



**Influência da Fração de Enchimento para a  
Retomada da Nitrificação em Sistemas de  
Tratamento Biológico de Efluentes com  
Biomassa Aderida**

Andressa Tenchini Inacio

**Projeto Final de Curso**

**Orientadores**

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

Paula e Siqueira Lima, M.Sc.

**Dezembro de 2019**

**INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO DE ENCHIMENTO PARA A  
RETOMADA DA NITRIFICAÇÃO EM SISTEMAS DE  
TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES COM  
BIOMASSA ADERIDA**

*Andressa Tenchini Inacio*

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:

---

Prof. Isabelli Dias Bassin, D.Sc.

---

Natália Costa Dias, D.Sc.

Orientada por:

---

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

---

Paula e Siqueira Lima, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dezembro de 2019

Inacio, Andressa TENCHINI.

Influência da Fração de Enchimento para a Retomada da Nitrificação em Sistemas de Tratamento Biológico de Efluentes com Biomassa Aderida / Andressa TENCHINI Inacio. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2019.

vi, 50 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2019.

Orientadores: João Paulo Bassin e Paula e Siqueira Lima.

1. Nitrificação 2. Tratamento biológico 3. MBBR 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ) 5. João Paulo Bassin 6. Paula e Siqueira Lima I. Influência da Fração de Enchimento para a Retomada da Nitrificação em Sistemas de Tratamento Biológico de Efluentes com Biomassa Aderida

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram para minha caminhada nesse longo período de UFRJ, cada um de vocês contribuiu de forma significativa para meu crescimento, tanto pessoal quanto profissional.

Primeiramente, gostaria de agradecer em especial à minha mãe, Christiane, minha melhor amiga, por todo o apoio, carinho, paciência, cuidados e amizade. Agradeço a me ensinar a nunca desistir dos meus sonhos e a acreditar em mim, até quando eu achava que não conseguiria. Mulher forte, determinada, guerreira, meu maior exemplo. Eu não teria chegado até aqui sem ela.

Ao meu segundo pai, Leonardo, por ter me abraçado como filha desde os meus 3 anos, sempre com muito amor e carinho. Agradeço a todo suporte na minha trajetória.

Ao meu pai, Angelo, que lá de cima me protege e me guia.

Aos meus avós, Oscar e Madalena, que sempre me deram muito amor e ajudaram a me criar. Com eles aprendi sobre humildade.

Ao meu irmão, Lucas, meu eterno bebê, dono do abraço mais acolhedor.

À minhas irmãs, Beatriz e Mariana, por todo amor e por sempre torcerem por mim, mesmo que à distância.

Ao meu namorado, Angelino, que me apoiou muito no meu último ano da faculdade e com todo carinho do mundo me deu suporte em diversos momentos difíceis.

À minha família Tenchini por todo apoio, carinho, compreensão e união.

Aos meus amigos da turma EQN 2012.2, por todo suporte desde o início da faculdade. Durante esses quase 8 anos, passamos por diversas fases juntos, desde o desespero para estudar cálculo juntos até formaturas, viagens, casamentos e comemorações, sempre juntos.

À minha coorientadora e amiga, Paula, por toda paciência e suporte nesse tempo que tivemos contato. Além do TCC, também para os momentos que passamos juntas na época de LabPol.

Ao meu orientador, João Paulo, por todo conhecimento transmitido desde 2013, quando iniciei no LabPol, e por ter aceitado participar comigo dessa caminhada final.

Aos amigos de intercâmbio, aos amigos do CEFET/RJ, aos amigos do LabPol, aos amigos que atravessaram meu caminho e que fazem questão de participar de algum modo da minha vida.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO DE ENCHIMENTO PARA A RETOMADA DA  
NITRIFICAÇÃO EM SISTEMAS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES  
COM BIOMASSA ADERIDA

Andressa Tenchini Inacio

Dezembro, 2019

Orientadores: Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.  
Paula e Siqueira Lima, M.Sc.

Com o aumento da demanda hídrica do planeta, devido à intensificação das atividades industriais e aumento populacional, há maior necessidade de tratamento de efluentes que sejam economicamente viáveis, mais eficientes e menos nocivos ao meio ambiente. Sendo assim, há diversos estudos sobre tratamento biológico de efluentes a fim de buscar as melhores condições operacionais para otimizar a remoção de matéria orgânica e nutrientes. Neste trabalho, investigou-se a transição de um reator de lodos ativados com baixa idade do lodo para um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) através da adição de suportes ao tanque de aeração, com o intuito de avaliar a retomada da nitrificação. O sistema operou em um total de 4 regimes ao longo dos quais aumentou-se gradualmente a fração de enchimento (10%, 20%, 40% e 50%), mantendo constantes as concentrações de entrada de matéria orgânica em cerca de 400 mg/L (em termos de DQO) e de nitrogênio amoniacal em 50 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L. O aumento da fração de enchimento não apresentou impacto significativo na remoção de matéria orgânica, cuja eficiência média foi de 85%. Entretanto, o aumento do percentual de suportes se mostrou bastante efetivo no reestabelecimento da nitrificação, visto que o crescimento na forma de biofilme cria um ambiente favorável ao desenvolvimento de bactérias de crescimento lento. As eficiências médias de remoção de amônia nos regimes 1, 2, 3 e 4 foram de 16%, 37%, 51% e 69%, respectivamente. Além disso, a concentração de sólidos em suspensão diminuiu com o aumento do percentual de enchimento, enquanto o teor de sólidos aderidos aumentou, demonstrando a preferência das bactérias pelo crescimento aderido. No regime 1, havia 0,438 g/L de sólidos totais, com 61% de sólidos suspensos e 39% de aderidos, já no último regime, com maior fração de enchimento, a concentração de sólidos totais foi de 3,059 g/L e a fração de sólidos aderidos foi 91%. Outro parâmetro analisado foi a carga orgânica superficial, que diminuiu devido ao aumento da razão de enchimento. Essa redução também contribuiu para um maior desenvolvimento da microbiota nitrificante, visto que o biofilme pode ter se desenvolvido de forma mais dispersa facilitando o acesso aos nutrientes do meio pelas bactérias de crescimento lento. Portanto, a estratégia de estimular o desenvolvimento de biomassa aderida no sistema foi benéfica para a nitrificação, sendo possível observar um aumento na remoção de nitrogênio amoniacal ao longo dos regimes.

## ÍNDICE

Capítulo I - Introdução .....	1
Capítulo II - Objetivos .....	3
II.1 Geral.....	3
II.2 Objetivos Específicos .....	3
Capítulo III - Revisão Bibliográfica .....	4
III.1 Remoção de compostos carbonáceos .....	4
III.2 Remoção de Nitrogênio .....	5
III.2.1 Nitrificação .....	7
III.2.2 Parâmetros que influenciam na nitrificação .....	9
III.2.3 Substâncias inibidoras .....	11
III.2.3 Estratégias para aprimorar/reestabelecer a nitrificação .....	13
III.2.5 Desnitrificação.....	19
III.3 Principais tecnologias para tratamento biológico de efluentes.....	21
III.3.1 Lodos Ativados.....	22
III.3.1.1 Considerações Gerais .....	22
III.3.1.2 Princípio de Funcionamento.....	22
III.3.1.3 Aspectos Operacionais .....	23
III.3.2 Reator de Leito Móvel com Biofilme ( <i>Moving Bed Biofilm Reactor</i> – MBBR)...	23
III.3.2.1 Considerações Gerais .....	23
III.3.2.2 Desenvolvimento do Biofilme.....	24
III.3.2.3 Princípio de Funcionamento .....	25
III.3.2.4 Aspectos Operacionais .....	27
III.3.2.5 Aplicações .....	28
Capítulo IV – Materiais e Métodos .....	30
IV.1 Efluente Sintético .....	30

IV.2 Sistema Reacional .....	31
IV.3 Material Suporte .....	33
IV.4 Metodologia Analítica .....	33
IV.4.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	33
IV.4.2 Nitrogênio Amoniacal (Amônio – NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N) .....	34
IV.4.3 Nitrato e Nitrito .....	34
IV.4.4 Sólidos .....	35
IV.4.5 Teste de nitrificação .....	36
IV.4.6 Temperatura e pH.....	36
IV.4.7 Frequência de monitoramento .....	36
Capítulo V - Resultados e Discussão.....	38
V.1 Considerações iniciais .....	38
V. 2 Remoção de Matéria Orgânica .....	39
V.3 Remoção de Nitrogênio Amoniacal .....	40
V.4 Nitrito e Nitrato .....	43
V.5 Sólidos Suspensos e Aderidos .....	44
V.6 Teste de Nitrificação.....	46
Capítulo VI - Conclusão .....	47
Referências Bibliográficas.....	48

## Capítulo I - Introdução

A poluição dos recursos hídricos é uma grande preocupação para a sociedade, visto que a disponibilidade de água doce no mundo é limitada (BASSIN & DEZOTTI, 2008). O descarte de rejeitos, proveniente de esgotos domésticos e indústrias, sem nenhum tratamento, pode gerar diversas consequências negativas ao meio ambiente, devido ao aumento da concentração de nutrientes e matéria orgânica no corpo receptor (VON SPERLING, 1996).

Com o aumento populacional e a intensificação das atividades industriais, há um aumento na demanda hídrica no planeta. Sendo assim, buscam-se métodos de tratamento de efluentes que sejam eficientes e economicamente viáveis (ALVES, 2016). O tratamento biológico cumpre esses quesitos, se tornando uma opção mais vantajosa frente ao emprego de tratamentos físico-químicos convencionais (AHN, 2006).

O tratamento biológico consiste na utilização de microrganismos, que através do seu metabolismo, são capazes de promover a remoção de matéria orgânica e/ou nutrientes do meio. No processo de remoção biológica de nitrogênio, observa-se a existência de duas etapas principais: nitrificação e desnitrificação. A primeira permite a conversão da amônia em nitrato e é realizada em condições aeróbias, enquanto que a segunda converte nitrato em nitrogênio gasoso em condições anóxicas. A nitrificação é vista como a etapa limitante do processo, devido à sensibilidade da comunidade microbiana envolvida a diversos parâmetros ambientais e operacionais, além de suas baixas taxas de crescimento (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Nesse contexto, é de suma importância o entendimento dos fatores críticos desse processo para alcançar a máxima eficiência de remoção de nitrogênio.

Dentre os sistemas biológicos, uma tecnologia bastante difundida é o processo de Lodos Ativados, que se caracteriza pelo crescimento de aglomerados (flocos) microbianos em suspensão em meio aeróbio. Apesar de conseguirem alcançar eficiência elevadas de remoção de DQO e nutrientes, esses sistemas possuem algumas limitações, como sensibilidade a variações bruscas de alguns parâmetros operacionais (tal como idade do lodo, carga orgânica, entre outros) e a necessidade de um processo de separação sólido-líquido eficiente para permitir boa decantação da fração particulada (SANT'ANNA JR., 2010; BASSIN & DEZOTTI, 2008). Para a nitrificação, a idade do lodo é um parâmetro crítico nesses sistemas, uma vez que as bactérias autotróficas nitrificantes possuem um crescimento mais lento em detrimento aos organismos heterotróficos, demandando assim de idades do lodo mais longas para se

desenvolverem. Em sistemas com idades do lodo baixas, esses microrganismos são facilmente arrastados do reator, prejudicando a nitrificação (CAMPOS et al., 1999).

Dessa forma, têm-se buscado novas tecnologias que sejam capazes de melhorar a eficiência de remoção de nutrientes. Na literatura, é possível encontrar estudos analisando alternativas para restabelecer/aprimorar o processo de nitrificação, como aumento da idade do lodo, emprego de diferentes tipos de suportes ou adição de biomassa aderida ao sistema. Sistemas com biofilme têm-se tornado uma opção atraente devido às inúmeras vantagens que fornecem à microbiota, como proteção contra predadores e contra desidratação, visto que os polímeros excretados pelas bactérias são altamente hidratados (XAVIER et al., 2002), além disso, os suportes também proporcionam um ambiente mais resistente a choques orgânicos e hidráulicos (LIU, 2018). Dentre esses processos, os reatores de leito móvel com biofilme (do inglês *Moving-bed biofilm reactor* – MBBR) merecem destaque porque os microrganismos crescem aderidos a suportes em suspensão no meio líquido. Esses suportes apresentam uma elevada área superficial para o desenvolvimento das colônias microbianas. Sendo assim, esses reatores conseguem assegurar uma elevada concentração de biomassa no sistema, sem necessidade de reciclo do lodo. Essas características permitem a criação de um ambiente favorável ao desenvolvimento de microrganismos de crescimento lento (SANT'ANNA JR., 2010; BASSIN & DEZOTTI, 2008). Além disso, esses sistemas também se tornam extremamente favoráveis às bactérias nitrificantes, devido à menor perda de biomassa ativa com as perturbações do processo (ØDEGAARD, 2006), fornecendo maior estabilidade. É válido salientar também que é possível variar a área superficial para crescimento do biofilme através da modificação da fração de enchimento, permitindo o aumento da área disponível para crescimento microbiano (FUJII et al., 2013).

Este trabalho teve a finalidade de estudar uma alternativa para reestabelecer e aprimorar a eficiência de nitrificação em condições desfavoráveis a esse processo. Foi estudado a conversão de um reator de Lodo Ativado com baixa idade do lodo para um sistema MBBR, analisando os impactos do aumento da fração de enchimento no tratamento, com foco maior na nitrificação.

## **Capítulo II - Objetivos**

### **II.1 Geral**

O objetivo deste trabalho foi analisar a retomada da nitrificação em um sistema com biomassa suspensa sem retenção de sólidos, operando como um CSTR de fluxo contínuo com baixa idade do lodo através da incorporação de suportes ao tanque de aeração, investigando a influência da fração de enchimento na atividade nitrificante.

### **II.2 Objetivos Específicos**

- Analisar a transição de um sistema com biomassa suspensa sem retenção de sólidos com baixa idade do lodo para MBBR;
- Avaliar o desempenho na remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal;
- Analisar o impacto de diferentes frações de enchimento no processo de nitrificação;
- Investigar o desenvolvimento do biofilme e as alterações nos teores de biomassa suspensa e aderida;
- Analisar a dinâmica dos compostos nitrogenados no processo.

## Capítulo III - Revisão Bibliográfica

### III.1 Remoção de compostos carbonáceos

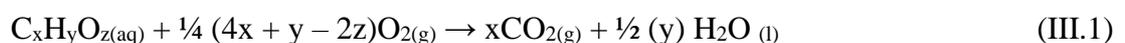
O tratamento biológico de efluentes consiste no emprego de microrganismos em um ambiente controlado a fim de converter substratos biodegradáveis em produtos com baixo potencial poluidor, que possam ser despejados nos corpos receptores sem causar impactos ao ecossistema. De certa forma, os sistemas reproduzem os processos naturais que ocorreriam caso os rejeitos fossem lançados diretamente nos corpos hídricos. Esse processo é conhecido como autodepuração, e promove o restabelecimento das condições de equilíbrio do meio anteriores ao despejo (VON SPERLING, 1996).

A conversão desses substratos é obtida através do metabolismo microbiano e envolve dois mecanismos principais. No catabolismo, a matéria orgânica é consumida para a geração de energia. Essa energia pode ser então utilizada para o desenvolvimento celular, seja reprodução ou crescimento, em um mecanismo denominado anabolismo. Esses processos são realizados por diversas reações intermediárias que são catalisadas por enzimas específicas presentes no interior da célula (VON SPERLING, 2007).

O processo de geração de energia pode ser realizado por respiração celular ou fermentação, o que definirá o caminho é a presença de oxigênio. Em ambientes com oxigênio (aeróbio), o substrato é oxidado à compostos inorgânicos, como gás carbônico e água. Por outro lado, em ambientes com ausência de oxigênio (anaeróbio), o substrato é convertido em metano e gás carbônico (VON SPERLING, 2007).

O tratamento biológico pode ocorrer através de diferentes processos que são definidos de acordo com a função metabólica dos microrganismos presentes no meio, podendo ser aeróbios, anaeróbios, anóxicos, combinado ou facultativo. A biomassa responsável pela remoção da matéria orgânica pode ser constituída por bactérias, protozoários ou fungos. (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

No processo biológico aeróbio, a oxidação dos compostos orgânicos ocorre com o oxigênio sendo o aceptor de elétrons e a matéria orgânica a doadora, levando a formação de gás carbônico e água, de acordo com a reação simplificada descrita na equação III.1:



Para que essa conversão seja possível, os substratos orgânicos são adsorvidos e absorvidos pelos flocos bacterianos. O material adsorvido é metabolizado por enzimas extracelulares degradando as substâncias complexas em outras mais simples. Em seguida, esses compostos são metabolizados no interior da célula, gerando energia para o funcionamento celular. Caso haja carência de substrato no meio, pode ocorrer uma auto-oxidação do material celular, que pode liberar substratos orgânicos, em um processo denominado de respiração endógena (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

### **III.2 Remoção de Nitrogênio**

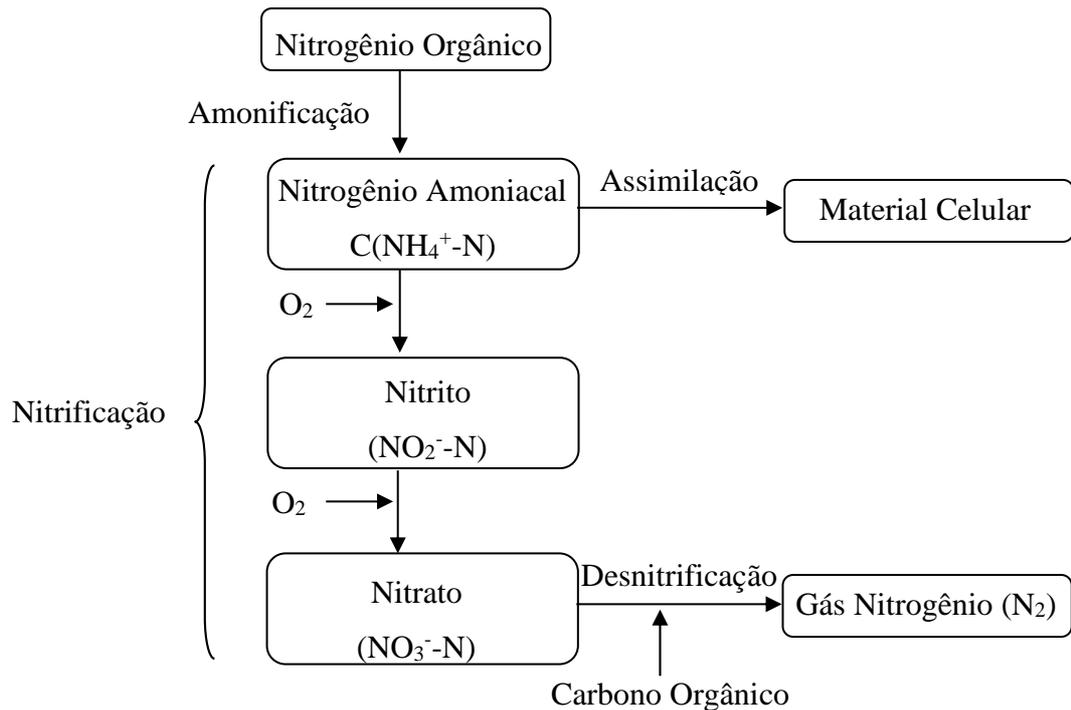
Tanto efluentes domésticos como industriais podem apresentar quantidades significativas de nutrientes como fósforo e nitrogênio. Ao serem despejados nos corpos hídricos sem tratamento prévio, esses efluentes propiciam a ocorrência do processo de eutrofização. Esse fenômeno leva a uma reprodução excessiva de algas e outras vegetações, causando odores e reduzindo o oxigênio dissolvido no meio, podendo ocasionar na morte dos organismos aquáticos (SMITH & SCHINDLER, 2009).

O nitrogênio pode ser encontrado nos corpos receptores em variadas formas, seja como nitrogênio orgânico (uréia, proteínas, aminoácidos), como nitrogênio amoniacal (amônia livre,  $\text{NH}_3$  ou íons amônio,  $\text{NH}_4^+$ ) ou em suas formas oxidadas em menores proporções, como nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) ou nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). A presença dessas diferentes formas pode indicar zonas de despejo de efluentes. Em áreas próximas a pontos de poluição, pode-se encontrar maiores concentrações de nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal, indicando, respectivamente, zonas de degradação e decomposição. Em áreas distantes a esses pontos são predominantes a presença de nitrito e nitrato, indicando, respectivamente, zonas de recuperação e águas limpas (VON SPERLING, 1996).

Além disso, algumas formas do nitrogênio no meio ambiente podem ser tóxicas tanto para o ambiente aquático como para o ser humano. A amônia livre pode ser extremamente tóxica para organismos aquáticos, causando mortalidade e desequilíbrio ecológico. Já para humanos, um dos cenários críticos é observado para recém-nascidos, devido a Síndrome do Bebê Azul, que se caracteriza pela conversão do nitrato a nitrito por bactérias no intestino da criança. Esse nitrito em contato com a corrente sanguínea transforma hemoglobina em

metemoglobina, cessando o transporte de oxigênio, causando sufocamento e uma aparência azul acinzentada (MAHLER et al., 2007).

O tratamento biológico de nitrogênio se baseia em mecanismos capazes de transformar o nitrogênio orgânico em outros compostos nitrogenados, visando seu despejo sem agressões ao meio ambiente. Esses mecanismos são: amonificação, assimilação, nitrificação e desnitrificação, e ocorrem de forma simplificada de acordo com a figura III.1.

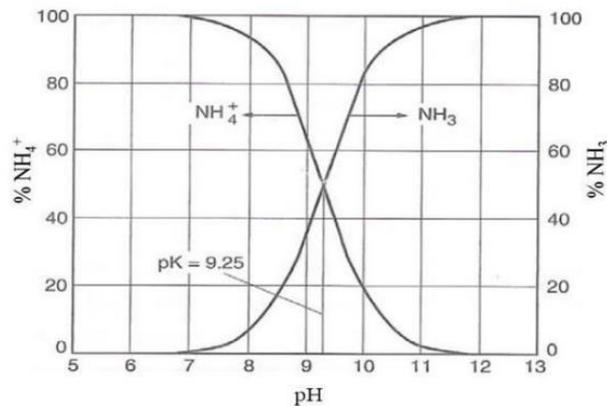


**Figura III.1 - Processo de remoção biológica de nitrogênio (Fonte: CAO, 2014)**

No mecanismo de amonificação, o nitrogênio orgânico é hidrolisado à nitrogênio amoniacal. De acordo com o pH do meio, o nitrogênio amoniacal pode se apresentar como íon amônio ou amônia livre, conforme mostrado na equação III.2. Em meios ácidos, a concentração de  $H^+$  aumenta, deslocando a reação no sentido de formação de íons amônio, já em meios alcalinos, há um maior consumo de íons  $H^+$  havendo predominância de amônia livre (BASSIN & DEZOTTI, 2008).



Na figura III.2, Metcalf & Eddy (2003) demonstram o equilíbrio do nitrogênio amoniacal entre íons amônio e amônia livre no meio de acordo com o pH.



**Figura III.2 - Equilíbrio do nitrogênio amoniacal em sua forma livre e ionizada (Fonte: METCALF e EDDY, 2003).**

A conversão de nitrogênio amoniacal é possível através de dois mecanismos, a assimilação e a nitrificação/desnitrificação. O mecanismo de assimilação consiste em transformar íons amônio em material celular, porém possui pouca contribuição (METCALF & EDDY, 2003). Sendo assim, as etapas de nitrificação/desnitrificação possuem uma maior participação na remoção de nitrogênio amoniacal, consistindo em transformar os íons amônio em nitrato em ambiente aeróbio, sendo o oxigênio acceptor de elétrons (nitrificação). Posteriormente, o nitrato atua como acceptor de elétrons sendo então convertido em nitrogênio gasoso em condições anóxicas (desnitrificação) (MADIGAN et al., 1997, UEMOTO & SAIKI, 2000).

### III.2.1 Nitrificação

O processo de nitrificação ocorre em dois principais estágios, o primeiro de conversão de íon amônio em nitrito, denominado nitrificação e o segundo, convertendo nitrito a nitrato, denominado nitratação. Essas conversões são realizadas por microrganismos, em sua maioria bactérias quimioautotróficas, que oxidam compostos inorgânicos para obtenção de energia e utilizam o  $\text{CO}_2$  como sua principal fonte de carbono (METCALF & EDDY, 1991). Para a nitrificação, as bactérias predominantes são do gênero *Nitrosomonas* e são comumente chamadas de bactérias oxidadoras de amônio, BOA. Para a nitratação, as bactérias responsáveis, em sua

maioria, são do gênero *Nitrobacter* e *Nitrospira*, sendo chamadas de bactérias oxidadoras de nitrito, BON (AHN, 2006).

Na nitrificação, o íon amônio é oxidado em hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), e então, a hidroxilamina é oxidada a nitrito. As equações III.3 e III.4 demonstram respectivamente essas reações (HAGOPIAN e RILLEY, 1998; COLLIVER e STEPHENSON, 2000).



Os elétrons gerados na reação da equação III.4 são utilizados na primeira etapa (equação III.3) e para produção de energia na redução do oxigênio para geração de água, de acordo com a equação III.5 (HAGOPIAN e RILLEY, 1998; COLLIVER e STEPHENSON, 2000).



A representação da reação global da nitrificação é descrita na equação III.6.



Na nitratação, o nitrito é convertido em nitrato gerando um par de elétrons que também é utilizado para gerar energia através da redução do oxigênio em água, as reações estão descritas pelas equações III.7 e III.8, respectivamente.



A reação global da nitratação é representada pela equação III.9.



Sendo assim, a reação global para a nitrificação é representada pela equação III.10.



A etapa de nitrificação é dita como a etapa limitante do tratamento biológico de nitrogênio devido a sensibilidade dos microrganismos envolvidos a uma série de parâmetros (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Além disso, as bactérias que realizam esse processo possuem um baixo fator de conversão de substrato a células quando comparado a outras bactérias, por exemplo, as heterotróficas, resultando em um crescimento bastante lento (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Dependendo das condições operacionais, pode ocorrer também uma competição por oxigênio e espaço no meio entre as bactérias autotróficas nitrificantes e as heterotróficas, conforme será descrito em item a seguir (NOGUEIRA et al., 1998). Sendo assim, é necessário manter alguns parâmetros bem definidos e controlados para que seja possível manter eficiências elevadas de remoção de nitrogênio.

### III.2.2 Parâmetros que influenciam na nitrificação

- Temperatura

A temperatura é um parâmetro importante para a nitrificação, pois limita o crescimento das bactérias nitrificantes. De acordo com Marchetto (2001), a faixa de temperatura considerada ótima para o desenvolvimento dessa microbiota seria em torno de 28° a 36°C. Observa-se, então, que altas temperaturas favorecem a nitrificação, porém em temperaturas acima de 40° a atividade microbiana já é afetada significativamente (SHARMA & AHLERT, 1977; HENZE et al., 1997).

- Concentração de Oxigênio Dissolvido (OD)

Conforme visto nas equações de nitrificação, o oxigênio possui demasiada importância no processo de oxidação do amônio e caracteriza um parâmetro limitante ao processo. Na literatura, encontram-se valores na faixa de 0,5-2,5 g/mL de oxigênio dissolvido para sistemas com biomassa suspensa. Em sistemas que utilizam biomassa aderida, há uma maior demanda

de OD, visto que há uma maior dificuldade para a difusão de nutrientes através do biofilme (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Lima et al. (2016) concluíram, por exemplo, que variações na concentração de OD podem influenciar a dinâmica dos compostos nitrogenados, ou seja, a nitrificação. Eles observaram que para concentrações de OD entre 1,0-2,0 g/mL ocorria um predomínio de nitrato, porém em concentrações abaixo de 1,0 g/mL, os valores de nitrito eram mais pronunciados.

- pH e Alcalinidade

Muitos estudos indicam que a faixa ótima de pH para nitrificação se compreende entre 6,5-8,0 (MAYER et al., 2009), meios com pH fora dessa faixa tendem a comprometer o processo devido ao impacto no desenvolvimento dos microrganismos. Na reação de nitrificação, demonstrada de forma simplificada na equação III.10, nota-se a liberação de íons  $H^+$  ao meio, forçando a diminuição do pH. Uma forma de promover a manutenção do pH na faixa adequada e manter a nitrificação ocorrendo de forma eficaz é adicionando alcalinidade ao meio, que é consumida a uma taxa de  $7,14gCaCO_3/gN-NH_4^+$  (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Outra forma de se restituir a alcalinidade é a combinação com um sistema de desnitrificação, visto que para a redução do nitrato à nitrogênio gasoso é necessário consumo de  $H^+$  do meio (VON SPERLING, 1996). Segundo Metcalf & Eddy (2016), a redução de nitrato e nitrito produz 3,57g de alcalinidade por grama de nitrogênio reduzido.

- Relação Carbono/Nitrogênio

A relação C/N é um parâmetro crítico para a remoção de amônio, visto que altas concentrações de carbono incentivam o crescimento de bactérias heterotróficas que possuem crescimento acelerado quando comparado a bactérias autotróficas nitrificantes (HANAKI et al., 1990). Sendo assim, há uma maior competição por oxigênio e nutrientes disponíveis e, no caso de reatores com biofilmes, espaço para o seu desenvolvimento (FURUMAI & RITTMAN, 1994).

Carrera et al. (2004) realizaram um estudo que observou o impacto do aumento da razão carbono/nitrogênio no tratamento biológico de um efluente industrial utilizando um sistema

com configuração Ludzack-Ettinger. Foi possível observar uma redução exponencial na nitrificação a medida que a razão C/N foi aumentada no efluente de entrada.

Ling & Chen (2005) estudaram a eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal em um sistema de biofiltros variando a razão C/N. Constataram que ao aumentar a razão C/N de 0 para 3, houve redução na eficiência da nitrificação em cerca de 60-70%.

### III.2.3 Substâncias inibidoras

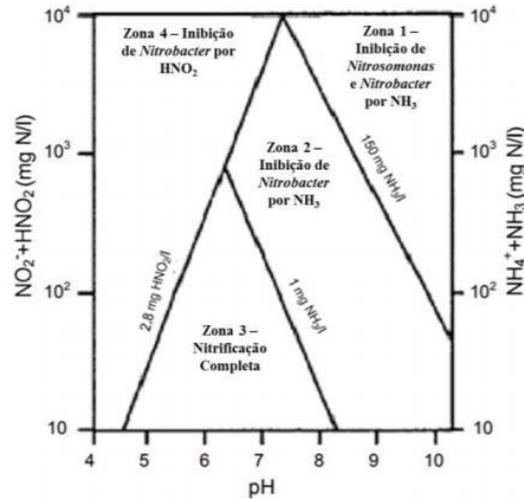
- Concentração de Substrato

A concentração de amônio é essencial para definição do crescimento das bactérias nitrificantes. Há uma concentração mínima para que seja possível a reação de nitrificação e uma concentração máxima para que o substrato não seja tóxico a elas. Há estudos que dizem que diferentes concentrações influenciam na seletividade do tipo de bactéria que irá se desenvolver no sistema devido à diferentes afinidades pelo substrato (WEBSTER et al., 2005).

Conforme mencionado anteriormente, o pH do meio deve ser controlado para o desenvolvimento dos microrganismos, e uma das justificativas é o controle do equilíbrio de dissociação das espécies não ionizadas, como amônia livre ( $\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+$ ) e ácido nitroso ( $\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2^-$ ), pois essas substâncias podem inibir o crescimento das bactérias envolvidas no processo.

Na reação de nitrificação (equação III.6), a conversão de amônio à nitrato provoca a liberação de íons  $\text{H}^+$ , sendo assim, há uma diminuição do pH do meio, levando a formação do ácido nitroso a partir do nitrito formado. O ácido nitroso inibi a formação de *Nitrobacter*, que são bactérias oxidadoras de nitrito. Em contrapartida, em pH elevado, o equilíbrio é favorável para formação de  $\text{NH}_3$  e este composto, acima de determinadas concentrações, se torna tóxico a *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Sendo assim, há uma zona ideal de pH para que ocorra a

nitrificação de forma completa e eficiente, como demonstrado na figura 3.3 (CAO, 2018; ANTHONISEN et al., 1976).



**Figura III.3 - Relação do pH com concentração de substratos na inibição de bactérias nitrificantes**  
(Fonte: CAO, 2018; ANTHONISEN et al., 1976).

- Compostos Orgânicos

A presença de diversos compostos orgânicos pode ser prejudicial ao desenvolvimento das bactérias nitrificantes, tornando a nitrificação a etapa mais vulnerável do tratamento biológico (JULIASTUTI et al., 2003). O metabolismo celular ou as reações de oxidação podem ser afetados por esses compostos causando sua inibição (FERREIRA, 2000).

A inibição por compostos orgânicos pode ocorrer dependendo da concentração das substâncias no meio, porém se houver efetiva aclimatação das bactérias com o composto inibidor, é possível minimizar/remover esse efeito em alguns casos (FERREIRA, 2000). Na literatura, é possível encontrar alguns compostos que impactam na nitrificação, como, por exemplo: fenol, clorobenzeno, etilbenzeno, tolueno, 3,5-diclorofenol, entre outras (JULIASTUTI et al., 2003; DALZELL et al., 2002).

- Metais

Os metais podem atuar tanto como micronutrientes quanto inibidores para as bactérias nitrificantes. A inibição por metais ocorre devido a ruptura da camada proteica celular. Juliastuti et al. (2003) realizaram um estudo que analisou os efeitos da inibição de metais pesados na

nitrificação e utilizou a respirometria para quantificar o grau de inibição e as taxas de crescimento da biomassa na presença dos metais  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . Os autores constataram que ambos os metais inibiram a produção de nitrito e nitrato, e que essa inibição foi mais intensa para o cobre, sendo necessária uma menor concentração deste composto.

Na literatura, é possível encontrar estudos que citam alguns outros metais como inibidores potenciais da nitrificação, como por exemplo, níquel, prata, cobalto, chumbo e prata (FERREIRA, 2000).

- Salinidade

Altas concentrações salinas podem diminuir a eficiência da nitrificação pela inibição de algumas enzimas, perda de atividade celular, diminuição da conversão de amônio, e em casos mais extremos, o rompimento da membrana celular. O sal também é capaz de modificar algumas propriedades do efluente a ser tratado como, por exemplo, sua densidade e a quantidade de oxigênio dissolvido, visto que OD é um parâmetro importante na manutenção da nitrificação, há um impacto negativo no processo (ZHAO et al., 2013).

Na literatura, é possível encontrar diversos estudos que indicam uma diminuição na taxa de nitrificação com a adição de diferentes concentrações de íon cloreto. Costa (2015) realizou um experimento em um reator de lodo ativado mantendo os parâmetros de OD e pH constantes e aumentou gradativamente as concentrações de íon cloreto. Foi observado que a partir de 2.000 mg/L as concentrações de nitrato começaram a reduzir. Já Kargi & Dicer (1996) observaram uma redução na nitrificação em concentrações acima de 6.000 mg/L.

### **III.2.3 Estratégias para aprimorar/reestabelecer a nitrificação**

Conforme comentado anteriormente, as bactérias nitrificantes possuem crescimento lento e são bastante sensíveis a alterações no meio, podendo ter sua cinética comprometida. Com o intuito de restabelecer a remoção de amônia e/ou aumentar sua eficácia, algumas estratégias diferentes são adotadas na literatura. A seguir estão listadas diferentes formas de reconstituir e intensificar a atividade nitrificante:

- Aumento da idade do lodo

A idade do lodo é um fator importante para a manutenção da nitrificação, uma vez que as bactérias nitrificantes possuem um crescimento lento, com taxas máximas de crescimento em torno de 0,4-0,94 L/d (COSTA et al., 2007). Esse parâmetro designa o tempo de permanência dos microrganismos no reator, sendo assim, em sistema com biomassa suspensa as bactérias nitrificantes precisam de idades do lodo mais longas para se desenvolverem. Normalmente utiliza-se idades superiores a 4 e 7 dias, valores menores que esses acarretam em arraste das bactérias para fora do sistema (CAMPOS et al, 1999). Portanto, aumentar a idade do lodo pode ser uma solução viável para tentar aprimorar o processo de nitrificação, uma vez que permitirá um melhor desenvolvimento da comunidade microbiana.

Ribeiro et al. (2018) estudaram a influência de diferentes condições operacionais nas rotas de remoção de nitrogênio total e emissões de óxido nitroso em um reator de lodos ativados em escala de bancada. Para observar a remoção de nitrogênio, foi utilizado uma operação em 2 fases, a primeira com idade do lodo de 5 dias e concentração de oxigênio dissolvido em torno de 0,5 mg/L e a segunda, com idade do lodo de 10 dias e concentração de oxigênio dissolvido de aproximadamente 1,0 mg/L. Na fase 1, foi observado que houve aumento na produção de lodo, cerca de 9 para 13 SSV/dia e maiores remoções de nitrogênio por assimilação bacteriana, ou seja, para produção de lodo. A remoção de nitrogênio total foi de 50%, com 40% via produção de biomassa. Já na fase 2, houve aumento na eficiência de remoção de nitrogênio para 60%, porém apenas 15% utilizada para produção de lodo.

Liu & Wang (2014) estudaram os impactos de diferentes idades do lodo na atividade nitrificante de reator de lodo ativado. O sistema consistia em 4 reatores operando em paralelo com idades de lodo distintas (5, 10, 20 e 40 dias). Eles foram alimentados com 48 mg-N/L de amônia no período de 120 dias. Durante esse tempo, as concentrações de amônia, nitrito e nitrato foram monitoradas nos efluentes de saída. Foi observado que nos reatores com idades do lodo mais longas (20 e 40 dias), a nitrificação completa foi atingida no início da operação, ou seja, toda amônia do afluente foi convertida a nitrato. Para os reatores com idades do lodo inferiores (5 e 10 dias), houve presença de concentrações de amônia e nitrito, além do nitrato, no efluente, sendo então considerado que a idade do lodo era muito baixa para haver total conversão de amônia à nitrato. Constatou-se então que idades do lodo longas contribuem para a completa nitrificação devido à maior estabilização das bactérias nitrificantes no sistema.

- Adição de biomassa aderida ao sistema através da inserção de suportes/Aumento na fração de enchimento

Uma outra alternativa para o aprimoramento da atividade nitrificante está relacionada com a introdução de biomassa aderida no reator, o que acarretará em um aumento na disponibilidade de área superficial para desenvolvimento microbiano e um aumento da idade do lodo da biomassa no sistema (LIU, 2018). Sistemas com biofilme garantem inúmeras vantagens aos microrganismos, como proteção contra predadores e contra desidratação, visto que os polímeros excretados pelas bactérias são altamente hidratados (XAVIER et al., 2002). Os suportes também proporcionam um ambiente mais resistente a choques orgânicos e hidráulicos, garantindo uma maior proteção às bactérias nitrificantes (LIU, 2018). Esse ambiente, portanto, será favorável ao desenvolvimento de microrganismos de crescimento lento. Sendo assim, essa estratégia poderá auxiliar no aumento da eficiência da nitrificação.

Fujii et al. (2013) avaliaram os efeitos da adição de suportes na remoção de matéria orgânica e nitrogênio em um sistema de lodo ativado. O estudo se baseou em 2 sistemas de lodo ativado com características idênticas, a diferença foi a adição de suportes Kaldnes® K1 com fração de enchimento de 50% em um dos reatores. Eles operaram por 230 dias em 3 regimes, onde a idade do lodo da fase suspensa foi reduzida gradualmente. Os parâmetros utilizados nos regimes estão ilustrados na tabela III.1.

**Tabela III.1 Condições operacionais nos reatores, relativas à biomassa em suspensão no experimento de Fujii et al. (2013)**

<b>Fase</b>	<b>Relação A/M (kg DBO.kg/ SSV.d)</b>	<b>Idade do Lodo (d)</b>	<b>Duração (d)</b>
1	0,2	9,3	110
2	0,3	6,2	70
3	0,4	4,6	50

Foi observado que a remoção de matéria orgânica foi igualmente eficiente em ambos os processos (91% para o com suportes e 85% para o sem). No entanto, o mesmo não pode ser observado para a remoção de nitrogênio amoniacal. A redução da idade do lodo teve o intuito de criar um ambiente com condições críticas para a nitrificação. Sendo assim, no último regime,

devido à baixa idade do lodo, a nitrificação foi interrompida no reator de lodo ativado sem adição de suportes. Por outro lado, foi observada uma média de remoção de nitrogênio amoniacal no reator com adição dos suportes de 90%. Essa nova configuração garantiu uma nitrificação mais estável durante todos os regimes. Porém, o sistema de lodos ativados puro apresentou bastante instabilidade. Comparativamente, o sistema híbrido apresentou remoção média de nitrogênio amoniacal de 90% em todos os regimes, valor superior aos 51% de remoção no sistema com apenas biomassa suspensa.

Trapani et al. (2010) estudaram o efeito da adição de suportes na remoção de nutrientes em uma planta piloto de tratamento de efluentes. Dois sistemas operaram em paralelo sob as mesmas condições e consistiam em um reator anóxico, um aeróbio e um de sedimentação. A diferença entre eles foi que, em um sistema, o reator aeróbio era apenas de lodo ativado e no outro era híbrido com adição de suportes AnoxKaldnes K1 com 30% de fração de enchimento. Na tabela III.2, estão os parâmetros operacionais das 3 fases nos dois sistemas.

**Tabela III.2 – Parâmetros utilizados no experimento de Trapani et al. (2010)**

Parâmetros Operacionais	Lodo Ativado			Híbrido MBBR		
	Fase I	Fase II	Fase III	Fase I	Fase II	Fase III
Vazão (L/h)	1,5	1,5	1,5	1,5	3	1,5
Tempo de retenção hidráulica (h)	12	12	12	12	6	12
Reciclo de nitrato (L/h)	6	6	6	6	12	6

O sistema de lodo ativado foi mantido com os mesmos parâmetros nas 3 fases e o híbrido com MBBR teve um aumento na vazão na segunda fase, com o intuito de avaliar como esse tipo de configuração se adaptaria às mudanças. Com relação à remoção de nitrogênio amoniacal, em todas as 3 fases, o sistema híbrido com MBBR se mostrou mais eficiente, inclusive quando houve um aumento inesperado na concentração de amônia na alimentação. Analisando as 3 fases separadamente, na primeira e terceira fases, onde os parâmetros foram exatamente os mesmos, a remoção de amônia foi de 99,4% e 96,7% para o híbrido MBBR e lodo ativado, respectivamente. Na segunda fase, ao aumentar os parâmetros apenas do híbrido MBBR, este obteve remoção de 93% contra 88% do sistema de lodos ativados. Este resultado provavelmente está atrelado com o fato de que a idade do lodo nos suportes é superior ao lodo suspenso, fornecendo mais estabilidade ao crescimento das bactérias nitrificantes. Sendo assim,

foi possível observar que a adição de suportes fornece mais estabilidade ao sistema, sendo possível resistir a mudanças operacionais bruscas, impactando menos na performance do sistema.

Quan et al. (2012) investigaram o efeito do aumento da fração de enchimento na remoção de amônia em um sistema MBBR utilizando esponja de poliuretano como suporte. O sistema consistiu em 3 reatores operando em paralelo, com frações de enchimento de 20% (reator 1), 30% (reator 2) e 40% (reator 3) a concentração de oxigênio dissolvido foi mantida entre 3-6 mg/L e o afluente possuiu 25 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L. Com o aumento na fração de enchimento, foi possível observar um aumento na concentração de biomassa nos suportes e diminuição na concentração de biomassa suspensa, indicando que preferencialmente ocorreu desenvolvimento da comunidade microbiana nos suportes, com isso, utilizando um TRH de 5 horas, obteve-se eficiência máxima de remoção de amônia de 96,3% para o reator com 40% de fração de enchimento e 37,4% para o reator com 20%. Esses resultados mostram que ao aumentar a fração de enchimento, há um aumento na eficiência de remoção de amônia no sistema.

- Diferentes tipos de suporte para biomassa

A performance de um sistema com biomassa aderida está atrelada à formação do biofilme, que dependerá de alguns fatores, como: diversidade da comunidade microbiana, características físicas e químicas do suporte e condições do meio, como pH e temperatura (RENNER & WEIBEL, 2011). Com relação ao suporte, algumas propriedades da sua superfície (como rugosidade, estrutura de poros, área específica) e o tipo de material utilizado podem influenciar na formação do biofilme, e, conseqüentemente, afetar a eficácia de remoção de nutrientes (ZHAO et al., 2019). Além disso, com o intuito de aumentar a área superficial para fixação de biomassa e ter maior disponibilidade de espaço para aderência de microrganismos (LIU, 2018), diferentes tipos de suporte também podem ser empregados. Portanto, essa estratégia está relacionada com a escolha adequada de suporte, seja devido a sua área superficial ou as propriedades do material.

Wolff et al. (2010) estudaram a influência do tipo de material utilizado para suportes e a área superficial disponível para crescimento do biofilme em reatores de leito móvel para remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal de um esgoto sanitário. O sistema foi

operado em 2 fases, a primeira com idade do lodo da biomassa em suspensão de 10 dias e a segunda com 3 dias. Os 2 tipos de suportes utilizados estão identificados na tabela III.3.

**Tabela III.3 - Parâmetros utilizados no experimento de Wolff et al. (2010)**

<b>Material</b>	<b>Suporte P4</b>	<b>Suporte P5</b>
	Plástico reciclado	Polietileno
<b>Rugosidade média</b>	16,81 $\mu\text{m}$	2,29 $\mu\text{m}$
<b>Densidade</b>	900 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	880 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
<b>Superfície específica no reator</b>	257 $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}_{\text{reator}}$	222,4 $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}_{\text{reator}}$
<b>Taxa de preenchimento</b>	20%	10%

Com relação a utilização de diferentes idades do lodo, os resultados da fase 1 e 2 nos dois suportes foi irrelevante, o rendimento da nitrificação foi o mesmo para ambas as fases, porém a diferença significativa foi com relação ao rendimento nos suportes. Enquanto o suporte P4 atingiu remoção de cerca de 90% de nitrogênio amoniacal, o suporte P5 conseguiu pouco menos de 60% de remoção. Essa grande diferença é devido à maior rugosidade e superfície específica disponível para fixação e desenvolvimento do biofilme.

Magri et al. (2013) estudaram o impacto na utilização de conchas de ostras como material de preenchimento em um sistema de biofilme aerado submerso. O intuito foi otimizar a remoção de nutrientes, visto que este material forneceria alcalinidade suficiente para estabilizar a nitrificação. Além disso, observou-se também que as ostras mantiveram o sistema tamponado em pH 7,5. O reator operou em 2 fases, a primeira com tempo de retenção hidráulico e razão carbono/nitrogênio superiores à segunda, conforme observado na tabela III.4.

**Tabela III.4 – Parâmetros Operacionais utilizados por Magri et al, 2013**

<b>Parâmetros Operacionais</b>	<b>Fase 1</b>	<b>Fase 2</b>
Volume Útil (L)	200	200
Vazão (L/h)	13,2	26,4
Tempo de retenção hidráulico (h)	15,0	7,5
Relação C/N	5,0	3,7

Foi observado que, na primeira fase, a remoção de nitrogênio amoniacal foi de 90% enquanto, na segunda, de 98%, essa diferença foi devido a menor razão C/N e a adaptação da biomassa na fase 2. Sendo assim, foi possível constatar que é possível manter valores altos de remoção de amônia utilizando conchas como suporte.

Chu & Wang (2011) compararam eficácia na remoção de nutrientes em um sistema MBBR utilizando dois materiais diferentes para suporte, esponja de poliuretano (PU) inerte e o polímero biodegradável policaprolactona (PCL). O trabalho consistiu em 2 reatores com o mesmo volume de 6,0 litros e aeração com difusores de ar. O suporte de PU possui área específica superficial maior devido à maior porosidade. Os parâmetros operacionais foram modificados igualmente nos reatores, que trabalharam em paralelo. Observou-se que a remoção de amônia no reator de PU foi superior ao de PCL, respectivamente 65% e 54%. Além disso, também foi verificado que os suportes de PU apresentaram maior quantidade de biomassa do que o de PCL, devido à maior porosidade, explicando assim a maior eficácia na remoção de amônia.

### **III.2.5 Desnitrificação**

A desnitrificação é o segundo estágio da remoção biológica convencional de nitrogênio. Nesse processo, o nitrato proveniente da nitrificação é reduzido a nitrogênio molecular em estado gasoso, podendo ser liberado ao meio ambiente sem preocupações por ser parte da composição do ar e ser inerte (BHUVANESH et al., 2013).

As bactérias que realizam esse processo são heterotróficas facultativas, que utilizam a matéria orgânica como fonte de energia e o nitrato como aceptor final de elétrons. Sendo assim, é necessário um meio anóxico para que não haja competição entre nitrato e oxigênio para tal função (SOUSA & FORESTI, 1999; AHN, 2006). Podem estar presentes diversos gêneros de

bactérias no sistema, como *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* e *Spirillum* (METCALF & EDDY, 2003), sendo as *Pseudomonas* as predominantes (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

O processo simplificado da desnitrificação é demonstrado na equação III.12:



Cada etapa da desnitrificação é catalisada por uma enzima diferente, sendo no total quatro enzimas envolvidas no processo: nitrato redutase, nitrito redutase, óxido nítrico redutase e óxido nitroso redutase (SOUSA & FORESTI, 1999). As reações estão descritas pelas equações III.13 a III.16, respectivamente.



Para que ocorra uma desnitrificação efetiva, é preciso controlar alguns parâmetros do processo, como a concentração do substrato nitrato/nitrito, quantidade de matéria orgânica, concentração de oxigênio dissolvido, pH e temperatura (CAO, 2014). Conforme mencionado anteriormente, é importante manter baixos valores de OD no sistema, de preferência abaixo de 0,2 mgO<sub>2</sub>/L (VAN HAANDEL & VAN DER LUBBE, 2007) para que as bactérias utilizem preferencialmente o nitrato como aceptor de elétrons. A desnitrificação pode ocorrer em temperaturas contempladas entre 0 e 50°C, sendo a ótima em 35°C. Já o pH deve ser mantido entre 6,5 a 8,0 (SOUSA & FORESTI, 1999).

### III.3 Principais tecnologias para tratamento biológico de efluentes

O tratamento biológico consiste em biorreatores com aglomerados de microrganismos que fazem a remoção dos poluentes dos efluentes. Essa biomassa pode estar presente de duas principais formas: em suspensão e/ou aderida (biofilme). O sistema de tratamento pode conter apenas uma forma de aglomeração ou ambas simultaneamente. Para que os microrganismos fiquem aglutinados, há a presença de exopolímeros celulares, que são proteínas e polissacarídeos excretados pelas bactérias. Eles servem tanto para união dos microrganismos quanto para sua adesão aos suportes (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Em sistemas aeróbios que funcionam com biomassa em suspensão, estão presentes reatores de lodos ativados, lagoa aerada agitada, biorreatores com membranas (MBR) e reatores de batelada sequencial. Já para a utilização de biomassa aderida estão os de leito fluidizados, biodiscos, leito fixos submersos e de leito expandido, conforme demonstrado na tabela III.5 (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Os sistemas anaeróbios são utilizados para efluentes com baixa biodegradabilidade e que necessitem de biomassa com mais estabilização (TEBBUT, 1998).

**Tabela III.5 – Alguns exemplos de sistemas com biomassa aderida ou biomassa suspensa (Fonte: BASSIN & DEZOTTI, 2008)**

<b>Biomassa em Suspensão</b>	<b>Biomassa Aderida</b>
Lodo Ativado	Leito Fluidizado
Lagoa Aerada Agitada	Biodiscos
Biorreatores a Membranas (MBR)	Leito Expandido (MBBR)
Reatores de Batelada Sequencial	Leito Fixos Submersos

A seguir serão abordados os sistemas utilizados no presente trabalho, que consistiu em uma transição de sistema com biomassa suspensa para sistema com biomassa aderida em condições aeróbias.

### III.3.1 Lodos Ativados

#### III.3.1.1 Considerações Gerais

Os sistemas de lodos ativados foram criados com o intuito de promover a remoção de matéria orgânica solúvel de forma mais eficaz e com boa relação custo-benefício (BASSIN & DEZOTTI, 2008). O processo consiste de tanques aerados em que aglomerados de microrganismos em formato de flocos permanecem em suspensão. Um sistema de recirculação permite que parte da biomassa volte ao tanque de aeração, assegurando uma alta concentração de microrganismos no sistema.

#### III.3.1.2 Princípio de Funcionamento

A figura III.4 demonstra o processo de lodo ativado de forma simplificada. No primeiro tanque, descrito como tanque de aeração, há uma mistura de lodo e afluente para a metabolização das substâncias biodegradáveis. A aeração tem como objetivo fornecer oxigênio ao sistema para que seja possível as reações de oxidação ocorrerem e manter o lodo em suspensão (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999). De acordo com Bassin & Dezotti (2008), a concentração de oxigênio dissolvido comumente usada se encontra na faixa de 1,5 a 2,0 mg/L, que pode ser obtida com um sistema de ar comprimido acoplado ao fundo do tanque.

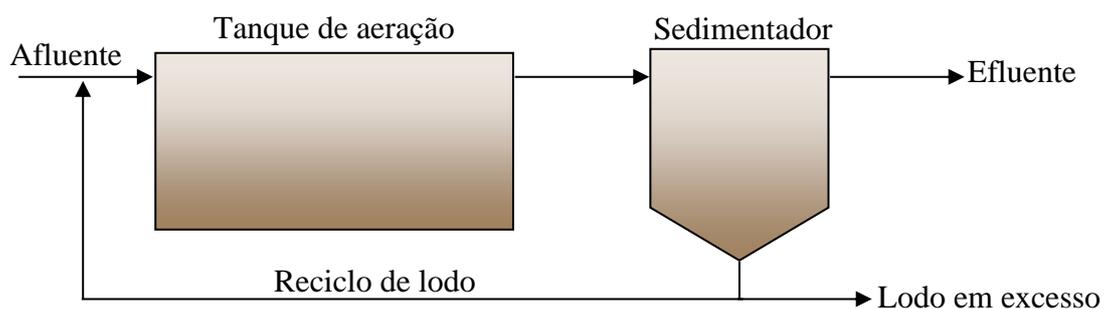


Figura III.4 - Sistema simplificado de lodos ativados (Fonte: ALVES, 2016)

O segundo tanque, descrito como sedimentador, tem como objetivo a separação do sobrenadante tratado e da biomassa, sendo assim, não há nenhum tipo de aeração presente para uma separação efetiva. O efluente tratado pode ser descartado nos corpos hídricos ou seguir para um tratamento terciário. Parte do lodo concentrado no fundo do decantador retorna ao

tanque de aeração para manter a concentração microbiana alta no sistema e o excesso é direcionado a digestão anaeróbia para descarte final apropriado (ALVES, 2016).

### *III.3.1.3 Aspectos Operacionais*

Um parâmetro crítico a ser acompanhado é a sedimentabilidade do lodo, pois interfere diretamente na qualidade do efluente final devido à possibilidade de partículas sólidas permanecerem no sobrenadante e a parte da biomassa que retorna ao tanque de aeração não ter a concentração microbiana adequada para o processo (SANT'ANNA JR., 2010). Um dos fatores principais que influenciam na sedimentabilidade do lodo é o tempo de retenção celular, ou idade do lodo, que influencia a formação do tamanho dos flocos. A idade do lodo designa o tempo de permanência dos microrganismos no reator, conforme mencionado anteriormente (CAMPOS et al, 1999). Para idades do lodo inferiores a 2 dias, há um crescimento disperso dos flocos e acima de 9 dias há predominância de flocos irregulares com baixa densidade e com início de defloculação (BISOGLNI et al., 1971). Portanto, adotar condições operacionais adequadas é importante para garantir uma sedimentação adequada no processo.

Apesar de sistemas de lodo ativado terem o foco em oxidação de matéria orgânica e possuir majoritariamente bactérias heterotróficas, também é possível o desenvolvimento de bactérias nitrificantes. Em sistemas de lodos ativados com aeração prolongada e idade do lodo entre 20 a 30 dias, por exemplo, já são encontrados estudos com eficiências elevadas para a remoção de amônia (KUTTY, 2011). Já em sistemas com forte carga e idades do lodo baixas (5-10 dias), a nitrificação é praticamente nula (SANT'ANNA JR., 2010).

## **III.3.2 Reator de Leito Móvel com Biofilme (*Moving Bed Biofilm Reactor – MBBR*)**

### *III.3.2.1 Considerações Gerais*

O sistema de MBBR consiste em um reator com suportes móveis onde os microrganismos crescem formando biofilme. A movimentação dos suportes é garantida através de aeração, em condições aeróbias, ou agitação mecânica, em condições anaeróbias. Sua aplicação é eficaz para remoção de matéria orgânica e nitrogênio (ØDEGAARD et al., 2004).

Foi criado com o intuito de suprir algumas desvantagens de sistemas de lodo ativado e sistemas de biomassa aderida a suportes fixos (RUSTEN et al., 2006).

Comparando com os sistemas de biomassa aderida em leito fixo, o MBBR possui a vantagem de se utilizar de todo o volume útil do reator. Além disso, a perda de massa é menor e não há entupimento dos leitos, não sendo necessário fazer retrolavagens (RUSTEN et al., 2006). Com relação a sistemas de lodos ativados, os MBBR demandam menores dimensões, sendo mais compactos por não necessitarem de decantadores, não há reciclo do lodo devido à biomassa se manter aderida aos suportes e podem ser adaptados a uma estação de tratamento já existente sem necessidade de muitas modificações (SALVETTI et al., 2006).

Apesar de todas as vantagens citadas, o sistema MBBR também possui algumas desvantagens, como uma maior demanda energética devido à necessidade de uma aeração/agitação mais eficiente para garantir boa movimentação dos suportes. Sendo assim, há um maior custo quando comparado aos outros processos de tratamento biológico (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

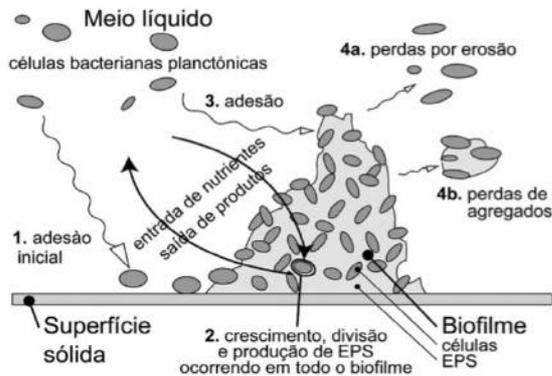
### *III.3.2.2 Desenvolvimento do Biofilme*

O biofilme se desenvolve a partir de aglomerados microbianos que são unidos através de uma matriz de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) excretadas pelas bactérias, sua principal função é garantir a adesão microbiana. As EPS possuem polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos e lipídios em sua composição, são altamente hidratadas e garantem a retenção de enzimas extracelulares (FLEMMING & WINGENDER, 2010).

As EPS fornecem diversas vantagens aos aglomerados microbianos, além da agregação e adesão das bactérias, a formação do biofilme se torna eficaz como proteção contra possíveis predadores, retenção hídrica, evitando desidratação dos microrganismos, fonte de nutrientes, absorção de componentes orgânicos e inorgânicos, entre outras (FLEMMING & WINGENDER, 2010).

A formação do biofilme se inicia com a adesão de células bacterianas livres no meio líquido à uma superfície fixa. Uma vez aderidas, as bactérias metabolizam os nutrientes do meio, crescem e se multiplicam, excretando EPS, garantindo melhor aderência ao suporte. Outras bactérias livres vão se unindo ao biofilme junto com partículas livres do meio. Concomitante a isso, há desprendimento de células individuais ou de agregados, que pode ser

ocasionado por erosão (XAVIER et al., 2003). Na figura III.5, é possível observar essas etapas de formação e desenvolvimento do biofilme.

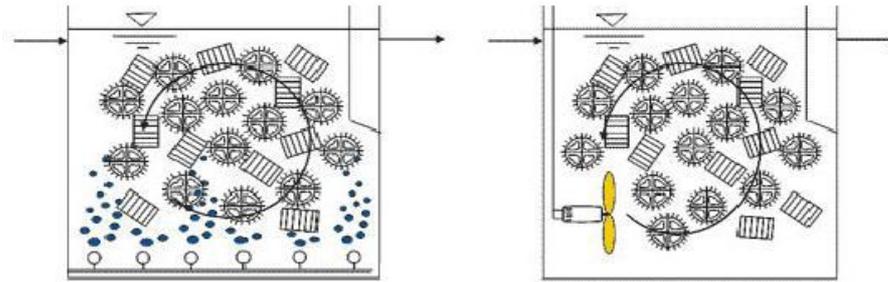


**Figura III.5 - Processos de crescimento e desenvolvimento do biofilme (Fonte: XAVIER et al., 2003)**

As etapas de crescimento e desprendimento de material celular do biofilme são de extrema importância, pois são responsáveis pela manutenção da espessura, atividade e estruturação do biofilme e das propriedades cinéticas do aglomerado microbiano (XAVIER et al., 2003). É necessário que haja equilíbrio entre a taxa de cisalhamento oferecida pelo sistema e a concentração e tipo de substrato disponibilizado ao meio líquido para que o biofilme tenha uma espessura porosa e heterogênea (VAN LOOSDRECHT et al., 1995), visando obter uma melhor difusão de nutrientes e oxigênio (RUSTEN et al., 2006).

### *III.3.2.3 Princípio de Funcionamento*

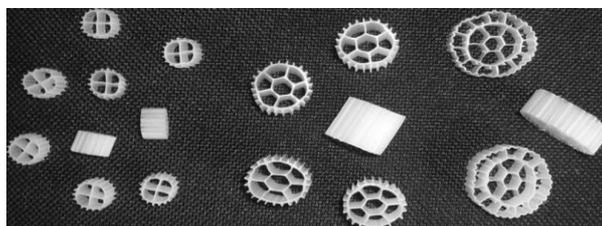
Os reatores MBBR podem funcionar tanto em ambiente aeróbio como em ambiente anaeróbio. A presença ou não de oxigênio é garantida pela forma de aeração do sistema, que pode ser via agitação com bomba de ar comprimido ou agitadores mecânicos (RUSTEN et al. 2006). A figura III.6 ilustra esses 2 tipos de sistemas.



**Figura III.6 - Na primeira imagem, um reator aerado com ar comprimido (aeróbio), na segunda, com agitadores mecânicos (anaeróbio) (Fonte: RUSTEN et al. 2006)**

No interior dos reatores, há suportes de alta área superficial para a formação de biofilme e com baixa densidade para que possa circular no meio líquido. A movimentação desses suportes é garantida pela agitação do sistema. Em sistemas aeróbios, a aeração também tem como função fornecer oxigênio aos microrganismos. Para que esses suportes não saiam do sistema, é colocado uma peneira na saída do reator (ØDEGAARD, 2006).

Os suportes mais utilizados, também chamados de *biomedias*, são desenvolvidos pela AnoxKaldnes. São de polietileno e possuem densidade de  $0,95 \text{ g/cm}^3$ , sendo menor que a da água, garantindo assim uma melhor movimentação no interior do reator. Há vários formatos de *biomedias* com variações no diâmetro, comprimento nominal e área superficial. Na figura III.7, é possível observar alguns modelos e, na tabela III.1, há a descrição de algumas características desses suportes. O biofilme é formado majoritariamente no interior da *biomedia*, sendo assim, apenas essa área é levada em consideração (RUSTEN et al., 2006).



**Figura III.7 - Suportes da esquerda para a direita: K1, K2 e K3 (RUSTEN et al., 2006)**

**Tabela III.1 - Características dos diferentes tipos de suportes (RUSTEN et al., 2006)**

<b>Características</b>	<b>Tipo de suporte AnoxKaldnes®</b>		
	K1	K2	K3
<b>Diâmetro Nominal (mm)</b>	9,1	15	25
<b>Comprimento Nominal (mm)</b>	7,2	15	12
<b>Densidade aparente (kg/m<sup>3</sup>)</b>	150	95	100
<b>Área específica superficial (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)</b>	500	350	500
<b>Área específica superficial a 60% enchimento (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)</b>	300	210	300

#### *III.3.2.4 Aspectos Operacionais*

- Fração de enchimento (%) ou razão de recheio ( $V_s/V_r$ )

A fração de enchimento é a razão entre o volume ocupado pelos suportes e o volume total do reator. Com isso, é possível determinar a quantidade de suportes que serão adicionados ao reator. Podem ser observadas mudanças no comportamento da remoção de nutrientes de acordo com as diferentes frações de enchimento adotadas, devido à alteração na oferta de área superficial para desenvolvimento de biofilme (ØDEGAARD et al., 1994). É indicado que a fração de enchimento não ultrapasse 70% para garantir máxima mobilidade dos suportes evitando zonas de estagnação (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

- Hidrodinâmica do reator

Uma boa hidrodinâmica reacional impacta na espessura, na qualidade do biofilme e no transporte de substrato. Por isso, é preciso controlar a turbulência reacional para que ocorra um desprendimento adequado da biomassa aderida (RUSTEN et al., 2006). Porém ao aumentar a turbulência de forma exagerada, ocorre aumento das forças de cisalhamento causando uma maior erosão na superfície do biofilme. Sendo assim, há um maior desprendimento de biomassa

que será carreada pelo efluente para fora do reator, influenciando na perda de eficiência do sistema (BASSIN, 2011).

- Oxigênio dissolvido (OD)

A concentração de oxigênio dissolvido se mostra importante por impactar diretamente na oxidação de matéria orgânica e na nitrificação, além de assegurar uma boa movimentação dos suportes em sistemas aeróbios. Para que não haja limitação de OD no sistema, é preciso garantir concentrações acima de 2,0 mg/L (BASSIN, 2011).

- Tempo de retenção hidráulica (TRH)

O tempo de retenção hidráulica (TRH) é definido como a razão entre o volume do reator e a vazão de alimentação. Para sistemas que visam apenas a remoção de matéria orgânica, é possível utilizar um TRH menor, já para sistemas que também contemplam a nitrificação, é necessário utilizar um TRH maior, devido ao crescimento mais lento de bactérias nitrificantes (RUSTEN et al., 2006). Em sistemas com biomassa em suspensão, as bactérias nitrificantes poder ser facilmente arrastadas do sistema por possuírem menores taxas de crescimento que as oxidadoras de matéria orgânica, caso o TRH do sistema não seja adequado (EPA, 1993).

### *III.3.2.5 Aplicações*

Há diversos estudos na literatura utilizando reatores MBBR para remoção de poluentes, analisando diferentes parâmetros operacionais. A seguir, estão listadas alguns desses estudos. Lima et al. (2016) estudaram o tratamento de um efluente sintético em um sistema de MBBR com 2 estágios buscando avaliar o comportamento do processo ao aumento da carga orgânica. O experimento foi realizado em 5 regimes com diversificação nos parâmetros operacionais. Nos 3 primeiros regimes, o TRH foi mantido em 6 horas para o reator aeróbio e 12 para o anóxico e a fração de enchimento em 40%. Foi aumentada gradativamente a concentração de matéria orgânica nesse período (400, 800 1200 mg DQO/L). No 4º regime, a DQO afluente foi mantida em 1200 mg/L e o TRH reduzido de 6-12 para 3-6 horas. No 5º regime, a fração de enchimento foi reduzida para 30%. Os resultados obtidos demonstraram a eficiência dos

MBBR, que alcançaram remoções de mais de 90% para matéria orgânica (em todo experimento) e amônia (nos 3 primeiros regimes). No entanto, as variações no TRH e na fração de enchimento provocaram reduções significativas no desempenho nitrificante.

Já Cao et al. (2016) realizaram o tratamento biológico com efluente de indústria de agrotóxicos em um sistema MBBR com um reator aeróbio e um anóxico em série, ambos com 50% de fração de enchimento e TRH do primeiro reator de 12 horas e do segundo de 24 horas. A taxa de reciclo foi alterada em 3 regimes durante o experimento. Após o MBBR foi empregado um sistema de microfiltração e osmose inversa. Os autores obtiveram remoções de 85% para matéria orgânica e 98% para amônia.

Chen et al. (2007) estudaram o tratamento de efluente de indústria de agrotóxicos utilizando o processo Fenton-coagulação antes do tratamento com MBBR com o objetivo de reduzir a DQO e aumentar a biodegradabilidade do efluente. Os parâmetros utilizados foram: TRH de 1 dia, fração de enchimento inicial de 50% e, após estabilização, reduziu para 40%, 30%, 20%, 15% e 10%. Na etapa de estabilização, foi obtido uma remoção de matéria orgânica de mais de 86% e, nas etapas subsequentes com diferentes frações de enchimento, foi removido mais de 80% de matéria orgânica.

## Capítulo IV – Materiais e Métodos

Nos tópicos seguintes serão detalhados os sistemas biológicos empregados para a realização da parte experimental desse estudo, bem como as características do efluente utilizado, e as metodologias analíticas para monitoramento do processo.

### IV.1 Efluente Sintético

O efluente utilizado para alimentação do sistema foi desenvolvido em laboratório e mantido sob refrigeração para evitar a degradação dos compostos nele contidos. A composição desse efluente está descrita na tabela IV.1. Uma solução de micronutrientes também foi adicionada ao efluente e sua composição está descrita na tabela IV.2, sendo a proporção desta de 0,5 mililitros para cada litro de meio preparado (0,5 ml/L).

A concentração de matéria orgânica (medida em termos de DQO) foi mantida em torno de 400 mg/L durante todos os regimes através da adição de peptona de caseína e acetato de sódio. A concentração de amônio desejada (em torno de 50 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L) foi garantida pela adição de cloreto de amônio. Bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) foi adicionado como fonte de alcalinidade, visto que a nitrificação reduz o pH. Os fosfatos (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) eram a fonte de fósforo do sistema. A composição desse efluente foi escolhida de modo a simular um esgoto doméstico típico (LIU et al., 2018).

**Tabela IV.1: Composição do efluente sintético**

<b>Reagente</b>	<b>Concentração (g/L)</b>
Cloreto de amônio	0,191
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,010
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,022
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,028
NaHCO <sub>3</sub>	0,570
Acetato de sódio	0,485
Peptona de caseína	0,192

A composição de alguns reagentes foi ajustada durante o período de funcionamento do reator para se adequar ao regime operacional utilizado. Como visto anteriormente, a nitrificação reduz o pH do meio, sendo assim, a quantidade de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) foi modificada a fim de manter o pH na faixa ótima para a nitrificação.

**Tabela IV.2: Composição da solução de micronutrientes**

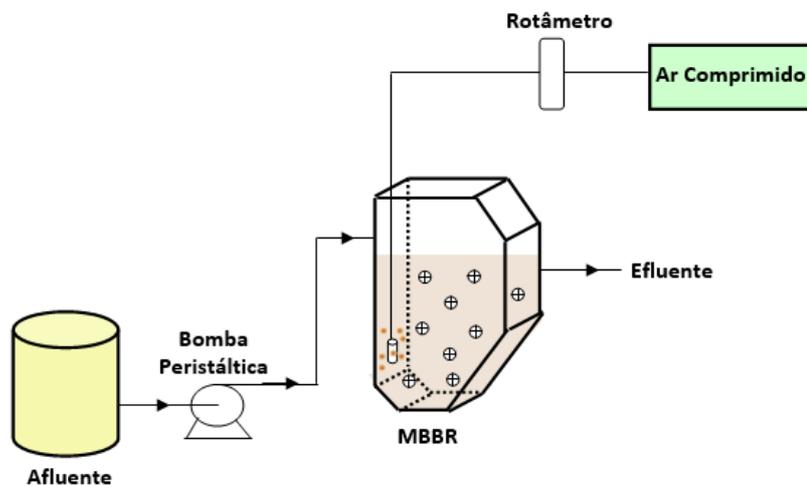
<b>Substância</b>	<b>Concentração (g/L)</b>
EDTA	63,69
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	1,10
$\text{MnCl}_2$	5,06
$\text{ZnSO}_4$	22,00
$\text{CaCl}_2$	5,54
$\text{CoCl}_2$	1,61
$\text{CuSO}_4$	1,57
$\text{FeSO}_4$	4,99

## **IV.2 Sistema Reacional**

Esse estudo deu continuidade a uma pesquisa que buscou avaliar a idade do lodo mínima para ocorrência da nitrificação em um sistema com biomassa suspensa. Para complementar esse trabalho, foi então analisado a fração de enchimento mínima para o reestabelecimento da nitrificação após a mesma ter sido restringida pela baixa idade do lodo.

O sistema utilizado consistiu inicialmente de um reator de lodos ativados com decantador interno. O separador entre os compartimentos de aeração e decantação foi retirado, sendo assim, o reator passou a funcionar como um reator CSTR de fluxo contínuo sem retenção de biomassa suspensa, no qual foram adicionados suportes com o objetivo de realizar a transição da configuração do sistema para um MBBR. Na figura IV.1 está exemplificado o modelo do sistema utilizado no experimento. O reator foi confeccionado em acrílico com as dimensões de 32 cm de altura, 5 cm de largura e 5,5 cm de profundidade, comportando um volume de 1,2 L. Uma bomba peristáltica da marca Longer Pump modelo BT100-2J foi utilizada para carrear o afluente do recipiente de armazenamento ao reator.

O sistema foi operado durante 221 dias. O tempo de retenção hidráulica (TRH) foi mantido em 5 horas (0,2 d). Portanto, a idade do lodo da fase suspensa também foi mantida nesse valor. A aeração ocorreu através de um difusor de ar poroso que garantiu a movimentação adequada dos suportes, evitando zonas de estagnação, e a manutenção da concentração de oxigênio dissolvido (OD) próxima à saturação (6-8mg/L). O reator havia sido inoculado com lodo ativado proveniente de uma estação de tratamento de esgoto localizada no Rio de Janeiro (CEDAE, Alegria) no seu período de partida.



**Figura IV.1 - Representação exemplificada do sistema utilizado (adaptado de Lima, 2018)**

O sistema operou em um total de 4 regimes, sendo alterada apenas a fração de enchimento ( $V_s/V_r$ ), conforme ilustrado na tabela IV.3. O objetivo foi observar a retomada da nitrificação em um sistema de biomassa suspensa sem retenção de sólidos com baixa idade do lodo e baixo TRH, que originou de um sistema de lodos ativados.

**Tabela IV.3 Condições operacionais**

<b>Regimes</b>	<b>Idade do Lodo (dias)</b>	<b>Fração de enchimento (%)</b>	<b>TRH (h)</b>
1	0,2	10	5
2	0,2	20	5
3	0,2	40	5
4	0,2	50	5

### IV.3 Material Suporte

O suporte utilizado foi de polietileno do modelo Kaldnes® K1 e está ilustrado na figura IV.2. Suas dimensões são de 7,2 mm de comprimento e 9,1 mm de diâmetro fornecendo uma área superficial específica de 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Sua densidade aparente é de 150 kg/m<sup>3</sup>. A fração de enchimento variou de acordo com o regime utilizado, conforme mencionado na seção IV.2.



Figura IV.1 Modelo de suporte utilizado Kaldnes® K1

### IV.4 Metodologia Analítica

Neste tópico, serão abordadas as análises realizadas para o controle dos parâmetros operacionais a fim de obter dados para posterior análise e discussão de resultados.

#### IV.4.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio é uma forma de quantificação de matéria orgânica através de um método colorimétrico que avalia a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica de uma amostra por meio de um agente químico, sendo esta biodegradável ou não. O método utilizado está descrito no método 5220 do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), e se baseia na redução do íon Cr<sup>6+</sup> a Cr<sup>3+</sup>. A amostra coletada é filtrada em membrana de nitrato de celulose com diâmetro de poro de 0,45 µm para análise de DQO solúvel. Em um tubo de ensaio, adiciona-se 2 mL de amostra previamente, em seguida, 1,2 mL de solução digestora (solução de dicromato de potássio, sulfato de mercúrio e ácido sulfúrico) e 2,8 mL de solução catalítica (solução sulfato de prata e ácido sulfúrico), a solução resultante é homogeneizada. Após isso, os tubos são colocados em um bloco digestor a 150°C durante 2 horas. Após esse período, eles são

transferidos para suportes e deixados resfriar a temperatura ambiente, em seguida, tem sua absorbância lida no espectrofotômetro. O comprimento de onda para leitura varia de acordo com faixa de DQO analisada, ou seja, para valores baixos (menores que 100 mg/L) a 420 nm, denominada DQO de baixa, e para valores altos (entre 100 - 1000 mg/L) a 600 nm, DQO de alta. A DQO é obtida através de uma curva de calibração construída com padrões de biftalato de potássio. A análise é feita em triplicata.

#### **IV.4.2 Nitrogênio Amoniacal (Amônio – $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )**

Esta análise tem como objetivo determinar a concentração de nitrogênio amoniacal através do método colorimétrico de Nessler, protocolo 4500 C (APHA, 1992), que se baseia na reação de nitrogênio amoniacal com iodetos de potássio e mercúrio (II).

A amostra é coletada e filtrada em membrana de nitrato de celulose com diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . Em seguida, 5,0 mL são transferidos para um tubo de ensaio e adiciona-se 0,1 mL da solução do reagente de Nessler (solução de iodeto de mercúrio (II), iodeto de potássio, água destilada e hidróxido de sódio). Após 10 minutos, é realizada a leitura da absorbância em um espectrofotômetro à 425 nm. A concentração desse parâmetro é obtida a partir de uma curva de calibração construída com padrões de cloreto de amônio. A análise é feita em triplicada.

#### **IV.4.3 Nitrato e Nitrito**

As concentrações de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) foram determinadas pelo método colorimétrico com Brucina, método 352.1 (EPA, 1971). Esse método consiste na reação do íon nitrato com o sulfato de brucina em meio ácido.

A amostra é coletada e filtrada em membrana de nitrato de celulose com diâmetro de poro de de 0,45  $\mu\text{m}$ . Em seguida, adiciona-se 1,25 mL de amostra à um tubo de ensaio, 0,25 mL de solução de brucina e 2,5 mL de ácido sulfúrico. Os tubos são homogeneizados e mantidos no escuro por 10 min. Após isso, adiciona-se 2,5 mL de água destilada, novamente os tubos são homogeneizados e mantidos em repouso no escuro por 20 minutos. Após esse tempo, é realizada leitura da amostra um espectrofotômetro a 410 nm. A concentração desse parâmetro é obtida a partir de uma curva de calibração construída com padrões de nitrato de sódio. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

As concentrações de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) foram determinadas pelo método colorimétrico 4500 descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Esse método consiste na formação de uma coloração rosada produzida pela ligação da sulfanilamida diazotizada com dicloridrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina (NED dicloridrato).

A amostra é coletada e filtrada em membrana de nitrato de celulose com diâmetro de poro de de 0,45  $\mu\text{m}$ . Em seguida, adiciona-se 5,0 mL da amostra e 0,20 mL da solução NED à um tubo de ensaio. Os tubos são homogeneizados e deixados em repouso durante 10 minutos. Após isso, a solução tem sua absorvância lida em um a 543 nm. A concentração desse parâmetro é obtida a partir de uma curva de calibração construída com padrões de nitrito de sódio. Todos os ensaios são realizados em triplicata.

#### **IV.4.4 Sólidos**

Para a determinação dos sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), descritas nas seções 2540D e 2540E (APHA, 2005), são realizadas 3 pesagens. Para obtenção do Peso 1, membranas de fibra de vidro (resistentes à alta temperaturas) são lavadas com água destilada e colocadas em cadinhos de alumínio ou porcelana. Esses cadinhos são acomodados em uma mufla à 560 °C por 1 hora. Após esse período, para que não entrem em contato com a umidade do ar, eles são transferidos para um dessecador para esfriar, e então é realizado a primeira pesagem em balança analítica. Em seguida, um volume fixo de amostra do reator é coletada e filtrada à vácuo na membrana de vidro. Os cadinhos são alocados em uma estufa à 105°C por 24 horas. E, então, após o resfriamento são pesados novamente para obtenção do Peso 2. Para finalizar, os cadinhos são colocados novamente na mufla à 560°C durante 1 hora para obtenção do Peso 3. Com os valores das pesagens, é possível realizar cálculos e obter as quantidades dos SST e SSV.

Para a determinação dos sólidos aderidos totais (SAT) e sólidos aderidos voláteis (SAV), utiliza-se um procedimento semelhante, a diferença é na amostra utilizada, ao invés da filtração da amostra na membrana, é realizado a extração mecânica do biofilme de 2 suportes com água destilada e o primeiro peso é somente com o cadinho pós mufla.

#### **IV.4.5 Teste de nitrificação**

O teste de nitrificação é realizado com o intuito de obter a taxa específica máxima de consumo de nitrogênio amoniacal que não pode ser verificada em condições normais de operação (sistema contínuo). Consiste em adicionar um pulso de 4 mL de solução concentrada de cloreto de amônio para que seja possível obter uma concentração de  $40 \text{ mgNH}_4^+\text{-N/L}$  no reator. Em intervalos definidos durante 3 horas, são retiradas amostras do reator. Essas amostras são filtradas em membrana de nitrato de celulose com diâmetro de poro de  $0,45 \mu\text{m}$  e, então, é realizado o método de Nessler para quantificar o nitrogênio amoniacal.

#### **IV.4.6 Temperatura e pH**

Para medir o pH, foi coletado quantidade suficiente de amostra para realizar leitura em medidor de pH da marca HANNA Instruments, modelo HI2221, previamente calibrado com soluções padrões. A temperatura também foi aferida através do pHmetro.

#### **IV.4.7 Frequência de monitoramento**

Com o intuito de avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, além de controlar os parâmetros do sistema, as análises supramencionadas foram realizadas com amostras coletadas na entrada e saída do reator, sempre em triplicata.

**Tabela IV.4: Frequência das análises realizadas**

<b>Análises</b>	<b>Frequências</b>
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Semanalmente
Nitrogênio Amoniacal ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )	Semanalmente
Nitrato/Nitrito	Pontualmente
Sólidos Suspensos Totais (SST)	2 vezes por mês
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	2 vezes por mês
Sólidos Aderidos Totais (SAT)	2 vezes por mês
Sólidos Aderidos Voláteis (SAV)	2 vezes por mês
pH	Diariamente
Temperatura	Diariamente

## Capítulo V - Resultados e Discussão

Neste tópico, serão abordados os resultados obtidos nas análises realizadas, conforme descrito no item IV. Os experimentos foram realizados buscando avaliar a influência da adição de suportes à um reator com biomassa suspensa sem retenção de sólidos, operando como CSTR de fluxo contínuo. Originalmente, esse sistema era um reator de lodo ativado com decantador interno, que teve sua idade do lodo reduzida gradualmente.

### V.1 Considerações iniciais

Nesse estudo foi avaliada a retomada da nitrificação através da adição de suportes Kaldnes® K1 a um reator com biomassa suspensa sem retenção de sólidos com baixa idade do lodo, mudando sua configuração para MBBR. O sistema operou por 4 regimes durante 221 dias com o aumento gradual na fração de enchimento do reator.

Esse estudo deu continuidade a um experimento que buscou avaliar a idade do lodo mínima para ocorrência da nitrificação em um sistema apenas com biomassa suspensa. Sendo assim, no início da operação desse estudo, o reator consistia em um CSTR de fluxo contínuo com biomassa suspensa com uma idade do lodo de 0,2 dias (5 horas). Esta baixa idade do lodo foi alcançada através da remoção do aparato que dividia o tanque de aeração do compartimento de sedimentação, retirando assim o sistema de decantação interna. Logo, o sistema passou a ser um reator contínuo sem retenção de sólidos (CSTR), no qual o tempo de retenção celular era equivalente ao tempo de retenção hídrica (TRH), e valores baixíssimos de idade do lodo foram alcançados. O reator operou como um sistema quase híbrido, contendo biomassa suspensa (em pequena proporção) e aderida. No 1º regime, a fração de enchimento com os suportes foi de 10%. Ao longo dos regimes, essa fração foi variada de 10 - 50% com o objetivo de estabelecer a máxima eficiência de nitrificação possível.

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) foi mantida em saturação através da aeração por um difusor de ar garantindo que este não fosse um fator limitante para a nitrificação. A temperatura mínima do sistema foi de 21,0°C e a máxima de 25,9 °C. O pH ficou na faixa de 6,2 - 8,8. Na tabela V.1, é possível observar a média desses valores no decorrer dos regimes.

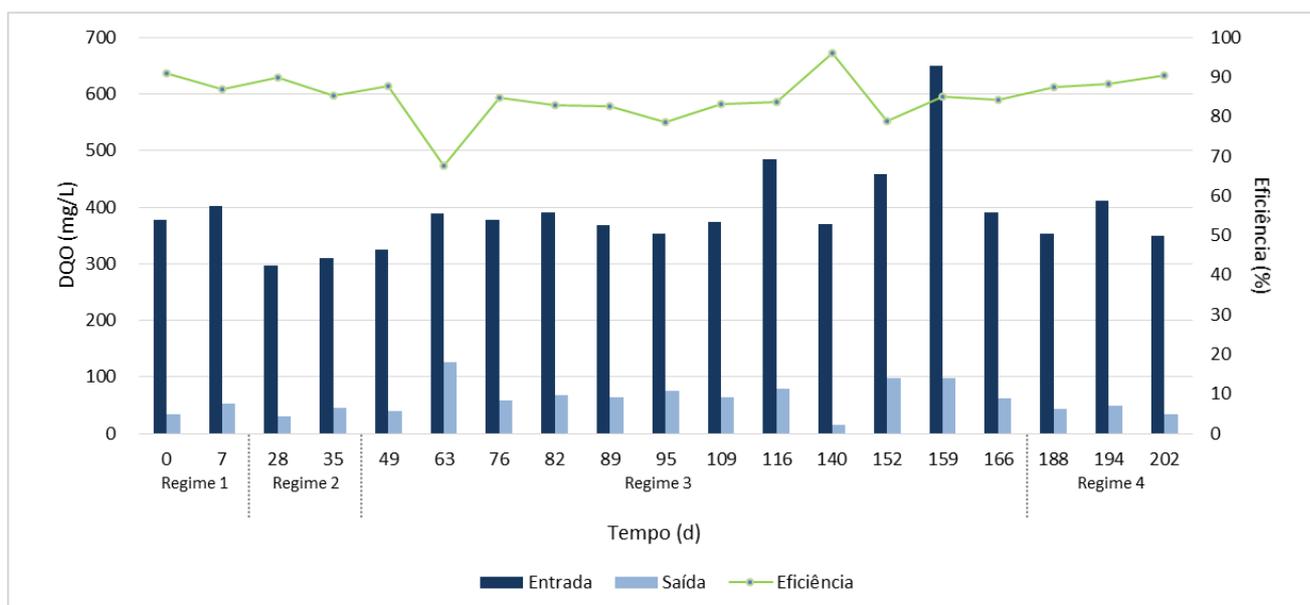
**Tabela V.1 – Temperatura e pH durante os regimes**

Regime	pH	Temperatura (°C)
1	8,65	23,0
2	8,05	22,1
3	7,55	23,3
4	7,11	21,6

É importante notar que a partir do regime 2, os valores de pH tiveram um decréscimo. Isso ocorreu devido à retomada da nitrificação, que consome alcalinidade do meio, reduzindo o pH. Isso será discutido a seguir.

## V. 2 Remoção de Matéria Orgânica

Na figura V.1, está demonstrada a eficiência da remoção de matéria orgânica durante os regimes, bem como a DQO de entrada e saída do reator. É possível observar que a adição de suportes não impactou significativamente a remoção de matéria orgânica, visto que o crescimento de bactérias heterotróficas é bastante superior ao das bactérias nitrificantes, sendo estas mais resistentes às condições do meio. Com isso, foi possível obter uma eficiência média de 85% de remoção, independente da fração de enchimento utilizada.

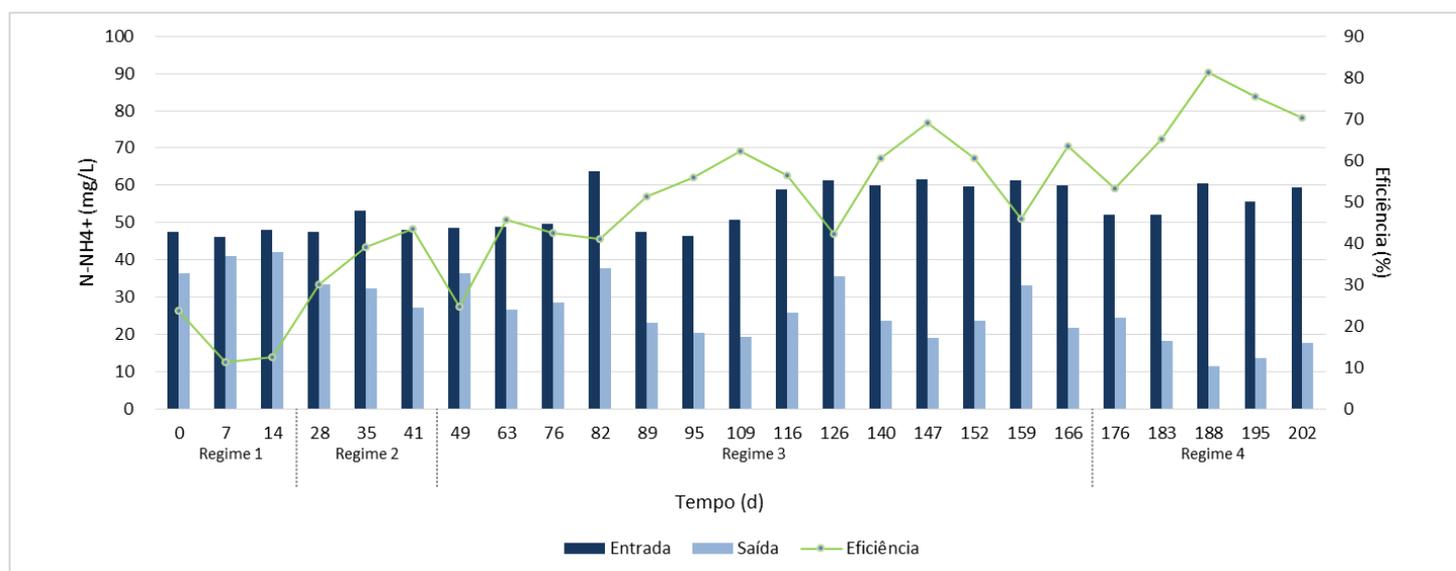


**Figura V.1 – DQO de entrada e saída do reator e a eficiência de remoção de DQO durante os regimes.**

Na literatura, é possível encontrar diversos estudos que analisaram a eficiência de remoção de matéria orgânica em sistemas MBBR. Oliveira et al. (2011) avaliaram o desempenho de um MBBR submetido a variações na carga orgânica superficial (de 6,4 a 7,7 mgDBO/m<sup>2</sup>.d) e tempo de retenção hidráulica (de 9,5 a 5,5 horas), mantendo a concentração de oxigênio dissolvido acima de 3 mg/L. Os autores obtiveram remoções superiores a 90% para uma fração de enchimento de 20%. Fonseca (2016) estudou o tratamento de um efluente sintético em um reator MBBR de bancada em diferentes condições operacionais, com fração de enchimento (variando de 70% a 50%) e tempo de retenção hidráulica de 1,5 a 3,3 horas. O autor obteve uma eficiência de remoção em torno de 90%.

### V.3 Remoção de Nitrogênio Amoniacal

Na figura V.2, está representado o gráfico com os dados de entrada e saída de amônio, e a eficiência de remoção desse parâmetro. A concentração de nitrogênio amoniacal no afluente foi mantida em torno de 50 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N /L. É possível notar que a eficiência de remoção aumentou no decorrer dos regimes 1, 2, 3 e 4, apresentando valores médios de 16%, 37%, 51%, 69%, respectivamente.

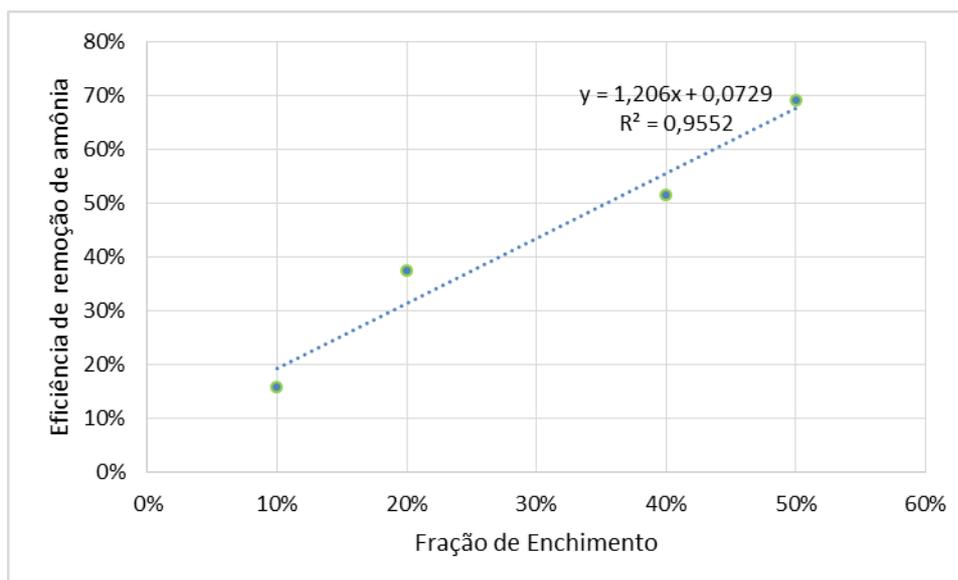


**Figura V.2 – Concentrações de nitrogênio amoniacal na entrada e saída do reator e eficiência de remoção de amônia.**

A baixa idade do lodo no 1º regime afetou significativamente o desenvolvimento das bactérias nitrificantes, o que ocasionou em remoções muito baixas, mesmo com a adição de suportes para promover o crescimento de biomassa aderida. Foi considerado então que a maior parte do nitrogênio amoniacal removido foi utilizado pelas bactérias para produção de biomassa, processo denominado de assimilação. Com o aumento da adição de suportes, há um aumento na disponibilidade de área superficial para fixação da biomassa e, conseqüentemente, as bactérias nitrificantes começaram a se desenvolver e multiplicar no biofilme. Com isso, foi possível obter uma maior oxidação de amônia na nitrificação ao longo dos regimes subsequentes. Conforme visto na tabela V.1, a partir do regime 2, o pH do meio começa a ter uma redução significativa, indicando que começou a ocorrer a oxidação do amônio, liberando  $H^+$  para o meio.

A adição de suportes aumenta a concentração de biomassa no reator sem a necessidade do aumento do volume do reator devido ao aumento da área superficial disponível para o crescimento do biofilme (TRAPANI et al., 2010). Sendo assim, há um aumento no tempo de retenção celular fornecendo um ambiente favorável ao desenvolvimento das bactérias nitrificantes (NARIYOSHI et al., 2011). No entanto, não foi possível alcançar uma eficiência de 100% de remoção no último regime. Isso pode estar associado ao arraste das bactérias nitrificantes provocado no estudo anterior, durante o qual a idade do lodo foi mantida em um valor capaz de promover completo arraste do consórcio nitrificante. Ou seja, o sistema não foi capaz de reconstituir uma microbiota nitrificante capaz de remover integralmente a carga nitrogenada aplicada, apenas com a adição dos suportes. Apesar disso, o sistema alcançou uma eficiência final de 69%.

Na figura V.3 está ilustrado a eficiência média de remoção de amônia por fração de enchimento empregada nos regimes. É possível notar um crescimento linear na eficiência. Sendo assim, utilizando a equação da reta, para obter uma eficiência de remoção de 100% seria necessário 77% de fração de enchimento. De acordo com Bassin & Dezotti (2008), é recomendado utilizar até 70% de fração de enchimento para garantir uma melhor mobilidade dos suportes no reator, evitando zonas de estagnação. Portanto, seria inviável atingir 100% de remoção mantendo essas condições operacionais.



**Figura V.3 – Eficiência de remoção de amônia x Fração de enchimento**

Outro parâmetro importante que justifica a melhoria da nitrificação foi a carga orgânica superficial (COS), conforme demonstrado na tabela V.2. No decorrer dos regimes, a COS diminuiu devido ao aumento da fração de enchimento, enquanto a carga orgânica volumétrica (COV) se manteve a mesma, visto que a concentração de DQO no afluente não foi alterada. Isso ocorreu devido à maior oferta de área superficial para crescimento microbiano, o que garantiu uma área maior para desenvolvimento microbiano. Além disso, essa elevação na área superficial pode ter ocasionado também em uma diminuição na espessura do biofilme, o que conseqüentemente pode ter tornado o biofilme menos espesso, facilitando a difusão de nutrientes para as bactérias nitrificantes (QUAN et al., 2012), criando um ambiente mais favorável ao desenvolvimento delas.

**Tabela V.2 – Carga Orgânica Superficial (COS), Carga Nitrogenada Superficial (CNS), Carga Orgânica Volumétrica (COV) e Carga Nitrogenada Volumétrica (CNV) durante os regimes**

<b>Regime</b>	<b>COS (gDQO/m<sup>2</sup>.d)</b>	<b>CNS (gN/m<sup>2</sup>.d)</b>	<b>COV (kgDQO/m<sup>3</sup>.d)</b>	<b>CNV (kgN/m<sup>3</sup>.d)</b>
1	37,4	5,0	1,9	0,3
2	14,6	2,2	1,5	0,2
3	9,9	1,2	2,0	0,2
4	7,1	1,2	1,8	0,3

Quan et al. (2012) estudaram o impacto de frações de enchimento diferentes na remoção de DQO e amônia em três reatores MBBR. As frações utilizadas foram de 20%, 30% e 40%.

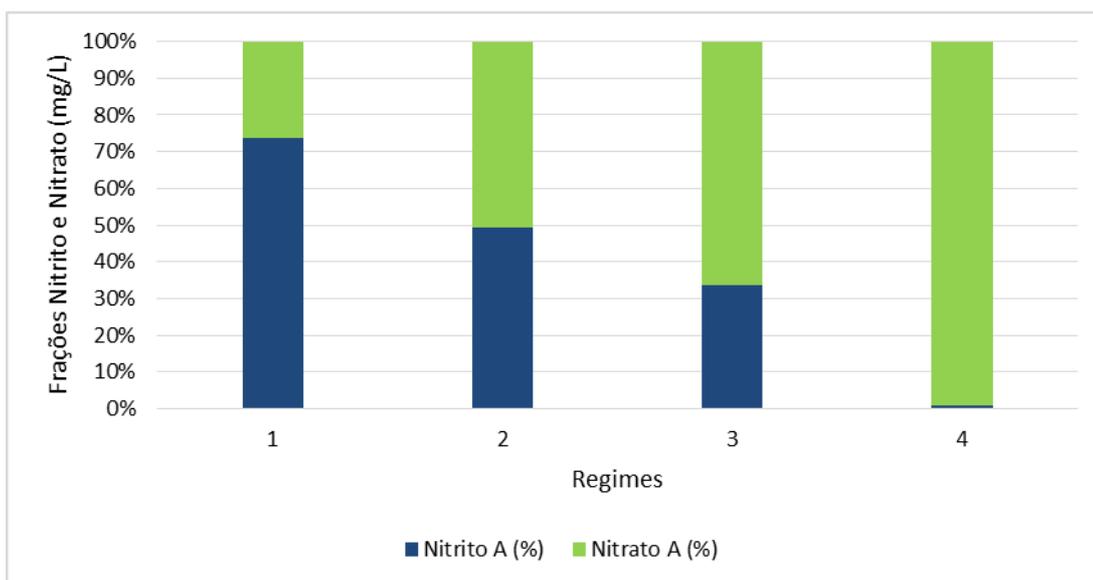
Os resultados indicaram que esse parâmetro não impactou a remoção de matéria orgânica, sendo a remoção média de 81% para todas as frações de enchimento utilizadas. Já para a remoção de amônia, foi possível alcançar uma eficiência de 96,3% com 40% de fração de enchimento e TRH de 5 horas, e com 20% de fração de enchimento, a eficiência de remoção de amônia foi de apenas 37,4%.

#### V.4 Nitrito e Nitrato

Na tabela V.3, estão demonstradas as concentrações de nitrito e nitrato no decorrer dos regimes. Conforme citado no tópico anterior, no primeiro regime houve pouca participação da nitrificação na remoção de amônia no meio, isso pode ser comprovado devido à pequena formação de nitrito e nitrato. Logo, acredita-se que o processo de assimilação teve grande participação na remoção de nitrogênio amoniacal. No regime 2, observa-se uma retomada da nitrificação com a formação de nitrito e nitrato. A maior concentração de nitrito está no fato de que as bactérias oxidadoras de amônio (BOA) possuem maior taxa de crescimento do que as oxidadoras de nitrito (BON) (METCALF & EDDY, 2003; BLACKBURNE et al., 2007). Além disso, de acordo com Liu & Young (2012), o coeficiente de produção de biomassa das BOA é superior ao das BON, equivalendo a respectivamente 0,18 e 0,06 g-SSV/g-N, gerando um acúmulo de nitrito no meio. Portanto, como entende-se que esta ocorrência evidencia a retomada do processo de nitrificação, apenas uma nitrificação parcial está acontecendo inicialmente no sistema, conforme explicitado no gráfico da figura V.4. Nos regimes seguintes, com o aumento da fração de enchimento, e, conseqüentemente, melhor estabilização da biomassa, é possível observar uma maior concentração de nitrato, devido ao aumento na comunidade de BON, sendo observada a oxidação total do nitrito a nitrato (LIU & WANG, 2014).

**Tabela V.3 – Concentrações de nitrito e nitrato**

<b>Regime</b>	<b>Nitrito (mg-N/L)</b>	<b>Nitrato (mg-N/L)</b>
1	2,8	1,0
2	11,5	11,9
3	6,1	12,1
4	0,2	21,8



**Figura V.4 – Frações de nitrito e nitrato**

## V.5 Sólidos Suspensos e Aderidos

Na tabela V.4 e V.5 estão ilustradas as concentrações de sólidos suspensos e sólidos aderidos, respectivamente. Os sólidos suspensos fixos (SSF) ou aderidos fixos (SAF) compõem a parte inorgânica da biomassa e os suspensos voláteis (SSV) ou aderidos voláteis (SAV) a parte orgânica. A razão entre os SSV e SAV com a quantidade total de sólidos indica que a biomassa é de natureza orgânica. Isso é comprovado porque os resultados da razão são todos maiores que 50%.

**Tabela V.4 - Concentração de sólidos suspensos**

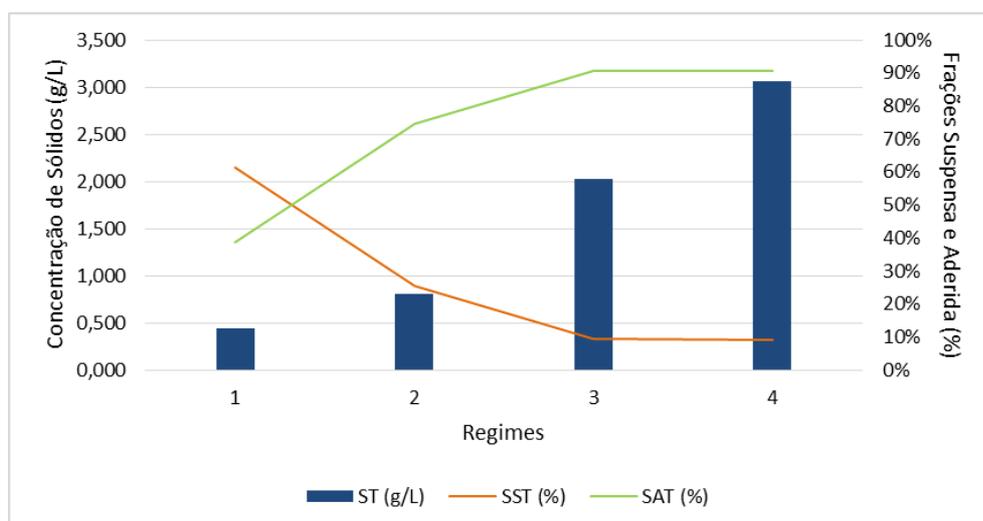
<b>Regime</b>	<b>SST (g/L)</b>	<b>SSV (g/L)</b>	<b>SSF (g/L)</b>	<b>SSV/SST</b>	<b>SSF/SST</b>
1	0,269	0,217	0,052	81%	19%
2	0,207	0,150	0,057	73%	27%
3	0,187	0,170	0,018	91%	9%
4	0,282	0,233	0,048	83%	17%

**Tabela V.5 – Concentração de sólidos aderidos**

Regime	SAT (g/L)	SAV (g/L)	SAF (g/L)	SAV/SAT	SAF/SAT
1	0,169	0,102	0,067	61%	39%
2	0,601	0,468	0,133	78%	22%
3	1,833	1,638	0,195	89%	11%
4	2,777	2,477	0,300	89%	11%

É possível observar que entre o regime 1 e 3 houve uma queda na quantidade total de sólidos suspensos e aumento na quantidade de sólidos aderidos. Isso ocorreu porque os microrganismos estavam crescendo preferencialmente aderidos, logo ocorreu uma migração da biomassa para os suportes. No entanto, no regime 4 houve aumento da quantidade de sólidos suspensos. Devido ao biofilme estar mais estruturado nessa condição experimental, começa a ocorrer um desprendimento natural de biomassa por cisalhamento e morte de microrganismos (XAVIER et al., 2003).

Na figura V.5, é possível observar a quantidade de sólidos totais no sistema e o percentual da parte suspensa e aderida. Nota-se um aumento na quantidade de lodo com o aumento da fração de enchimento, visto a maior disponibilidade de área superficial para desenvolvimento. Além disso, o biofilme pode ter se tornado mais disperso, facilitando o acesso das bactérias nitrificantes à nutrientes presentes no meio, colaborando para o seu desenvolvimento, conforme mencionado anteriormente. É observado também que houve uma mudança na alocação da biomassa. Preferencialmente, as bactérias tendem a se desenvolver nos suportes, fato observado no aumento do percentual de sólidos aderidos em detrimento aos sólidos suspensos, até o momento que há uma estabilização nessa relação.



**Figura V.5 – Concentração de sólidos totais e frações suspensa e aderida**

## V.6 Teste de Nitrificação

O teste de nitrificação foi realizado com o intuito de obter a taxa máxima específica de consumo de amônio. Esse experimento é realizado em batelada no final de cada regime, adicionando-se um pulso de uma solução concentrada de amônio ao reator. Em condições normais, o reator opera em modo contínuo, logo as concentrações de  $\text{NH}_4^+$  são baixas, consequentemente, o sistema opera em condições de limitação de substrato.

Na tabela V.6, observa-se que, em geral, a taxa específica máxima diminui no decorrer dos regimes, enquanto a taxa volumétrica aumenta. Isso ocorre porque a taxa volumétrica não é influenciada pelo aumento da concentração de sólidos. Acredita-se que essa elevação da taxa volumétrica está relacionada ao maior desenvolvimento das bactérias nitrificantes no sistema. A redução da carga orgânica superficial pode ter possibilitado que as bactérias se desenvolvessem mais dispersas no biofilme. Sendo assim, os nutrientes presentes no meio devem ter difundido melhor pelo biofilme, o que pode ter facilitado o acesso a eles pelas nitrificantes. Com o maior desenvolvimento das nitrificantes, ocorreu maior consumo de amônia, elevando a taxa volumétrica.

Tabela V.6 – Taxa volumétrica máxima ( $q_{\text{NH}_4}$ ) e taxas específicas ( $q_{\text{XNH}_4}$ ) máxima e real.

Regime	Específica (mgN-NH <sub>4</sub> /gSVT.h)		Volumétrica (mgN-NH <sub>4</sub> /L. h)
	$q_{\text{XNH}_4\text{máxima}}$	$q_{\text{XNH}_4\text{real}}$	$q_{\text{NH}_4}$
1	11,0	3,9	3,4
2	9,2	7,1	5,4
3	2,7	4,2	5,0
4	4,4	3,1	11,9

## Capítulo VI - Conclusão

Com base no estudo realizado e nos dados obtidos, foi possível chegar às conclusões listadas a seguir:

- O aumento da fração de enchimento no decorrer dos regimes não teve impacto significativo na remoção de matéria carbonácea, sendo considerada eficiente em toda operação. A eficiência média de remoção de DQO obtida foi de 85%;
- A eficiência de remoção de amônia aumentou com a elevação da quantidade de suportes no reator, sendo possível obter remoções em torno de 16%, 37%, 51%, 69%, para as frações de enchimento de 10%, 20%, 40% e 50%, respectivamente. Apesar do aumento gradual na remoção de amônio, não foi possível alcançar completa remoção de amônia na condição com maior quantidade de suportes;
- Com o aumento da área superficial disponível para o crescimento da biomassa, houve uma diminuição na carga orgânica superficial, corroborando para um ambiente mais favorável ao desenvolvimento da microbiota nitrificante;
- A partir das análises de nitrito e nitrato, observou-se que a maior parte do amônio oxidada no primeiro regime (menor quantidade de suportes adicionados) foi utilizado para produção de biomassa. Com o aumento da biomassa aderida presente, foi possível aumentar a quantidade de bactérias nitrificantes, conseqüentemente, maior conversão a nitrito e nitrato;
- O aumento da quantidade de biomassa nos suportes foi comprovado a partir da análise de sólidos suspensos e aderidos. Observou-se que a quantidade de sólidos suspensos diminuiu e a de aderidos aumentou à medida que as frações de enchimento aumentaram. Sendo assim, preferencialmente os microrganismos migraram para os suportes móveis.

## Referências Bibliográficas

ALVES, A. P. A., 2016, Influência de altas cargas de fenol em um sistema de lodos ativados seguido de reator com biofilme. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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

ANTHONISEN A.C., LOEHR R.C., PRAKASAM T.B.S., SRINATH E.G., 1976, “Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid”, *Journal Water Pollution Control Federation*, 48 (5), p. 835- 852.

APHA – American Public Health Association, 1992, *Standard methods for examination of water and wastewater*. 21<sup>a</sup> ed., Washington D.C., USA.

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

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

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

BISOJNI JR., J. J., LAWRENCE, A. W., 1971, “Relationships between biological solids retention time and settling characteristics of activated sludge”, *Water Research Pergamon Press*, v. 5, pp. 753-763.

BLACKBURNE, R., VADIVELU, V. M., YUAN, Z., and KELLER, J. “Kinetic characterisation of an enriched *Nitrospira* culture with comparison to *Nitrobacter*.” *Water Res.*, 41(14), 3033–3042, 2007.

CAMPOS, J. L., GARRIDO-FERMINDEZ, J. M., MÉNDEZ, R., LEMA, J. M., 1999, —Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unitl, *Bioresource Technology*, v. 68, pp. 141-148.

CAO, S. M. S., 2014, Remoção Biológica de Matéria Orgânica e Nitrogênio de um Efluente Industrial em Sistema de Leito Móvel com Biofilme de Dois Estágios. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CAO, S. M. S., 2018, Nitrificação e desnitrificação em situações críticas de substrato. Tese de Doutorado. PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CAO, S. M. S., DEZOTTI, M., BASSIN, J. P. “MBBR followed by microfiltration and reverse osmosis as a compact alternative for advanced treatment of a pesticide- producing industry wastewater towards reuse”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 94, n. 9, pp. 1657-1667, Set. 2016.

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

CHEN, S., SUN, D., CHUNG, J. S. “Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, n. 1-2, pp. 577-584, 2007.

CHU, L., WANG, J., “Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio”, *Chemosphere*, v. 83, p. 62-68, 2011.

COLLIVER, B.B., STEPHENSON, T., 2000, “Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers”, *Biotechnology Advances*, v. 18, n. 3, p. 219- 32.

COSTA, A. M.; CAMPOS, J. C. Evaluation of salinity toxicity in biological nitrification effluent using the respirometry technique. *Rev. Ambient. Água*, Taubaté , v. 10, n. 3, p. 554-564, Sept. 2015 .

COSTA, A.G.; FERREIRA, A. F.; VAN HAANDEK, A. Monitoramento da atividade bacteriana de um sistema de lodos ativados Bardenpho por meio da respirometria. *Eng. sanit. ambient.* V.12, n 1, p. 17-23, jan/mar-2007.

DALZELL, D.J.B.; ALTE, S.; ASPICHUETA, E.; DE LA SOTA, A.; ETXEARRIA, J.; GUTIERREZ, M.; HOFFMANN, C.C.; SALES, D.; OBST, O.; CRISTOFI, N. A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge. *Chemosphere*, v. 47, p. 535-545, 2002.

EPA - United States Environmental Protection Agency, 1993, *Manual Nitrogen Control*. Technomic Publishing, Washington, USA, p.311.

EPA - United States Environmental Protection Agency (EPA), 1971, *Method 352.1: Nitrogen, Nitrate (Colorimetric, Brucine) by Spectrophotometer*.

FERREIRA, E. Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e denitrificação biológica. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2000, Porto Alegre.

FERRO, T. N. Remoção de matéria carbonácea, nitrogenada e fosfatada em um sistema anaeróbio-aeróbio-anóxico (AOA) submetido a variações de cargas orgânicas e hidráulicas. 2018. 90 f. Dissertação (Mestrado em Programa Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba.

FLEMMING, H. C., WINGENDER, J. “The biofilm matrix”, *Nature Reviews Microbiology*, v. 8, n. 9, pp. 623–633, 2010.

FONSECA, D. L., (2016) Desempenho de sistemas MBBR em diferentes condições de recheio e vazão: estudo em escala piloto e laboratorial. Dissertação de Mestrado. PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FUJII, F. Y., PIVELI, R. P., CAMPOS, F., BUENO, R. F., SOBRINHO, P. A. Integrated fixed film activated sludge reactor performance. *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro , v. 18, n. 4, p. 349-358, 2013

HANAOKI, K., WANTAWIN, C., OHGAKI, S., 1990, “Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended-growth reactor”, *Water Research*, v. 24, n. 3, pp. 289-296.

HENZE, M., HARREMOES, P., LA COUR JANSEN, J., ARVIN, E., 1997, “Biological and Chemical Wastewater Treatment”, Second Edition, Springer, Berlin.

HOOPER A. B., VANNELLI T., BERGMANN D. J., ARCIERO D. M., 1997, “Enzymology of the oxidation of ammonia to nitrite by bacteria”, *Antonie van Leeuwenhoek*, v.71, p. 59–67.

JULIASTUTI, S.R.; BAEYENS, J.; CREEMERS, C. Inhibition of nitrification by heavy metals and organic compounds: the ISO 9509 test. *Environmental Engineering Science*, v. 20, n.2, p. 79-90, 2003.

KARGI, F.; DINCER, A. R. Effects of salt concentration on biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation. *Enzyme and Microbial Technology*, v.19, p.529-537, 1996.

LIMA, P. S., DEZOTTI, M., BASSIN, J. P. “Interpreting the effect of increasing COD loading rates on the performance of a pre-anoxic MBBR system: implications on the attached and suspended biomass dynamics and nitrification–denitrification activity”, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 39, n. 6, pp. 945–957, 2016.

LIMA, P. S., Avaliação de sistemas biológicos de tratamento com biomassa suspensa e aderida: estudo da transição entre as configurações e suas limitações. Qualificação da Tese Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2018.

LING, J., CHEN, S., 2005, “Impact of organic carbon nitrification performance of different biofilters”, *Aquacultural Engineering*, v. 33, n. 2, p. 150-162.

LIU, G., WANG, J., “Probing the stoichiometry of the nitrification process using the respirometric approach.” *Water Research*, v. 46, n.18, p. 5954–5962, 2012.

LIU, G., WANG, J., “Role of Solids Retention Time on Complete Nitrification: Mechanistic Understanding and Modeling.” *Journal of Environmental Engineering*, p. 48- 56, 2014.

LIU, Y., LI, C., LACKNER, S., WAGNER, M., HORNA, H., The role of interactions of effective biofilm surface area and mass transfer in nitrogen removal efficiency of an integrated fixed-film activated sludge system. *Chemical Engineering Journal*, v. 350, p. 992-999, 2018.

MAGRI, M. E.; ZAGUINI, J. G.; RAMOS, S. R. A.; PHILIPPI, L. S. Optimization of the nitrification process using oyster shells as a support material in fixed biomass aerobic reactors. *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p. 123-130, 2013.

KUTTY, S.R.M., ISA, M.H., LEONG, L.C. 2011, —The Effect of Ammonia Loading on the Nitrification Kinetic of Aerobic Baffled Continuous Biological Reactor, *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 2, n. 4.

MAYER, M., SMEETS, W., BRAUN, R., FUCHS, W., 2009, “Enhanced ammonium removal from liquid anaerobic digestion residuals in an advanced sequencing batch reactor system”, *Water Science & Technology*, V. 60, pp. 1649-1660.

MADIGAN, T.M.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J., 1997, *Brock biology of microorganisms*. 8a ed., New York: Prentice Hall.

MARCHETTO, M. , 2001, Remoção de nutrientes do efluente de reator anaeróbio utilizando reatores microaeróbio e com aeração intermitente seguidos de flotação por ar dissolvido São Carlos. 238 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.

METCALF & EDDY, 1991, *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse*, 3rd edition, McGraw-Hill, USA.

METCALF & EDDY, 2003, *Wastewater engineering: treatment and reuse*, 4a ed., New York: McGraw Hill.

METCALF & EDDY, 2016, *Tratamento de efluentes e recuperação de recursos*. 5. ed. Porto Alegre: AMGH.

NOGUEIRA, R.; LAZAROVA, V.; MANEM, J.; MELO, L.F., 1998, “Influence of Dissolved Oxygen on the Nitrification Kinetics in a Circulating Bed Biofilm Reactor”, *Bioprocess Engineering*, n.19, p. 441 –449.

ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., WESTRUM, T., 1994, “A New Moving Bed Biofilm Reactor – Application and Results”, *Water Science Technology*, v. 29, n. 10-11 pp. 157- 165.

ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., WESSMAN, F., 2004, “State of the art in Europe of the moving bed biofilm reactor (MBBR) process”, *Weftec*.

ØDEGAARD, H., 2006, “Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process”, *Water Science Technology*, v.53, pp. 17–33.

OLVEIRA, D. V. M., JUNIOR, I. V., JORDÃO, E. P., Behavior and Performance of The Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) Process for Organic Matter and Nitrogen Removal. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales*, v. 4, n. 1, p. 12-26, 2011.

QUAN, F., YUXIAO, W., TIANMIN, W., HAO, Z., LIBING, C., CHONG, Z., HONGZHANG, C., XIUQIN, K., XIN-HUI, X., “Effects of packing rates of cubic-shaped polyurethane foam carriers on the microbial community and the removal of organics and nitrogen in moving bed biofilm reactors”, *Bioresource Technology*, v. 117, p. 201-207, 2012.

RENNER, L.D., WEIBEL, D.B., Physicochemical regulation of biofilm formation. *MRS Bulletin*, v. 36, n. 5, p. 347-355, 2011. RIBEIRO, R. P., KLIGERMAN, D. C., MELLO, W. Z., SILVA, D. P., CORREIA, R. F., OLIVEIRA, J. L. M. Effects of different operating conditions on total nitrogen removal routes and nitrous oxide emissions in a lab-scale activated sludge system. **Rev. Ambient. Água**, Taubaté, v. 13, n. 2, e2174, 2018.

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

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

SANT’ANNA JR., G. L., 2010, *Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro: Interciência.

SHARMA B., AHLERT R.C., 1977, “Nitrification and nitrogen removal”, *Water Research*, 11 (10), p. 897-925.

SMITH, V. H. & SCHINDLER, D. W. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology and Evolution* 24: 201-207. 2009.

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

TRAPANI, D. D., MANNINA, G., TORREGROSSA, M., VIVIANI, G., 2010. “Comparison between hybrid moving bed biofilm reactor and activated sludge system: a pilot plant experiment”. *Water Sci. Technol.* V. 61, n. 4, p. 891–902.

TEBBUT, T. H.Y., 1998, *The Principle of Water Quality Control*. 5a ed. Butter Worth, Heineman, Linacre House Jordan Hills Oxford.

UEMOTO, H.; SAIKI, H., 2000, “Nitrogen removal by tubular gel containing *Nitrosomonas europaea* and *Paracoccus denitrificans*”, *Applied and Environmental Microbiology*, v. 62, p. 4224-4228.

VAN HAANDEL, A., MORAIS, G., 1999, O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operações. Campina Grande: Epgraf.

VAN HAANDEL, A.C., VAN DER LUBBE, J.G.M., 2007, “Handbook Biological Waste Water Treatment: Design and Optimisation of Activated Sludge Systems”. QuistPublishing, Leidschendam, Netherlands.

VAN LOOSDRECHT, M.C.M., EIKELBOOM, D., GJALTEMA, A. et al. “Biofilm structures”, Water Science and Technology, v. 32, n. 8, pp. 35–43, 1995.

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

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

WEBSTER G.; EMBLEY T.M., FREITAG T.E., SMITH Z., PROSSER J.I., 2005, “Links between ammonia oxidizer species composition, functional diversity and nitrification kinetics in grassland soils”, Environmental Microbiology, 7(5), p. 676-684.

WOLFF, D. B.; PAUL, E.; COSTA, R. H. R. The influence of material support kind on the biological moving bed reactors performance used for the carbon removal and nitrification of sewage. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro , v. 15, n. 2, p. 149-154, 2010.

XAVIER, J.B., PICIOREANU, C., ALMEIDA, J.S. “Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes, Biomatemática – Modelação da estrutura de Biofilmes”, Boletim de Biotecnologia, n.76, pp. 2-13, 2003.