <i>Relação Carbono/Nitrogênio.....</i>	45
3.6.3 <i>Potencial hidrogeniônico – pH.....</i>	46
3.6.4 <i>Temperatura.....</i>	47
3.6.5 <i>Forma de Aeração .....</i>	47
3.6.6 <i>Imobilização celular.....</i>	48
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1 Reator de Disco Rotativo (RDR).....</b>	<b>50</b>
4.1.1 <i>Condições de operação .....</i>	51
4.1.2 <i>Solução de alimentação.....</i>	52
4.1.3 <i>Solução de Carbonato 0,25M .....</i>	53
<b>4.2 Biorreator de Membrana (MBR).....</b>	<b>53</b>
4.2.1 <i>Determinação das características da Membrana.....</i>	54
4.2.1.1 <i>Compactação da Membrana .....</i>	54
4.2.1.2 <i>Permeabilidade Hidráulica .....</i>	55
4.2.1.3 <i>Permeabilidade do lodo Ativado .....</i>	55

<b>4.2.2 Procedimento experimental no MBR.....</b>	<b>55</b>
4.2.2.1 Experimento 1: Avaliação preliminar da remoção de nitrogênio de um efluente sintético	55
4.2.2.2 Experimento 2: Proporção C/N igual a 2 .....	56
<b>4.3 Determinação de nitrogênio amoniacal total (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).....</b>	<b>57</b>
<b>4.4 Determinação de nitrogênio nitrito (N-NO<sub>2</sub>) .....</b>	<b>57</b>
<b>4.5 Determinação de nitrogênio nitrato (N-NO<sub>3</sub>) .....</b>	<b>58</b>
<b>4.6 pH, ORP e Temperatura .....</b>	<b>59</b>
<b>4.7 Concentração de oxigênio dissolvido (OD) .....</b>	<b>59</b>
<b>4.8 Determinação da Demanda química de oxigênio (DQO) .....</b>	<b>59</b>
<b>4.9 Análise de Sólidos Suspensos Totais.....</b>	<b>60</b>
<b>4.10 Carbono Orgânico Total .....</b>	<b>60</b>
<b>4.11 Eficiência de remoção de nitrogênio .....</b>	<b>60</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>62</b>
<b>5.1 Resultados do Reator de Discos Rotativos .....</b>	<b>62</b>
5.1.1 Remoção global de nitrogênio .....	67
5.1.2 Oxidação de amônio e Redução de NO <sub>x</sub> .....	67
5.1.3 Remoção de nitrogênio via SND.....	68
5.1.4 Tempo de operação.....	69
5.1.5 Influência da Temperatura.....	69
5.1.6 Avaliação do Monitoramento .....	70
<b>5.2 Resultados do Biorreator à Membrana .....</b>	<b>71</b>
5.2.1 Experimento 1: Avaliação preliminar da remoção de nitrogênio de um efluente sintético.....	71
5.2.2 Experimento 2: C/N = 2 na alimentação .....	73
5.2.2.1 Compactação da membrana, permeabilidade em água deionizada e permeabilidade do lodo.	73

5.2.3	<i>Perfis de temperatura e de oxigênio dissolvido</i> .....	76
5.2.4	<i>Oxidação de NH<sub>4</sub> e Formação de NO<sub>x</sub></i> .....	79
5.2.5	<i>Desnitrificação</i> .....	85
5.2.6	<i>Remoção Global de nitrogênio</i> .....	86
5.2.7	<i>Remoção de Matéria Orgânica</i> .....	89
5.2.8	<i>RDR e MBR</i> .....	91
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	93
7	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	94
8	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	95
9	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	96
10	<b>ANEXOS</b> .....	101

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática das reações envolvidas no ciclo biológico do nitrogênio [2]. .....	23
Figura 2: Tratamentos Bioeletroquímicos de águas residuais. Representação esquemática de uma configuração típica do tratamento de águas residuais dos dois sistemas bioeletroquímicos mais comuns: a célula microbiana de combustível (MFC) (a) e célula microbiana de eletrólise (MEC) para produção de hidrogênio (b) [61]. .....	40
Figura 3: Reator de Discos Rotativos (RDR).....	50
Figura 4. Unidade de microfiltração em escala de bancada.....	54
Figura 5: Concentração das espécies nitrogenadas durante a operação do Ciclo 230 .....	63
Figura 6: Pulsos de matéria orgânica e medida de ORP em função do tempo de operação durante o ciclo 230. ....	64
Figura 7: Perfil de pH em função do tempo de operação para o ciclo 230.....	65
Figura 8: Perfil do consumo de carbonato e de temperatura em função do tempo de operação para o ciclo 230. ....	66
Figura 9: Fluxo de permeado em função do tempo, para a membrana 1. ....	71
Figura 10: Comportamento do fluxo de permeado em função do tempo durante a segunda etapa de operação do MBR. ....	74
Figura 11: Fluxo de água deionizada em função da PTM aplicada, na segunda etapa de operação do MBR.....	75
Figura 12: Fluxo de permeado em função da PTM aplicada na membrana 2 no MBR .....	76
Figura 13: Perfil de Oxigênio Dissolvido no MBR em relação ao tempo de operação. ....	77
Figura 14: Médias por dia de operação para OD e temperatura .....	78
Figura 15: Perfil de Temperatura durante o tempo de operação no MBR.....	78
Figura 16: Perfil de concentração de $\text{NH}_4$ pelo tempo de operação no MBR .....	79
Figura 17: Eficiência de oxidação de amônio durante a operação do MBR.....	80
Figura 18: Perfil de pH em função do tempo de operação no MBR .....	81
Figura 19: Porcentagem de oxidação de amônio em função da concentração de OD no MBR. ....	82
Figura 20: Concentração de nitrito e de nitrato durante a operação do MBR .....	83
Figura 21: Concentração das espécies nitrogenadas em função do tempo no ensaio de desnitrificação no MBR.....	85

Figura 22: Concentrações dos compostos no efluente e no permeado, em termos de relação molar de nitrogênio considerando a vazão diária em L/d, em função do tempo. ....	87
Figura 23: Tempo de detenção hidráulica no MBR em função do tempo de operação no MBR. ....	88
Figura 24: Valores de DQO durante a operação do MBR.....	90
Figura 25: Concentração de COT no MBR em função do tempo de operação. ....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros cinéticos reportados na literatura para AOB, NOB e bactérias heterotróficas [24]. .....	27
Tabela 2. Efluentes com elevada carga nitrogenada de nitrogênio amoniacal [24]. .....	31
Tabela 3. Efeito da concentração de OD na nitrificação para diferentes trabalhos. ....	44
Tabela 4. Diferenças entre a imobilização por aderência e por encapsulamento [84]. .....	49
Tabela 5. Concentração dos reagentes que compõem a solução padrão de nitrogênio amoniacal. ....	52
Tabela 6. Solução de DQO padrão 10.000 mg O <sub>2</sub> /L. ....	52
Tabela 7. Composição do efluente sintético. ....	56
Tabela 8. Ciclos de operação realizados no Reator de Discos Rotativos. ....	62
Tabela 9. Temperaturas médias durante os ciclos no RDR .....	70
Tabela 10. Concentração dos compostos de nitrogênio antes e após o tratamento no MBR. .	72
Tabela 11. Remoção da DQO em função do tempo de operação do MBR. ....	73
Tabela 12. Características obtidas nos tratamentos do efluente com o RDR e com o MBR...	92
Tabela 13. Resultados dos ciclos no RDR mostrando as quantidades iniciais, durante a mudança da fase aeróbica para a anóxica e as quantidades finais dos compostos de nitrogênio. ....	101

## ABREVIATURAS

AOB – *Ammonium Oxidizing Bacteria* (Bactérias Amônio Oxidantes)

AG-MBR – *attached growth membrane bioreactor*

AMO – enzima amônio mono oxigenase

BES – Sistema Bioeletroquímico

CASP – planta convencional de lodo ativado

C/N – Proporção de Carbono em Relação ao Nitrogênio

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

EET – Transferência Extracelular de Elétrons

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

FEO-ED – fotoeletrooxidação- eletrodíálise

HAO – enzima hidroxilamina óxido reductase

MBR – Biorreator à Membrana

MEC – célula microbiana de eletrólise

MFC – célula microbiana de combustível

MLSS – Sólidos suspensos no licor misto

MO – Matéria Orgânica

N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – Nitrogênio na forma de amônio

N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – Nitrogênio na forma de nitrito

N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – Nitrogênio na forma de nitrato

NOB – *Nitrite oxidizing Bacteria* (Bactéria nitrito oxidante)

NT – Nitrogênio Total

NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl

OD – Oxigênio Dissolvido (mg O<sub>2</sub>/L)

ORP – Potencial de Oxi-redução

PHB – Poli- $\beta$ -hidroxibutirato

PLC – *Programable Logic Controller* (Controle Lógico Programável)

PTM – Pressão Transmembrana

RDR – Reator de discos Rotativos

SBR – *Sequencing Batch Reactor* (Reator em Batelada Sequencial)

SG-MBR – *Suspended Growth Membrane Bioreactor*

SND – Nitrificação e Desnitrificação Simultânea

SND-MBR – *simultaneous nitrification-denitrification membrane bioreactor*

SST – Sólidos Suspensos Totais

TAN – Nitrogênio Total Amoniacal

TRH – Tempo de Retenção hidráulica

Yb – Coeficiente de crescimento das bactérias

## RESUMO

O lançamento de águas residuárias contendo compostos nitrogenados tem um importante impacto sobre a saúde e o meio ambiente, tornando necessária a incorporação de processos de remoção desses compostos nos sistemas de tratamento de águas residuárias. Neste trabalho, foram estudadas as condições de operação para promover a remoção conjunta de nitrogênio e matéria orgânica em um biorreator de membrana (MBR), contínuo, operado sob aeração constante, alimentado com efluente sintético contendo nitrogênio amoniacal na concentração de 150 mg/L e matéria orgânica na concentração de 300 mg DQO/L. A concentração de amônio se estabilizou após 25 dias de operação, com eficiência média de 95,1%. Essa eficiência manteve-se alta para diferentes concentrações de OD. Houve acúmulo de nitritos e nitratos durante os 51 dias de operação, indicando que o processo de desnitrificação ainda não havia se estabilizado. Houve desnitrificação máxima de 27% nos primeiros 11 dias de operação. A remoção de DQO foi de 100% até o 34º dia de operação. Houve remoção média de 71,42% do COT na proporção C/N igual a 2 e 81,25% em C/N igual a 3. O trabalho também avaliou a remoção de nitrogênio em um reator de disco rotativo (RDR), operado em modo SBR (*Sequencing Batch Reactor*), com aeração intermitente, alimentado com o mesmo efluente sintético utilizado no MBR. A oxidação de amônio obtida foi de 56,5% e a remoção global de nitrogênio foi de 60,5%. A média de remoção por SND ficou na ordem de 96,6%. O MBR se mostrou mais robusto na oxidação de amônio, no entanto o RDR mostrou uma eficiência de remoção de nitrogênio maior.

## ABSTRACT

The release of wastewater containing nitrogenous compounds has an important impact on health and the environment, necessitating the incorporation process of removing these compounds in the systems of wastewater treatment. In this work, were studied the operating conditions to promote combined removal of nitrogen and organic matter in a membrane bioreactor (MBR), continuously operated under constant aeration, fed with synthetic wastewater containing ammonia nitrogen concentration of 150 mg/L and organic matter concentration of 300 mg COD/L. The concentration of ammonium stabilized after 25 days of operation, with an average efficiency of 95.1%. This efficiency remained high for different concentrations of OD. There was accumulation of nitrites and nitrates during the 51 days of operation, indicating that the denitrification process had not yet stabilized. There denitrification of 27% in the first 11 days of operation. The COD removal was 100% until the 34th day of operation. There average removal of 71.42% TOC in the ratio C/N equal to 2 and 81.25% in C/N equals 3. The study also evaluated the nitrogen removal in a rotating disk reactor, operated in SBR (Sequencing Batch Reactor) with intermittent aeration, fed with the same synthetic wastewater used in the MBR. The oxidation of ammonia obtained was 56.5% and total nitrogen removal was 60.5%. The MBR was more robust in the oxidation of ammonia, however the RDR showed an efficiency of removal of nitrogen greater.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande preocupação com a preservação ambiental, principalmente em relação ao destino adequado de efluentes industriais contendo compostos orgânicos e de nitrogênio. O lançamento de águas residuárias contendo compostos nitrogenados tem um importante impacto sobre a saúde e o meio ambiente, tornando necessária a incorporação de processos de remoção desses compostos nos sistemas de tratamento de águas residuárias.

O nitrogênio é um dos contaminantes mais importantes presentes nas águas residuais. Parte importante deste nitrogênio chega aos diferentes corpos d'água na forma de amônio, nitrito e nitrato, criando problemas de toxicidade à flora e fauna aquática, diminuição da concentração de oxigênio dissolvido (OD), eutrofização e outros problemas que também afetam a saúde humana, como a metahemoglobinemia, também conhecida como síndrome do bebê azul, que ocorre em águas com excessiva concentração de nitrato, quando esse se reduz à nitrito [1].

As alternativas tecnológicas mais usuais para o tratamento biológico do nitrogênio lançam mão do ciclo bioquímico do nitrogênio, o qual se sustenta em dois processos, a nitrificação e a desnitrificação [2]. Na fase da nitrificação, em condições aeróbicas, o amônio é oxidado em duas fases: na primeira, é levado até nitrito pelas bactérias oxidadoras de amônio (AOB), e numa etapa subsequente o nitrito é consumido pelas bactérias oxidadoras de nitrito (NOB), produzindo nitrato. Sob condições anóxicas, o amônio oxidado é então convertido por bactérias heterotróficas em nitrogênio gasoso [3, 4]. Os principais custos de operação para o processo de nitrificação-desnitrificação são o requerimento de aeração na etapa de nitrificação e a adição de uma fonte de carbono orgânico externa como fonte de energia na etapa de desnitrificação.

Diversas configurações de sistemas de tratamento têm sido estudadas para melhorar a remoção biológica de nitrogênio mediante o processo de nitrificação-desnitrificação, entre elas se encontra o processo de nitrificação e desnitrificação simultânea (SND). Esse processo se baseia na oxidação do amônio até nitrito mediante a limitação da atividade das bactérias oxidadoras de nitrito em pH alcalinos e baixas concentrações de OD [5]. Desta forma a nitrificação parcial permite diminuir o requerimento de oxigênio para a nitrificação (25%) e de matéria orgânica para a desnitrificação (40%) [6, 7].

Nos últimos anos, os biorreatores de membranas (MBR) foram propostos como uma alternativa de sistemas de lodos ativados convencionais, onde o decantador secundário tradicional é substituído por uma unidade de membrana para a separação sólido-líquido entre lodo e água tratada. Em comparação com os sistemas convencionais de lodos ativados, a tecnologia MBR tem muitas vantagens. A retenção eficiente da biomassa permite um aumento na concentração de lodo e de desinfecção da água tratada [8, 9]. Como resultado, pode ser mantida uma elevada concentração de lodo no biorreator. Isso é particularmente interessante para o processo de SND devido à sua capacidade de retenção de organismos de crescimento lento, tais como os nitrificantes. Uma vez que a água tratada é praticamente livre de bactérias, esta pode ser aplicada para reúso municipal e industrial. Por causa dessas vantagens, atenções crescentes foram voltadas para a pesquisa na tecnologia MBR [1]. Além disso, vários estudos têm demonstrado que os MBRs são capazes de remover com êxito o nitrogênio via SND, mas poucos tentaram quantificar o efeito exato que o processo SND tem na operação do MBR.

Uma característica do processo de SND é sua instabilidade durante longos períodos de operação, o que tem motivado o interesse em investigar os fatores que determinam uma nitrificação parcial estável com o tempo [10]. A utilização de tratamentos com biomassa imobilizada (reatores de biofilmes) tem permitido tornar este processo mais robusto, assegurando maiores concentrações de bactérias que os tratamentos de biomassa suspensa, diminuindo o tamanho dos reatores e evitando a eliminação (“washout”) das bactérias de crescimento lento [11].

Este trabalho propõe a utilização de um sistema de tratamento de efluente sintético com um MBR de forma a promover a remoção do nitrogênio por nitrificação e desnitrificação simultânea SND. Para isso, serão utilizadas as condições ambientais desfavoráveis para as NOB através do controle do pH e da concentração de OD. Em seguida, será realizada uma comparação com o sistema de biomassa imobilizada, o Reator de Disco Rotativo (RDR). A operação do RDR se deu na Universidad de la Frontera, Temuco, Chile.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar sob diferentes condições operacionais em escala de bancada o desempenho de um reator MBR na remoção de nitrogênio de um efluente sintético, visando o estabelecimento dos parâmetros que permitam operação estável e altas eficiências de remoção de nitrogênio. Avaliar a Remoção de nitrogênio em um reator de discos rotativos, com aeração intermitente.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar a variabilidade do comportamento dos perfis de monitoramento on-line no RDR.
- Avaliar o desempenho do reator MBR na remoção do nitrogênio amoniacal na fase aeróbia, sob aeração constante.
- Avaliar o monitoramento da concentração de OD e temperatura no MBR;
- Avaliar o comportamento do pH no MBR.
- Avaliar se a proporção C/N igual a 2 é adequada para o processo de remoção de nitrogênio;
- Determinar a porcentagem de oxidação de amônio e que concentrações de OD são mais adequadas para essa reação;
- Determinar a redução média de DQO e de COT no MBR.
- Avaliar a remoção do nitrogênio presente no efluente sintético por meio do processo nitrificação/desnitrificação simultânea (SND) no MBR.
- Avaliar o desempenho de um reator de discos rotativos (RDR) na remoção de nitrogênio por SND, com aeração intermitente;

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Nitrogênio em Efluentes**

O nitrogênio está presente em águas residuárias sob quatro formas: nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, nitrito e nitrato. Em águas residuárias domésticas, o nitrogênio está presente principalmente como nitrogênio amoniacal (em torno de 60%) e nitrogênio orgânico (em torno de 40%). Nitrito e nitrato ocorrem em pequenas quantidades, que representam menos de 1% do nitrogênio total, uma vez o esgoto doméstico não apresenta quantidade de OD suficiente à ação das bactérias nitrificantes [12].

O despejo de efluentes contendo quantidades significativas de nitrogênio num corpo receptor pode causar eutrofização, diminuição na concentração de OD e toxicidade.

##### **3.1.1 Eutrofização**

A eutrofização de corpos d'água é um fenômeno causado pela excessiva disponibilidade de nutrientes para organismos fotossintetizantes [13]. Segundo Figueirêdo *et al.* (2007) [14], a eutrofização das águas significa seu enriquecimento por nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, levando ao crescimento excessivo de plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, com conseqüente desequilíbrio do ecossistema aquático e progressiva degeneração da qualidade da água dos corpos hídricos.

Ao contrário do que se poderia imaginar num primeiro momento, o excessivo crescimento de cianobactérias, algas e outras plantas aquáticas leva a uma diminuição da concentração de OD, principalmente durante a noite, quando a fotossíntese não acontece. Durante o dia, a produção de oxigênio, pelo menos nas camadas superiores,

também é exagerada, conduzindo a grandes variações diárias nas concentrações de O<sub>2</sub> dissolvido. Estas flutuações prejudicam a maioria dos outros organismos [13].

O maior problema resultante da liberação de nitrogênio nos corpos receptores (rios, lagos e outros) é a eutrofização [15]. Visando, entre outras razões, diminuir os riscos de eutrofização do corpo hídrico receptor, no estado do Rio Grande do Sul, a Resolução CONSEMA 128/2006 [16], em seu Artigo 20, estabelece os seguintes parâmetros para lançamentos de efluentes contendo nitrogênio: 20 mg/L de Nitrogênio Amoniacal, independente da vazão de lançamento; 20 mg/L de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) para vazões de lançamento até 1000 m<sup>3</sup>/dia, 15 mg/L de NTK para vazões de lançamento de 1000 a 10000 m<sup>3</sup>/dia e 10 mg/L de NTK para vazões de lançamento maiores que 10000 m<sup>3</sup>/dia [15], lembrando que o nitrogênio orgânico (nitrogênio na forma de proteínas, aminoácidos e uréia) e a amônia compreendem o Nitrogênio Total Kjeldahl. A resolução também estabelece uma eficiência de remoção de NTK mínima de 75%.

### ***3.1.2 Diminuição da concentração de oxigênio Dissolvido***

Uma vez que a grande maioria dos processos de oxidação da amônia a nitrito e nitrato depende do consumo de oxigênio, o lançamento de grandes quantidades de nitrogênio amoniacal num corpo d'água pode causar queda acentuada das concentrações de OD. Isto pode causar sérios prejuízos ao ambiente aquático [13].

### ***3.1.3 Toxicidade***

Como a forma NH<sub>3</sub> predomina em pH alto, a toxicidade por amônia será tão mais severa quanto mais alto for o pH do líquido em questão, para uma mesma concentração de nitrogênio amoniacal. Sempre que houver elevado consumo de alcalinidade (bicarbonato), seja pelo lançamento de efluentes alcalinos (pH elevado), seja por grande atividade autotrófica aquática (fotossíntese ou nitrificação), o pH pode aumentar e com isso intensificar a toxicidade por amônia [13].

Amônia e nitrato são os mais problemáticos compostos nitrogenados nas águas residuárias industriais. Amônia em efluente industrial é normalmente eliminada por nitrificação, que é realizada pela completa oxidação da amônia em nitrato [17]. Assim, a remoção de nitrato destes tipos de águas residuais é um passo inevitável no tratamento.

### **3.1.4 Meta-hemoglobinemia**

O excesso de nitrato em águas representa um potencial risco para a saúde, pois  $\text{NO}_3^-$  pode ser reduzido a  $\text{NO}_2^-$ , o qual se combina com a hemoglobina do sangue, o que causa meta-hemoglobinemia (síndrome do bebê-azul) em recém-nascidos e mesmo em adultos com particular deficiência enzimática. A meta-hemoglobina é forma de hemoglobina em que o ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) é oxidado a ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ). O ferro ferroso é o que fixa o oxigênio. Esta oxidação torna a hemoglobina incapaz de fixar o oxigênio e, conseqüentemente, de transportá-lo e disponibilizá-lo a nível celular. A quantidade de nitrito deve também ser controlada devido à possível formação de nitrosaminas carcinogênicas, pela sua reação com aminas secundárias presentes no estômago de mamíferos [18].

## **3.2 Remoção biológica do nitrogênio**

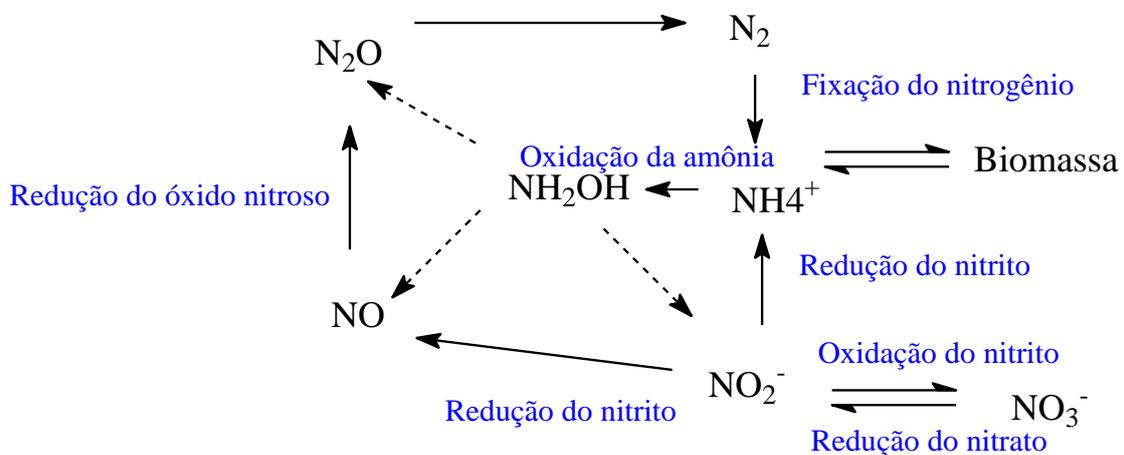
O nitrogênio, um importante elemento para todos os organismos vivos, é capaz de assumir um grande número de estados de oxidação, podendo assim, existir em muitos compostos [19].

Um percentual significativo do nitrogênio global existe sob a forma de nitrogênio gasoso, o qual não está disponível para a biota terrestre. O suprimento e o ciclo ambiental das formas disponíveis deste elemento são largamente dependentes da decomposição biológica do nitrogênio presente nos componentes acumulados dentro da biota [20].

Alguns processos mediados por micro-organismos são capazes de implementar transformações no estado de oxidação do nitrogênio [21]. Estes processos, conhecidos como: fixação, amonificação, nitrificação e desnitrificação, fazem parte do ciclo

biológico do nitrogênio, onde o mesmo é altamente dependente das atividades microbianas [20].

Na Figura 1 encontram-se representadas as interconversões biológicas do nitrogênio, onde, inicialmente, o nitrogênio gasoso do ar é reduzido no solo ou na água a amônia por fixação bacteriana do mesmo. A amônia assim formada, ou mesmo aquela produzida através da decomposição de compostos nitrogenados orgânicos, pode ser assimilada para síntese celular ou oxidada a nitrato pela atividade de bactérias nitrificantes. A oxidação da amônia até nitrito possui a hidroxilamina como composto intermediário. O nitrato formado a partir do nitrito é convertido através do processo de desnitrificação a óxido nitroso e nitrogênio gasoso sendo novamente liberado para a atmosfera [22].



**Figura 1:** Representação esquemática das reações envolvidas no ciclo biológico do nitrogênio [2].

Tradicionalmente o processo para promover a remoção de nitrogênio implica em etapas separadas de aeração e não-aeração, utilizando mais de um reator. Além disso, se faz necessário adicionar uma fonte externa de carbono nos reatores desnitrificantes, aumentando consideravelmente os custos de operação [23].

No entanto, hoje em dia existem vários tipos de operação, como por exemplo, a utilização de reatores descontínuos sequenciados ou SBR (*Sequencing Batch Reactor*).

### 3.2.1 Nitrificação

A nitrificação é a primeira etapa do processo biológico de eliminação do nitrogênio via nitrificação/desnitrificação e se baseia na oxidação biológica do

nitrogênio amoniacal por parte das bactérias amônio oxidantes (AOB) e Bactérias nitrito oxidantes (NOB). Este grupo de bactérias se caracteriza por: obter sua energia para crescer da oxidação de compostos inorgânicos ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_2^-$ ), utilizar o carbono inorgânico ( $\text{CO}_2$ ) como fonte de carbono e o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) como acceptor de elétrons.[24].

As AOB, oxidam o amônio a nitrito (equação 1) e dentro deste grupo podem ser encontrados gêneros como: *Nitrosococcus* e *Nitrospira*, sendo que as mais estudadas são as *Nitrosomonas*. Continuando, as NOB oxidam o nitrito a nitrato (equação 2) e dentro deste grupo se encontram os gêneros: *Nitrospira*, *Nitrospina* e *Nitrococcus*; sendo as mais estudadas as *Nitrobacter* [24-26].

#### Equação 1

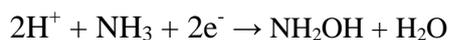


#### Equação 2

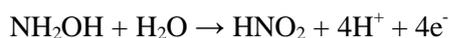


Na nitrificação ocorre a produção de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) como composto intermediário. No primeiro passo, as AOB transformam o amônio em hidroxilamina por meio da enzima amônio mono oxigenase (AMO). Posteriormente, convertem a hidroxilamina a nitrito, mediante a enzima hidroxilamina óxido reductase (HAO), sendo este o passo que permite extrair energia para as AOBs [26]. A oxidação da hidroxilamina produz  $4e^-$ , único sítio redutor onde se gera energia, o que explica porque estas bactérias têm um rendimento e crescimento tão baixo [24, 27].

#### Equação 3



#### Equação 4



Estas reações tornam possível a oxidação de amônia a nitrito em condições energeticamente favoráveis ( $-\Delta G^\circ = 250\text{-}350 \text{ kJ/mol}$ ). No entanto, em condições de

oxigenação insuficiente, as AOB podem produzir óxidos de nitrogênio (NO e N<sub>2</sub>O), diminuindo ainda mais o rendimento e crescimento bacteriano [27].

### 3.2.2 Cinética da nitrificação

As bactérias nitrificantes, por serem autotróficas, se caracterizam por ter velocidades de crescimento ( $\mu$ ) muito baixas em comparação com as bactérias heterotróficas, (0,77 e 7,20 d<sup>-1</sup> respectivamente) [28].

O processo de nitrificação é limitado pela concentração de OD e temperatura, além de ser inibido pela concentração de amônia e ácido nitroso. As expressões matemáticas que interpretam as velocidades de crescimento específico das AOB (equação 5) e NOB (Equação 6) são características da cinética de Haldane [28]. Na cinética da nitrificação se consideram os tipos de inibição: por substrato e competitiva. Também está incluído o efeito produzido pela limitação de substrato (nitrogênio) e OD. Isso mostra uma grande sensibilidade das bactérias nitrificantes à concentração de seus substratos [26].

#### Equação 5

$$\mu_{AOB} = \mu_{\max,AOB} \cdot \frac{C_{NH_3}}{K_{S_{AOB}} \left[ 1 + \frac{C_{HNO_2}}{K_{i_{NOB}}} \right] + C_{NH_3} + \frac{C_{NH_3}^2}{K_{i,S_{NOB}}}} \cdot \frac{c'}{K'_{NOB} + c'}$$

#### Equação 6

$$\mu_{NOB} = \mu_{\max,NOB} \cdot \frac{C_{HNO_2}}{K_{S_{NOB}} \left[ 1 + \frac{C_{HNO_2}}{K_{i_{NOB}}} \right] + C_{NH_3} + C_{HNO_2} + \frac{C_{HNO_2}^2}{K_{i,S_{NOB}}}} \cdot \frac{c'}{K'_{NOB} + c'}$$

Onde a simbologia representa os seguintes parâmetros:

C' = Concentração de OD.

C<sub>B</sub> = Concentração de bactérias.

$K_i$  = Constante de inibição.

$K_{i,s}$  = Constante de inibição por substrato.

$\mu$  = Velocidade de crescimento específico das bactérias.

$\mu_{max}$  = Velocidade máxima de crescimento específico das bactérias.

Os verdadeiros substratos das bactérias nitrificantes são as formas não iônicas de amônia e nitrito ( $\text{NH}_3$  e  $\text{HNO}_2$ , respectivamente), devido ao menor requerimento energético associado ao transporte destes até o interior da célula. O pH e a temperatura determinam o equilíbrio químico entre as formas iônicas e não iônicas [26].

Na cinética da nitrificação, se considera o efeito produzido pela limitação de OD e substrato ( $\text{NH}_3$  e  $\text{HNO}_2$ ), além de dois tipos de inibição: por substrato e por competição [29]. A inibição pelas formas não ionizadas de seus próprios substratos é dependente da temperatura e do pH, já que estes determinam o equilíbrio entre as formas ionizadas e não ionizadas dos substratos [25].

Se o pH é alcalino ( $> 8,0$ ) o equilíbrio se desloca até a formação de amônia, favorecendo a atividade das AOB. A atividade das NOB é fortemente dependente da concentração de amônia. Valores superiores a 1 mg N- $\text{NH}_3/\text{L}$  provocam um decréscimo exponencial da atividade das NOB, enquanto que as AOB se inibem em concentrações superiores as 150mg N- $\text{NH}_3/\text{L}$  [30]. No entanto, em pH menores de 6,0, tanto as AOB quanto as NOB decrescem sua atividade [24].

Segundo, Kim *et al.* (2006) [31]; a velocidade de nitrificação diminui drasticamente quando a temperatura das águas se encontra abaixo de 10°C, enquanto que temperaturas entre 28-30°C estimulam o crescimento de AOB sobre as NOB.

As bactérias nitrificantes possuem uma constante de saturação pelo oxigênio ( $K_{O_2}$ ) aproximadamente uma ordem de magnitude maior que a constante de saturação por substrato ( $K_s$ ). Portanto, a concentração de oxigênio tem uma maior influência na velocidade de crescimento destas bactérias. De acordo com Hidaka *et al.* (2002) [32], o oxigênio é um dos parâmetros mais relevantes na nitrificação, já que concentrações menores que 2 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  podem limitar parcial ou totalmente a atividade das bactérias nitrificantes. Na tabela 1 são apresentados alguns valores de parâmetros cinéticos reportados na literatura para as AOB, NOB e bactérias heterotróficas [24].

**Tabela 1. Parâmetros cinéticos reportados na literatura para AOB, NOB e bactérias heterotróficas [24].**

<b>Nitrosomonas (AOB)</b>	<b>Nitrobacter (NOB)</b>	<b>Bactérias heterotróficas</b>
$\mu_{\max} = 0,77d^{-1}$	$\mu_{\max} = 1,08d^{-1}$	$\mu_{\max} = 7,2d^{-1}$
$Y_B/NH_4-N = 0,147g \text{ odm/g } NH_4-N$	$Y_B/NO_2-N = 0,042g \text{ odm/g } NO_2-N$	$Y_B/S = 0,43g \text{ odm/g DQO}$
$K_s = 0,7mg \text{ } NH_4-N/L$	$K_s = 1,3mg \text{ } NH_4-N/L$	$K_s = 100mg \text{ DQO/L}$
$K' = 0,3mg \text{ } O_2/L$	$K' = 1,1mg \text{ } O_2/L$	$K' = 0,08mg \text{ } O_2/L$
$K_i = 13.500mg \text{ } NH_4/L$	$K_i = 10.400mg \text{ } NH_4/L$	-

Em síntese, se pode afirmar que o pH, a temperatura e a concentração de OD podem ter efeito sobre a ativação ou desativação do metabolismo das AOBs e NOBs. Isso põe em evidência a importância de ter um controle permanente no sistema de tratamento, principalmente de pH e OD como uma forma de otimizar o processo de nitrificação.

### 3.2.3 Desnitrificação

A desnitrificação é um processo respiratório anóxico, realizado por bactérias heterotróficas. Os gêneros mais representativos incluem *Alcaligenes*, *Paracoccus*, *Pseudomonas*, *Thiobacillus* e *Thiosphaera*. A desnitrificação compreende uma série de passos até a formação de  $N_2$  [26].

A capacidade de desnitrificar está relacionada com a quantidade de substrato biodegradável presente (relação carbono orgânico/nitrogênio). Geralmente, nos tratamentos biológicos de efluentes, a presença de substrato facilmente degradável é baixa. Com uma relação carbono/nitrogênio (C/N) maior do que 4, a taxa de desnitrificação se incrementa de um fator 1,5 a 1,7; relações C/N menores do que 2,5 não possibilitam uma desnitrificação satisfatória, portanto se necessita de uma fonte externa de carbono [33].

### 3.2.4 Cinética de desnitrificação

De acordo com Cox (2009) [28], a velocidade de crescimento das bactérias desnitrificantes depende da presença de matéria orgânica e da concentração de NO<sub>x</sub> (nitrito e nitrato, aceptores finais de elétrons). A equação 7 representa a cinética de desnitrificação.

Equação 7

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{C_{NO_x^-}}{K_N + C_{NO_x^-}} \cdot \frac{C_{DQO}}{K_{DQO} + C_{DQO}}$$

Onde a simbologia representa os seguintes parâmetros:

C<sub>DQO</sub> = Concentração de matéria orgânica (mg DQO/L)

NO<sub>x</sub> = NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

### 3.2.5 Nitrificação e Desnitrificação Simultânea (SND)

Uma alternativa de tratamento para otimizar o processo de eliminação de nitrogênio corresponde à nitrificação e desnitrificação simultânea (SND), onde a nitrificação e desnitrificação acontecem em um mesmo reator, sem separação, nas mesmas condições e ao mesmo tempo [1, 34-37].

Do ponto de vista físico, a SND ocorre dentro do biofilme ou flocos microbianos, devido ao gradiente de oxigênio através da biomassa. Bactérias nitrificantes se encontram ativas em áreas que possuem maior concentração de oxigênio, enquanto que em áreas onde a concentração de oxigênio é limitante, estão localizadas as bactérias desnitrificantes. A distribuição desigual de oxigênio dentro da biomassa permite a proliferação simultânea de bactérias nitrificantes e desnitrificantes. Por outro lado, foi provada a capacidade de algumas bactérias, especificamente *Alcaligenes faecalis* e *Thiosphaera pantotropa* desenvolverem SND utilizando substratos orgânicos para transformar aerobicamente amônia em gás nitrogênio [23]. Além disso,

algumas bactérias nitrificantes podem realizar desnitrificação na presença de pequenas concentrações de oxigênio. Portanto, o nitrogênio amoniacal pode ser diretamente convertido em nitrogênio gasoso ( $N_2$ ) sem acumulação de nitrito nem de nitrato [26]. A SND oferece vantagens sobre os tratamentos convencionais como economias de espaço e infraestrutura. No entanto, as condições nas quais ocorre uma eficiente SND ainda não estão totalmente esclarecidas[23].

Para obter uma SND completa, a taxa de oxidação de amônio deve ser preferencialmente igual à taxa de desnitrificação. Como a nitrificação autotrófica é geralmente mais lenta em comparação com a desnitrificação, é necessário que haja um substrato orgânico lentamente degradável; este substrato orgânico pode se encontrar intrinsecamente no efluente. A conversão de carbono orgânico facilmente biodegradável em um polímero de armazenamento bacteriano tal como Poli- $\beta$ -hidroxibutirato, preserva o carbono orgânico solúvel como substrato lentamente degradável [28].

Em um reator operado em modo SBR existem dois períodos de acordo com a presença ou ausência de matéria orgânica facilmente degradável:

1) Período de saciedade. Isto ocorre quando existe um excesso de matéria orgânica exógena. Este substrato se difunde no biofilme, sendo armazenado como uma reserva de substrato (lípidos de glicogênio e PHB) em condições adversas. O substrato de reserva dominante é o PHB.

A penetração de oxigênio é baixa porque ele é rapidamente consumido por bactérias autotróficas e heterotróficas. No período de saciedade, o oxigênio é utilizado na nitrificação, oxidação do acetato e no crescimento da biomassa aeróbia.

2) Período de fome. Quando não há matéria orgânica exógena. Portanto, o PHB armazenado pode ser usado como uma fonte de matéria orgânica para a desnitrificação, o que explicaria porque o fenômeno é típico dos sistemas de SND operados em modo de SBR [26].

### **3.3 Características dos efluentes industriais**

Segundo Fernandes (2004) [38], as características físicas, químicas e biológicas dos efluentes líquidos sanitários e industriais variam quantitativa e qualitativamente em

função do tipo de utilização da água na fonte de poluição. As principais características são:

**a) Sólidos em suspensão:** resíduo que permanece num filtro de asbesto após filtragem da amostra. Podem ser divididos em:

- Sólidos sedimentáveis: sedimentam após um período  $t$  de repouso da amostra.
- Sólidos não sedimentáveis: somente podem ser removidos por processos de coagulação, floculação e decantação.

**b) Sólidos dissolvidos:** material que passa através do filtro. Representam a matéria em solução ou em estado coloidal presente na amostra de efluente.

**c) Temperatura:** é um parâmetro importante devido aos danos que pode causar às espécies de peixes e outros seres vivos, pois a solubilidade do oxigênio na água diminui com o aumento da temperatura.

**d) Cor:** provocada por corantes orgânicos e inorgânicos, pode provocar grande impacto visual nos cursos d'água e prejudicando o processo de fotossíntese pelos organismos que dependem desse processo.

**e) pH:** seu controle é importante tanto para o lançamento em corpos d'água receptores como para o tratamento dos efluentes.

**f) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO):** indica a quantidade de matéria orgânica que pode ser biologicamente degradada presente no efluente. É um importante parâmetro utilizado no controle da poluição e comumente a concentração de DBO é referenciada como sendo a carga orgânica do efluente.

**g) Demanda Química de Oxigênio (DQO):** indica a quantidade de matéria orgânica biodegradável e não biodegradável presente no efluente. Como a DBO, também é um importante parâmetro de controle da poluição, sendo que uma DQO elevada pode indicar a presença de compostos tóxicos no efluente ou inviabilidade de realização de tratamento biológico.

**h) Detergentes:** são os agentes surfactantes presentes em sabões e detergentes, que causam espuma e contribuem para a elevação dos níveis de nitrogênio e fósforo nas águas.

**i) Óleos e graxas:** parâmetro que indica a presença de óleos minerais, óleos vegetais ou gorduras animais no efluente.

**j) Compostos tóxicos:** amônia, arsênico, cianetos, fenóis, nitritos, etc. Seu controle é importante devido à toxicidade aos organismos aquáticos e aos homens.

**k) Metais pesados:** cromo, chumbo, mercúrio, cádmio, zinco, etc. O controle de metais perigosos nas águas é extremamente importante, principalmente devido ao seu caráter cumulativo na cadeia alimentar e ao potencial de desenvolvimento de doenças crônicas no homem.

**l) Características biológicas:** relacionadas à presença de micro-organismos no efluente, tais como bactérias, protozoários, fungos e vírus.

**m) Carbono Orgânico Total:** o COT é uma medida direta da matéria orgânica carbonácea existente numa amostra líquida, sem distinguir se é matéria biodegradável ou não. A presença de carbono orgânico em águas corresponde à diversidade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação.

### 3.3.1 Efluentes com alta carga nitrogenada

Uma parte importante da indústria gera efluentes com elevada carga de nitrogênio amoniacal, entre elas se encontram as atividades descritas na tabela 2.

**Tabela 2. Efluentes com elevada carga nitrogenada de nitrogênio amoniacal [24].**

<b>Atividade Industrial</b>	<b>Concentração de Nitrogênio Amoniacal</b>
Produção de coque	3.300-4.100mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L
Indústria farmacêutica	475mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L
Indústria de produção de fertilizantes	200-940mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L
Indústria de refinaria de petróleo	450-630mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L
Indústria de celulose e papel	264mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L
Indústria de explosivos	<12.500mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L
Indústria de pectina	<2.700mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L

### 3.4 Etapas do tratamento de efluentes convencional

De acordo com Fornari (2007) e Giordano (2004) [39, 40], pode-se dividir o tratamento de efluentes industriais em etapas, que serão resumidas abaixo:

A definição do processo de tratamento deve considerar entre outros fatores: custos de investimentos e custos operacionais (energia requerida, produtos químicos,

mão-de-obra, manutenção, controle analítico e geração de resíduos), área disponível para a implantação do tratamento, clima, legislação, a classe do corpo receptor, proximidade de residências, direção de ventos, estabilidade do terreno, assistência técnica e controle operacional [40].

#### ***3.4.1 Tratamento preliminar ou pré-tratamento***

Tem o objetivo de remover sólidos grosseiros, sólidos suspensos e areia. O objetivo desta etapa é proteger as unidades subsequentes, as bombas e tubulações e os corpos receptores, evitando a obstrução ou abrasão, facilitando o transporte do líquido.

#### ***3.4.2 Tratamento primário***

O objetivo desta etapa é remover sólidos em suspensão sedimentáveis, materiais flutuantes (óleos e graxas) e parte da matéria orgânica em suspensão. Destina-se à remoção de sólidos por sedimentação ou flotação (utilizando-se sedimentadores ou flotadores), ou pela associação de coagulação e floculação química (clarificação físico-química para a remoção de matéria orgânica coloidal ou óleos e gorduras emulsionados). Nesta etapa são removidos normalmente componentes tóxicos (excesso de detergentes, corantes, amidas, etc), matéria orgânica, gorduras e metais tóxicos (dissolvidos).

#### ***3.4.3 Tratamento secundário***

O tratamento secundário envolve diminuição de carga orgânica remanescente após o tratamento primário, através de processos como lodos ativados, valos de oxidação, lagoas aeradas ou facultativas etc., bem como tratamento de lodo secundário. O processo se desenvolve por via bioquímica em presença de oxigênio, onde uma cultura de micro-organismos adequadamente desenvolvida degrada a matéria orgânica

do efluente, transformando-a em massa celular e produtos metabólicos. Nesta etapa podem ser também removidos nitrogênio e/ou fósforo.

#### **3.4.4 Tratamento terciário**

Consiste na remoção de poluentes específicos e/ou remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário. Destina-se à melhoria da qualidade dos efluentes tratados pelas remoções de cor residual; turbidez (remoção de coloides, metais tóxicos, nitrogênio, fósforo, compostos orgânicos refratários aos níveis de tratamento anteriores); e desinfecção do efluente tratado.

### **3.5 Tecnologias para a Remoção de Nitrogênio**

#### **3.5.1 Remoção por Lodos Ativados**

O tratamento convencional para remoção de compostos nitrogenados em efluentes industriais é o biológico. Para se atingir os limites de emissão de nitrogênio estabelecidos na legislação, evitando assim os riscos de contaminação que estes compostos representam, o tratamento de efluentes contendo elevadas concentrações de nitrogênio ainda é um desafio tecnológico. As alternativas mais usuais para o tratamento biológico do nitrogênio lançam mão dos processos de nitrificação e desnitrificação, como os lodos ativados [2].

Segundo Jordão e Pessoa (2005) [41], nos processos de lodos ativados o efluente bruto entra em mistura com os lodos ativados, sendo agitados e aerados e em seguida separados (efluente tratado/lodo ativado) por sedimentação ou decantação. Grande parte do lodo ativado separado volta ao sistema, enquanto que uma parte, na forma de lodo em excesso tem um destino final seguro.

O processo de lodos ativados pode ser concebido para remover nitrogênio através do desenvolvimento de duas etapas biológicas sucessivas: nitrificação e

desnitrificação [42], sendo que a tradicional remoção de nitrogênio por via microbiana está baseada em nitrificação autotrófica e desnitrificação heterotrófica [43].

No primeiro estágio, o da nitrificação, o nitrogênio orgânico e o amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) são oxidados a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) através das bactérias nitrificantes, na presença de oxigênio. Num segundo estágio, a desnitrificação, o nitrato é reduzido a  $\text{N}_2$  através das bactérias heterotróficas desnitrificantes, na ausência de oxigênio livre (condições anóxicas) e na presença de uma fonte de carbono [2, 42].

As bactérias nitrificantes são sensíveis a diversos fatores ambientais, tais como a concentração de substrato, pH, temperatura, concentração de oxigênio e a presença de compostos orgânicos [26, 44]. De acordo com Freitas (2009) [45], a oxidação da amônia a nitrito e posterior oxidação a nitrato requer a disponibilidade de alcalinidade, para manutenção do valor do pH do meio na faixa adequada para os micro-organismos nitrificantes e nitrificantes, evitando que ocorra a inibição da atividade dos mesmos em valores de pH baixos.

Para que ocorra a desnitrificação biológica é necessária a disponibilidade de matéria orgânica biologicamente biodegradável, servindo como fonte de carbono para geração de material celular e de elétrons, como fonte de energia. A fonte de carbono pode ser adicionada ao efluente a ser tratado (fonte externa), como por exemplo o metanol ou a própria água residuária bruta, adicionada na fase desnitrificante do processo de remoção de nitrogênio [45].

As fontes de carbono e elétrons geralmente utilizadas no processo de desnitrificação são a matéria orgânica da própria água residuária [46], a glicose, [47], o metanol [48], o etanol [49] e o acetato [5, 24, 26, 28, 44].

Um grande número de espécies de bactérias tem se mostrado capaz de realizar a desnitrificação. Essas espécies estão incluídas nos gêneros *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Artrobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Pseudomonas*, *Rizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum*, *Vibrio*, *Halobacterium* e *Methanobacterium* [48].

### 3.5.2 *Remoção por Assimilação*

Este mecanismo efetiva-se sob duas formas, assimilação por micro-organismos, particularmente bactérias, e pela cultura vegetal de cobertura ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ ). A assimilação microbiana está principalmente associada à utilização do carbono durante o crescimento dos micro-organismos. A fração maior do nitrogênio assimilado microbiologicamente retornará à fase líquida devido à amonificação pela morte das células. Muito desse nitrogênio pode também se converter em humo (matéria orgânica), porém a taxa esperada de acumulação num sistema aeróbio, como é o escoamento à superfície, é muito baixa se comparada com a carga de nitrogênio no sistema [50].

A assimilação pela cultura vegetal de cobertura varia sazonalmente e só ocorre a efetiva remoção do nitrogênio se a colheita é feita permanente e rotineiramente. Estimativas de remoção de nitrogênio em sistemas de escoamento à superfície em plena operação situam a retirada média entre 200 e 400 kg/ha por ano. Sistemas em plena operação apresentam resultados na remoção através da assimilação pela cobertura vegetal de 6 a 25% do nitrogênio aplicado ao sistema [51].

A retirada do nitrogênio do sistema através da assimilação pelas plantas está diretamente relacionada à produtividade e, se o objetivo for maximizar a retirada desse mecanismo, a seleção da vegetação da cobertura deve recair sobre as espécies que apresentam alta produtividade de matéria seca, como gramíneas perenes e leguminosas. A potencialidade para a remoção do nitrogênio é maior em culturas perenes do que em culturas anuais, isso porque as segundas utilizam somente parte do nutriente na fase de crescimento [51].

O uso de plantas aquáticas no tratamento de águas residuárias justifica-se pela sua intensa absorção de nutrientes e pelo seu rápido crescimento, além de oferecer facilidades de sua retirada das lagoas e ainda pelas amplas possibilidades de aproveitamento da biomassa recolhida. Nesse sistema, o desempenho na remoção de nitrogênio nas formas amoniacal e nitrato pode ser considerado muito satisfatório, obtendo remoções médias de 70,4% para nitrato e 78,2% de nitrogênio amoniacal [52].

### **3.5.3 Remoção anaeróbica**

A remoção anaeróbia de nitrogênio ocorre através do uso de micro-organismos anaeróbios oxidadores de amônia (Anammox), para efetuar a remoção de nitrogênio amoniacal em águas residuárias geradas em indústrias por meio de um reator biológico de leito fixo e fluxo ascendente [53].

O método alternativo de remoção de nitrogênio, o Anammox é um processo biológico em que a oxidação da amônia ocorre concomitantemente à redução do nitrito, utilizando carbono inorgânico para crescimento microbiano [54]. Neste processo, micro-organismos oxidam amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) diretamente a nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) sendo o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), o aceptor de elétrons. O processo é autotrófico, utilizando  $\text{CO}_2$  como única fonte de carbono [53].

### **3.5.4 Remoção por volatilização**

Um dos principais mecanismos de remoção do nitrogênio amoniacal se dá pela volatilização da parcela gasosa para a atmosfera por meio de elevados valores de pH [12].

A volatilização é o mecanismo que permite a remoção do nitrogênio através do lançamento do gás amônia e do gás nitrogênio (inerte) diretamente na atmosfera. A volatilização da amônia é um mecanismo que ocorre no escoamento à superfície. A estimativa de perda pela volatilização é cerca de 9 a 10 % do nitrogênio aplicado pela disposição de efluentes em lagoas de estabilização. O mecanismo da volatilização é influenciado também pela temperatura, pois com temperaturas abaixo de 13 a 14°C observa-se uma diminuição na sua eficiência de até 90% [55].

### **3.5.5 Remoção por “Stripping” (arraste com gás)**

Souto (2009) [13] define o processo de “Stripping” como qualquer processo de transferência de massa em que a passagem de um determinado composto de uma fase líquida para uma fase gasosa seja acelerada forçando-se o contato do líquido com um gás que não contenha o composto que se deseja remover, ou que, se o contiver, este

esteja em concentrações suficientemente baixas para que o processo de transferência não seja significativamente prejudicado. Segundo o autor, a amônia é um dos gases que podem ser removidos através da utilização desta técnica, porque sofre ionização em meio aquoso. Somente a forma não ionizada pode ser removida por arraste, pois é gasosa e pode ser volatilizada.

No caso da amônia, o processo recebe o nome de “arraste de amônia com ar” (*air stripping of ammonia*). O arraste de amônia pode remover entre 60 e 95% do nitrogênio amoniacal, porém não remove outras formas de nitrogênio [13, 48]. Como vantagem, o processo ocupa pouca área e tem uma capacidade razoável de se adaptar a variações de vazão e qualidade do afluente. Como desvantagens podem ser citados os elevados custos de operação e necessidade de usar produtos químicos para o controle do pH [13].

### **3.5.6 Remoção por biodiscos**

De acordo com Ciudad (2007) [26], a imobilização consiste na fixação dos micro-organismos em um meio ou suporte, com a finalidade de concentrar as bactérias, diminuindo o espaço requerido para o tratamento.

O biodisco é um processo de biomassa fixa onde suportes plásticos são montados como discos suportados por um eixo central. Este pacote é montado em um tanque, de forma que aproximadamente 40% do suporte fique submerso no meio líquido durante a rotação. A transferência de massa do substrato e do oxigênio ocorre pela rotação da parte submersa do biodisco por meio do efluente contido no tanque. A rotação constante do suporte coloca o biofilme ora em contato com o substrato, ora com o ar. Usualmente, a rotação empregada em unidades industriais fica entre uma e duas rpm. Além de promover o contato do biofilme com o substrato e oxigênio, a rotação tem também o papel de controlar a espessura do biofilme. Neste tipo de reator, um biofilme suficiente se desenvolve em aproximadamente duas semanas após a partida em operação normal a temperaturas acima de 15 °C. A espessura do biofilme alcança seu equilíbrio entre 25 e 60 dias. Destaca-se por um baixo consumo energético e baixa necessidade de área para a instalação do equipamento [56].

Devido ao lento crescimento das bactérias autotróficas, a imobilização de biomassa tem vantagens significativas, comparado aos sistemas suspensos convencionais (lodos ativados), especialmente em manter uma alta concentração de biomassa [26]. Também permite o tratamento de altas cargas nitrogenadas. Além disso, a imobilização proporciona uma resistência natural a condições desfavoráveis, como mudanças bruscas de pH ou a presença de substâncias inibidoras. Isso se deve a um efeito de diluição formado por um gradiente de concentração nas diferentes camadas do biofilme [57].

Um exemplo deste tipo de reatores são os reatores de discos rotativos, que consistem essencialmente em um set de discos montados sobre um eixo horizontal que giram, onde a biomassa se encontra aderida na superfície dos discos. Esse tipo de reator permite obter uma alta concentração de biomassa por m<sup>2</sup>. Além disso, quando operam parcialmente submersos, não requerem aeração [58].

### ***3.5.7 Remoção Bioeletroquímica***

Novos processos de remoção de nitrogênio têm sido desenvolvidos nos últimos anos, para possibilitar a remoção de elevadas concentrações de nitrogênio por via biológica [2]. Alguns trabalhos recentes [59-61] utilizam-se dos processos eletroquímicos, associados aos tratamentos biológicos de efluentes, de forma a verificar a possibilidade de melhora na qualidade do efluente, denominados então de tratamentos bioeletroquímicos.

Sistemas bioeletroquímicos (BES) são definidos como sistemas eletroquímicos em que micro-organismos eletroquimicamente ativos catalisam uma reação no cátodo ou no ânodo e o tratamento bioeletroquímico de efluentes refere-se ao tratamento dessas águas residuárias por meio de um sistema bioeletroquímico [61].

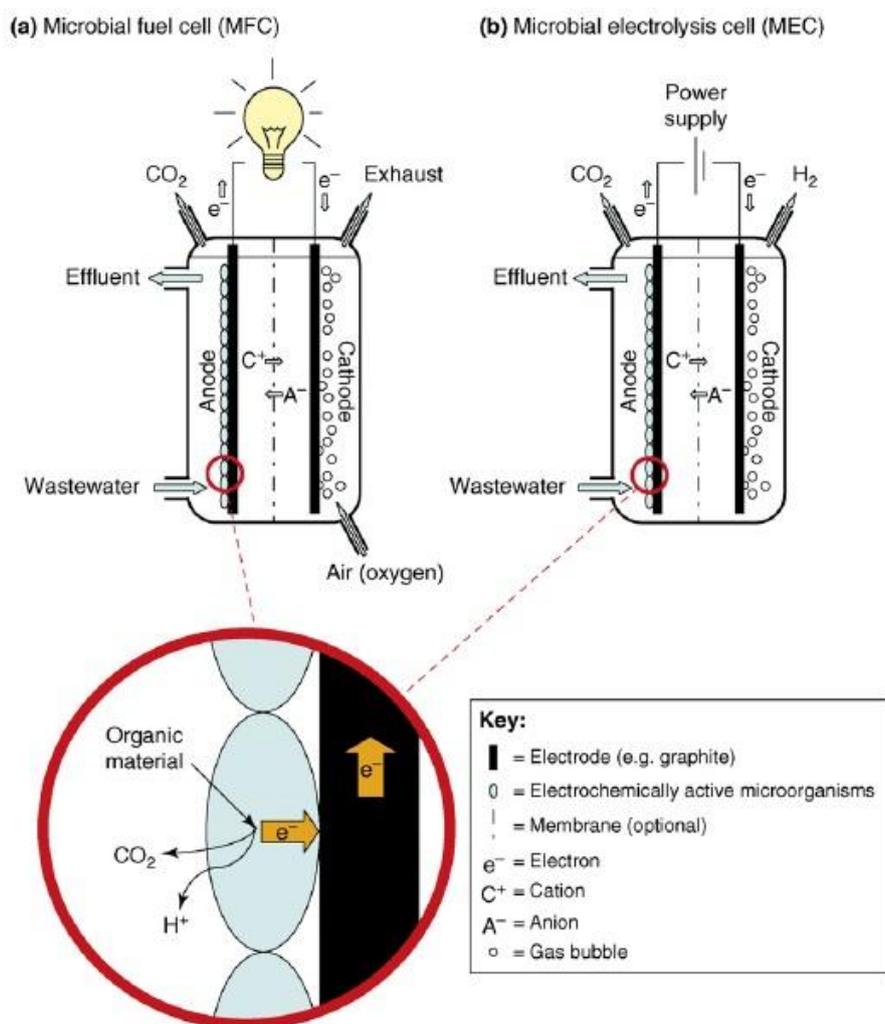
Micro-organismos eletroquimicamente ativos são capazes da transferência extracelular de elétrons [62, 63] e podem usar esse mecanismo para transferência de elétrons para um eletrodo (ânodo), enquanto eles estão oxidantes (e assim removendo) os materiais orgânicos em águas residuais. Os micro-organismos funcionam como um catalisador para a oxidação eletroquímica de matéria orgânica [63, 64] e o eletrodo é, portanto, referido como um bioânodo microbiano. O tratamento bioeletroquímico das

águas residuais pode ser realizado eletricamente por um acoplamento do bioânodo microbiano a um contra-eletródo (cátodo) que executa uma reação de redução. Como resultado desta conexão elétrica entre o ânodo e o cátodo, as reações no eletródo podem ocorrer e os elétrons podem fluir do ânodo para o cátodo (isto é, a corrente elétrica pode fluir) [61].

A figura 2 [60] exhibe as duas configurações usadas para tratamento bioeletroquímico de efluentes. De acordo com Rozendal *et al.* (2008) [61], no ânodo o material orgânico do efluente é oxidado pelos micro-organismos eletroquimicamente ativos. Posteriormente, os micro-organismos transferem os elétrons resultantes da reação de oxidação para o ânodo via transferência extracelular de elétrons (EET). Através de um circuito elétrico, os elétrons são transportados para o cátodo, onde eles são consumidos na redução do oxigênio (no caso dos MFC) ou a formação de produto (no caso dos MEC). Ambas as reações catódicas podem ocorrer através de catálise química direta (por exemplo, com a platina) ou através de biocatálise (no caso de biocátodo microbiano). A eletroneutralidade é mantida no sistema pelo transporte de íons entre os eletródos (opcionalmente através de uma membrana). No sistema MFC, a energia elétrica pode ser extraída do circuito elétrico. Em uma MEC, no entanto, a energia elétrica precisa ser fornecida ao circuito elétrico por meio de uma fonte de alimentação.

Em um MFC a energia livre de Gibbs da reação é negativa e a força eletromotriz (fem) é positiva, desta forma, eletricidade pode ser produzida. Em um MEC, entretanto, a energia livre de Gibbs é positiva e a fem é negativa, o que implica que é preciso fornecer energia para o circuito elétrico por meio de uma fonte de alimentação.

Estes sistemas, tais como células microbianas de combustível (MFC) e células microbianas de eletrólise (MEC), são geralmente considerados como uma tecnologia futura promissora para a produção de energia a partir de matéria orgânica presente em águas residuárias. As densidades de corrente que podem ser geradas com BES de laboratório já alcançam níveis aproximados dos requisitos para aplicações práticas. No entanto, a implementação em larga escala de tratamentos bioeletroquímicos de efluentes não é simples, por razões microbiológicas, desafios tecnológicos e econômicos precisam ser resolvidos [61].



**Figura 2: Tratamentos Bioeletroquímicos de águas residuais. Representação esquemática de uma configuração típica do tratamento de águas residuais dos dois sistemas bioeletroquímicos mais comuns: a célula microbiana de combustível (MFC) (a) e célula microbiana de eletrólise (MEC) para produção de hidrogênio (b) [61].**

Watanabe *et al.* (2002) [59], investigaram a viabilidade de um processo bioeletroquímico para a nitrificação e desnitrificação simultânea em um único reator. O reator consistiu de eletrodos anódico e catódico, na qual os biofilmes nitrificantes e desnitrificantes, respectivamente, foram ajustados. Foram examinados efeitos da aplicação de corrente elétrica e concentração de OD na solução em estudo. A remoção de nitrogênio total (NT) pode ser alcançada através da ocorrência de nitrificação e desnitrificação anódica e catódica no biofilme, respectivamente. Ambas as taxas de nitrificação e desnitrificação aumentaram com o aumento da corrente elétrica aplicada. Mesmo em baixa concentração de OD na solução, a nitrificação procedeu a uma alta

taxa de utilização de oxigênio gerado no ânodo. A taxa de desnitrificação manteve-se relativamente elevada em alta concentração de OD devido ao fornecimento de gás hidrogênio para o interior do biofilme catódico. A maior taxa de remoção de NT tendeu a ser obtida com a menor concentração de OD e maior densidade de corrente. A partir desses resultados, concluiu-se que o processo bioeletroquímico é aplicável à nitrificação e desnitrificação simultânea, devido à formação estável de regiões aeróbias e anóxicas no reator.

### **3.5.8 Remoção por MBRs**

No tratamento de efluentes por MBR, há a separação sólido-líquido. Uma membrana é um material bidimensional usado para separar componentes de fluidos, geralmente com base na respectiva dimensão, ou carga elétrica. A capacidade de a membrana permitir o transporte somente de compostos específicos é chamado de semi-permeabilidade. É um processo físico onde os compostos separados permanecem quimicamente inalterados. Os componentes que passam através dos poros da membrana são chamados de permeado, enquanto que os rejeitados formam o concentrado ou retido [65].

A classificação dos sistemas de MBRs é realizada de acordo com sua configuração e modo de operação, de tal modo que, basicamente, se encontram distribuídos em dois grupos: i) módulo de membranas submerso no biorreator; e ii) módulo de membranas externo ao biorreator [48, 65, 66].

#### **i) Módulo de membranas submerso no biorreator:**

Neste modelo, o módulo de membranas fica imerso diretamente dentro do reator biológico ou em um tanque em separado para as membranas. As membranas são sujeitas a um vácuo, no lado do permeado, proporcionando a permeação da solução através da membrana, enquanto que os sólidos são retidos no biorreator [48].

#### **ii) Módulo de membranas externo ao biorreator:**

Esta configuração de MBR consiste em um biorreator ao qual é acoplado externamente o módulo de membranas. Assim, a suspensão do biorreator

é bombeada ao sistema de membranas, a qual promove a separação em dois canais: o do permeado, que é removido; e o do concentrado, o qual retorna ao biorreator [48, 66, 67].

Biorreatores à membrana estão sendo cada vez mais reconhecidos como um método eficaz para o tratamento de efluentes industriais e águas residuárias. MBRs oferecem as vantagens da retenção de sólidos totais em todas as concentrações de biomassa, pequenas dimensões, baixa produção de lodo e melhor qualidade do efluente tratado. Além disso, a alta concentração de sólidos em suspensão (MLSS) incentiva o tratamento de águas residuais de alta resistência. Também a elevada idade do lodo e retenção de polímeros de cadeia longa auxilia a degradação dos compostos complexos. A aplicação generalizada da MBR, no entanto é limitada pelo alto custo inicial da membrana e pela progressiva incrustação (fouling) da membrana, o que leva a frequentes limpezas e eventual substituição, contribuindo assim para altas despesas de operação [40].

Quanto aos parâmetros de operação, segundo Beal (2004) [68], os principais que afetam o fluxo através da membrana são:

1. Pressão;
2. Concentração na Alimentação;
3. Temperatura;
4. Taxa de Fluxo e Turbulência no Canal de Alimentação.

A importância da concentração na alimentação reside no fato de que sua variação afetará a viscosidade, massa específica e difusividade da solução de alimentação.

A temperatura afeta o fluxo tanto na região onde é controlado pela pressão como na região onde este é controlado pela transferência de massa. Na região controlada pela pressão, seu efeito ocorre na massa específica e na viscosidade da solução. Em termos práticos, um aumento na temperatura de 30 °C para 45 °C provocará um aumento de 100% no fluxo.

O uso de Biorreatores à membrana (MBR) para remover poluentes orgânicos de águas residuais tem atraído muita atenção nos últimos anos. Plantas MBR possuem um

desempenho na remoção de orgânicos, toleram altas concentrações de lodo e são eficazes para remover sólidos em suspensão e micro-organismos patogênicos de águas residuárias [4].

Os MBRs têm sido sugeridos como uma promissora alternativa ao processo de lodo ativado convencional (CAS - *Conventional Activated Sludge*). A completa separação sólido/líquido pela membrana permite a operação em muito maior concentração de lodo. Outra vantagem do uso de membrana é a alta qualidade do efluente obtido a partir de filtração por membranas. O efluente produzido pelo MBR pode ser diretamente usado para reutilização ou aplicação de água alimentada ao processo de osmose reversa, sem qualquer tratamento adicional [69].

Trabalhos anteriores demonstraram que MBRs submersos foram eficientes na remoção de nitrogênio, no entanto as características operacionais e propriedades como estabilidade na sedimentação do lodo e da mudança de pressão na remoção de nitrogênio em MBRs não estão bem definidas. Em processos relatados com MBR para remoção de NT, as configurações com zona anóxica para pré-denitrificação foram preferidas desde que o uso de carbono endógeno de águas residuais seja possível. [69]. Munz *et al.* (2008) [8], concluíram que ao comparar a remoção de DQO e os processos de nitrificação entre um MBR e uma planta convencional de lodo ativado (CASP), o MBR apresentou maior eficiência do que a CASP. Como o MBR e o CASP foram executados em paralelo e com as mesmas condições operacionais, é possível que as diferenças observadas sejam devidas à composição microbiana da comunidade e sua distribuição. Na prática, as diferentes condições ambientais durante a operação em longo prazo do sistema biológico de tratamento de efluentes devem resultar na seleção de diferentes populações microbianas de nitrificação, independentemente da biomassa inicial [70].

### **3.6 Parâmetros operacionais na remoção de nitrogênio**

Os próximos itens descrevem os principais parâmetros operacionais relatados na literatura que influenciam na remoção de nitrogênio de efluentes.

### 3.6.1 Concentração de Oxigênio Dissolvido (OD)

Baixas concentrações de OD afetam mais significativamente as velocidades de crescimento dos micro-organismos responsáveis pela oxidação do nitrito do que dos que oxidam a amônia [71]. Na Tabela 3, são apresentados valores de concentrações de OD utilizados em diferentes trabalhos e seus efeitos com relação à eficiência da nitrificação. Pochana e Keller (1999) [6] observaram que há redução da desnitrificação quando a concentração de OD é superior a 0,2 mg/L.

O efeito da concentração de OD é mais complexo em bactérias desnitrificantes que nas nitrificantes porque bactérias desnitrificantes contêm enzimas que são inativadas na presença de OD. Assim, quando se conhece as taxas de nitrificação e desnitrificação, é possível estabelecer uma expressão matemática que indica o valor de OD em que a nitrificação e desnitrificação têm a mesma velocidade [26].

A maioria dos estudos de SND trabalha em baixas concentrações de OD na fase aeróbica, de modo a promover a formação de nitrito, o qual é então desnitrificado em condições anóxicas [72-75]. Além disso, Gee e Kim (2004) [72] demonstraram que curtos períodos alternados de fase aeróbica e anóxica (2-6 h), não afetam as taxas de oxidação de nitrito ou TAN (*Total Amomiacal Nitrogen*), devido ao fato de maiores períodos anóxicos afetarem a atividade das NOB porque elas têm um tempo mais longo na Fase Lag de crescimento em comparação com o AOB. Isto seria uma vantagem para promover a nitrificação parcial [26].

**Tabela 3. Efeito da concentração de OD na nitrificação para diferentes trabalhos.**

Concentração de OD (mg/L)	Comportamento na Nitrificação	Referência
<0,5	Não ocorreu	[6]
0,5	Acúmulo de nitrito	[71]
< 0,7	Redução da oxidação do N-NH <sub>4</sub>	[29]
< 1,0	Redução da oxidação do N-NH <sub>4</sub>	[76]
1,0	Acúmulo de nitrito	[77]
1,3	Acúmulo de nitrito	[78]
0,7 a 1,7	Acúmulo de nitrito	[29]
1,0 a 1,5	Nitrificação completa	[7]
> 1,7	Não foi afetada	[29]
1,0 a 2,0	Acúmulo de nitrito	[76]
> 2,5	Não foi afetada	[76]
3,0 a 4,0	Condições favoráveis	[79]

### 3.6.2 Relação Carbono/Nitrogênio

Um fator importante na remoção biológica de nitrogênio é a relação carbono/nitrogênio. Cheng e Chen (1994) [80] pesquisaram os efeitos da variação da razão DQO/N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em reatores nitrificantes de leito fluidificado. A razão DQO/N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foi variada de 0 a 10, o incremento da relação C/N indicou um aumento da concentração de nitrito e uma redução da quantidade de nitrogênio amoniacal oxidado, mostrando uma competição entre as bactérias que oxidam o carbono e o nitrito. Segundo Aesoy *et al.* (1998) [81], a relação DQO/N requerida para remoção de nitrogênio utilizando etanol como fonte de carbono foi de 4,5. Realizando a desnitrificação via nitrito, Abeling e Seyfried (1992) [82] e Katsogiannis *et al.* (2003) [83] trabalharam com relações DQO/N de 2,8 e 3 respectivamente.

Quando a nitratação (corresponde à oxidação do nitrito a nitrato) é inibida, de maneira que haja o acúmulo de nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) a ser posteriormente reduzido a N<sub>2</sub> na etapa de desnitrificação, o processo global permite: (a) 40% de redução na demanda de fonte de carbono durante a desnitrificação; (b) redução de 25% no consumo de oxigênio [5]; (c) produção de biomassa 300% menor durante o crescimento anaeróbio; (d) aumento de até 63% nas velocidades de desnitrificação; (e) nenhum efeito aparente de toxicidade do nitrito nos micro-organismos presentes no reator [84].

A redução no consumo de oxigênio e de carbono inorgânico pode ser observada pela supressão da segunda etapa da nitrificação, visto que as bactérias oxidantes de nitrito são predominantemente autótrofas aeróbias. Da mesma forma que o aumento nas velocidades de desnitrificação, o crescimento reduzido da biomassa deve-se à eliminação de etapas, as mesmas em que o carbono orgânico ou inorgânico é consumido e serve de substrato para a geração de micro-organismos [28]. Dessa forma, a remoção de uma mesma quantidade de nitrogênio pode ocorrer com menor consumo de substrato e, como consequência, com menor formação de biomassa [84].

A desnitrificação depende da relação DQO/N. Estudos de SND em RDRs têm mostrado que as relações DQO/N maior do que 1,5, a biomassa heterotrófica domina as camadas exteriores do biofilme, enquanto que a biomassa autotrófica domina as camadas nas interiores [26].

### 3.6.3 Potencial hidrogeniônico – pH

Considerando-se os valores de pH da faixa ideal para nitrificação, provavelmente a amônia livre é a principal forma de nitrogênio utilizada para a oxidação porque, em comparação com a forma ionizada, requer menos energia para seu transporte dentro da célula. A forma não ionizada do íon amônio, a amônia (NH<sub>3</sub>), possui efeito inibitório sobre o processo de nitrificação, sendo os micro-organismos oxidantes de nitrito os mais sensíveis. Entretanto, a adaptação dos micro-organismos às concentrações de amônia dificulta a manutenção da inibição por longo período de operação. Como o equilíbrio entre as concentrações do íon amônio e da amônia livre está diretamente ligado à temperatura e ao pH, pode-se ter a mesma concentração de amônia livre para diferentes valores de temperatura e pH [84]. A mesma autora relata que o efeito do pH como inibidor pode ser preponderante quando comparado ao efeito da temperatura (na equação representada em graus Celsius) e este sobre o efeito da concentração de N-amoniaco, como pode ser observado na equação 8.

#### Equação 8

$$\text{Amonia Livre} \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{17}{14} * \frac{N - amoniaco \left( \frac{mg}{L} \right) * 10^{pH}}{e^{\frac{6,344}{273+T}} + 10^{pH}}$$

A faixa ótima de pH para desnitrificação está entre 6,5 e 8,0 [85]. Villaverde *et al.* (1997) [86] observaram máxima atividade das bactérias oxidantes de N-amoniaco em pH 8, indicando a possibilidade de coexistência das espécies. Também foi observado o crescimento favorável das bactérias nitrificantes em pH variando de 7,5 a 8,0 [79], porém, em pH menor do que 5,0 essas bactérias não são capazes de realizar a nitrificação. Outros trabalhos afirmam que o valor de pH ótimo para nitrificação oscila entre 7 e 9 [87, 88] e Yoo *et al.* (1999) [78] relatam um valor ótimo entre 7,5 e 8,6 para as bactérias nitrificantes e uma faixa de 7,0 a 8,0 para uma efetiva desnitrificação. Entretanto, deve-se ter cuidado ao trabalhar com reatores que utilizam biofilme, pois o valor do pH na fase líquida pode ser diferente do pH dentro do biofilme [84].

Em pH alcalino ( $> 7,0$ ), o equilíbrio químico é deslocado no sentido da formação de amônia ( $\text{NH}_3$ ) e até a formação de nitrito. Esta situação favorece as AOB sobre as NOB. A atividade das bactérias oxidantes de nitrito é fortemente dependente da concentração de amônia; para valores maiores de 1 mg de  $\text{N-NH}_3/\text{mg}$  de biomassa, a atividade diminui exponencialmente. A um pH inferior a 6,0, tanto as AOB quanto as NOB diminuem sua atividade [26].

#### **3.6.4 Temperatura**

A faixa de temperatura para cultura de *Nitrosomonas* está entre 30 °C e 36 °C, com crescimento ótimo em 35 °C. Para a cultura de *Nitrobacter* a temperatura varia de 8 °C a 28 °C, com crescimento ótimo em 28 °C [84].

A temperatura afeta o crescimento microbiano e a taxa de eliminação do  $\text{NO}_3^-$ . Cox (2009) constatou que em temperaturas inferiores a 15 °C ocorre diminuição da atividade de *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Além disso, quando a temperatura decrescia a 10 °C a eficiência da nitrificação decrescia a níveis menores de 65%.

A faixa de temperatura entre 20 °C a 25 °C foi considerada ótima para o processo de nitrificação (oxidação do amônio a nitrito) [89]; Por sua vez, Cervantes *et al.* 2000 [27] estabelecem uma faixa de 15 °C-32 °C como recomendável para o processo de nitrificação.

#### **3.6.5 Forma de Aeração**

O uso da aeração intermitente permite que a nitrificação e a desnitrificação ocorram no mesmo reator, o que incorre na maior facilidade de controle do pH .

Embora menores períodos de aeração possam suprimir o crescimento dos organismos que oxidam o nitrito e, como consequência, favorecer o seu acúmulo e viabilizar a desnitrificação curta, a aeração intermitente permite evitar que a concentração de nitrito atinja valores inibidores para a desnitrificação [84].

A utilização de aeração intermitente com ciclos curtos de aeração pode permitir que a nitrificação e a desnitrificação ocorram ao mesmo tempo, principalmente no início

do período de aeração, quando a baixa concentração de OD ainda não inibe a desnitrificação [24, 26, 28, 78].

### 3.6.6 *Imobilização celular*

As bactérias nitrificantes são exemplos de organismos de crescimento lento e baixo rendimento celular e, por isso, necessitam de altos tempos de retenção celular [84]. Segundo Colliver e Stephenson (2000) [79], em condições favoráveis, os tempos de geração das *Nitrosomonas* e das *Nitrobacter* são de 8 e 10 horas respectivamente.

Quando os processos de nitrificação e desnitrificação ocorrem em um mesmo reator, os organismos heterótrofos podem tornar-se predominantes, devido à sua maior velocidade de crescimento, e manter os organismos nitrificantes no interior do biofilme, onde o oxigênio é limitado. Quando há carga orgânica elevada no afluente, o crescimento das bactérias heterotróficas é muito superior ao crescimento das bactérias nitrificantes na parte aeróbia do biofilme e, portanto, a densidade de bactérias nitrificantes torna-se muito baixa e não ocorre nitrificação considerável [84].

De acordo com Nocko (2008) [84], podem-se destacar três formas de imobilização da biomassa: a aderência consiste na fixação das células à superfície do material suporte, inclusive adsorção; o encapsulamento consiste no aprisionamento dos micro-organismos nos poros de materiais porosos ou fibrosos e a auto-imobilização ocorre com as células que se agrupam na forma de flocos ou grânulos. A imobilização possibilita conseguir maior concentração de biomassa ativa, além de se obter maior tempo de retenção celular. O aumento da biomassa pode resultar em maior eficiência do sistema e possibilitar o tratamento em reatores menores. Além disso, pode proporcionar maior resistência a cargas de choque, a tóxicos e à variação de temperatura. A tabela 4 exhibe as diferenças entre as formas principais de imobilização celular.

Portanto, um reator de discos rotativos, por exemplo, caracteriza-se por uma imobilização por aderência enquanto que um biorreator de membranas caracteriza-se por possibilitar auto-imobilização.

**Tabela 4. Diferenças entre a imobilização por aderência e por encapsulamento [84].**

<b>Principais características</b>	<b>Aderência</b>	<b>Encapsulamento</b>
Tipo de material suporte	Simple e de baixo custo	Complexo e de alto custo, alguns materiais poliméricos são tóxicos
Adaptação a mudanças do efluente	A população microbiana se adapta às mudanças	A população microbiana não se adapta às mudanças
Resistência difusional	Baixa restrição	Alguns materiais poliméricos apresentam alta resistência
Eficiência no tratamento de diferentes contaminantes	Alta diversidade microbiana, pode tratar diferentes contaminantes	Baixa diversidade microbiana, não pode tratar diferentes contaminantes
Controle de micro-organismos	Limitado	Pode-se controlar as espécies desejadas
Degradação sequencial	Não é possível	É possível
Oxidação em ambiente aeróbio	Não é possível	É possível
Estabilidade plasmática dos micro-organismos	Baixa	Alta
Produção de bioaerosol pelo biogás	Alta	Baixa
Produção de lodo	Maior	Menor
Resistência a altas concentrações de tóxicos	Baixa	Alta
Armazenagem do material suporte com micro-organismos	Muito complexa	Simple
Transporte de micro-organismos	Geralmente complexo	Simple

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é descrita a metodologia experimental empregada no desenvolvimento do presente trabalho. Inicialmente são relatados os respectivos reatores utilizados, seus procedimentos de operação e monitoramento. Posteriormente são descritos os métodos adotados para análise da eficiência do tratamento.

### 4.1 Reator de Disco Rotativo (RDR)

Para a pesquisa utilizou-se um reator de disco rotativo (35,4 cm. de diâmetro) de acrílico, inoculado com bactérias nitrificantes e desnitrificantes (Figura 3).

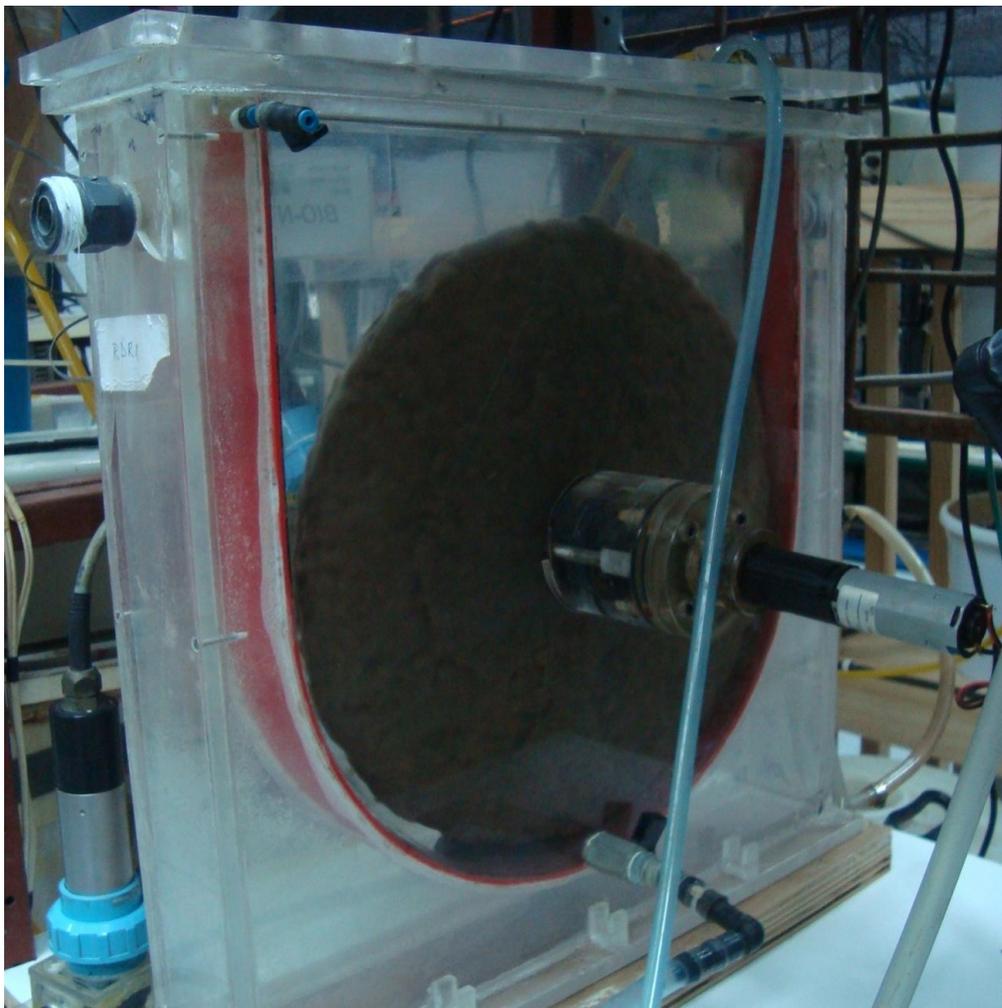


Figura 3: Reator de Discos Rotativos (RDR).

Os experimentos foram realizados no Instituto de Agroindústria, pertencente ao Departamento de Ingeniería Química da Universidad de La Frontera (UFRO), Temuco, Chile, no período compreendido entre 10/04/2012 e 08/07/2012 como parte da missão de estudos do projeto Capes-Mercosul PPCP 005/2011.

O reator é composto por um tanque com volume útil de 6 litros, construído em acrílico transparente, com área específica de  $35 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , com um disco rotativo controlado por um motor externo. O disco é mantido completamente imerso em um volume de 6 litros de efluente, controlado por um PLC (Programable Logic Controller) operado por software Matlab 7.0.

Através de sensores específicos é gerado um registro de acompanhamento em tempo real de pH, OD, temperatura e consumo de carbonato. Com estas informações, o programa determina automaticamente a duração de cada ciclo.

#### **4.1.1 Condições de operação**

Antes de iniciar os ciclos de operação neste reator, foi necessário um trabalho de recuperação da biomassa presente no biofilme, pois a eficiência de remoção de nitrogênio estava com valores próximos a zero. A atividade das bactérias melhorou após aumentar a concentração de OD máximo na aeração intermitente para 5 mg/L e com a utilização de um aquecedor para aquário aumentando a média de temperatura durante esse período.

O Reator de Discos Rotativos foi operado em sistema SBR (*Sequencing Batch Reactor*) para promover a remoção integral de nitrogênio mediante o processo de SND (*Simultaneous Nitrification Denitrification*). A alimentação consistiu em 6 L de efluente sintético produzido a partir de uma diluição da solução padrão descrita na tabela 5, com concentração de 150 mg N-NH<sub>4</sub>/L (concentração utilizada nas pesquisas da equipe chilena). Foi utilizada aeração intermitente na fase aeróbia que consistiu em períodos de 60 minutos com concentração de OD igual a 5 mg/L e 12 minutos com concentração de OD igual a 1 mg/L. Quando a concentração de OD atingia 1 mg/L o sistema adicionava 3 pulsos de matéria orgânica. Através das informações de pH no meio líquido homogêneo, o sistema determinava o fim da fase aeróbia. Ao iniciar a fase anóxica, a

aeração era suspensa e eram adicionados ao reator 200 pulsos de matéria orgânica (cada pulso corresponde a 0,84 mL), da solução descrita na tabela 6. Também através da medida de pH, o final do ciclo era detectado. A cada fim de ciclo, o reator era manualmente esvaziado e novamente preenchido com 6L de efluente sintético. O início de um novo ciclo não era automático, então era necessário dar início manualmente, através do software Matlab 7.0.

#### 4.1.2 Solução de alimentação

Na tabela 5 estão descritos os reagentes que compõem a solução de alimentação do RDR. Padrão de 9600 mg N-NH<sub>4</sub>/L.

**Tabela 5. Concentração dos reagentes que compõem a solução padrão de nitrogênio amoniacal.**

Reagentes		Quantidade (g/L)	Quantidade (mol/L)
Sulfato de Magnésio	MgSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	0,49	1,9·10 <sup>-3</sup>
Fosfato monopotássico	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2,60	1,9·10 <sup>-2</sup>
Fosfato Potássico dibásico	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3,35	1,9·10 <sup>-2</sup>
Sulfato de amônio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45,37	3,4·10 <sup>-1</sup>

A partir dessa solução padrão, foi utilizada uma diluição de forma que a concentração de nitrogênio fosse 150 mg N-NH<sub>4</sub>/L (93,75mL para 6L de solução) de efluente que alimentou o reator. Ao mesmo tempo, se disponibilizou uma solução de matéria orgânica (Tabela 6) para as bactérias heterotróficas.

**Tabela 6. Solução de DQO padrão 10.000 mg O<sub>2</sub>/L.**

Reagentes		Quantidade (g/L)	Quantidade (mol/L)
Carbonato Sódico	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,50	2,3·10 <sup>-2</sup>
Fosfato monopotássico	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	13,50	1,0·10 <sup>-1</sup>
Fosfato potássico dibásico	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	17,50	1,0·10 <sup>-1</sup>
Acetato de Sódio	NaCH <sub>3</sub> COO * 3H <sub>2</sub> O	20,73	1,5·10 <sup>-1</sup>

### **4.1.3 Solução de Carbonato 0,25M**

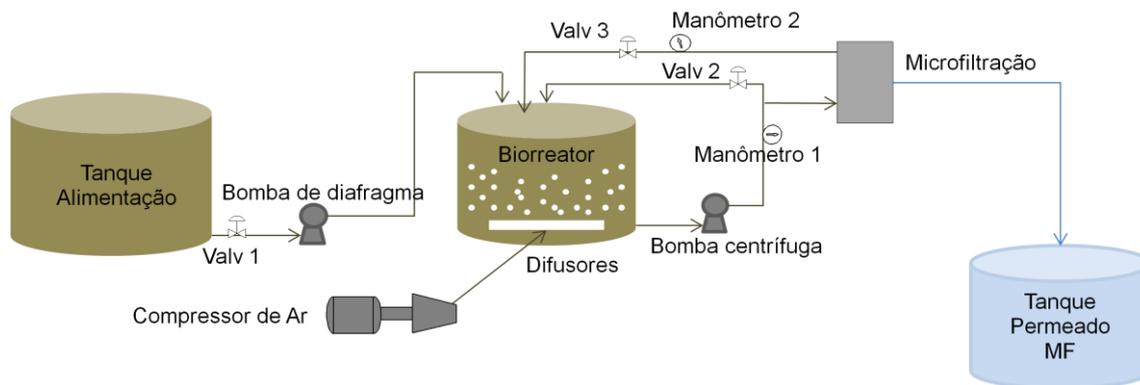
A solução de carbonato 0,25 M é preparada através da dissolução de 26,5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em 1 L de água destilada. Esta solução é utilizada para corrigir o pH no reator.

## **4.2 Biorreator de Membrana (MBR)**

Para o desenvolvimento do estudo, foi utilizada uma unidade experimental de microfiltração em escala de bancada (Figura 4). O sistema é composto por um reator (5 L); bomba centrífuga (marca Grundfos com vazão máxima de 720 L/h); Duas válvulas gaveta (marca Hoke), uma posicionada antes do módulo de membranas externo, a fim de controlar a vazão de entrada no módulo e outra após o módulo, para controlar a pressão; dois manômetros (capacidade de até 7 kgf/cm<sup>2</sup>, marca Thermomax) instalados um antes e outro após o módulo de membranas, usados para medir a PTM; módulo de membranas externo em aço inox, do tipo placa plana, operado sob fluxo tangencial e com 55 cm<sup>2</sup> de área útil; membranas de éster de celulose (acetato de celulose + nitrato de celulose, marca Millipore), com poro nominal de 0,22 µm; mangueiras trançadas (marca Pabovi) usadas como tubulações.

O tanque de alimentação contendo efluente sintético alimenta o reator, por meio de bomba peristáltica. O reator é mantido sob regime de mistura completa por meio de um sistema de aeração (pedra porosa e compressor de ar), para manter a biomassa em suspensão e fornecer oxigênio aos micro-organismos. A bomba centrífuga bombeia o conteúdo do biorreator em direção ao módulo de membranas, que separa o fluido em duas correntes: concentrado, que retorna ao tanque de aeração; e permeado, recolhido no tanque de permeado.

O lodo foi coletado em um frigorífico de aves da região da Serra Gaúcha. A coleta foi realizada após a centrifugação e secagem. O lodo foi adicionado ao MBR. A concentração de sólidos suspensos totais inicial foi de 9 g/L.



**Figura 4. Unidade de microfiltração em escala de bancada.**

#### **4.2.1 Determinação das características da Membrana**

Visando uma avaliação preliminar do comportamento da permeabilidade da membrana ao lodo num sistema com módulo externo e filtração tangencial, foram adotados os seguintes procedimentos: foi avaliada a permeabilidade hidráulica da membrana, utilizando água deionizada, onde o fluxo de permeado é medido em diferentes pressões transmembrana. Foram realizados testes de compactação da membrana, permeabilidade à água e à suspensão de lodo ativado.

Para a realização dos experimentos foi utilizada água deionizada (condutividade de 0,01 mS) e uma suspensão de lodo ativado com concentração de 3,0 g/L de sólidos suspensos totais (SST). Durante todos estes experimentos foi monitorada a temperatura no reator, que se manteve entre 23 e 27 °C.

##### **4.2.1.1 Compactação da Membrana**

A membrana foi compactada com água deionizada, deixando o sistema operando até atingir fluxo de permeado constante. Os testes de compactação foram realizados à PTM de 1,5 kgf/cm<sup>2</sup>.

Se esse efeito de compactação ocorrer durante o processo, pode ser confundido com a incrustação (fouling) da membrana. A compactação é feita utilizando uma PTM superior à pressão de trabalho e medindo o fluxo de permeado até atingir a estabilidade, utilizando somente água no processo de compactação.

#### 4.2.1.2 Permeabilidade Hidráulica

Após a compactação da membrana foi realizado o teste de permeabilidade hidráulica, utilizando-se água deionizada. O fluxo de permeado foi monitorado medindo-se o fluxo (com cronômetro e proveta) a diferentes pressões (0,2 a 1,2 kgf/cm<sup>2</sup>). De acordo com Giacobbo (2010) [67], devido à água ser livre de material em suspensão, sabe-se que ocorre um aumento linear do fluxo de permeado com o aumento da PTM.

#### 4.2.1.3 Permeabilidade do lodo Ativado

A permeabilidade ao lodo ativado foi efetuada após a permeabilidade à água, também variando a PTM (0,2 a 1,2 kgf/cm<sup>2</sup>).

### **4.2.2 Procedimento experimental no MBR**

O experimento no MBR perdurou meses e foi dividido em duas etapas. Na primeira, ou seja, durante os primeiros 10 dias, o sistema foi alimentado com efluente sintético (tabela 6) e com aeração saturada em OD, também responsável por manter o lodo homogêneo no reator. Após terminar esta primeira etapa, o reator continuou sendo alimentado com efluente sintético durante 6 meses, porém sem tomada de dados nesse período. Passado este tempo, o efluente foi trocado pelo mesmo efluente que foi utilizado no RDR (descrito nas tabelas 4 e 5) e após 15 dias de adaptação à nova alimentação, iniciou-se a segunda etapa. Na segunda etapa, com duração de 51 dias, a aeração foi interrompida a fim de manter baixas concentrações de OD. O lodo era homogeneizado por agitação magnética a fim de mantê-lo em suspensão no reator.

#### 4.2.2.1 Experimento 1: Avaliação preliminar da remoção de nitrogênio de um efluente sintético

Nos ensaios preliminares, o MBR foi operado com o volume de 10 litros. O sistema foi operado por 240h em modo contínuo, onde a alimentação era regulada de acordo com a saída do permeado pelo módulo de membrana. Desta forma, o volume de líquido que circulava pelo reator e módulo de membrana pode ser considerado constante.

A pressão de trabalho foi de 0,6 kgf/cm<sup>2</sup>. A concentração de sólidos suspensos totais média foi de 9,1 g/L, em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e o pH manteve-se entre 6,0 e 6,8. A concentração de OD não foi monitorada.

Foi realizado o monitoramento do fluxo de permeado e da suspensão de lodo ativado. Foi utilizado um efluente sintético, simulando um efluente real de curtume após tratamento convencional, com as características mostradas na Tabela 7. A escolha do efluente sintético de curtume justifica-se pela quantidade de compostos de nitrogênio, pela demanda da indústria por tratamentos mais eficientes, além de ter sido utilizado em outro trabalho do mesmo laboratório (LACOR) [90] e desta forma possibilita uma comparação entre os resultados obtidos em cada estudo.

**Tabela 7. Composição do efluente sintético.**

<b>Componente</b>	<b>Concentração (g/L)</b>	<b>Concentração (mol/L)</b>
NH <sub>4</sub> Cl	0,76	1,4·10 <sup>-2</sup>
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,50	6,3·10 <sup>-3</sup>
MgCl <sub>2</sub>	4,00	4,2·10 <sup>-1</sup>
Peptona de soja	0,50	Não determinado
Tanino	0,30	Não determinado

Os parâmetros que foram analisados, quanto à eficiência de remoção são: DQO, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato.

Optou-se por trabalhar à temperatura ambiente para simular as condições reais de uma estação de tratamento de efluentes.

A determinação da DQO foi realizada de acordo com o Standart Methods [91], em duplicata e os compostos de nitrogênio e outros cátions e ânions da solução foram analisados por cromatografia iônica também em duplicata. O pH, sólidos suspensos totais e a temperatura foram medidos diariamente.

A proporção C/N do efluente foi de 0,78.

#### 4.2.2.2 Experimento 2: Proporção C/N igual a 2

O Sistema foi operado em modo contínuo, com a aeração constante. O efluente sintético utilizado na alimentação teve a proporção C/N igual a 2, ou seja, cada litro de efluente sintético continha 15,62 mL da solução padrão de N-NH<sub>4</sub> na concentração de 9.600 mg/L e 30,0 mL da solução padrão de matéria orgânica na concentração de DQO igual a 10.000 mg/L, originando então a solução com concentração de N-NH<sub>4</sub> de 150 mg/L e com DQO= 300 mg/L.

O tempo de detenção hidráulica inicial foi de 1,8 dias, entretanto, a vazão afluente era diariamente ajustada de acordo com a vazão efluente. O estudo se manteve em temperatura ambiente para simular as condições reais de uma estação de tratamento de efluentes.

A concentração de sólidos suspensos totais nesta etapa iniciou em 3,0 g/L alcançando a média de 4,5 g/L após 51 dias de operação. Durante todo o experimento foi monitorado o fluxo permeado, pH, OD e a temperatura no biorreator. A cada três dias foram realizadas análises de SST e sólidos totais dissolvidos no lodo enquanto que as análises de DQO, COT, e espécies nitrogenadas (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) foram realizadas em média 5 vezes por semana.

#### **4.3 Determinação de nitrogênio amoniacal total (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)**

A metodologia analítica foi realizada de acordo com o Standard Methods [91], com um eletrodo de membrana seletivo (marca Orion 95-12) que determina a concentração por meio de um potenciômetro (leitura ± 0,1 mV) nas amostras do reator de discos rotativos, na Universidad de La Frontera em Temuco (Chile). No MBR, a determinação de N-NH<sub>4</sub> se deu por cromatografia iônica (Dionex ICS 3000).

#### **4.4 Determinação de nitrogênio nitrito (N-NO<sub>2</sub>)**

Esse tipo de análise estabelece a determinação de nitrogênio na forma de nitrito utilizando o método colorimétrico [24]. Esse método foi aplicado para as amostras do reator de discos rotativos, na Universidad de La Frontera. No MBR, a determinação de N-NO<sub>2</sub> se deu por cromatografia iônica (Dionex ICS 3000).

A faixa de aplicação do método para medidas espectrofotométricas é de 10 a 1.000  $\mu\text{g}$  de  $\text{N-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$  com leitura da absorbância a 542 nm. Diluindo as amostras se pode determinar concentrações mais altas de  $\text{NO}_2^-$ .

#### 4.5 Determinação de nitrogênio nitrato (N- $\text{NO}_3$ )

Este tipo de análise fornece a determinação de N- $\text{NO}_3$  pelo método de espectrometria de ultravioleta seletivo [91]. Esse método foi aplicado para determinar a quantidade de nitrato das amostras do reator de discos rotativos enquanto que o método de cromatografia iônica (Dionex ICS 3000) foi utilizado para as amostras do MBR.

A determinação de nitrato por espectrometria baseia-se na absorbância que este composto apresenta a 220 nm. Uma vez que em geral a matéria orgânica também absorve a 220 nm, deve-se realizar uma segunda determinação a 275 nm. Neste comprimento de onda é absorvido pela matéria orgânica, mas não nitrato.

Desse modo se relaciona a concentração de nitrato versus a reta de absorbância a 275 e 220 nm determinada a partir da solução padrão de nitrato.

Devido à interferência causada pelo nitrito na medição do nitrato, utiliza-se uma curva de calibração para o nitrito, que permite obter a relação de absorbância entre ambas as espécies nitrogenadas.

Em função do anterior, a equação para o cálculo de nitrogênio nitrato, considerando a interferência do nitrito é a seguinte:

##### Equação 9

$$N - \text{NO}_3 = \frac{(\text{Abs}_{\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-} - \text{Abs}_{\text{NO}_2^-})}{A} + B$$

Onde:

$N - \text{NO}_3$  : Concentração de nitrogênio como nitrato.

$\text{Abs}_{\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-}$  : Absorbância de nitrito + nitrato lido a 220 – 275 nm.

$\text{Abs}_{\text{NO}_2^-}$  : Absorbância de nitrito calculada a partir de sua concentração.

$A$  : Inclinação da curva de calibração de nitrato.

*B* : Intercepção da linha da curva de calibração de nitrato.

#### **4.6 pH, ORP e Temperatura**

A medida do pH, ORP e da temperatura foi realizada através de um eletrodo e de um aparelho Hach EC 310 para o reator de discos rotativos.

No MBR, a medida do pH e temperatura foi realizada através de um eletrodo e de um aparelho Lutron WA – 2015.

#### **4.7 Concentração de oxigênio dissolvido (OD)**

A medida de OD realizou-se mediante um eletrodo WTW Oxi 171 no reator de discos rotativos. No MBR, a medida OD foi realizada através de um eletrodo específico e de um aparelho Lutron WA – 2015.

#### **4.8 Determinação da Demanda química de oxigênio (DQO)**

Este tipo de análise estabelece a determinação da DQO utilizando o método colorimétrico, de acordo com Standard Methods [91]. A determinação da DQO se deu em um espectrofotômetro (T80 + UV/VIS Spectrometer, PG Instruments Ltd) a 600 nm, calculando o resultado a partir da curva de calibração expressa em mg DQO/L.[92]

Os nitritos dão uma DQO de 1,1 mg O<sub>2</sub> por mg de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Devido ao fato das concentrações de nitrito em água raramente ultrapassarem 1 ou 2mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> por litro, as interferências são consideradas insignificantes e geralmente são ignoradas [92], mas no caso deste trabalho temos que considerar que é possível a acumulação de nitrito durante a operação do reator.

#### 4.9 Análise de Sólidos Suspensos Totais

Esta análise possibilita determinar a quantidade total do material presente no efluente, incluindo todos os sólidos dissolvidos e em suspensão. A medição foi realizada de acordo com o Standart Methods [91].

As interferências que podem ocorrer são a decomposição de compostos e amostras que contenham elevada quantidade de graxa e óleos são duvidosos, devido à dificuldade de secagem até massa constante num intervalo de tempo razoável.

#### 4.10 Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total é a concentração de carbono orgânico oxidado a CO<sub>2</sub>, em um forno a alta temperatura, e quantificado por meio de analisador infravermelho. A análise de COT considera as parcelas biodegradáveis e não biodegradáveis da matéria orgânica, não sofrendo interferência de outros átomos que estejam ligados à estrutura orgânica, quantificando apenas o carbono presente na amostra. A medição de COT realizou-se em um equipamento da marca Shimadzu TOC-L.

#### 4.11 Eficiência de remoção de nitrogênio

Para saber a remoção global de nitrogênio, é necessário saber a porcentagem de oxidação de amônio (eq. 10) e a taxa de formação de espécies NO<sub>x</sub> (eq. 11) formadas no processo.

A eficiência na remoção de nitrogênio foi determinada de acordo com a equação 10.

**Equação 10**

$$Eficiência = \frac{[NT]_e - [NT]_p}{[NT]_e}$$

Em que:

[NT]<sub>e</sub>: concentração de nitrogênio nas formas amoniacal, nitrato e nitrito na entrada do reator vezes a vazão em L/dia (mg/d);

[NT]p: concentração de nitrogênio nas formas amoniacal, nitrato e nitrito na saída do reator, ou seja, o permeado multiplicado pela vazão em L/dia (mg/d).

**Equação 11**

$$\% \text{ ox. } NH_4 = \frac{(NH_4 \text{ inicial} - NH_4 \text{ final}) * 100}{NH_4 \text{ inicial}}$$

No RDR esta fórmula é aplicável. Porém, considerando que no MBR não há mudança na aeração para indicar fase aeróbia e anóxica, a equação proposta é a substituição da concentração de amônio na mudança de fase pela concentração de amônio na saída (permeado). O mesmo ocorre para a equação 11. Ademais, é necessário considerar a vazão de alimentação.

Para calcular a formação de compostos NOx foi utilizada a equação 12.

**Equação 12**

$$\% \text{ formação } NO_x = \frac{(NO_x \text{ inicial} - NO_x \text{ final}) * 100}{NT \text{ inicial}}$$

A literatura apresenta duas fórmulas de calcular SND. A primeira, descrita na equação 13 é utilizada na Universidad de La Frontera enquanto que a segunda equação (14) é utilizada por autores como Guo *et al.* (2009) [93]. A primeira considera a quantidade de NT na mudança de fase aeróbica para fase anóxica enquanto que a segunda subtrai os valores de NOx no momento da mudança de fase para sistemas em aeração intermitente. No presente trabalho a equação utilizada para o cálculo de SND foi a equação 13.

**Equação 13**

$$\%SND = \frac{(NT \text{ inicial} - NT \text{ final}) * 100}{NH_4 \text{ inicial} - NH_4 \text{ final}}$$

**Equação 14**

$$\%SND \text{ convencional} = \frac{(NT \text{ inicial} - NT \text{ final} - NO_x \text{ final}) * 100}{NH_4 \text{ inicial} - NH_4 \text{ final}}$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante a realização da presente pesquisa. Inicialmente são descritos e analisados os resultados dos ensaios no Reator de Discos Rotativos e em seguida os resultados preliminares (testes de compactação da membrana, permeabilidade à água e a diferentes concentrações de lodo ativado) no MBR operando em modo contínuo. Depois serão descritos os resultados para a operação do MBR com efluente na proporção C/N igual a dois e concentração de OD fixa. A substituição dos efluentes foi realizada sem a interrupção da operação do sistema. Para finalizar, há uma comparação de eficiência de remoção de nitrogênio entre os dois reatores.

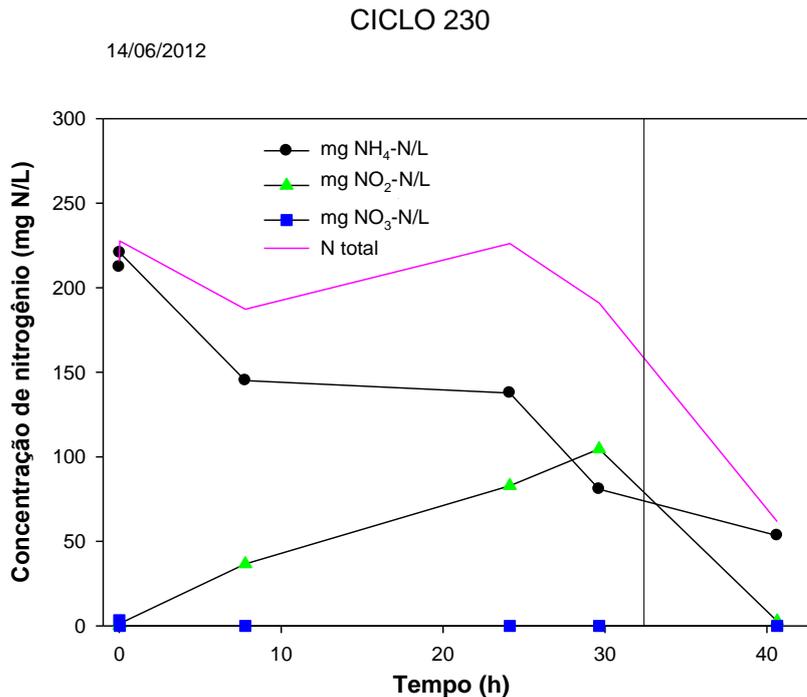
### 5.1 Resultados do Reator de Discos Rotativos

A tabela 8 apresenta os resultados para os ciclos realizados no RDR, com todos os ciclos realizados após a recuperação celular no reator. Os resultados detalhados de cada ciclo aparecem no anexo 1.

**Tabela 8. Ciclos de operação realizados no Reator de Discos Rotativos.**

Ciclo	Data	SND	Oxidação de amônio	Redução de NOx	Remoção Global de N	Tempo de operação
		[%]	[%]	[%]	[%]	[h]
226	6-jun-12	100,0	69,9	11,9	60,5	23,8
227	7-jun-12	100,0	40,5	3,2	70,3	18,4
228	11-jun-12	75,7	45,7	64,3	41,6	29,9
229	12-jun-12	100,0	39,1	0,0	43,8	23,3
230	14-jun-12	45,6	65,4	96,5	81,2	40,6
231	18-jun-12	71,8	57,5	98,9	62,5	26,82
232	19-jun-12	96,59	77,49	90,0	59,2	28,42

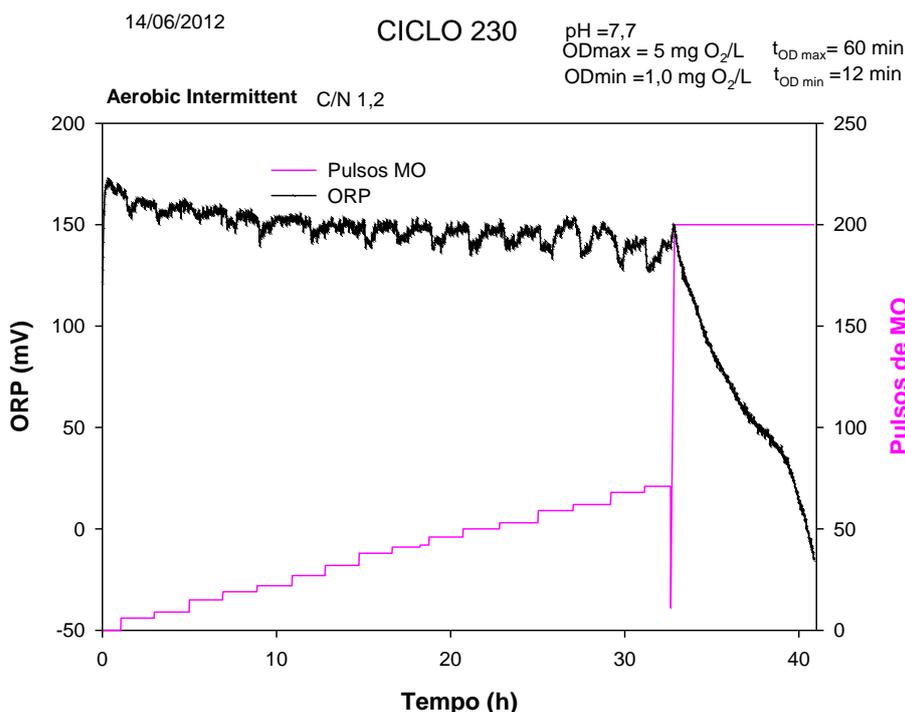
Os gráficos abaixo apresentam os perfis de OD, concentração de espécies nitrogenadas, perfil de ORP, temperatura, consumo de carbonato e pulsos de matéria orgânica. Para exemplificar, serão apresentados os gráficos de um dos ciclos, o ciclo 230. A figura 5 apresenta a concentração das espécies nitrogenadas para o ciclo 230 em função do tempo de operação.



**Figura 5: Concentração das espécies nitrogenadas durante a operação do Ciclo 230**

A linha rosa exibe a concentração de nitrogênio total durante o ciclo de operação. Durante a fase aeróbica percebe-se a diminuição da concentração de amônio, indicando sua oxidação, de acordo com diversos autores [26, 28, 34]. Ao mesmo tempo, ocorreu a formação de nitrito e a não formação de nitrato. Na fase anóxica, mostrada a partir da linha vertical em 33 h, inicia-se a redução completa de nitrito até provavelmente nitrogênio gasoso, visto que esta quantidade de nitrogênio desapareceu no reator, constatando que a remoção se deu por SND. [7, 11, 34, 94]. O processo global teve uma eficiência de remoção de nitrogênio de 81,2%, sendo que destes, 41,6% ocorreram por SND. Isso aconteceu porque apesar da não formação de nitrato no processo, em vários ciclos, não houve total oxidação do amônio inicial, e este valor é incluso no cálculo da SND, mostrado anteriormente na equação 13.

Com relação à quantidade de matéria orgânica requerida no processo, a figura 6 mostra o comportamento deste parâmetro durante a operação do RDR.



**Figura 6: Pulsos de matéria orgânica e medida de ORP em função do tempo de operação durante o ciclo 230.**

Durante a fase aeróbia eram enviados 3 pulsos de matéria orgânica durante a condição de OD mínimo (1,0 mg/L por 12 minutos). Na fase anóxica eram adicionados ao reator 200 pulsos de matéria orgânica de uma única vez. Cada pulso corresponde a 0,84 mL de uma solução padrão de DQO na concentração de 10.000 mg/L.

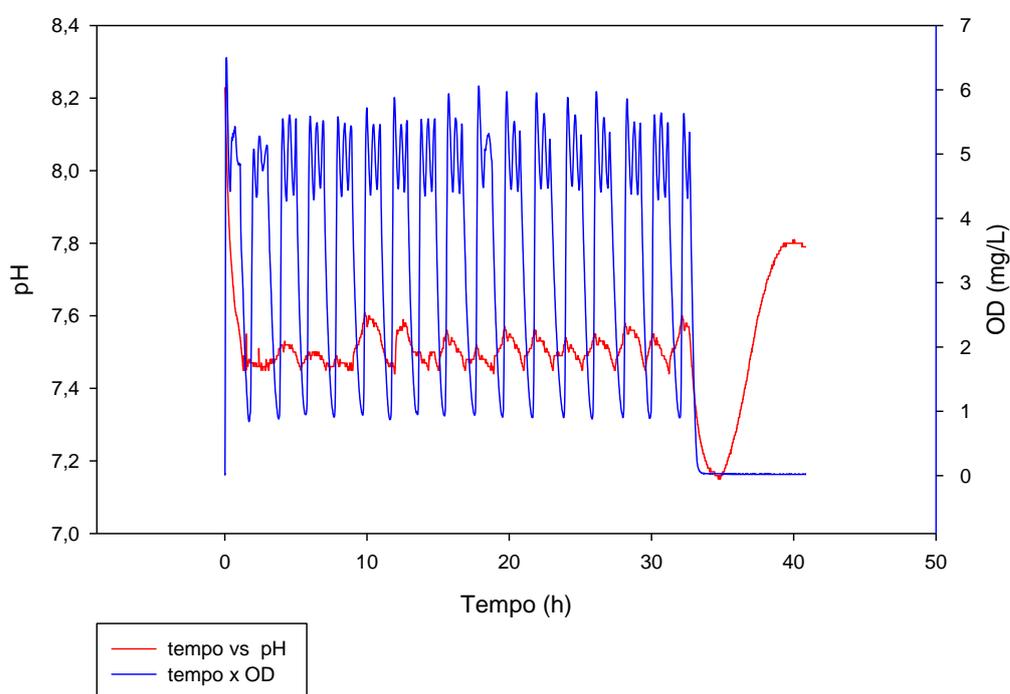
A linha preta representa as medidas de ORP (mV num eletrodo de Ag/AgCl), na qual é possível interpretar seu comportamento da seguinte maneira: Quando o processo de aeração intermitente foi iniciado, a maior concentração de OD proporciona as oscilações marcadas pela intermitência, mas por sua vez apresenta uma tendência positiva até o fim da etapa, adquirindo valores próximos a 150 mV durante a etapa aeróbica. Uma vez concluída a aeração, o potencial de óxido-redução deixa de ser dominado pelo OD, adquirindo valores inferiores a 0 mV, o que constitui uma situação de redução.

A vantagem da medida de ORP é que grandes mudanças no potencial de oxidação-redução representam pequenas mudanças na concentração de OD; devido à disponibilidade de valores negativos para ORP, a gama de operação útil é maior que da sonda de OD [95]. Ademais, ORP é um parâmetro muito complexo e depende tanto da qualidade do efluente quanto do desempenho do lodo. Por conseguinte, o valor de ORP

é comumente utilizado para o controle da aeração, mas também para os pontos de não aeração. Além disso, o ORP tem uma gama mais ampla do que o OD e é mais adequado para o controle de processo para a desnitrificação do que o OD. Mesmo em condições anóxicas, mudanças no ORP podem ser monitoradas, entretanto estes pontos nem sempre são detectáveis em plantas nitrificantes e desnitrificantes. Os valores de ORP para desnitrificação são relatados em uma ampla gama e dependem do efluente utilizado [96].

A seguir é apresentado o perfil de pH para o ciclo 230 (figura 7).

Perfil de pH e OD



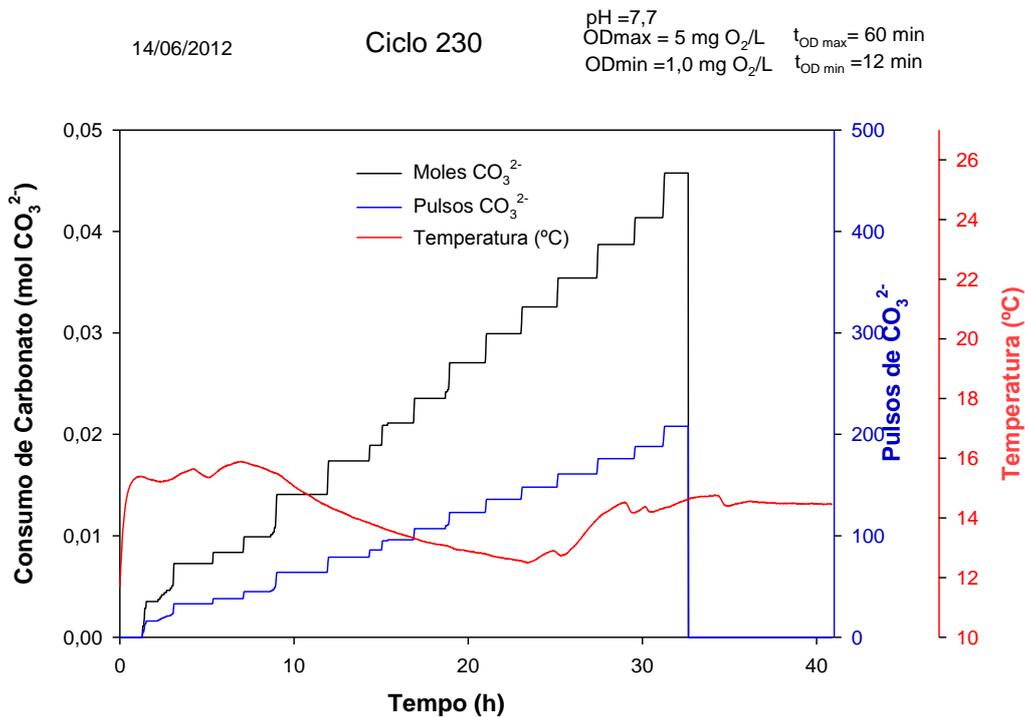
**Figura 7: Perfil de pH em função do tempo de operação para o ciclo 230**

Do perfil mostrado na figura 8 observa-se variação de oxigênio em cada etapa da execução do ciclo. A etapa aeróbica intermitente mostra o bom desempenho do controle de monitoramento, conseguindo manter a aeração de acordo com as faixas estabelecidas para o bom desenvolvimento da pesquisa. Nesta etapa, o pH é controlado por pulsos com solução de carbonato, fornecendo alcalinidade a um meio que, devido ao processo de nitrificação, é potencialmente ácido.

Por fim, observa-se que na etapa anóxica os valores de OD se mantêm corretamente muito próximos 0,0 mg/L. Observa-se também que o valor do pH aumentou moderadamente durante a desnitrificação, o que é esperado, uma vez que

existe produção de  $\text{OH}^-$  [26]. Monitorar o pH também pode ser muito útil para determinar o fim do ciclo no reator. Por exemplo, Gee e Kim (2004) [72] utilizam as mudanças no valor do pH para determinar on-line a duração da etapa anóxica em um reator SBR.

A Figura 8 mostra um perfil de temperatura, com uma leve oscilação, onde os valores são próximos a 15 °C. Tendo em conta o tempo de operação de cada ciclo, é necessário salientar que pode haver variações de temperatura durante o dia e a noite. Em temperaturas menores do que 15 °C ocorre a diminuição da atividade de *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* [28] .



**Figura 8:** Perfil do consumo de carbonato e de temperatura em função do tempo de operação para o ciclo 230.

Como foi citado anteriormente (item 3.7.4), temperaturas mais baixas podem provocar uma diminuição do processo de forma global, porém nesse trabalho optou-se por trabalhar com a temperatura ambiente para simular condições reais de operação em uma estação de tratamento de efluentes. Deve ser considerado o fato de que em volumes menores (escala laboratorial) a variação de temperatura se dará de forma mais acentuada do que em grandes volumes (ETE), então provavelmente esse efeito da temperatura é amplificado na escala laboratorial.

Kim e Yoo (2008) [89] relatam que temperaturas ótimas para a nitrificação estão entre 20°C e 25°C. Por outro lado, Cervantes *et al.* 2000 [27] estabelecem uma faixa de 15°C-32°C como recomendável para o processo de nitrificação. No caso do ciclo 230, em que a oxidação de amônio foi de 65,4%, a temperatura pode ter tido influência negativa nessa etapa do processo, mas essa afirmação não pôde ser comprovada no presente trabalho.

### **5.1.1 Remoção global de nitrogênio**

A média da remoção global de nitrogênio foi de 60,5%. Provavelmente a temperatura teve influência na baixa eficiência de oxidação de amônio, uma vez que a atividade dos micro-organismos é diminuída nessas condições [28]. No entanto, comparado a outros processos de remoção de nitrogênio total, os 60,5% obtidos foram superiores a outros dados da literatura. Ciudad (2007) obteve remoção de nitrogênio de 15 a 35% em um reator de disco rotativo em modalidade SBR com relação C/N igual a 2. Quando a relação C/N foi aumentada para 4, houve o incremento na remoção de nitrogênio para valores entre 58 e 90%. Isso indica que a eficiência de remoção de nitrogênio no RDR pode ser maior se a relação C/N for aumentada.

A remoção de nitrogênio total é a média de eliminação ou remoção de nitrogênio durante um ciclo completo. À primeira vista e considerando diferentes cenários realizados, a remoção de nitrogênio total parece ser razoável. No entanto, ao longo de todos os ciclos, resultados diferentes da operação foram obtidos com alta dispersão (por exemplo, a média da redução de compostos  $\text{NH}_4$  nos ciclos foi de 56,5% (com um limite mínimo de 39,1% e máximo de 77,5%) especialmente no que diz respeito à redução de  $\text{NO}_x$  (média de 64,3% com limite mínimo de 3,2% e máximo de 90%).

### **5.1.2 Oxidação de amônio e Redução de $\text{NO}_x$**

A oxidação média de amônio nos ciclos foi de 56,5%. O déficit na oxidação de amônio provavelmente caracteriza problemas de inibição das bactérias autotróficas responsáveis pela oxidação do amônio. Como discutido anteriormente, pode ser devido

a vários fatores, inibição das bactérias autotróficas por matéria orgânica [80], limitação por OD [29, 76] e até mesmo a competição por espaço com as bactérias heterotróficas [29, 80], devido ao crescimento excessivo destas ao longo do reator.

A redução média de NO<sub>x</sub> (soma de NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub> reduzidos) nos ciclos foi de 64,5%, com limite mínimo de 3,2% e máximo de 90%, evidenciando grande dispersão entre os ciclos.

Ao contrário da nitrificação, o nível de OD no reator exerce um significativo impacto na capacidade de desnitrificação: a desnitrificação total pode ser alcançada em concentrações mantidas entre 0,15-0,20 mg/L e o processo é gradualmente diminuído com o aumento da concentração de OD [9]. Como é esperado, maiores concentrações de OD proporcionam uma maior difusão nos flocos e a atividade anóxica é inibida. Nesse sentido, cabe ressaltar que o perfil de OD apresentou o comportamento esperado, então essa baixa eficiência pode estar relacionada a outros fatores, por exemplo, a temperatura, e esses fatores deverão ser investigados em trabalhos futuros.

### **5.1.3 Remoção de nitrogênio via SND**

A média de remoção dos compostos de nitrogênio via SND foi de 96,6% com limite mínimo de 45% e máximo de 100%. Esses resultados são animadores em termos de eficiência global do processo, uma vez que outras pesquisas relatadas na literatura em operação SBR obtiveram resultados menores para remoção de nitrogênio por SND (27% ± 18% [44]; 5 a 13% [26]; 70% [28]). Significa que em média 96,6% da remoção de nitrogênio ocorreu com economia em aeração e em matéria orgânica.

É importante observar a diferença entre a fórmula de cálculo de SND pela equação 13 ou pela equação 14. O fato de o primeiro cálculo considerar a quantidade inicial de NO<sub>x</sub> presente no reator aumenta a porcentagem de remoção de nitrogênio por SND. Isso ocorre porque quantidades de nitrogênio do ciclo anterior de operação podem estar difundidas no biofilme. Desse modo é possível haver valores de SND superiores a 100%, indicando que a concentração na alimentação somada ao que havia difundido no biofilme foi removida via SND. Pensando assim, é necessário fazer um ajuste na equação 13, porém o que limita esse ajuste é o conhecimento da concentração de NO<sub>x</sub>

difundida no biofilme, para que essa quantidade seja incluída no cálculo como parte da quantidade total inicial de nitrogênio, e desta forma não superar os 100%.

#### **5.1.4 Tempo de operação**

O tempo médio de operação de cada ciclo foi de 26,8h com limite mínimo de 18,4 h e máximo de 40,6 h. Há a possibilidade de otimizar o tempo de operação, através do controle da temperatura, uma vez que a temperaturas maiores, possibilitarão uma maior atividade bacteriana e conseqüentemente uma maior eficiência do processo em tempos menores de operação<sup>1</sup>.

#### **5.1.5 Influência da Temperatura**

A temperatura foi apenas monitorada, mas não foi controlada, para simular condições reais das estações de tratamento de efluentes. Os resultados indicam que é necessário realizar estudos posteriores para avaliar a influência da temperatura na eficiência global do processo de remoção de nitrogênio.

A tabela 9 exibe as médias com respectivos valores mínimos e máximos de cada ciclo para as temperaturas em comparação com a eficiência de remoção de nitrogênio do efluente sintético.

---

<sup>1</sup> Por exemplo: o ciclo 227 teve um tempo de operação de 18,4h. Isso pode ter acontecido devido à baixa temperatura média (12,5 °C) que pode ter diminuído a atividade das bactérias. Nesse sentido, a oxidação de N-NH<sub>4</sub> pode ter sido tão lenta a ponto de o sistema ter reconhecido o fim da etapa aeróbica e ter passado para a fase anóxica, uma vez que essa decisão é tomada conforme cessa a queda do pH.

**Tabela 9. Temperaturas médias durante os ciclos no RDR**

<b>Ciclo</b>	<b>SND</b>	<b>Remoção Global de N</b>	<b>Tempo de operação</b>	<b>T média</b>	<b>T mínima</b>	<b>T máxima</b>
226	100,0	60,5	23,8	12,2	8,84	14,9
227	100,0	70,3	18,4	12,5	10,35	14,78
228	75,7	41,6	29,9	15,2	14,64	18,2
229	100,0	43,8	23,3	15,9	14,32	19,92
230	45,6	81,2	40,6	14,2	11,68	15,89
231	71,8	62,5	26,82	15,4	13,97	18,07
232	96,5925	59,2	28,42	16,2	14,67	20,9

Como se vê na tabela 9, não há um padrão definido uma vez que médias de temperaturas maiores não necessariamente propiciaram uma remoção global de nitrogênio maior. Por exemplo, o ciclo 227 operou em temperatura média de 12,5 °C por 18,4 h e a remoção global de nitrogênio foi de 70,3% enquanto que o ciclo 229 que operou em temperatura média de 15,9 °C por um tempo maior (23,3 h) apresentou remoção de 43,8% de nitrogênio. Talvez seja necessário avaliar diferentes temperaturas ótimas para a etapa aeróbica e anóxica para descobrir se uma única temperatura fixa em todo o processo é mais favorável para a remoção global de nitrogênio e se isso influenciará no processo de remoção por SND, além de considerar que há uma heterogeneidade no biofilme que interfere no sistema de forma desconhecida.

### **5.1.6 Avaliação do Monitoramento**

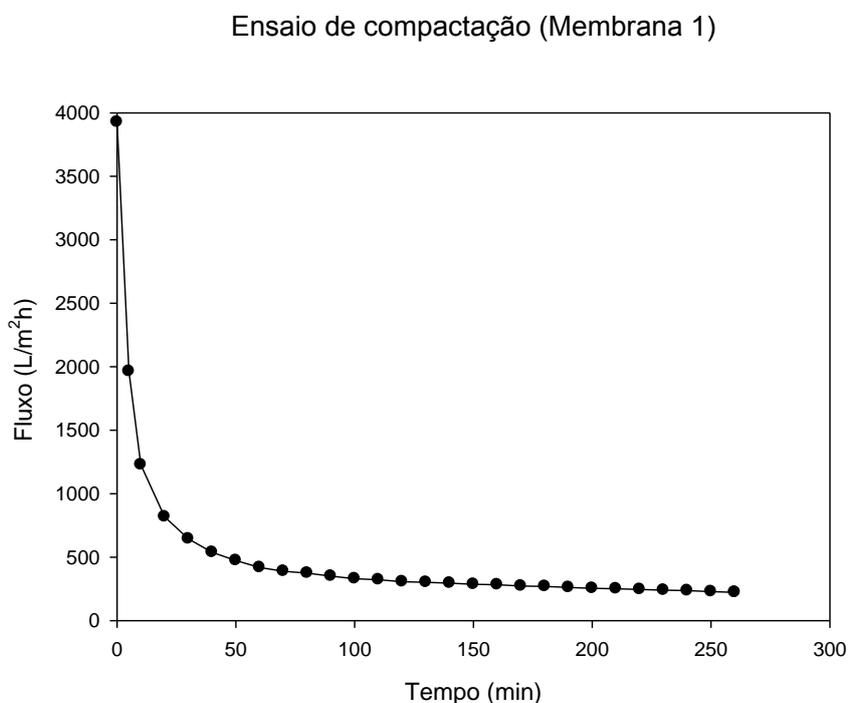
Com base nos parâmetros que estavam sendo monitorados on-line foi possível obter muitas informações sobre cada ciclo, e estas foram muito úteis na interpretação dos resultados obtidos.

Na etapa aeróbica intermitente considerou-se o término do consumo de solução de carbonato como um parâmetro de controle [5, 11]. Talvez seja necessário ajustar esse parâmetro para baixas temperaturas, uma vez que a atividade das bactérias pode ser muito mais lenta em baixas temperaturas e o sistema pode reconhecer um período de baixa atividade ou estagnação destas como o fim da etapa aeróbica, prosseguindo com a etapa anóxica sem ter havido total oxidação do amônio.

## 5.2 Resultados do Biorreator à Membrana

### 5.2.1 Experimento 1: Avaliação preliminar da remoção de nitrogênio de um efluente sintético

Através da Figura 9, pode-se ver o comportamento do fluxo de permeado (água deionizada) ao longo do tempo para a PTM de 1,5 Kgf/cm<sup>2</sup>. Percebe-se que o fluxo inicial é mais elevado e decai ao longo do tempo até atingir a estabilidade, como era esperado. Esse comportamento também foi observado em outros trabalhos como o de Dacanal (2006) [97] e Giacobbo (2010) [67].



**Figura 9:** Fluxo de permeado em função do tempo, para a membrana 1.

O fluxo de permeado para a PTM de 0,6 Kgf/cm<sup>2</sup> calculada para a área útil de membrana de 55 cm<sup>2</sup> foi 151,3 L/m<sup>2</sup>h. Esse resultado é próximo a outros trabalhos publicados na área [67, 97], apesar disso, foi constatado por Giacobbo (2010) [67] que pode haver diferença estatística no fluxo entre membranas do mesmo lote de fabricação, justificando a necessidade de caracterizar a membrana antes do uso.

A Tabela 10 apresenta as características do efluente sintético antes e após o tratamento com o MBR.

**Tabela 10. Concentração dos compostos de nitrogênio antes e após o tratamento no MBR.**

Amostra	Tempo (h)	Nitrito (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Amônio (mg/L)
efluente	0	0	16,1	768,5
p1402	24	0	21,2	1195,2
p1502	48	0	25,2	464,1
p1602	72	0	26,0	994,7
p1702	96	0	13,8	948,6
p2202	216	0	13,8	0,0
p2302	240	0	111,3	0,0

A partir da tabela 10 percebe-se que a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal foi de 100%, uma vez que todo o amônio presente no efluente inicial foi consumido micro-organismos que realizam nitrificação. As pequenas flutuações na quantidade de N-NH<sub>4</sub> podem ser atribuídas ao período de adaptação dos micro-organismos à alimentação e variações no pH, causando deslocamento do equilíbrio químico do amônio. Também houve o aumento da quantidade de nitrato e não foi detectada a presença de íons nitrito. A eficiência de remoção de NT se deu na ordem de 86%.

O OD não foi controlado nessa primeira fase, então não é possível afirmar que a sobra de nitrato foi devida à aeração do sistema, mas há evidências na literatura, citadas na Tabela 2, que concentrações de OD acima de 1,5 mg/L podem favorecer o crescimento das bactérias oxidadoras de nitrito (NOB) além de inibirem a desnitrificação em concentrações de OD acima de 0,2 mg/L[6].

No entanto, também deve ser considerado que algumas bactérias são capazes de realizar desnitrificação em condições aeróbias, como mostrado no trabalho de Yang *et al.* (2010) [98] onde foi comprovado que a espécie *Bacillus subtilis* A1 realizava tanto a nitrificação quanto a desnitrificação.

A Tabela 11 exhibe os resultados para a diminuição da DQO em função do tempo de operação do MBR.

**Tabela 11. Remoção da DQO em função do tempo de operação do MBR.**

Amostra	tempo (h)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
efluente	0	548,5
p1402	24	603,3
p1502	48	493,6
p1602	72	383,9
p1702	96	383,9
p2202	216	164,5
p2302	240	164,5

Observa-se a diminuição dos valores de DQO ao longo do tempo de operação no MBR. Apesar do experimento ter sido realizado durante a fase de aclimatação do lodo a redução foi da ordem de 70%.

Utilizando o mesmo efluente sintético, porém com o processo de FEO-ED (fotoeletrooxidação seguido de eletrodialise), Streit (2011) [90] obteve uma redução de 55,4% para nitratos, 99,9% para nitrogênio amoniacal e de 87,3% para DQO. A quantidade de nitrogênio total não foi avaliada no trabalho, no entanto pode-se concluir que o tratamento do mesmo efluente no MBR proporcionou uma redução de nitrogênio amoniacal na mesma ordem, mas houve uma sobra de cerca de 15 mg/L de nitrato no efluente e uma menor eficiência na redução da DQO.

### **5.2.2 Experimento 2: C/N = 2 na alimentação**

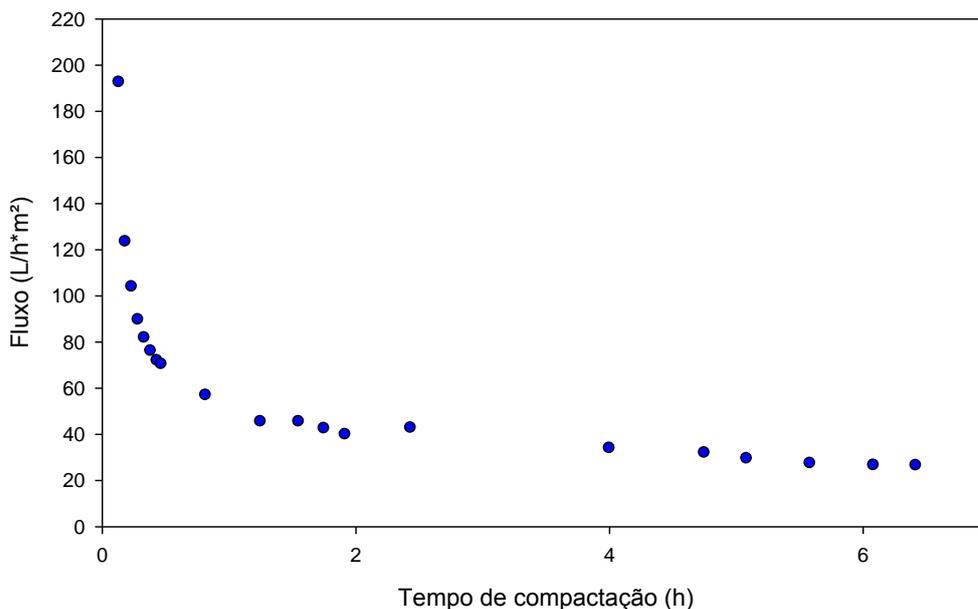
Antes de iniciar o experimento, uma membrana nova de acetato de celulose do mesmo lote da membrana do experimento 1 foi colocada no módulo. Foi realizada sua compactação, permeabilidade em água deionizada e permeabilidade do lodo.

#### **5.2.2.1 Compactação da membrana, permeabilidade em água deionizada e permeabilidade do lodo.**

##### **a) Compactação da membrana:**

A figura 10 mostra o comportamento do fluxo de permeado em função do tempo durante a segunda etapa de operação do MBR.

## Compactação da Membrana



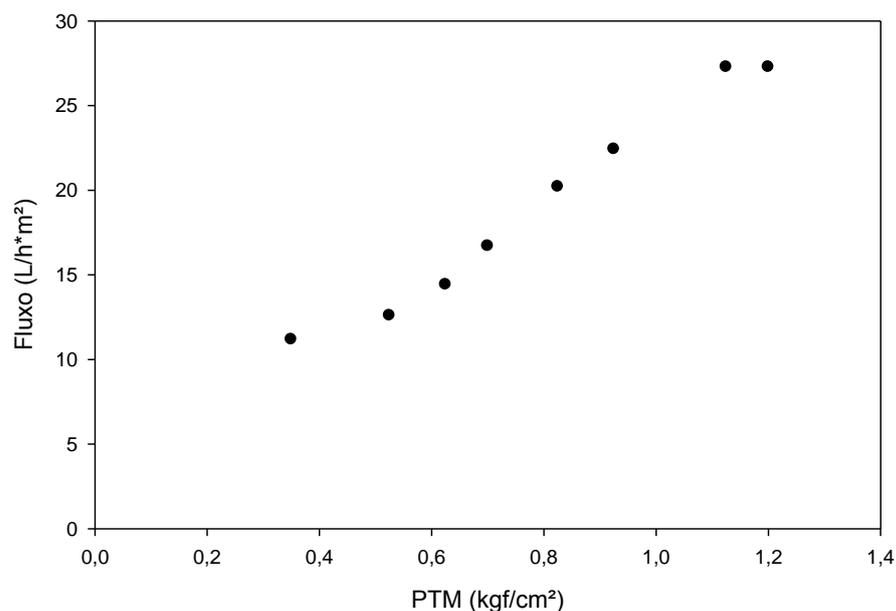
**Figura 10:** Comportamento do fluxo de permeado em função do tempo durante a segunda etapa de operação do MBR.

O ensaio de compactação da membrana possibilitou avaliar o comportamento do fluxo ao longo deste procedimento, bem como identificar o tempo necessário para se atingir a estabilidade. Como pode ser visto na figura 10, inicialmente teve-se um fluxo elevado, porém decresceu no decorrer do tempo e, após 6,5 horas, o mesmo atingiu a estabilidade com aproximadamente 26 L/m<sup>2</sup>.h. O comportamento do fluxo durante a compactação é condizente com a literatura, uma vez que Giacobbo (2010) [67] obteve comportamentos semelhantes em testes de compactação de membranas de microfiltração do mesmo material.

### b) Permeabilidade Hidráulica

A seguir, é exibido o fluxo de água deionizada em função da PTM aplicada, na segunda etapa de operação do MBR (figura 11).

### Permeabilidade Hidráulica



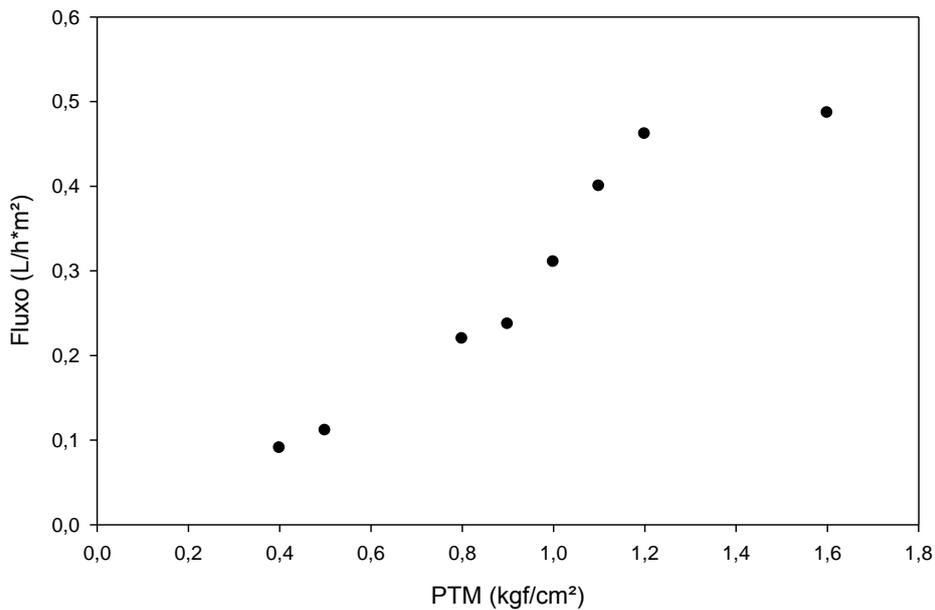
**Figura 11: Fluxo de água deionizada em função da PTM aplicada, na segunda etapa de operação do MBR.**

De acordo com a figura 11, o fluxo de permeado aumentou a partir do zero linearmente com a pressão, como esperado, uma vez que o fluido utilizado (água deionizada) é livre de contaminantes (material suspenso e dissolvido). O aumento linear ocorreu até a pressão de 1,15 kgf/cm<sup>2</sup>, e a partir deste valor foi constatado que o fluxo estava se aproximando de um valor constante, mesmo com o aumento da PTM. Provavelmente o que ocorreu foi a aproximação ao valor de fluxo crítico, que consiste no maior valor de fluxo permeado abaixo do qual não ocorre *fouling* na membrana [67].

#### c) Permeabilidade do lodo

A figura 12 mostra o fluxo de permeado em função da PTM.

### Permeabilidade do Lodo



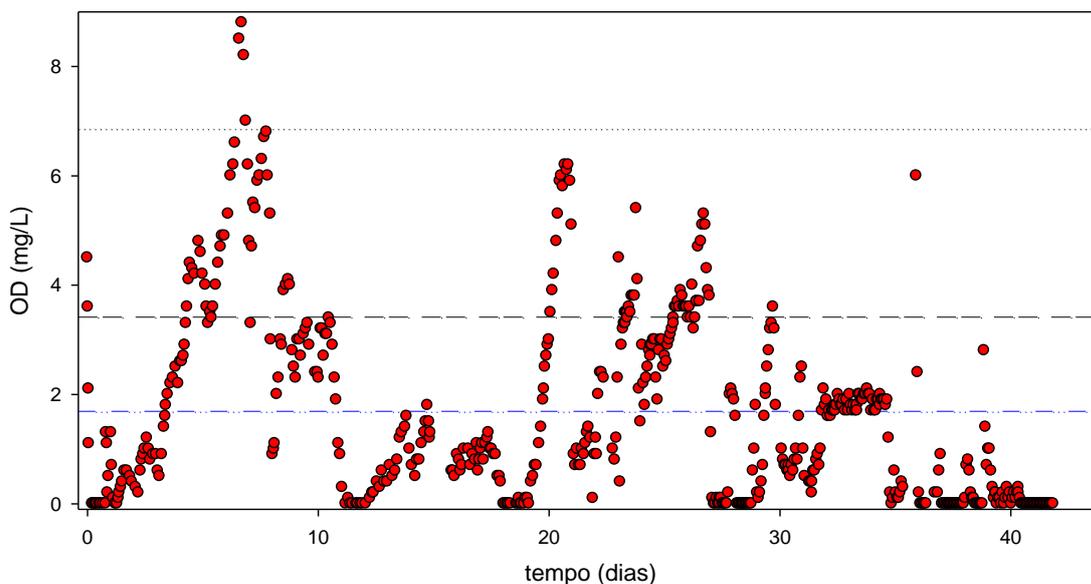
**Figura 12: Fluxo de permeado em função da PTM aplicada na membrana 2 no MBR**

O mesmo comportamento comentado na figura 11 não foi observado na figura 12. Entre 0,9 e 1,2 kgf/cm<sup>2</sup> nota-se uma mudança na inclinação dos pontos, que fica mais acentuada. Também observa-se a aproximação ao fluxo crítico em 1,6 kgf/cm<sup>2</sup>. Constatou-se um fluxo através da membrana bem menor do que para a água deionizada, mostrando que para o lodo, possivelmente a presença de sólidos em suspensão diminui o fluxo através da membrana.

#### **5.2.3 Perfis de temperatura e de oxigênio dissolvido**

A seguir são apresentados os perfis de OD e temperatura durante a operação do MBR.

### Perfil de oxigênio dissolvido



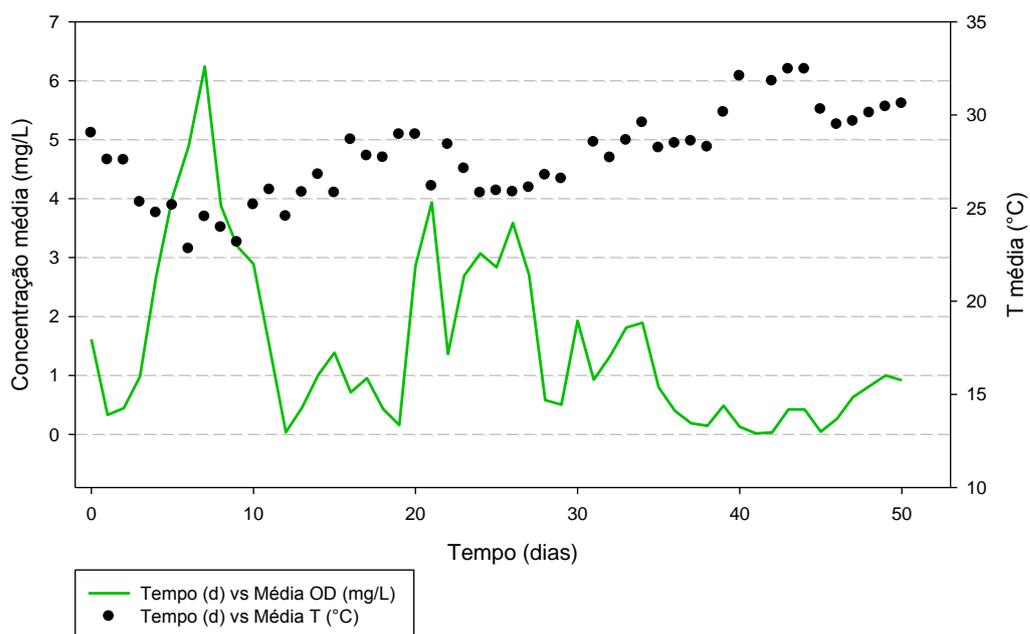
**Figura 13: Perfil de Oxigênio Dissolvido no MBR em relação ao tempo de operação.**

Através da figura 13 é possível observar que a concentração de OD variou bastante ao longo da operação. Isso pode ter acontecido por alguns fatores, como: consumo do OD pelas bactérias heterotróficas; difusão do oxigênio do ar, de forma mais eficiente quando a agitação estava mais rápida e menos eficiente quando a agitação era mais lenta; A difusão do oxigênio no reator também foi influenciada pela corrente de reciclo, que proporcionava uma maior difusão por turbilhonamento quando a mangueira estava a uma altura maior com relação à superfície do líquido no reator.

Nos primeiros dias de operação houve certa dificuldade em manter uma concentração de OD constante. A aeração por fornecimento de ar com pedra porosa manteve concentrações de OD predominantemente acima de 2 mg/L, com picos próximos a 8,0 mg/L. No dia 10 de operação houve desligamento da aeração e ajuste da corrente de reciclo, de forma a colaborar com a difusão do oxigênio na superfície do líquido. Com isso a concentração de OD se manteve em valores próximos a 1,0 mg/L. No entanto, em vários momentos a concentração esteve acima de 4 mg/L. No presente trabalho se buscou manter os valores constantes e avaliar quais valores melhor promoveram a nitrificação e a desnitrificação ao mesmo tempo.

Para melhor visualizar a variação de OD, a figura 14 apresenta as médias diárias de OD e temperatura durante a operação no MBR e a figura 15 apresenta somente o perfil de temperatura no MBR.

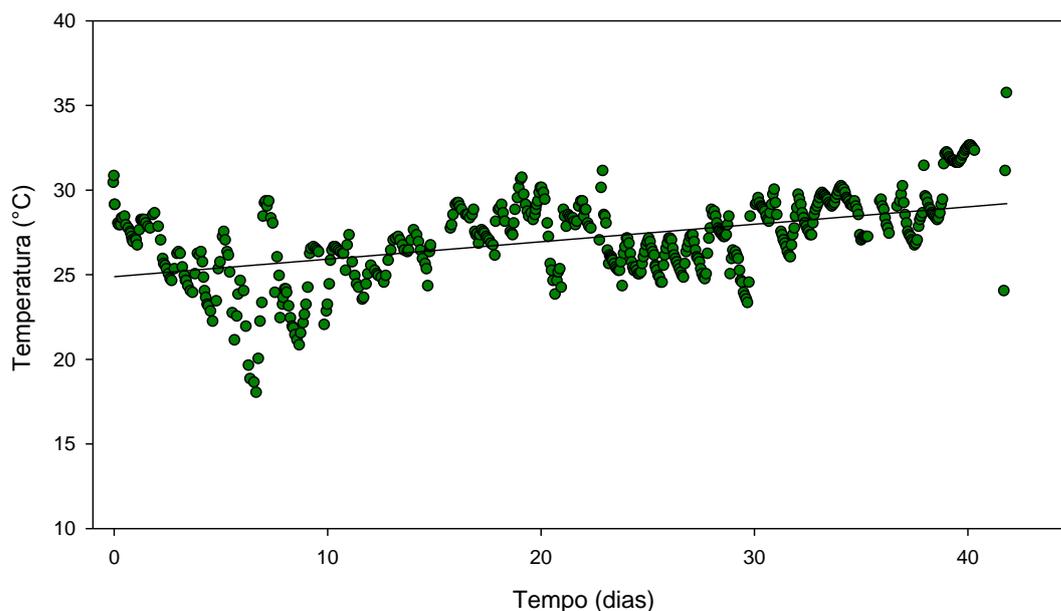
OD médio e Temperatura média



**Figura 14: Médias por dia de operação para OD e temperatura**

Através da figura 14, pode-se perceber a grande dispersão nos valores medidos, sendo que em vários dias (dia 3 a 11; dia 14 e 15; dia 19 a 27; dia 29 a 34) predominou uma concentração de OD acima de 1 mg/L, favorável aos micro-organismos aeróbios [7] e em outros dias, predominou concentrações de OD próximas a zero, caracterizando condições anóxicas (dia 11 a 13; 15 a 19; 27 a 29; 34 a 50).

Perfil de Temperatura



**Figura 15: Perfil de Temperatura durante o tempo de operação no MBR**

Através da figura 15 se constata que a temperatura média do processo ficou na faixa de 24 a 28 °C, conforme linha de tendência. A partir do 25º dia de operação, a média de temperatura foi 28,1 °C com desvio padrão de 2,1 °C. Isso mostra que a temperatura manteve-se aproximadamente constante e que foi favorável para o processo de nitrificação de forma geral, uma vez que as temperaturas ótimas de operação estão entre 15 e 32 °C [27]. Além disso, de acordo com Freitas (2009) [45], em temperaturas entre 25 e 30 °C, a taxa de crescimento dos micro-organismos que oxidam amônia é maior que a taxa de crescimento dos micro-organismos que oxidam nitrito.

A mesma faixa de temperatura não é favorável para a desnitrificação, uma vez que temperaturas ótimas de desnitrificação são relatadas entre 35 e 50°C [99]. Desta forma, esse parâmetro não favoreceu igualmente os dois processos. A temperatura não foi controlada, apenas medida. Provavelmente esse parâmetro terá maior influência no processo quando for menor do que 15 °C, como ocorreu no reator de discos rotativos, diminuindo a eficiência global de remoção de nitrogênio, mas isso só poderá ser constatado nas estações frias do ano.

#### 5.2.4 Oxidação de $NH_4$ e Formação de $NO_x$

A figura 16 apresenta a estabilização da oxidação do nitrogênio na forma amoniacal, respectivamente, para a entrada (alimentação) e saída (permeado) do MBR.

Perfil de Concentração de  $NH_4$

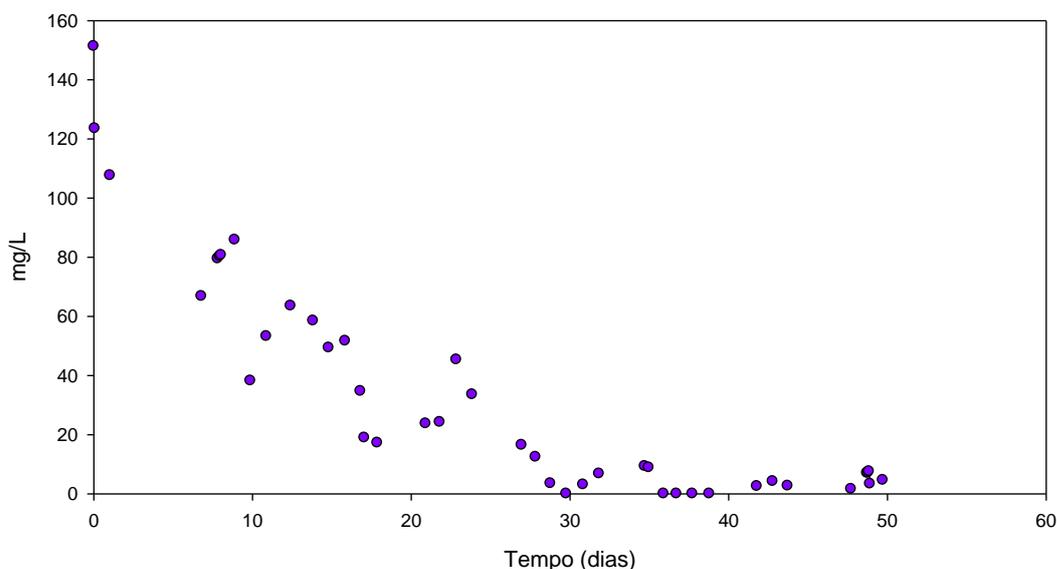
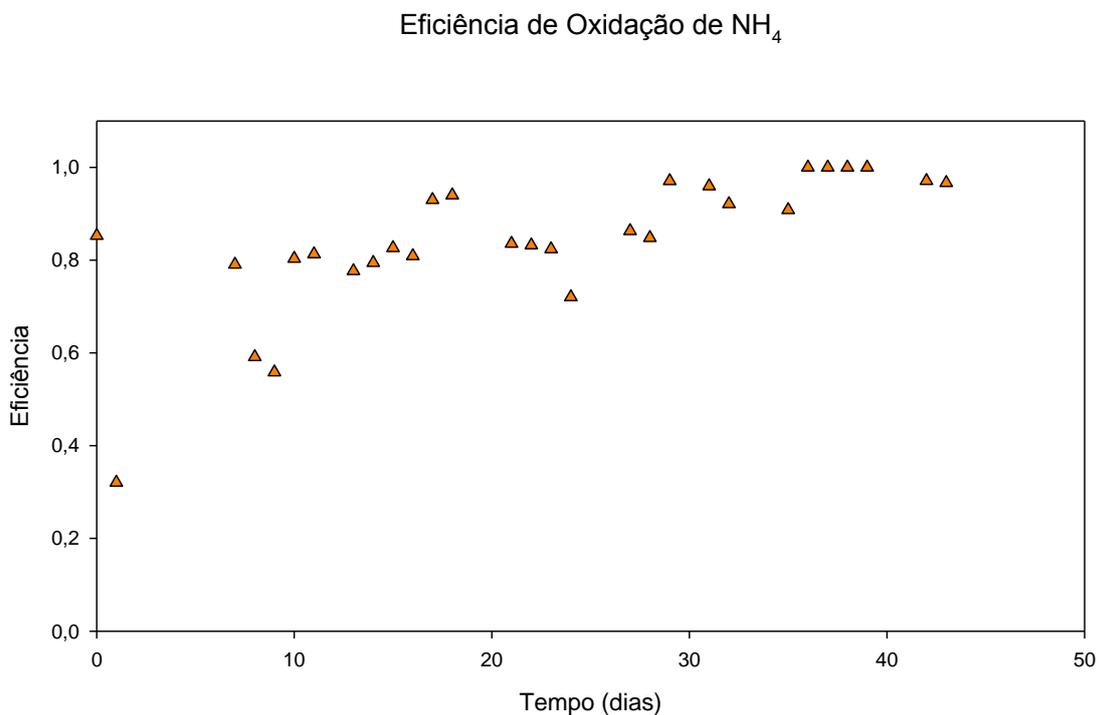


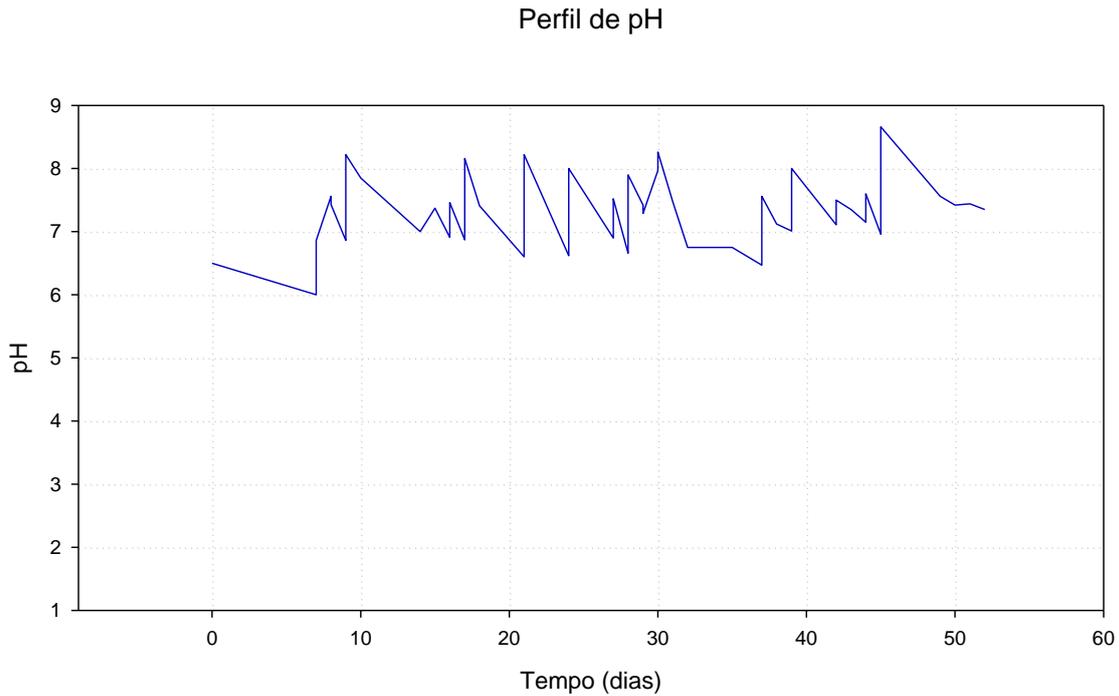
Figura 16: Perfil de concentração de  $NH_4$  pelo tempo de operação no MBR

Através do gráfico, pode-se constatar que após 25 dias do início da operação é que a concentração de N-NH<sub>4</sub> ficou em valores aproximadamente constantes e próximos a zero. A figura 17 apresenta a eficiência de oxidação de amônio durante a operação, após a estabilização, que atingiu o percentual médio de 95,1%, com desvio padrão de 5,3%. Com relação à concentração de OD nesse período, houve variação entre 0 a aproximadamente 6,0, e que a média de OD foi de 1,1 mg/L com desvio padrão de 1,3 indicando que é possível a oxidação do amônio em uma faixa ampla de concentrações de OD.



**Figura 17: Eficiência de oxidação de amônio durante a operação do MBR**

A oxidação de amônio também pode ser constatada através do perfil de pH (figura 18), que vai perdendo alcalinidade durante a operação no MBR.

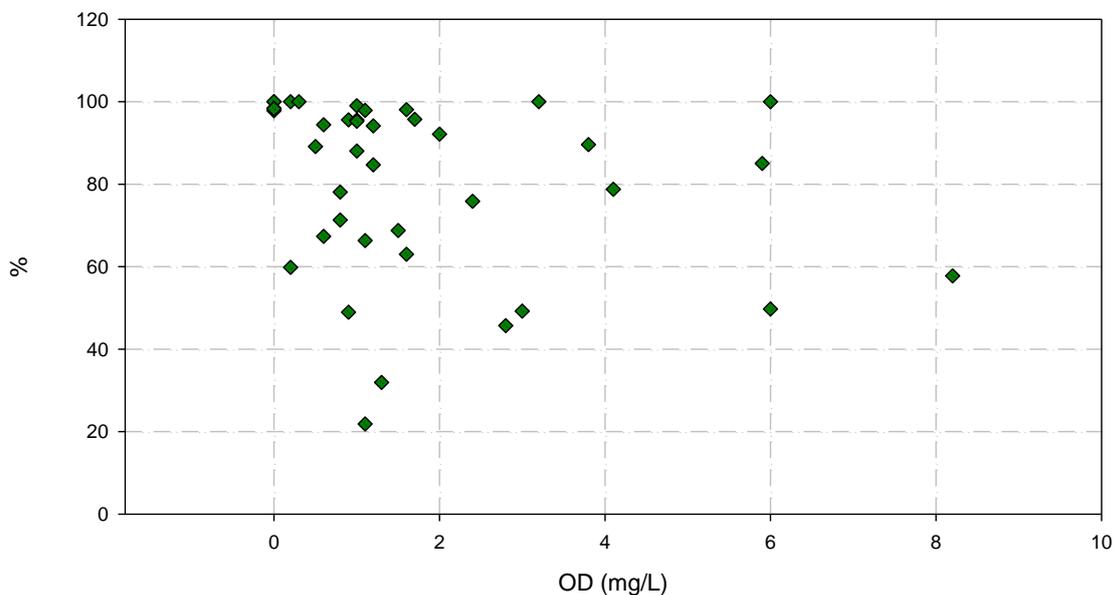


**Figura 18: Perfil de pH em função do tempo de operação no MBR**

Os perfis de pH indicam o andamento da nitrificação e desnitrificação. As quedas no pH são características da nitrificação. Para manter a alcalinidade, foi necessário adicionar solução de carbonato de sódio 0,25M. Quando o pH estava menor do que 7,0 eram adicionados 100 mL da solução de carbonato de sódio, e quando o pH estava entre 7,0 e 7,4 adicionava-se 50 mL da mesma solução. Se o pH se mantivesse por certo tempo constante, poderia indicar que a oxidação de amônio estava em uma velocidade menor, ou que a desnitrificação poderia estar ocorrendo, uma vez que possibilita uma recuperação de alcalinidade [100]. Não foi possível detectar regiões no gráfico onde o pH se elevou naturalmente, o que leva a deduzir-se que a desnitrificação não estava ocorrendo em valores maiores ou iguais à oxidação de amônio.

A oxidação de  $N-NH_4$  também pode ser observada com relação à concentração de OD (figura 19).

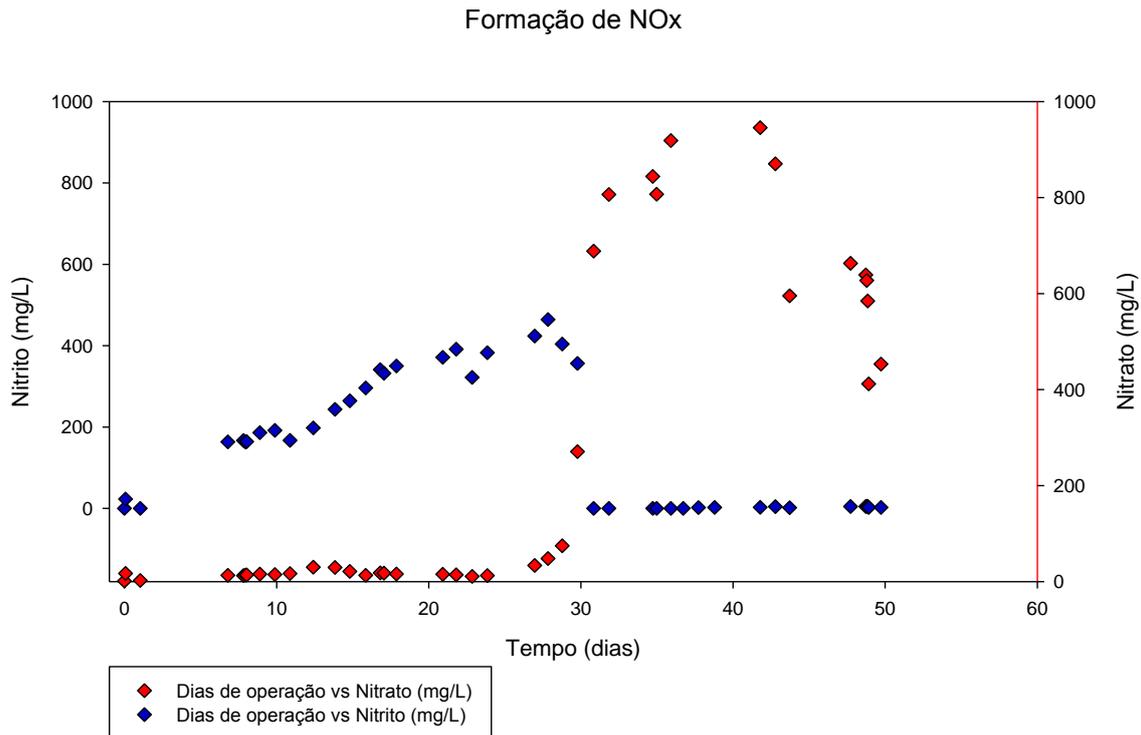
OD x oxidação de Amônio



**Figura 19: Porcentagem de oxidação de amônio em função da concentração de OD no MBR.**

Como se observa na figura 19, a maior concentração de pontos perto da eficiência de 100% estão entre 0,0 e 2,0 mg/L. Também houveram pontos com eficiência próxima a 100% em concentrações de OD de 3,0 mg/L e 6,0 mg/L. Esses valores indicam que a nitrificação pode ocorrer em diferentes concentrações de OD. Com essa informação é possível otimizar o processo de remoção de nitrogênio através da utilização de concentrações de OD mais próximas de zero como uma forma de favorecer a desnitrificação.

A seguir (figura 20), são apresentados os resultados obtidos para a formação de NO<sub>x</sub>.



**Figura 20: Concentração de nitrito e de nitrato durante a operação do MBR**

Pode ser observado que a partir de 10 dias de operação, houve um acúmulo de nitrito no biorreator, indicando a ocorrência de nitrificação (ou seja, oxidação do amônio a nitrito). Por outro lado, Também houve formação de nitrato, sendo que essa concentração se manteve em valores próximos a 20mg/L, caracterizando que houve completa nitrificação de aproximadamente 7,4 a 9,0% (calculado pela equação 15) da quantidade de amônio inicial presente no reator. De acordo com De Clippeleir *et al.* (2009) [101] a acumulação de nitrito resulta de uma concentração maior de AOB em relação a NOB.

**Equação 15**

$$\% NO_3 = \frac{(NO_3 \text{ formado}) \times 100}{NO_x \text{ formado}}$$

Prosseguindo, a partir dos 30 dias de operação o nitrito que havia no reator começou a sumir enquanto que a concentração de nitrato atingiu valores próximos a 1.000 mg/L durante alguns dias. Isso indica que após a oxidação do amônio a nitrito, houve oxidação da quantidade que estava acumulada no reator pelas NOB. A partir do

dia 40 de operação a proporção C/N do efluente foi modificada para 3:1 para verificar se essa quantidade de nitrato acumulada seria reduzida. Observou-se uma estagnação na quantidade acumulada por mais alguns dias e a partir do 50º dia de operação as quantidades de nitrato começaram a cair lentamente. No presente trabalho, não houve tempo hábil para corrigir a proporção C/N, mas para trabalhos futuros é necessário investigar qual a melhor proporção entre matéria orgânica e nitrogênio para esse sistema contínuo.

Considerando que é necessário fazer um balanço de massa para o sistema contínuo, temos que saber as vazões de entrada para o N-NH<sub>4</sub> para descobrir efetivamente qual a real porcentagem de conversão em N-NO<sub>x</sub>. Para realizar os cálculos de eficiência, considerou-se a concentração inicial do efluente multiplicado pela vazão diária da alimentação.

O acúmulo de nitrogênio no reator pôde ser observado pelas altas quantidades de nitrito encontradas, próximas a 400 mg/L (superiores a concentração de nitrogênio amoniacal diária da alimentação).

O acúmulo de nitrato e nitrito em reatores já foi relatado em outros trabalhos da área como no de Hoffmann *et al.* (2004) [102] que constataram o acúmulo de nitrato em um reator sequencial por batelada no tratamento de esgoto urbano. Ao início de cada ciclo era aplicada uma carga orgânica mais elevada, com a finalidade de desnitrificar o nitrato remanescente do ciclo anterior antes de iniciar a oxidação de NH<sub>4</sub>. Lamego Neto e Costa (2011) [103] verificaram valores crescentes de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no efluente tratado, enquanto as concentrações de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> caíram para próximo a 0. De acordo com os mesmos autores, os valores de nitrato foram mais expressivos no final das fases aeróbias e, mesmo com a desnitrificação ocorrendo na fase anóxica, houve acúmulo gradual de nitrato ao longo do ciclo que comprometeu a qualidade do efluente final e queda na eficiência de remoção de nitrogênio no final do tratamento.

Em sistemas contínuos, o acúmulo de nitrato foi observado por Bueno (2011) [104] que precisou aumentar a quantidade de matéria orgânica para facilitar a desnitrificação dessas quantidades, confirmando também que a quantidade de carbono tem grande influência na desnitrificação. Sabendo disso, é necessário pensar em alguma etapa do processo contínuo que promova a remoção das quantidades de nitrato acumuladas no reator.

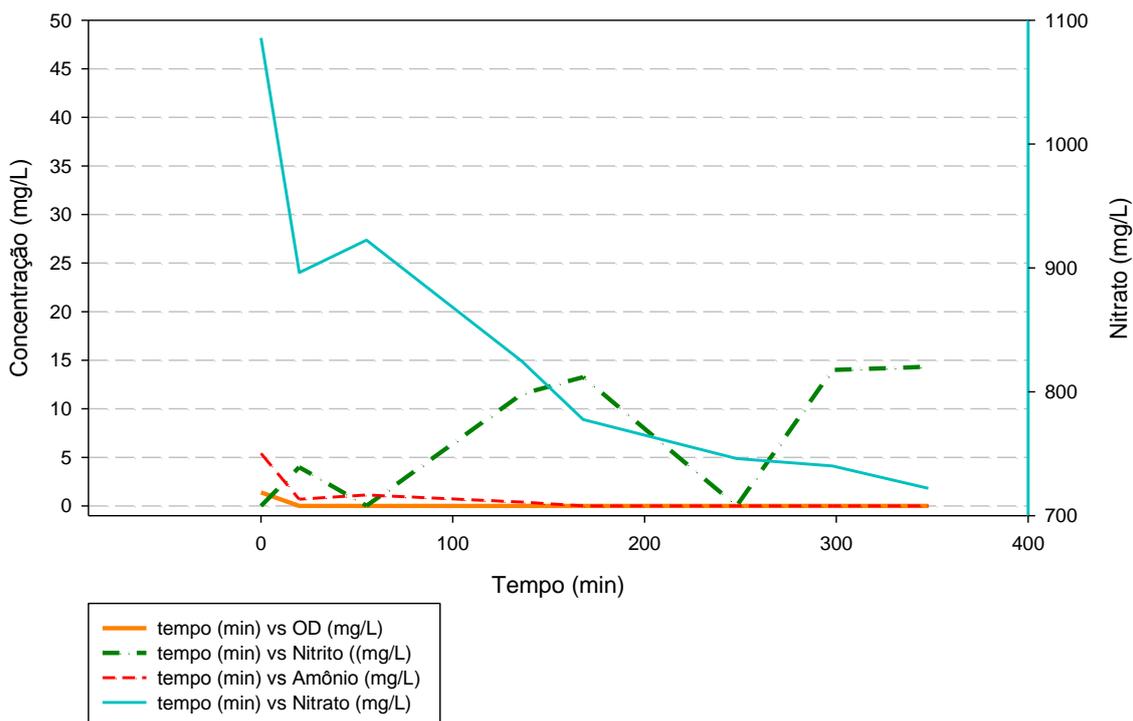
### 5.2.5 Desnitrificação

O acúmulo de espécies NO<sub>x</sub> no reator mostra que a taxa de desnitrificação estava menor do que a taxa de oxidação do amônio.

As possíveis causas dessa baixa desnitrificação seriam: as concentrações de OD mais altas do que as bactérias desnitrificantes podem suportar (acima de 0,2 mg/L); *washout* de bactérias durante a operação, ou seja, não há espécies em número suficiente para realizar a desnitrificação.

Para melhor avaliar a capacidade de desnitrificação do sistema, foi realizado um ensaio em que 1 L de uma solução contendo concentração de DQO de 1000 mg/L foi adicionado ao reator. O objetivo foi verificar se o fornecimento de uma grande quantidade de matéria orgânica seria suficiente para desnitrificar o nitrato acumulado. Os resultados são exibidos na figura 21.

Ensaio de Desnitrificação



**Figura 21: Concentração das espécies nitrogenadas em função do tempo no ensaio de desnitrificação no MBR**

Nos primeiros 20 minutos de operação, a concentração de OD caiu de 1,4 para 0,0 mg/L, gerando um ambiente favorável à desnitrificação. Foi constatado que em 350 minutos, a concentração de nitrato caiu de 1086 mg/L para 722 mg/L. Isso significou

uma redução de 33,5%. A concentração de nitrito e de amônio não sofreu influência com a adição desta solução de forma global, mas é perceptível uma oscilação na curva de nitrito em 250 minutos de operação.

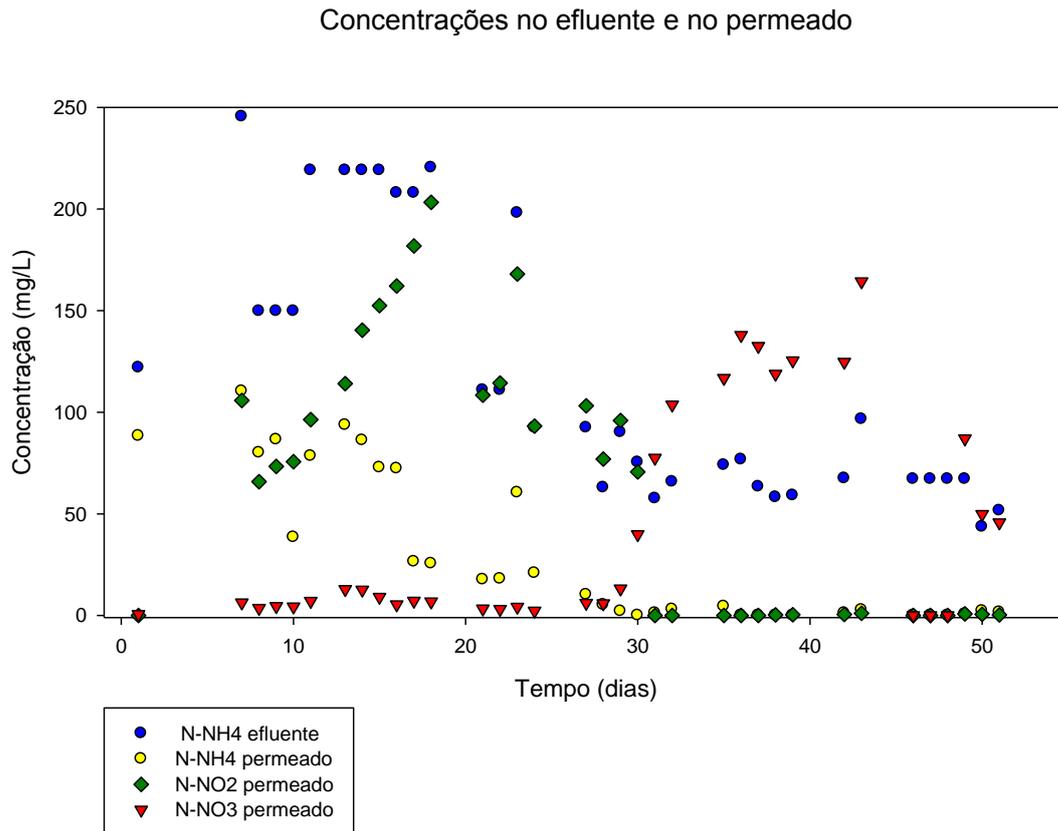
É necessário realizar um estudo mais detalhado sobre as proporções C/N de forma a melhorar a etapa de desnitrificação sem afetar significativamente a oxidação de amônio no reator, que já está estabilizada.

### ***5.2.6 Remoção Global de nitrogênio***

A remoção global depende diretamente das eficiências de nitrificação e desnitrificação. Sendo assim, pode ser observado que a desnitrificação foi a etapa limitante do processo, uma vez que houve acúmulo de espécies NO<sub>x</sub> no reator.

Dentre os diversos fatores que interferem na desnitrificação, provavelmente os que mais influenciaram foram a proporção C/N e a concentração de OD. A eficiência de oxidação de amônio foi de 95,1% após o sistema ter estabilizado. No entanto, ao final do período de operação, o reator ainda não estava efetuando desnitrificação em níveis consideráveis.

Em termos de frações molares de nitrogênio em cada espécie de nitrogênio do presente estudo temos: 77,78% de N em uma molécula de NH<sub>4</sub>, 30,43% de N em uma molécula de NO<sub>2</sub> e 22,58% de N em uma molécula de NO<sub>3</sub>. Multiplicando esse fator pelas concentrações, temos a real quantidade de nitrogênio, que é exposta na figura 22.



**Figura 22:** Concentrações dos compostos no efluente e no permeado, em termos de relação molar de nitrogênio considerando a vazão diária em L/d, em função do tempo.

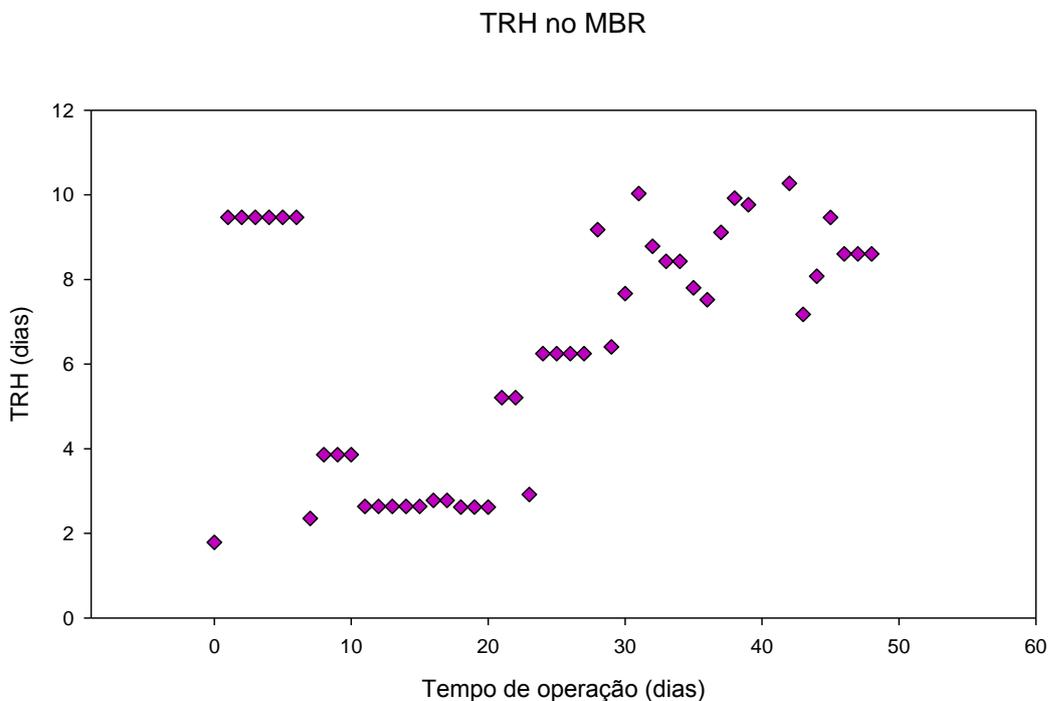
Segundo Bueno (2011) [82], apenas os sistemas com tempos de detenção elevados como os processos com aeração prolongada são capazes de acomodar simultaneamente a nitrificação e a desnitrificação. Como o tempo médio de detenção hidráulica durante a operação foi de 10 dias, e nos primeiros dias do processo é observado o acúmulo de nitrito, é muito provável que a remoção de nitrogênio foi predominantemente por SND.

Como no presente trabalho optou-se por trabalhar inicialmente com PTM constante, o fluxo permeado diminuiu ao longo do período de operação, implicando no constante ajuste da vazão de alimentação. Em contrapartida, o TRH aumentou de 1,8 para 10 dias (figura 24) uma vez que o mesmo depende do volume do reator e da vazão de alimentação. Após 30 dias de operação o TRH variou entre 7 e 10 dias, pois a vazão de permeado adquiriu valores mais constantes, uma vez que a permeabilidade inicial já havia diminuído ao longo desse mês de operação.

As eficiências mais altas foram obtidas nos primeiros dias de operação, quando ainda não haviam oxidado e acumulado os compostos de nitrito e nitrato. Os percentuais

são: 27,05% (2º dia); 20,83% (10º dia); 16,89% (11º dia); 9,3% (7º dia); 7,5% (1º dia); nos primeiros 11 dias de operação e 7,72% no 51º dia de operação. Quando começou a acumular nitrito, não foi possível calcular a eficiência de desnitrificação, uma vez que o cálculo proporcionaria valores negativos.

A seguir é apresentado o TRH durante a operação no MBR (figura 23).



**Figura 23: Tempo de detenção hidráulica no MBR em função do tempo de operação no MBR.**

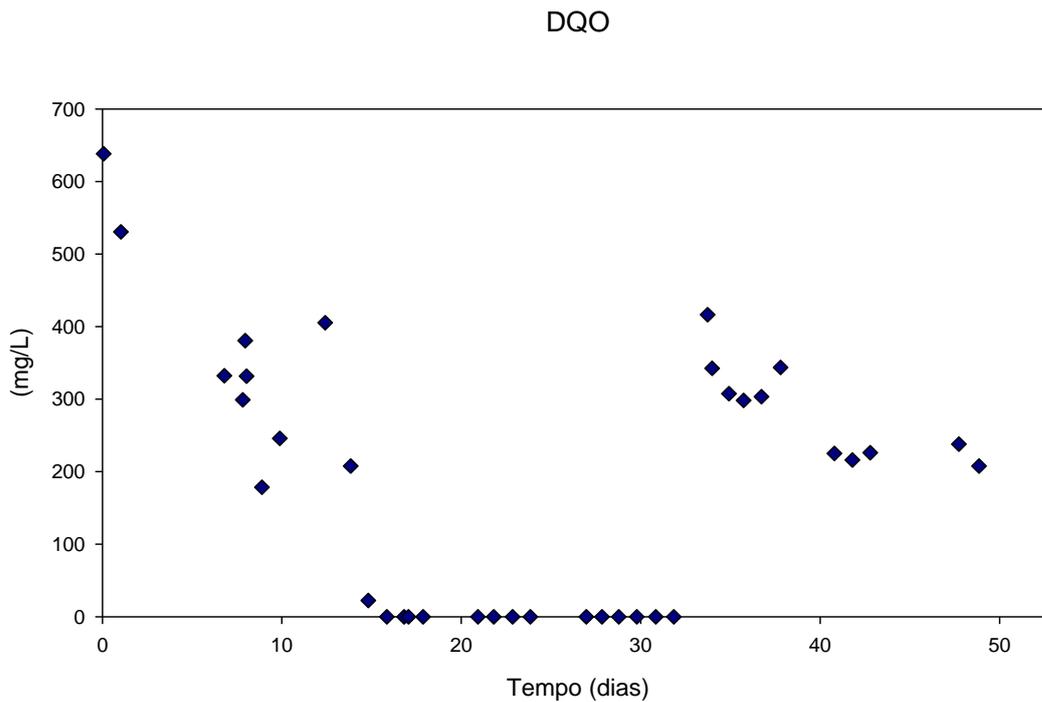
Com TRH alto, esperava-se que houvesse um aumento da eficiência do tratamento, o que não foi observado, uma vez que durante a operação, o permeado prosseguiu com altas quantidades de nitrogênio na forma de nitrato. De acordo com Kieling (2004) [105], um TRH mais baixo minimiza a formação de nitrato. Portanto, o TRH e os outros fatores citados ao longo do trabalho, terão de ser estudados em trabalhos futuros.

Em comparação com outros reatores de membranas, Paetkau e Cicek (2011) [106] obtiveram 48% de remoção de nitrogênio total por SND em um reator do tipo SND-MBR (*simultaneous nitrification-denitrification membrane bioreactor*), Khan *et al.* (2011) [107] obtiveram 89% de remoção NT em um AG-MBR (*attached growth membrane bioreactor*) enquanto que em um SG-MBR (*suspended growth membran bioreactor*) foi possível obter remoção de 74% de remoção de NT. Também é relatada a eficiência de remoção de nitrogênio total de 87,8% com aeração intermitente e relação

DQO/N igual a 5 [37]; 82,6 % em um SBMBMBR (*sequencing batch moving bed membrane bioreactor*) [98]; 49% em um MBR com concentração de OD entre 0,1 e 0,2 mg/L; 86,4% em um sistema de leito fluidizado “step-feed” [36]. Esses valores mostram que é necessário ajustar alguns parâmetros no reator para que aumente a eficiência máxima atual de 27% de remoção tendo uma taxa de oxidação de amônio de 95,1%.

### **5.2.7 Remoção de Matéria Orgânica**

Durante a operação no MBR foi possível observar uma diminuição na DQO de 100% até o 34º dia de operação (figura 24) indicando que esse carbono poderia estar sendo consumido pelas bactérias que realizam desnitrificação. No entanto, estava ocorrendo o acúmulo de NO<sub>x</sub> no reator. Aos 35 dias de operação foi observado um aumento da concentração de matéria orgânica. Este resultado é altamente incomum porque sob as condições de operação essa quantidade deveria estar sendo consumida. Então o que poderia estar ocorrendo é que a matéria orgânica pode estar sendo convertida em algum composto não biodegradável. Sabendo que a única fonte de matéria orgânica é o acetato de sódio, o esperado seria o seu consumo ou oxidação em PHB pelos micro-organismos. Se isso não estiver acontecido, a desnitrificação pode ter sido prejudicada pelo fato de não ter quantidade de matéria orgânica disponível, e desta forma provocando o acúmulo de nitrato no reator. Também pode ter ocorrido algum tipo de interferência desconhecida na análise, pois a queda na DQO se deu no momento em que o nitrito foi convertido em nitrato. Como o nitrito interfere na análise colorimétrica utilizada enquanto que o nitrato não é interferente, pode ser que os valores da literatura sobre a interferência estejam equivocados, e desta forma o desconto de 1,1mg de DQO por mg de nitrito presente na amostra tenha sido demasiado alto. Desta forma é necessário analisar amostras com concentrações conhecidas de nitrito e sem matéria orgânica para confirmar se este valor citado na literatura está correto.

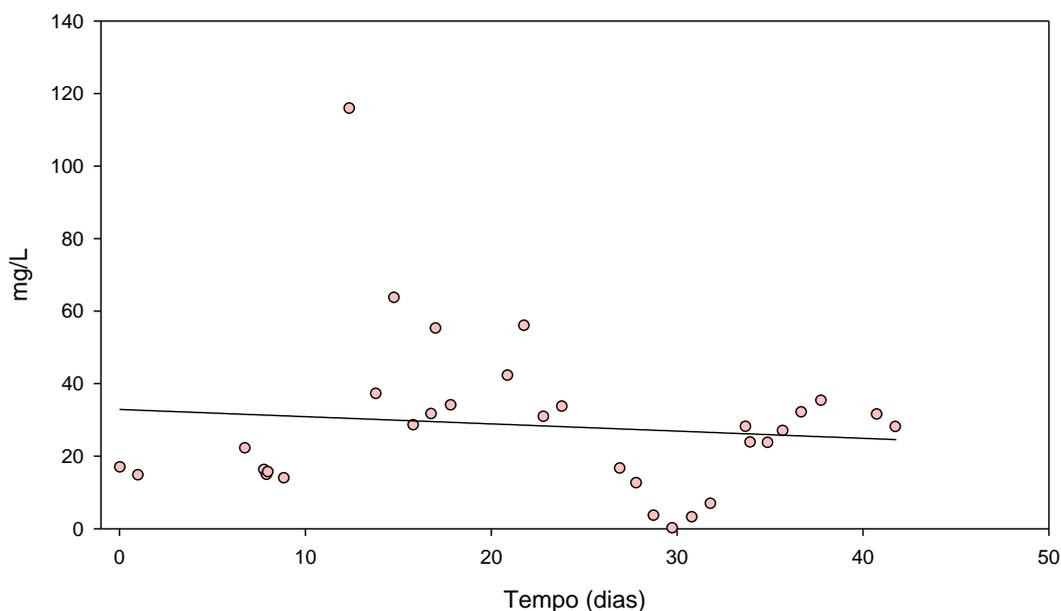


**Figura 24:** Valores de DQO durante a operação do MBR

De acordo com Bueno (2011), [104], a demanda de oxigênio é variável e geralmente se aplica uma aeração estática, então a concentração de OD variará com o tempo e as zonas anóxicas no reator terão volume variável. Por esta razão, a magnitude da desnitrificação é irregular: quando a carga é baixa, a demanda de oxigênio será pequena, a concentração de OD alta e a desnitrificação limitada. Em momentos de maior carga, a desnitrificação se desenvolverá mais, mas poderá haver nitrificação incompleta devido à falta de OD.

Para complementar o estudo, são exibidos os resultados de COT (figura 25), que considera as parcelas biodegradáveis e não biodegradáveis da matéria orgânica, quantificando apenas o carbono presente na amostra.

### Carbono Orgânico Total



**Figura 25:** Concentração de COT no MBR em função do tempo de operação.

Pode-se constatar que em média havia aproximadamente 30 mg/L de carbono nas amostras de permeado ao longo da operação, enquanto que a média no efluente ficou 105 mg/L para a proporção C/N igual a 2 e 160 mg/L para a proporção C/N igual a 3. Esses valores correspondem a uma remoção média de 71,42% para C/N igual a 2 e 81,25% em C/N igual a 3.

Isso significa que o carbono que estava saindo no permeado não estava sendo aproveitado pelas bactérias desnitrificantes. Provavelmente esta é uma fração não-biodegradável do carbono.

#### 5.2.8 *RDR e MBR*

Devido às médias de temperatura diferentes, não é possível comparar eficiência entre os dois reatores.

Para a oxidação de amônio, os valores médios obtidos foram de 56,5% no RDR e 95,1% no MBR. Nesse aspecto, o MBR se mostrou muito mais robusto do que o RDR. Além disso, o RDR apresentou dados com alto desvio padrão (15,1%) se comparado ao MBR (5,3%).

A remoção de nitrogênio média dos ciclos no RDR foi de 60,5% enquanto que no MBR a remoção máxima de nitrogênio foi de 27%. O que limitou a remoção de nitrogênio no MBR foi a etapa de desnitrificação, que só ocorreu nos primeiros dias de operação e após isso passou a ser insuficiente, uma vez que as espécies NOx estavam se acumulando. No RDR não foi possível descrever uma fase específica como limitante uma vez que os dados obtidos tiveram uma alta dispersão. Conforme o ensaio exibido na figura 22, é necessário modificar a proporção C/N, uma vez que com o acréscimo da solução de concentração 1000 mg DQO/L foi possível desnitrificar 33% do nitrato que havia no reator em poucas horas de operação.

Com relação à temperatura, era esperado que houvesse uma maior eficiência de remoção no MBR, (temperaturas médias: 24-28°C no MBR contra 12-16°C no RDR), o que não foi observado, indicando que outros parâmetros influenciaram mais na remoção global de nitrogênio. A tabela 12 exhibe características no tratamento do efluente com o RDR e com o MBR.

**Tabela 12. Características obtidas nos tratamentos do efluente com o RDR e com o MBR**

	<b>RDR</b>	<b>MBR</b>
<b>Oxidação de Amônio (média)</b>	56,5%	95,1%
<b>Desvio padrão da oxidação de Amônio</b>	15,1%	5,3%
<b>Remoção de NT</b>	60,5% (méd.)	27,0% (máx.)
<b>Remoção de NT por SND</b>	96,6% (méd.)	Não definido
<b>Fase limitante do processo</b>	Não definido	Desnitrificação
<b>Temperatura</b>	12-16°C	24-28°C

## 6 CONCLUSÕES

A remoção de nitrogênio média no RDR foi de 60,5% e a remoção de nitrogênio média por SND foi de 96,6%

A variabilidade do comportamento dos perfis de monitoramento on-line estudado no RDR, particularmente em relação à etapa aeróbia intermitente, com o balanço de compostos de nitrogênio, confirma a presença de SND. A aplicação de uma interface de monitoramento e controle facilitou o estudo detalhado dos perfis de oxigênio, pH, ORP e temperatura.

Foi possível avaliar o desempenho do MBR na remoção de nitrogênio amoniacal;

Foi possível monitorar as concentrações de OD e de temperatura possibilitando obter um perfil destes parâmetros ao longo da operação no MBR;

O perfil de pH no MBR mostrou a necessidade de adicionar a solução de carbonato de sódio em períodos regulares para manter a alcalinidade do sistema.

A proporção C/N igual a 2 proporcionou uma desnitrificação de 27%, sendo adequada para o processo de remoção, no entanto, outras proporções devem ser estudadas.

A oxidação de amônio se deu na ordem de 95,1%. As condições operacionais mais adequadas para a oxidação de amônio foram: OD entre 0,0 e 2,0mg/L;

Houve remoção média de 71,42% do COT na proporção C/N igual a 2 e 81,25% em C/N igual a 3. Durante a operação no MBR houve diminuição na DQO de 100% até o 34º dia de operação.

A remoção de nitrogênio mais alta obtida no MBR foi de 27% quando ainda não estava acumulando nitrato no reator, indicando que esses 27% foram eliminados a partir de nitrito.

A remoção de nitrogênio no RDR foi de 60,5% enquanto que no MBR foi de 27%.

Para a oxidação de amônio, os valores obtidos foram de 56,5% no RDR e 95,1% no MBR.

Não foi possível comparar diretamente os dois processos estudados devido à variabilidade das médias de temperatura.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar a caracterização microbiológica do lodo.
- Utilizar concentrações diferentes de OD, de forma a promover melhor eficiência global de remoção de nitrogênio.
- Estudar o efeito de diferentes proporções C/N sobre a SND e sobre remoção global de nitrogênio.
- Estudar os parâmetros que mais influenciam no acúmulo de nitritos e nitratos no reator, para otimizar o tempo de estabilização da desnitrificação.
- Estudar o sistema em diferentes concentrações de SST, para avaliar a influência da concentração de biomassa na remoção de nitrogênio.
- Estudar a influência do TRH na eficiência de remoção de nitrogênio.
- Testar diferentes concentrações de SST.
- Estudar a remoção de nitrogênio em modalidade SBR.
- Estudar o efeito da aeração intermitente para comparar com os resultados de aeração constante.
- Utilizar eletrodos para a remoção bioeletroquímica de nitrogênio dos efluentes.

## **8 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A remoção de compostos de nitrogênio de águas residuárias por MBRs é promissora , melhorando a qualidade do efluente final. Há poucos trabalhos na área que utilizam o modo contínuo de operação. Portanto, é necessário continuar os estudos nesta área, a fim de determinar e otimizar os parâmetros para aumentar a eficiência deste processo, além de obter uma possibilidade de ampliação de escala.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. He, S.B., G. Xue, and B.Z. Wang, *Factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **168**(2-3): p. 704-710.
2. Philips, A.M.L., *Utilização De Reator De Biodiscos Para Tratamento De Efluentes Com Altas Concentrações De Nitrogênio*, in Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos 2008, Universidade Federal De Santa Catarina: Florianópolis.
3. Munoz, C., et al., *Supervisory control system to enhance partial nitrification in an activated sludge reactor*. Chemical Engineering Journal, 2009. **145**(3): p. 453-460.
4. Chang, C.Y., et al., *Microbial community analysis of an aerobic nitrifying-denitrifying MBR treating ABS resin wastewater*. Bioresource Technology, 2011. **102**(9): p. 5337-5344.
5. Antileo, C., et al., *Novel operational strategy for partial nitrification to nitrite in a sequencing batch rotating disk reactor*. Biochemical Engineering Journal, 2006. **32**(2): p. 69-78.
6. Pochana, K. and J. Keller, *Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND)*. Water Science and Technology, 1999. **39**(6): p. 61-68.
7. Aslan, S., L. Miller, and M. Dahab, *Ammonium oxidation via nitrite accumulation under limited oxygen concentration in sequencing batch reactors*. Bioresource Technology, 2009. **100**(2): p. 659-664.
8. Munz, G., et al., *Process efficiency and microbial monitoring in MBR (membrane bioreactor) and CASP (conventional activated sludge process) treatment of tannery wastewater*. Bioresource Technology, 2008. **99**(18): p. 8559-8564.
9. Hocaoglu, S.M., et al., *Effect of low dissolved oxygen on simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor treating black water*. Bioresource Technology, 2011. **102**(6): p. 4333-4340.
10. Huilindir, C., et al., *Dynamic modeling of partial nitrification in a rotating disk biofilm reactor: Calibration, validation and simulation*. Biochemical Engineering Journal, 2010. **52**(1): p. 7-18.
11. Ciudad, G., et al., *Modes of operation and pH control as enhancement factors for partial nitrification with oxygen transport limitation*. Water Research, 2007. **41**(20): p. 4621-4629.
12. Naval, L.P.C., T. C., *Remoção de nitrogênio amoniacal em efluentes de sistemas anaeróbios.*, in AIDIS; Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. *Avanzando hacia los Objetivos de Desarrollo del Milenio en el marco de la ingeniería sanitaria ambiental.*, AIDIS, Editor 2005: Asunción, Paraguay.
13. Souto, G.D.B., *Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“Stripping”)*, in Escola de Engenharia de São Carlos 2009, Universidade de São Paulo: São Carlos.
14. Figueirêdo, M.C.B.e.a., *Avaliação da Vulnerabilidade Ambiental de Reservatórios à Eutrofização*. Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007. **12**: p. 399-409.
15. Baur, L.G., M.; Bordignon, S. R.; *Estudo e remoção de nitrogênio de efluentes de curtume*, in VIII Oktoberforum - Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFRGS 2009, PPGEQ: Porto Alegre.
16. CONSEMA, *Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul*, in 128/2006, S.d.M. Ambiente, Editor 2006: Estado do Rio Grande do Sul.
17. Sumino, T., et al., *Nitrogen removal from wastewater using simultaneous nitrate reduction and anaerobic ammonium oxidation in single reactor*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2006. **102**(4): p. 346-351.
18. Almasri, M.N., *Nitrate Contamination Of Groundwater: A Conceptual Management Framework*. Environmental Impact Assessment Review 2007. **27**: p. 220-242.
19. Hagopian, D.S. and J.G. Riley, *A closer look at the bacteriology of nitrification*. Aquacultural Engineering, 1998. **18**(4): p. 223-244.
20. Chazal, P.M.L., P.N.L., *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution*, 2000, Iwa Publishing: London.
21. EPA, *Process design manual for nitrogen control.*, E.P. Agency, Editor 1975: Washington.
22. BROCK, T.D.M., M.T., *Biology of microorganisms*, 1991, Prentice Hall.
23. Chiu, Y.C., et al., *Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2007. **59**(1): p. 1-7.

24. Beltran, C.A.E., *Aplicación de un sistema de control supervisor de pH y OD en la operación continua de un reactor nitrificante de disco rotatório*, in *Departamento de Ingeniería Química*2008, Universidad de La Frontera: Temuco, Chile.
25. Antileo, C., M. Roeckel, and U. Wiesmann, *High nitrite buildup during nitrification in a rotating disk reactor*. *Water Environment Research*, 2003. **75**(2): p. 151-162.
26. Ciudad, G.A.B., *Nitrificación-desnitrificación vía nitrito en reactores de discos rotatorios bajo dos modalidades de operación: continua y secuenciada*, in *Departamento de Engenharia Química. Instituto de Agroindústria*2007, Universidad de La Frontera: Temuco.
27. Cervantes, C.P., J.; Gómez, J., *Avances en la Eliminación del Nitrógeno de las Aguas Residuales*. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 2000. **42**: p. 73-82.
28. Cox, M.J.F., *Desarrollo de una estrategia de operación para promover el proceso nitrificación – desnitrificación simultánea en un reactor secuencial de biopelícula*, in *Departamento De Ingeniería Química*2009, Universidad de La Frontera: Temuco.
29. Ruiz, G., D. Jeison, and R. Chamy, *Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration*. *Water Research*, 2003. **37**(6): p. 1371-1377.
30. Anthonisen, A.C., et al., *Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous-Acid*. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1976. **48**(5): p. 835-852.
31. Kim, D.J., D.I. Lee, and J. Keller, *Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH*. *Bioresource Technology*, 2006. **97**(3): p. 459-468.
32. Hidaka, T., et al., *Effect of dissolved oxygen conditions on nitrogen removal in continuously fed intermittent-aeration process with two tanks*. *Water Science and Technology*, 2002. **45**(12): p. 181-188.
33. Helmer-Madhok, C., et al., *Deammonification in biofilm systems: population structure and function*. *Water Science and Technology*, 2002. **46**(1-2): p. 223-231.
34. Antileo, C., et al., *Operating parameters for high nitrite accumulation during nitrification in a rotating biological nitrifying contactor*. *Water Environment Research*, 2007. **79**(9): p. 1006-1014.
35. Guo, H.Y., et al., *Integration of nitrification and denitrification in airlift bioreactor*. *Biochemical Engineering Journal*, 2005. **23**(1): p. 57-62.
36. Wang, B., et al., *Nitrogen removal and simultaneous nitrification and denitrification in a fluidized bed step-feed process*. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2012. **24**(2): p. 303-308.
37. Yang, S. and F.L. Yang, *Nitrogen removal via short-cut simultaneous nitrification and denitrification in an intermittently aerated moving bed membrane bioreactor*. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. **195**: p. 318-323.
38. Fernandes, G.L.G.F., *Estudo Exploratório da Água da Lagoa Central do Município de Lagoa Santa Utilizando Imagens do CBERS*, in *Departamento de Cartografia*,2004, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte.
39. Fornari, M.M.T., *Aplicação da técnica de eletro- floculação no tratamento de efluentes de curtume*, in *Centro de engenharias e Ciências Exatas*2007, Universidade Estadual do Oeste do Paraná: Toledo.
40. Giordano, G., *Tratamento e controle de efluentes industriais*, 2004, Universidade Federal do Mato Grosso. p. 81.
41. Jordão, E.P.P., C. A., *Tratamento de Esgotos Domésticos*, ed. ed.2005, Rio de Janeiro: Editora Segrac.
42. Medeiros, D.R., *Eficiência, Sedimentabilidade e Composição da Microfauna de Lodos Ativados de Fluxo Contínuo e em Batelada, removendo Nitrogênio*, 2005, UFRGS.
43. Khin, T. and A.P. Annachhatre, *Novel microbial nitrogen removal processes*. *Biotechnology Advances*, 2004. **22**(7): p. 519-532.
44. Medina, H.A.S., *Integración de estrategias de operación para la degradación de componentes amoniacales de aguas residuales en un reactor SBR (Sequencing Batch Reactor) mediante SND (Nitrificación y Desnitrificación Simultánea*, in *Departamento de Ingeniería Química*2008, Universidad de la Frontera: Temuco.
45. Freitas, B.O., *Remoção de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos por meio do processo nitrificação/desnitrificação via nitrito em reator em bateladas sequenciais.*, in *Departamento de Engenharia Civil e Ambiental*2009, Universidade de Brasília.: Brasília.
46. Obaja, D., S. Mace, and J. Mata-Alvarez, *Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater*. *Bioresource Technology*, 2005. **96**(1): p. 7-14.

47. Marchetto, M., et al., *Estimate of denitrifying microbiota in tertiary sewage treatment and kinetics of the denitrification process using different sources of carbon*. Brazilian Journal of Microbiology, 2003. **34**(2): p. 104-110.
48. Eddy, M., *Wastewater Engineering - Treatment and reuse*, ed. 4th 2003, Boston: McGraw-Hill.
49. Fux, C., et al., *Efficient and stable nitrification and denitrification of ammonium-rich sludge dewatering liquor using an SBR with continuous loading (vol 40, pg 2765, 2006)*. Water Research, 2006. **40**(18): p. 3478-3478.
50. Ortiz, I.A.S., *Remoção de nitrogênio de água residuária de produção intensiva de tilápias com recirculação utilizando reator de leito fluidizado com circulação em tubos concêntricos*, in *Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira* 2009, UNESP.
51. Melo, J.L.S.S., F. D.; Lima, A. M. *Avaliação da remoção de nitrogênio orgânico e amoniacal em amostras de esgoto doméstico submetido a Pós-tratamento em tabuleiros irrigados*. in *XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XIX Interamerican Congress of Chemical Engineering*. 2000. Natal.
52. Jonas, T.C.H., G. J *Utilização do aguapé no pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio compartimentado*. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, 2010. **7**, 20-32.
53. Santos, C.E.D.T., F. J. C.; Vasconcelos, J. H. A.; Lucas, M. C., *Remoção anaeróbia de nitrogênio amoniacal por meio de reator com cultura fixa em meio suporte operando em bateladas sequenciais*. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, 2010. **7**(2): p. 190-203.
54. Martins, T.H., *Enriquecimento de Consórcios Microbianos em Quimiostatos sob Condições Anammox.*, in *Escola de Engenharia de São Carlos* 2007, Universidade de São Paulo: São Carlos.
55. Jenkins, T.F.M., C. J., *Pilot scale study of overland flow land treatment in cold climates*, in *International Conference on Developments in Land Methods of Wastewater Treatment and Utilisation* 1978, IAWPRC: Melbourne.
56. ASSAN, M.A.C., *Avaliação do desempenho de um reator biológico de discos rotativos biodisco, no tratamento de efluentes da indústria sucroalcooleira*, in *Departamento de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental* 2006, Universidade de Ribeirão Preto: Ribeirão Preto.
57. Halling-Sorensen, B.J., S. E., *Process chemistry and biochemistry of nitrification.*, 1993, Elsevier: Amsterdam.
58. Lindemann, J. and U. Wiesmann, *Single-disc investigations on nitrogen removal of higher loads in sequencing batch and continuously operated RDR systems*. Water Science and Technology, 2000. **41**(4-5): p. 77-84.
59. Watanabe, T., S. Hashimoto, and M. Kuroda, *Simultaneous nitrification and denitrification in a single reactor using bio-electrochemical process*. Water Science and Technology, 2002. **46**(4-5): p. 163-169.
60. Ghafari, S., M. Hasan, and M.K. Aroua, *Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater - A review*. Bioresource Technology, 2008. **99**(10): p. 3965-3974.
61. Rozendal, R.A., et al., *Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment*. Trends in Biotechnology, 2008. **26**(8): p. 450-459.
62. Stams, A.J.M., et al., *Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities*. Environmental Microbiology, 2006. **8**(3): p. 371-382.
63. Cohen, B.B., *The bacterial culture as an electrical half-cell*. Journal of Bacteriology, 1931. **21**: p. 18-19.
64. Kim, B.H., et al., *Direct electrode reaction of Fe(III)-reducing bacterium, Shewanella putrefaciens*. Journal of Microbiology and Biotechnology, 1999. **9**(2): p. 127-131.
65. Radjenovic, J.e.a., *Handbook Environmental Chemistry*. Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology. Vol. 5. 2008: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
66. Lens, e.a., *Water recycling and resource recovery in industry: analysis, technologies and implementation*, ed. s. ed. 2002, London: IWA.
67. Giacobbo, A., *Biorreator à membrana aplicado ao tratamento de efluentes*, in *Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS* 2010, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
68. Beal, L.L., *Tratamento anaeróbio de efluente de curtume de acabamento associado à membranas de micro e ultrafiltração*, in *Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental* 2004, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
69. Lee, W.S., et al., *Comparison of the operational characteristics between a nitrifying membrane bioreactor and a pre-denitrification membrane bioreactor process*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010. **16**(4): p. 546-550.

70. Wang, T., et al., *Start-up of the Anammox process from the conventional activated sludge in a membrane bioreactor*. *Bioresource Technology*, 2009. **100**(9): p. 2501-2506.
71. Bernet, N., et al., *Nitrification at low oxygen concentration in biofilm reactor*. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 2001. **127**(3): p. 266-271.
72. Gee, C.S. and J.S. Kim, *Nitrite accumulation followed by denitrification using sequencing batch reactor*. *Water Science and Technology*, 2004. **49**(5-6): p. 47-55.
73. Pynaert, K., et al., *Start-up of autotrophic nitrogen removal reactors via sequential biocatalyst addition*. *Environmental Science & Technology*, 2004. **38**(4): p. 1228-1235.
74. Udert, K.M., et al., *Nitrification and autotrophic denitrification of source-separated urine*. *Water Science and Technology*, 2003. **48**(1): p. 119-130.
75. Yang, S.F., et al., *Growth kinetics of aerobic granules developed in sequencing batch reactors*. *Letters in Applied Microbiology*, 2004. **38**(2): p. 106-112.
76. Garrido, J.M.V.B., W.A.J.; Van Loosdrecht, M.C.M.; Heijnen, J.J., *Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor*. *Biotechnology and Bioengineering*, 1996. **53**: p. 168-178.
77. Helmer, C.K., S., *Simultaneous nitrification/denitrification in an aerobic biofilm system*. *Water Science and Technology*, 1998. **37**: p. 183-187.
78. Yoo, K., et al., *Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor*. *Water Research*, 1999. **33**(1): p. 145-154.
79. Colliver, B.B. and T. Stephenson, *Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers*. *Biotechnology Advances*, 2000. **18**(3): p. 219-232.
80. Cheng, S.S. and W.C. Chen, *Organic-Carbon Supplement Influencing Performance of Biological Nitrification in a Fluidized-Bed Reactor*. *Water Science and Technology*, 1994. **30**(11): p. 131-142.
81. AEsroy, A., H. Odegaard, and G. Bentzen, *The effect of sulphide and organic matter on the nitrification activity in a biofilm process*. *Water Science and Technology*, 1998. **37**(1): p. 115-122.
82. Abeling, U. and C.F. Seyfried, *Anaerobic-Aerobic Treatment of High-Strength Ammonium Waste-Water - Nitrogen Removal Via Nitrite*. *Water Science and Technology*, 1992. **26**(5-6): p. 1007-1015.
83. Katsogiannis, A.N., M. Kornaros, and G. Lyberatos, *Enhanced nitrogen removal in SBRs bypassing nitrate generation accomplished by multiple aerobic/anoxic phase pairs*. *Water Science and Technology*, 2003. **47**(11): p. 53-59.
84. Nocko, L.M., *Remoção de carbono e nitrogênio em reator de leito móvel submetido à aeração intermitente*, in *Escola de Engenharia de São Carlos 2008*, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 130.
85. Surampalli, R.Y., et al., *Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors*. *Bioresource Technology*, 1997. **61**(2): p. 151-157.
86. Villaverde, S., P.A. GarciaEncina, and F. FdzPolanco, *Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters*. *Water Research*, 1997. **31**(5): p. 1180-1186.
87. Ford, D.L., R.L. Churchwell, and J.W. Kachtick, *Comprehensive Analysis of Nitrification of Chemical-Processing Wastewaters*. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1980. **52**(11): p. 2726-2746.
88. Henze, M.H., P.; Jansen, J.L.C.; Arvin, E., *Wastewater treatment. Biological and chemical processes*, ed. S. Edition 1997, Alemanha: Springer. 384.
89. Kim, M.H. and C.K. Yoo, *A Systematic Process Optimization Method for Advanced Environmental Process*. 2008 International Conference on Control, Automation and Systems, Vols 1-4, 2008: p. 2254-2259.
90. Streit, K.F., *Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise*. , in *Departamento de Materiais 2011*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
91. APHA, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, A.P.H. Association, Editor 1999, APHA: Washington DC.
92. Colombo. *Determinação da Demanda Química de Oxigênio*. 2012 [22/10/2012]; Available from: <http://pessoal.utfpr.edu.br/colombo/arquivos/DQO.pdf>.
93. Guo, J., et al., *Long-term effect of dissolved oxygen on partial nitrification performance and microbial community structure*. *Bioresource Technology*, 2009. **100**(11): p. 2796-2802.

94. Guo, J.H., et al., *Effective and robust partial nitrification to nitrite by real-time aeration duration control in an SBR treating domestic wastewater*. Process Biochemistry, 2009. **44**(9): p. 979-985.
95. Zhao, H.W.M., D. S.; Oldham, W. K.; Kock, F. A., *Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two-stage intermittent aeration process treating domestic sewage* Water Research, 1999. **33**(4): p. 961-970.
96. Fuerhacker, M.B., H.; Ellinger, R.; Sree, U.; Schmid, H.; and F.P. Zibuschka, H., *Approach for a novel control strategy for simultaneous nitrification/denitrification in a activated sludge reactors*. Water Research, 2000. **34**(9): p. 2499-2506.
97. Dacanal, M., *Tratamento de lixiviado através de filtro anaeróbio associado a membrana de microfiltração*, in *Coordenadoria de Pós-Graduação*2006, Universidade de Caxias do Sul: Caxias do Sul.
98. Yang, S., et al., *Simultaneous nitrogen and phosphorus removal by a novel sequencing batch moving bed membrane bioreactor for wastewater treatment*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **175**(1-3): p. 551-557.
99. Arima, G.A., *Otimização de reator sequencial em batelada para remoção biológica de carbono e nitrogênio com controle difuso*, in *Instituto de Pesquisas Hidráulicas*2005, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
100. Peng, Y.Z., Y. Ma, and S.Y. Wang, *Improving nitrogen removal using on-line sensors in the A/O process*. Biochemical Engineering Journal, 2006. **31**(1): p. 48-55.
101. De Clippeleir, H., et al., *A low volumetric exchange ratio allows high autotrophic nitrogen removal in a sequencing batch reactor*. Bioresource Technology, 2009. **100**(21): p. 5010-5015.
102. Hoffmann, H.W., J.; Costa, T. B.; Wolff, D. B.; Platzer, C; Costa R. H. R. , *Avaliação da nitrificação e desnitrificação em um reator sequencial por batelada como processo descentralizado para tratamento de esgoto sanitário*, in *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*2004: San Juan. p. 1-8.
103. Lamego Neto, L.G.C.R.H.R., *Tratamento de esgoto sanitário em reator híbrido em bateladas sequenciais: eficiência e estabilidade na remoção de matéria orgânica e nutrientes (N, P)*. Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011. **16**(4): p. 411-420.
104. Bueno, R.F., *Nitrificação e desnitrificação simultânea em reator com biomassa em suspensão e fluxo contínuo de esgoto*, in *Faculdade de Saúde Pública*2011, Universidade de São Paulo: São Paulo.
105. Kieling, D.D., *Estudo da remoção biológica de nitrogênio a partir de lodo nitrificante cultivado em meio autotrófico sob condições anóxicas*, in *Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos*2004, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis.
106. Paetkau, M. and N. Cicek, *Comparison of nitrogen removal and sludge characteristics between a conventional and a simultaneous nitrification-denitrification membrane bioreactor*. Desalination, 2011. **283**: p. 165-168.
107. Khan, S.J., et al., *Performance of suspended and attached growth MBR systems in treating high strength synthetic wastewater*. Bioresource Technology, 2011. **102**(9): p. 5331-5336.

## 10 ANEXOS

**Tabela 13. Resultados dos ciclos no RDR mostrando as quantidades iniciais, durante a mudança da fase aeróbica para a anóxica e as quantidades finais dos compostos de nitrogênio.**

Ciclo	Unidade	226	227	228	229	230	231	232
NO <sub>2</sub> início	[mg NO <sub>2</sub> -N/L]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NO <sub>2</sub> m/f	[mg NO <sub>2</sub> -N/L]	2,80	0,00	8,10	0,00	78,74	32,07	6,90
NO <sub>2</sub> final	[mg NO <sub>2</sub> -N/L]	3,08	0,00	0,00	0,00	2,76	0,35	0,69
NO <sub>3</sub> início	[mg NO <sub>3</sub> -N/L]	12,99	13,80	7,34	9,76	3,31	3,31	2,90
NO <sub>3</sub> m/f	[mg NO <sub>3</sub> -N/L]	0,70	0,50	18,12	0,00	0,00	0,00	0,00
NO <sub>3</sub> final	[mg NO <sub>3</sub> -N/L]	0,00	0,48	9,36	0,00	0,00	0,00	0,00
NO <sub>x</sub> início	[mg NO <sub>x</sub> -N/L]	12,99	13,80	7,34	9,76	3,31	3,31	2,90
NO <sub>x</sub> m/f	[mg NO <sub>x</sub> -N/L]	3,50	0,50	26,22	0,00	78,74	32,07	6,90
NO <sub>x</sub> final	[mg NO <sub>x</sub> -N/L]	3,08	0,48	9,36	0,00	2,76	0,35	0,69
NH <sub>4</sub> inicial	[mg NH <sub>4</sub> -N/L]	200,75	219,32	169,86	187,30	212,28	177,42	151,49
NH <sub>4</sub> m/f	[mg NH <sub>4</sub> -N /L]	60,45	130,40	92,20	114,10	73,50	75,40	34,10
NH <sub>4</sub> final	[mg NH <sub>4</sub> -N /L]	59,04	129,85	74,60	113,33	53,36	60,63	34,10
NT inicial	[mg N <sub>tot</sub> -N/L]	213,73	233,12	177,20	197,06	215,59	180,73	154,39
NT m/f	[mg N <sub>tot</sub> -N/L]	63,95	130,90	112,79	117,90	100,85	107,47	41,00
NT final	[mg N <sub>tot</sub> -N/L]	84,39	69,34	103,44	110,67	40,48	67,72	63,07
SND	[%]	100,00	100,00	75,7	100,00	45,6	71,8	96,59
Oxidação de NH <sub>4</sub>	[%]	69,9	40,5	45,7	39,1	65,4	56,5	77,49
Redução de Nox	[%]	11,9	3,2	64,3	0,00	96,5	98,9	90,0
Remoção Global de N	[%]	60,5	70,3	41,6	43,8	81,2	62,5	59,2

m/f: mudança de fase aeróbica para anóxica