



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

ESTUDO DO EFEITO DO AUMENTO DA CARGA DE NITROGÊNIO SOBRE O  
DESEMPENHO DA NITRIFICAÇÃO EM REATOR DE LEITO MÓVEL COM  
BIOFILME

Marina Telles Paixão

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de  
Engenharia Ambiental da Escola Politécnica,  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como  
parte dos requisitos necessários à obtenção do  
título de Engenheiro.

Orientadores: Isabelli Dias Bassin

João Paulo Bassin

Rio de Janeiro

Março de 2019

ESTUDO DO EFEITO DO AUMENTO DA CARGA DE NITROGÊNIO SOBRE O  
DESEMPENHO DA NITRIFICAÇÃO EM REATOR DE LEITO MÓVEL COM  
BIOFILME

Marina Telles Paixão

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE  
ENGENHARIA AMBIENTAL DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO AMBIENTAL.

Examinada por:

---

Prof<sup>ª</sup>. Isabelli Dias Bassin, D.Sc.

---

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Monica Maria Pena, D.Sc.

---

Luíza Santana Franca, M. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO de 2019

Paixão, Marina Telles

Estudo do Efeito do Aumento da Carga de Nitrogênio sobre o Desempenho da Nitrificação em Reator de Leito Móvel com Biofilme/ Marina Telles Paixão. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2019.

XIII, 59 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Isabelli Dias Bassin e João Paulo Bassin.

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Ambiental, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 53-59.

1. Remoção de amônia. 2. Nitrificação. 3. MBBR. 4. Suporte. 5. Carga de amônia.

I. Bassin, Isabelli Dias *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Ambiental. III. Título.

Ao Seu Paixão (*in memoriam*), que sempre me  
incentivou a estudar e crescer, e à Dona Neuza  
(*in memoriam*), que sempre cuidou de mim  
para que eu pudesse fazer isso.  
Amo vocês onde estiverem.

# Agradecimentos

Este trabalho é verdadeiramente a conclusão de uma fase. Um dos períodos mais difíceis e satisfatórios da minha vida, no qual eu passei por alegrias, dificuldades, momentos confusos e de indecisão. Foi nele que eu me encontrei e descobri (ou redescobri) pessoas incríveis, sem as quais nada disso seria possível. Por isso, quero dividir a felicidade de concluir este trabalho com todos que, de alguma forma, me ajudaram a chegar até aqui.

Agradeço a Deus, primeiramente, pelo dom da vida, por sempre me dar forças e se fazer presente em todas as minhas conquistas e momentos de dificuldade. Obrigada por colocar tantas pessoas maravilhosas no meu caminho.

Aos meus pais, Josemir e Vânia. Meu porto seguro, aqueles que me conhecem como ninguém e sem os quais eu não seria nada. Obrigada por sempre me incentivarem a estudar e a correr atrás dos meus objetivos.

À minha irmã, Amanda, que mesmo sem entender nada do que eu estudo, me apoiou o tempo todo para que eu conseguisse realizar esse sonho. Quero poder fazer o mesmo por você um dia.

À minha avó, Zela, “a melhor pessoa do mundo”, como eu sempre digo. Aquela que é minha maior fã, assim como eu sou dela. Espero estar cumprindo a meta de vir ao mundo para te dar alegria.

Ao meu noivo, Mike, meu maior incentivador e minha calma em meio às tempestades. “Reencontrar” você foi uma das melhores coisas que já me aconteceu. Agradeço também à família Lopes, por terem me recebido com tanto amor.

A todos os amigos da Ambiental, mas especialmente ao meu *squad*: Amanda, Dani, Iann e Victor. Esses anos foram mais leves com vocês, muito obrigada pela amizade, pelos estudos, pelas festas, pelos churrascos, pelos trabalhos em grupo, pelas noites em claro e por todos os perrengues que superamos juntos.

Aos amigos do LabPol, por todos os momentos de aprendizado, parceria e descontração.

Às minhas melhores amigas, Elisa, Babi, Gabi e Júlia, que se fizeram mais presentes do que nunca, mesmo na distância. E aos amigos do Esbaldagrupo, que me adotaram como se eu sempre tivesse feito parte da turma. Minha vida é muito melhor por ter vocês nela!

A todos os meus familiares e amigos, que sempre demonstraram seu amor, entenderam minhas ausências (Divas, não me esqueci de vocês) e me ajudaram nos momentos em que pedi socorro (muito obrigada ao meu tio André, por manter meu notebook vivo ao longo desses 6 anos de faculdade).

A todos os professores e servidores do DRHIMA, especialmente à tia Ronilda e à Tânia, por me “aguentarem” com tanto carinho.

A todos os professores que já cruzaram meu caminho e me presentaram com seus conhecimentos.

Aos meus orientadores, Isabelli e João Paulo, por todas as dicas, todos os ensinamentos e todo o apoio ao longo desse trabalho.

Ao IFRJ e à UFRJ, por contribuírem na minha formação acadêmica, pessoal e profissional.

Ao CNPq, obrigada pelo apoio financeiro na realização deste estudo.

Aos membros da minha banca, Monica e Luiza, obrigada pela disponibilidade e por contribuírem com esse momento tão importante da minha formação.

A todos que de alguma forma me ajudaram a concluir esta etapa, muito obrigada!

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.

Estudo do Efeito do Aumento da Carga de Nitrogênio sobre o Desempenho da  
Nitrificação em Reator de Leito Móvel com Biofilme

Marina Telles Paixão

Março/2019

Orientadores: Isabelli Dias Bassin

João Paulo Bassin

Curso: Engenharia Ambiental

O aumento da poluição das águas por substâncias nitrogenadas e as consequências desta poluição para o meio ambiente e para os seres humanos fazem com que estudos sobre remoção de nitrogênio sejam de grande relevância. Neste estudo, dois reatores de leito móvel com biofilme ( $R_1$  e  $R_2$ ) preenchidos com diferentes suportes (Kaldnes<sup>®</sup> K1 e Mutag Biochip<sup>™</sup>, respectivamente) foram submetidos ao aumento da carga nitrogenada. Independentemente do tipo de suporte utilizado, ambos os sistemas conseguiram suportar o aumento da carga de nitrogênio até 10,55 g N/m<sup>2</sup>d, sendo a eficiência de remoção de amônia em torno de 55% para o  $R_1$  e de 50% para o  $R_2$ . O  $R_1$  obteve um desempenho geral levemente superior em relação ao  $R_2$ , mas a eficiência máxima atingida por ambos os reatores foi a mesma (aproximadamente 70%), para cargas de entrada distintas. O tipo de suporte empregado influenciou na quantidade e distribuição da biomassa nos reatores, mas em ambos os sistemas, a contribuição da biomassa aderida na nitrificação foi maior que a da biomassa suspensa.

*Palavras-chave:* Remoção de amônia, Nitrificação, MBBR, Suporte, Carga de amônia

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

Study of the Effect of Increasing Nitrogen Loading Rates on the Performance of Nitrification in Moving Bed Biofilm Reactor

Marina Telles Paixão

March/2019

Advisors: Isabelli Dias Bassin  
João Paulo Bassin

Course: Environmental Engineering

The increased water pollution by nitrogenous substances and the consequences of this pollution to the environment and to humans make studies on nitrogen removal of great relevance. In this study, two moving bed biofilm reactors ( $R_1$  and  $R_2$ ) filled with different carrier media (Kaldnes<sup>®</sup> K1 e Mutag Biochip<sup>™</sup>, respectively) were subjected to increasing nitrogen loading rates. Regardless of the type of carrier used, both systems could withstand increasing loads up to  $10.55 \text{ g N/m}^2\text{d}$ , with ammonium removal efficiency around 55% for  $R_1$  and 50% for  $R_2$ .  $R_1$  achieved a slightly higher overall performance than  $R_2$ , but the maximum efficiency achieved by both reactors was the same (approximately 70%), for different incoming loads. The type of media employed influenced the quantity and distribution of biomass in the reactors, but in both systems, the contribution of the attached biomass to nitrification was higher than that of the suspended one.

*Keywords:* Ammonium removal, Nitrification, MBBR, Carrier media, Ammonium loading rate



# Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos .....	4
2.1. Objetivo geral .....	4
2.2. Objetivos específicos .....	4
3. Revisão da Literatura .....	5
3.1. Poluição das águas por compostos nitrogenados .....	5
3.2. Legislação pertinente .....	9
3.3. Processos de remoção de nitrogênio .....	12
3.3.1. Nitrificação e desnitrificação.....	13
3.3.2. Fatores que influenciam o processo de nitrificação.....	16
3.3.3. Reatores empregados na nitrificação .....	20
3.3.4. Reator de leito móvel com biofilme (MBBR).....	22
4. Metodologia .....	26
4.1. Efluente .....	26
4.2. Unidade experimental .....	27
4.3. Condições operacionais .....	30
4.4. Teste de nitrificação .....	31
4.5. Metodologia analítica .....	32
4.5.1. Nitrogênio amoniacal .....	32
4.5.2. pH .....	33
4.5.3. Sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV) .....	33
4.5.4. Sólidos aderidos totais (SAT).....	34
4.5.5. Microscopia do biofilme.....	35
4.6. Procedimento de cálculo .....	35
4.6.1. Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal.....	35
4.6.2. Carga de nitrogênio amoniacal .....	36

5. Resultados e Discussão .....	37
5.1. Operação dos reatores .....	37
5.2. Remoção de amônia.....	38
5.3. Acompanhamento do pH .....	42
5.4. Avaliação da concentração de sólidos suspensos e aderidos .....	43
5.5. Teste de nitrificação.....	47
5.6. Microscopia do biofilme .....	48
6. Conclusões .....	50
7. Referências Bibliográficas .....	53

## Lista de Figuras

Figura 1: Fluxograma do processo de eutrofização (Elaboração própria).....	8
Figura 2: Transformação do nitrogênio ao longo dos processos de nitrificação (oxidação) e desnitrificação (redução) (Elaboração própria). .....	14
Figura 3: Princípio do Reator de Leito Móvel com Biofilme (MBBR): reator aeróbio (a) e reator anóxico ou anaeróbio (b) (Adaptado de RUSTEN <i>et al</i> , 2006). .....	23
Figura 4: Exemplos de suportes utilizados: da esquerda para a direita, Kaldnes <sup>®</sup> K1, K2 e K3, fabricados pela AnoxKaldnes, e Mutag Biochip <sup>™</sup> , produzido pela Multi Umwelttechnologie AG (RUSTEN <i>et al</i> , 2006; MULTI UMWELTTECHNOLOGIE AG, 2019a). .....	24
Figura 5: Unidade experimental (a), com destaque para os sistemas MBBR (b).....	27
Figura 6: Desenho esquemático da unidade experimental. ....	28
Figura 7: Suportes utilizados no experimento: suporte Kaldnes <sup>®</sup> K1 (a), utilizado no reator R <sub>1</sub> , e suporte Mutag Biochip <sup>™</sup> (b), utilizado no reator R <sub>2</sub> . ....	29
Figura 8: Suporte utilizado no reator R <sub>2</sub> para evitar que as <i>biomedias</i> afundassem: reator em funcionamento com o suporte já inserido (a) e destaque do suporte no reator vazio (b). .....	37
Figura 9: Concentrações de amônia de entrada (▲) e de saída dos reatores R <sub>1</sub> (■) e R <sub>2</sub> (●) ao longo da operação. As linhas tracejadas representam a separação dos regimes operacionais. ....	38
Figura 10: Eficiências médias de remoção de amônia atingidas pelos reatores R <sub>1</sub> (a) e R <sub>2</sub> (b) em relação às faixas de carga aplicadas. ....	39
Figura 11: Relação entre carga aplicada e carga removida para os reatores R <sub>1</sub> (a) e R <sub>2</sub> (b). .....	40
Figura 12: Cargas removidas médias em relação às faixas de carga aplicadas aos reatores R <sub>1</sub> (a) e R <sub>2</sub> (b). ....	40
Figura 13: Comparação entre os resultados de eficiência de remoção e carga removida de ambos os reatores, em relação às faixas de carga aplicadas. ....	41
Figura 14: Variação do pH ao longo do tempo de operação para entrada (▲), reator R <sub>1</sub> (■) e reator R <sub>2</sub> (●). ....	42

Figura 15: Quantidade de sólidos aderidos nos reatores R <sub>1</sub> (a) e R <sub>2</sub> (b). .....	43
Figura 16: Concentração de sólidos suspensos nos reatores R <sub>1</sub> (a) e R <sub>2</sub> (b). .....	45
Figura 17: Concentração de SAT e SST nos reatores R <sub>1</sub> (a) e R <sub>2</sub> (b).....	46
Figura 18: Resultados do teste de nitrificação realizado para os reatores R <sub>1</sub> (a) e R <sub>2</sub> (b), com presença de sólidos suspensos e aderidos (▲) e somente sólidos suspensos (■)...	47
Figura 19: Imagens obtidas através da análise microscópica da <i>biomedia</i> Kaldnes® K1, mostrando diferentes níveis do biofilme no interior da mesma.....	48
Figura 20: Imagens obtidas através da análise microscópica da <i>biomedia</i> Kaldnes® K1, mostrando o crescimento do biofilme após um período de 2 meses. ....	49
Figura 21: Imagens obtidas através da análise microscópica da <i>biomedia</i> Mutag Biochip™, mostrando o crescimento do biofilme após um período de 1 mês.....	49

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Padrões de lançamento brasileiros para nitrogênio amoniacal.....	10
Tabela 2: Regulações internacionais para compostos nitrogenados.....	11
Tabela 3: Fatores que influenciam o processo de nitrificação.....	16
Tabela 4: Exemplos de reatores empregados na nitrificação. ....	20
Tabela 5: Composição do efluente sintético.....	26
Tabela 6: Composição da solução de micronutrientes. ....	27
Tabela 7: Parâmetros relacionados às <i>biomedias</i> utilizadas nos reatores.....	29
Tabela 8: Parâmetros operacionais dos reatores MBBR. ....	30
Tabela 9: Regimes operacionais aplicados aos reatores MBBR. ....	31
Tabela 10: Relação e frequência das análises realizadas.....	31
Tabela 11: Massa média calculada para uma <i>biomedia</i> vazia. ....	43

## Lista de Reações

Reação 1: Equilíbrio químico do nitrogênio amoniacal. ....	6
Reação 2: Reação de nitritação.....	14
Reação 3: Reação de nitratação.....	14
Reação 4: Reação global de conversão do amônio a nitrato. ....	15
Reação 5: Reação de desnitrificação a partir do íon nitrato. ....	15
Reação 6: Reação de desnitrificação a partir do íon nitrito.....	15
Reação 7: Reação do nitrogênio amoniacal com o reagente de Nessler. ....	32

## Lista de Equações

Equação 1: Cálculo da concentração de SST. ....	33
Equação 2: Cálculo da concentração de SSF.....	34
Equação 3: Cálculo da concentração de SSV.....	34
Equação 4: Cálculo da quantidade de SAT em uma <i>biomedia</i> . ....	34
Equação 5: Cálculo da quantidade de SAT no reator.....	34
Equação 6: Cálculo da concentração de nitrogênio amoniacal. ....	35
Equação 7: Cálculo da eficiência de remoção de amônia. ....	35
Equação 8: Cálculo da carga de amônia aplicada aos reatores.....	36
Equação 9: Cálculo da carga de amônia na saída dos reatores.....	36
Equação 10: Cálculo da carga de amônia removida.....	36

## Lista de símbolos ou nomenclatura

$\eta$	Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal
A1	Amostra do reator R <sub>1</sub>
A2	Amostra do reator R <sub>2</sub>
AE	Amostra de entrada
AS	Amostra de saída
BCO	<i>Biological contact oxidation</i> (oxidação biológica de contato)
BOA	Bactéria oxidadora de amônia
BON	Bactéria oxidadora de nitrito
C/N	Razão carbono/nitrogênio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental)
EPS	<i>Extracellular polymeric substances</i> (substâncias poliméricas extracelulares)
ETE	Estação de tratamento de esgotos
FBA	Filtro biológico aerado
MBBR	<i>Moving bed biofilm reactor</i> (reator de leito móvel com biofilme)
MBR	<i>Membrane bioreactor</i> (biorreator com membrana)
OD	Oxigênio dissolvido
pH	Potencial hidrogeniônico
R <sub>1</sub>	Reator 1
R <sub>2</sub>	Reator 2
RBC	<i>Rotating biological contactor</i> (contactor biológico rotativo)
RBS	Reator em batelada sequencial
SAT	Sólidos aderidos totais
SSF	Sólidos suspensos fixos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TAN	<i>Total ammonium nitrogen</i> (nitrogênio amoniacal total)
TRH	Tempo de retenção hidráulica
UV-Vis	Ultravioleta-Visível



# 1. Introdução

Ao longo dos anos, a quantidade de atividades que demandam uso de água aumentou. Cresceram também os níveis de poluição em corpos hídricos, incluindo a poluição por compostos nitrogenados (MOUSSAVI *et al*, 2010; SILVA, 2010).

As indústrias agrícola e pecuária, além do processo de urbanização, são alguns dos grandes responsáveis por esta poluição, que afeta tanto águas superficiais como águas subterrâneas. A ausência de saneamento básico e o tratamento ineficiente de efluentes também podem ter como consequência a poluição por nitrogênio em áreas urbanizadas (FOSTER *et al*, 1991; VON SPERLING, 1996; VOET *et al*, 2014).

A importância do tratamento de efluentes nitrogenados se deve aos efeitos que esta poluição pode trazer. Apesar de ser um nutriente necessário à vida, quando em excesso, o nitrogênio pode levar à eutrofização dos corpos hídricos (VON SPERLING, 1996). Além disso, a presença de nitrito e nitrato nas águas pode trazer consequências sérias à saúde dos seres humanos e outros seres vivos (KUBITZA, 1998; MAHLER *et al*, 2007). Por conta disso, as regulações para lançamentos de efluentes nitrogenados têm ficado mais restritivas ao redor do mundo (DELATOLLA *et al*, 2009a; FORREST *et al*, 2015; YOUNG *et al*, 2017a).

Para atender à lei e evitar maiores impactos ao meio ambiente, a remoção destes compostos pode se dar através de uma variedade de processos. Processos biológicos, aqueles que utilizam o metabolismo microbiano, têm se expandido, por serem, muitas vezes, mais compactos, efetivos e econômicos que os físico-químicos, além de gerarem menor volume de lodo e não terem como resultado subprodutos nocivos ao meio ambiente (AHN, 2006; KARTHIK *et al*, 2008; JORDÃO *et al*, 2011). Nestes processos, o crescimento de culturas de bactérias é favorecido, permitindo que elas transformem substratos biodegradáveis em produtos mais estáveis (CAO, 2014).

No tratamento biológico, a remoção de compostos nitrogenados é realizada através das etapas de nitrificação e desnitrificação. A primeira é a oxidação de nitrogênio amoniacal a nitrato, passando pela forma de nitrito. Ela é realizada por dois tipos de bactérias autotróficas diferentes, em meio aeróbio. As bactérias envolvidas na nitrificação são as BOA (bactérias oxidadoras de amônia), que realizam a fase de nitrificação, e as BON (bactérias oxidadoras de nitrito), responsáveis pela nitratação. Na segunda etapa do

tratamento ocorre a conversão de nitrito ou nitrato em nitrogênio gasoso por bactérias heterotróficas anaeróbias facultativas (RITTMANN *et al*, 2001; METCALF *et al*, 2003).

Por ser a etapa mais crítica no processo de remoção de nitrogênio, muitos estudos são voltados para a nitrificação e é importante atentar para os diversos fatores que podem afetá-la (TSUNEDA *et al*, 2003). O crescimento dos microrganismos é sensível a variações de temperatura e pH (METCALF *et al*, 2003). A forma de crescimento, seja ela por biomassa aderida ou suspensa, também influencia na eficiência do processo, especialmente por conta da difusão de oxigênio dissolvido (FURUMAI *et al*, 1994; METCALF *et al*, 2003; BASSIN, 2008). Além disso, a presença de matéria orgânica favorece o crescimento das bactérias heterotróficas, que podem suprimir as nitrificantes por terem crescimento mais acelerado (RITTMANN *et al*, 1992; FURUMAI *et al*, 1994). A carga aplicada também é bastante relevante, visto que pode afetar a eficiência dos reatores, mas poucos estudos foram desenvolvidos sobre como o aumento de carga nitrogenada afeta a eficiência da remoção de amônia em sistemas nitrificantes (ØDEGAARD *et al*, 2000).

Os processos biológicos podem ser divididos em processos com biomassa suspensa e com biomassa aderida, também conhecidos como processos com biofilme, além de processos híbridos. Quando comparados aos de biomassa em suspensão, os processos com biofilme apresentam muitas vantagens, já que tornam as unidades de tratamento mais compactas, necessitando de menores áreas e volumes. Além disso, esta forma de crescimento torna os reatores mais estáveis, aumentando a eficiência do processo (ØDEGAARD *et al*, 1994; LARAZOVA *et al*, 1995).

O reator de leito móvel com biofilme (do inglês *Moving Bed Biofilm Reactor* - MBBR) é um sistema com biofilme desenvolvido na Noruega. Em algumas configurações, o sistema pode ser considerado híbrido, no qual coexistem biomassa em suspensão e biomassa aderida a suportes flutuantes, também conhecidos como *biomedias*. Dentre suas vantagens sobre outros sistemas nitrificantes, o MBBR apresenta baixa perda de carga, grande flexibilidade e não possui necessidade de retrolavagem ou reciclo de lodo (ØDEGAARD *et al*, 1994; ØDEGAARD, 2006; RUSTEN *et al*, 2006; JORDÃO *et al*, 2011).

Por possuir maior tempo de retenção de sólidos que os sistemas de biomassa em suspensão, graças à biomassa aderida às *biomedias*, o MBBR favorece o crescimento das

bactérias nitrificantes, que atingem altas taxas de remoção de compostos nitrogenados, o que permite que este sistema seja utilizado para remoção de altas cargas (RUSTEN *et al*, 2006; JORDÃO *et al*, 2011).

Considerando todos estes dados, provam-se necessários mais estudos sobre a eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal, principalmente sob condições de alta carga nitrogenada. Pesquisas sobre remoção de nitrogênio em situações de ausência de carbono orgânico podem servir de base para avaliar a influência da carga nitrogenada no processo de nitrificação de forma isolada. Esta situação ideal fornece conhecimento tanto para aplicação em unidades de tratamento com remoção prévia de matéria orgânica como para estudos futuros em presença deste substrato. Uma das opções mais viáveis para isso são os sistemas MBBR. Desta forma, neste trabalho, objetivou-se avaliar os efeitos do aumento da carga nitrogenada sobre a nitrificação em reatores MBBR preenchidos com dois tipos diferentes de suporte.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a influência do aumento de carga nitrogenada na eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, comparando o desempenho de dois reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) em escala laboratorial, preenchidos com dois tipos diferentes de suporte para o crescimento das bactérias nitrificantes e alimentados com efluente sintético.

### 2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal em diferentes condições de carga nitrogenada;
- Determinar a influência do suporte empregado para o crescimento da biomassa no processo de nitrificação;
- Verificar a contribuição da biomassa suspensa e aderida na remoção de nitrogênio amoniacal.

### 3. Revisão da Literatura

Neste capítulo serão apresentados os principais conceitos envolvidos no tratamento de efluentes contendo compostos nitrogenados. Serão abordadas as principais atividades poluidoras, a legislação relacionada a estes poluentes, os processos utilizados para remover nitrogênio e os fatores que influenciam a nitrificação, bem como os reatores mais comumente empregados para desenvolver esse processo, em especial o reator de leito móvel com biofilme (MBBR).

#### 3.1. Poluição das águas por compostos nitrogenados

A água é um elemento essencial à vida. Além de compor 60% do corpo humano, ela é responsável por sua regulação térmica, pelo transporte de substâncias e pela renovação de tecidos e fluidos, dentre outras funções. No entanto, a relação do ser humano com a água não se resume ao atendimento de suas necessidades fisiológicas. Na verdade, ao longo dos anos, a quantidade de atividades que demandam o uso de água bem como sua poluição aumentaram de forma substancial (MOUSSAVI *et al*, 2010; SILVA, 2010).

Algumas dessas atividades têm como consequência a poluição dos corpos hídricos por compostos nitrogenados. A indústria agrícola é uma das principais responsáveis por esta poluição, especialmente por conta do uso de pesticidas e fertilizantes contendo nitrogênio. Além disso, nesta atividade, o reúso de águas residuárias é muito comum, o que pode resultar em um excesso de nutrientes para as culturas, sujeitos à lixiviação e consequente contaminação de corpos hídricos (FOSTER *et al*, 1991).

A prática da monocultura em áreas extensas representa outra preocupação. Culturas sazonais apresentam maior perda por lixiviação do que as perenes, devido à maior demanda de nutrientes pelas plantas e à menor aeração do solo. No entanto, mesmo em culturas perenes, podem ocorrer grandes perdas de nitrato quando há necessidade de arar a terra. Para ambos os tipos de cultura, o risco de contaminação das águas subterrâneas por compostos nitrogenados é diretamente proporcional ao tamanho da área de produção agrícola intensiva e à drenagem do solo, além de inversamente proporcional à espessura do solo (FOSTER *et al*, 1991).

A pecuária, atividade muito interligada à indústria agrícola, também tem sua parcela de responsabilidade na contaminação das águas por compostos nitrogenados, já

que seus efluentes contêm proteínas, macromoléculas que formam os seres vivos, constituídas de um grupo amino, um grupo carboxílico e um radical (VOET *et al*, 2014). Por este motivo, as águas residuárias de frigoríficos e de curtumes contêm quantidades significativas de nitrogênio. Na indústria do couro, pode haver ainda uso de amônia na etapa de purga, aumentando a preocupação com esta substância nos efluentes (TEIXEIRA, 2006; SHAO-LAN *et al*, 2009; BAUR, 2012). A contaminação de águas subterrâneas pode ser agravada pelo pastoreio que, em áreas muito fertilizadas pode provocar altas taxas de lixiviação de nitratos (FOSTER *et al*, 1991).

O processo de urbanização é mais uma das fontes de poluição das águas. A movimentação de terra para construções e a redução da capacidade de infiltração dos terrenos levam ao assoreamento dos corpos hídricos presentes, o que reduz seu volume útil e pode servir como meio de suporte para o crescimento excessivo de plantas aquáticas fixas (VON SPERLING, 1996).

A drenagem urbana, por si só, é responsável por transportar uma carga muito maior de nutrientes que outros tipos de ocupação do solo, contribuindo para uma maior concentração de nitrogênio nos corpos d'água onde o material drenado é lançado (VON SPERLING, 1996).

Em locais onde não há saneamento básico ou onde o tratamento de esgotos é ineficiente na remoção de nitrogênio, pode haver contaminação tanto das águas superficiais quanto das águas subterrâneas por compostos nitrogenados, já que o esgoto doméstico contém grandes quantidades de nitrogênio proveniente das atividades humanas (FOSTER *et al*, 1991; VON SPERLING *et al*, 2009).

No meio aquático, o nitrogênio pode se apresentar de diversas formas, seja como nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>), orgânico, amoniacal ou nas formas oxidadas nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). O nitrogênio amoniacal pode se apresentar tanto na forma de amônia livre (NH<sub>3</sub>) como de íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e o equilíbrio destes dois compostos (Reação 1) pode ser deslocado de acordo com o pH do meio. Em pH mais ácido, o equilíbrio da reação é deslocado para a esquerda, predominando, então, o íon amônio. No caso de ambientes mais básicos, ocorre o contrário, com predomínio de amônia livre (METCALF *et al*, 2003).

#### **Reação 1: Equilíbrio químico do nitrogênio amoniacal.**



Em um corpo hídrico, a forma predominante do nitrogênio pode indicar o estágio da poluição causada por um lançamento de esgoto. No esgoto bruto, as formas mais comumente encontradas são nitrogênio orgânico e amoniacal. Portanto, em um curso d'água que sofreu um lançamento de esgoto recente, estas são as formas predominantes. Caso haja oxigênio suficiente no meio para permitir a degradação biológica, este nitrogênio será convertido a nitrito e, principalmente, nitrato, através do processo de nitrificação. Por isso, quando a poluição é mais remota, estas são as formas mais encontradas (VON SPERLING, 1996; VON SPERLING *et al*, 2009).

O nitrogênio é classificado como um macronutriente, ou seja, uma substância essencial à vida em grandes quantidades (PIVELI *et al*, 2009). Apesar disso, quando em quantidades excessivas, os compostos nitrogenados podem ter efeito poluidor, pois propiciam uma deterioração acelerada das águas (BASSIN, 2008; ZHANG *et al*, 2014). Por este motivo, é essencial o tratamento dos efluentes que contenham estes compostos, de forma a evitar problemas ambientais e prejuízos à saúde e à vida humana (ZINATIZADEH *et al*, 2015).

A principal consequência da presença excessiva de nitrogênio nas águas é a eutrofização. Neste processo, o excesso de nutrientes causa o crescimento acelerado de algas, tanto as de movimentação livre (plantas aquáticas planctônicas) quanto as aderidas (algas bentônicas). Níveis mais altos de assoreamento, profundidade e turbidez podem definir a prevalência da população de plantas aderidas sobre a de algas planctônicas (VON SPERLING, 1996).

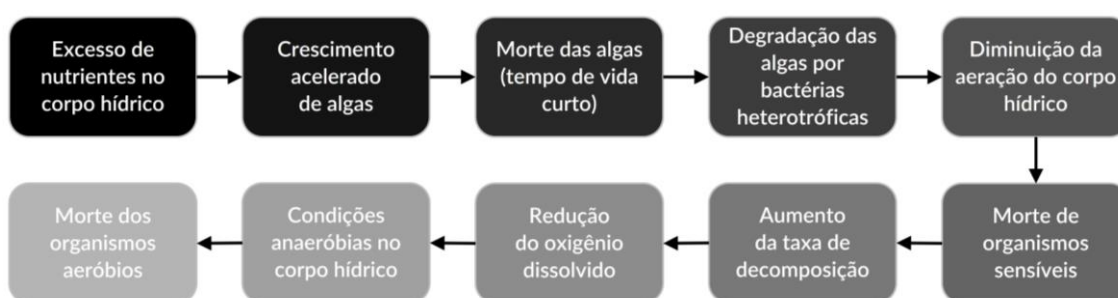
Por consequência do crescimento das algas, aumenta também a quantidade dos organismos em níveis superiores da cadeia alimentar. Este aumento na produtividade leva a um desequilíbrio do ecossistema aquático, já que as algas possuem um tempo de vida curto e seu crescimento acelerado é logo seguido de sua morte. A degradação é realizada por bactérias decompositoras aeróbias, que consomem oxigênio do meio para a sua respiração. Assim, o crescimento acelerado das algas resulta também no aumento da concentração destas bactérias, o que reduz a concentração de oxigênio dissolvido no meio (VON SPERLING, 1996; VON SPERLING *et al*, 2009).

Em situações de alta luminosidade, a taxa fotossintética das plantas pode aumentar, criando uma superpopulação de algas. Esta floração forma uma camada superficial que impede a entrada de luz em camadas mais inferiores do corpo d'água,

causando a morte das algas situadas nos níveis mais baixos, o que gera ainda mais matéria orgânica a ser degradada pelas bactérias (VON SPERLING, 1996).

A diminuição do oxigênio dissolvido leva ao aumento da taxa de mortalidade dos seres aquáticos, especialmente dos peixes, o que acaba por produzir ainda mais matéria orgânica a ser degradada, continuando o ciclo de deterioração da qualidade do corpo hídrico, que pode culminar na morte de todos os organismos aeróbios por falta de oxigênio (VON SPERLING, 1996; VON SPERLING *et al*, 2009). A Figura 1 apresenta um fluxograma do processo de eutrofização.

**Figura 1: Fluxograma do processo de eutrofização (Elaboração própria).**



Além da preocupação com a eutrofização, devem ser consideradas outras complicações causadas pela presença de compostos nitrogenados nos corpos d'água. A presença de amônia livre no meio aquático, por exemplo, pode gerar toxicidade aos peixes (VON SPERLING, 1996; JORDÃO *et al*, 2011). Segundo KUBITZA (1998), concentrações de amônia livre acima de 0,2 mg/L já são suficientes para induzir toxicidade crônica aos peixes, levando à diminuição de seu crescimento e de sua tolerância a doenças. Níveis entre 0,7 e 2,4 mg/L podem ser letais, mesmo que a exposição seja por um curto período de tempo.

Outras formas do nitrogênio também podem trazer prejuízos à saúde dos seres vivos. Concentrações de nitrito de 0,7 a 200 mg/L podem causar taxas massivas de mortalidade em peixes de água doce. Já concentrações menores (0,3 a 0,5 mg/L) de forma contínua podem causar os mesmos sintomas da toxicidade crônica por amônia (KUBITZA, 1998).

Os efeitos do consumo crônico de nitrato sobre a saúde ainda são objeto de diversos estudos, mas já se sabe que ele está associado a doenças como a metemoglobinemia (VON SPERLING, 1996; MAHLER *et al*, 2007). De acordo com



VON SPERLING *et al* (2009), concentrações de nitrato superiores a 10 mg N/L podem causar esta doença, que se caracteriza pela conversão da hemoglobina ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a metemoglobina ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pela reação com o nitrato. A substância resultante é incapaz de transportar o oxigênio no sangue, podendo causar asfixia (MAHLER *et al*, 2007). Por isso, níveis acima de 50% podem levar rapidamente ao coma e à morte por asfixia, se a condição não for reconhecida e tratada a tempo. Crianças com menos de 6 anos são mais suscetíveis a esta doença e desenvolvem a chamada síndrome do bebê azul, cujo principal sintoma é a pele azulada pela falta de oxigênio (KNOBELOCH *et al*, 2000; MAHLER *et al*, 2007).

O íon nitrato também pode interagir com compostos orgânicos, como por exemplo pesticidas, para formar substâncias cancerígenas, as N-nitrosaminas. No entanto, seus efeitos imediatos e crônicos em seres humanos ainda não são bem conhecidos (MAHLER *et al*, 2007).

Considerando os impactos gerados pela presença dos compostos nitrogenados em corpos hídricos e suas consequências para o meio ambiente e a saúde humana, fica clara a necessidade do tratamento de efluentes que contenham estas substâncias para atingir níveis menos prejudiciais.

### 3.2. Legislação pertinente

Por conta de todos os prejuízos que podem ser causados pelos compostos nitrogenados à saúde humana e ao meio ambiente, as regulações para lançamentos de efluentes nitrogenados têm ficado mais restritivas ao redor do mundo (DELATOLLA *et al*, 2009a; FORREST *et al*, 2015; YOUNG *et al*, 2017a).

No Brasil, a Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e determina que o padrão para lançamento de efluentes contendo nitrogênio amoniacal é de 20 mg N/L. No entanto, a legislação nacional não define padrões para emissões de outras formas de nitrogênio, como nitrato e nitrito, nem para lançamento de esgotos sanitários (BRASIL, 2011).

Apesar de mais antigos, os padrões estaduais para o Rio de Janeiro e São Paulo são até mais restritivos que a regulamentação federal (Tabela 1). A legislação do Rio de Janeiro define efetivamente um padrão para lançamento de efluentes contendo amônia

(5,0 mg N/L), além de definir uma concentração máxima de nitrogênio total (10,0 mg N/L) para lançamento em corpos hídricos contribuintes de lagoas (RIO DE JANEIRO, 1986). Por outro lado, a legislação de São Paulo afirma que os efluentes não podem alterar as características do corpo receptor de modo a discordar de seu enquadramento, o que corresponde a 0,5 mg N/L de amônia, 1,0 mg N/L de nitrito e 10,0 mg N/L de nitrato, no caso dos corpos de classe 2 e 3 (SÃO PAULO, 1976).

**Tabela 1: Padrões de lançamento brasileiros para nitrogênio amoniacal.**

Legislação	Abrangência	Concentração de amônia	Tipo de Padrão	Referência
Resolução CONAMA N° 430/2011	Nacional	20,0 mg N/L	Padrão de lançamento de efluentes	BRASIL, 2011
Norma Técnica N° 202 R-10/1986	Estadual (RJ)	5,0 mg N/L	Padrão de lançamento de efluentes	RIO DE JANEIRO, 1986
Decreto Estadual N° 8.468/1976	Estadual (SP)	0,5 mg N/L	Padrão de qualidade (águas classes 2 e 3)	SÃO PAULO, 1976

Para efeito de comparação, são apresentadas a seguir algumas regulações internacionais para compostos nitrogenados (Tabela 2). No Canadá, por exemplo, a concentração máxima de amônia livre permitida no lançamento de efluentes, durante um período de 12 meses consecutivos é de 1,25 mg N/L, a 15°C ± 1°C (CANADÁ, 2019).

Nos Estados Unidos, a EPA – *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental) define concentrações limitantes de acordo com o uso da água. Segundo a agência, a concentração de amônia permitida para a vida aquática depende de muitos fatores, como o tipo de água (doce ou salina), o pH e a temperatura do meio (EPA, 2019a).

Para água doce, são levados em conta critérios de magnitude aguda e crônica, baseados em testes com seres vivos sensíveis, considerando pH 7,0 e temperatura de 20°C. O critério para magnitude aguda (1 hora, em média), é de 17 mg TAN/L, sendo este o nitrogênio amoniacal total (do inglês *total ammonium nitrogen* – TAN). Para magnitude crônica, isto é, aproximadamente 30 dias consecutivos, é definido o valor de 1,9 mg TAN/L, com a condição de que este valor não exceda 4,8 mg TAN/L em 4 dias

dentre os 30 dias em questão. Em ambos os critérios, a recomendação é que os valores não sejam ultrapassados mais de uma vez em 3 anos (EPA, 2013).

Para águas salinas, os critérios seguem a mesma lógica, estudando espécies sensíveis, mas considerando salinidade entre 10 e 30 g/kg, além de pH entre 7,0 e 9,0 e temperatura entre 0 e 35°C. Segundo a regulamentação, os organismos não devem ser afetados por valores que não excedam 0,035 mg/L de amônia livre em 4 dias (critério para magnitude crônica) ou 0,233 mg/L para 1 hora em média (critério para magnitude aguda). Mais uma vez, ambos os critérios não devem ser superados mais de uma vez a cada 3 anos (EPA, 1989).

Em águas para consumo humano, são permitidas concentrações de nitrato de até 10000 µg/L (EPA, 2019b). Foi definido também um nível máximo de contaminante (do inglês *maximum contaminant level* - MCL) mais restritivo que se aplica a sistemas públicos de abastecimento de água de 10 mg N/L. Para nitrito, este nível é de 1 mg N/L (EPA, 2018).

**Tabela 2: Regulações internacionais para compostos nitrogenados.**

País	Concentração	Tipo de padrão	Referência
Canadá	1,25 mg NH <sub>3</sub> /L (12 meses)	Padrão de lançamento de efluentes	CANADÁ, 2019
	Magnitude aguda: 17 mg TAN/L (1 hora)	Padrão de qualidade (água doce)	EPA, 2013
	Magnitude crônica 1,9 mg TAN/L (30 dias)		
	4,8 mg TAN/L (4 dias)		
EUA	Magnitude aguda: 0,233 mg NH <sub>3</sub> /L (1 hora)	Padrão de qualidade (água salina)	EPA, 1989
	Magnitude crônica: 0,035 mg NH <sub>3</sub> /L (4 dias)		
	10000 µg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L	Padrão de qualidade (consumo humano)	EPA, 2019b
	10 mg N/L (nitrato) 1 mg N/L (nitrito)	Padrão de qualidade (sistemas públicos de abastecimento de água)	EPA, 2018

A EPA também recomenda critérios para nutrientes nas chamadas ecorregiões de lagos e reservatórios, bem como para rios e cursos d'água. Para o primeiro caso, as concentrações para nitrogênio total variam de 0,10 a 1,27 mg/L, enquanto para o segundo caso os valores ficam entre 0,12 e 2,18 mg/L, variando de acordo com a ecorregião em que se encontram (EPA, 2014).

Apesar de mais brandas que os regulamentos internacionais apresentados, na maioria das vezes as exigências da legislação brasileira quanto aos compostos nitrogenados não são atendidas diretamente quando se trata de esgoto bruto. Segundo JORDÃO *et al* (2011), o esgoto doméstico pode apresentar valores de nitrogênio total de 20 a 85 mg/L, sendo 10 a 50 mg/L constituídos por amônia. Efluentes industriais podem apresentar valores ainda mais altos, dependendo da indústria de que se trata.

Sendo assim, o tratamento secundário, tradicionalmente utilizado em estações de tratamento de esgoto (ETE) brasileiras para tratar principalmente matéria orgânica, nem sempre é capaz de remover o nitrogênio de modo a atender à legislação nacional (JORDÃO *et al*, 2011). No caso das legislações estaduais apresentadas, o atendimento é ainda mais improvável considerando somente este tipo de tratamento focado na remoção de compostos orgânicos. Se faz necessário ainda pensar no futuro, visto que as legislações tendem a se tornar cada vez mais restritivas com o passar do tempo.

### 3.3. Processos de remoção de nitrogênio

Segundo AHN (2006), compostos nitrogenados podem ser removidos por uma variedade de processos, sejam eles físico-químicos ou biológicos. Por serem mais efetivos, compactos e economicamente viáveis, os tratamentos biológicos para remoção de nitrogênio têm sido bastante difundidos. Além disso, sua operação e sua manutenção são relativamente simples, o tratamento gera menor volume de lodo e não produz subprodutos nocivos ao meio ambiente, trazendo vantagens frente a outros processos (AHN, 2006; KARTHIK *et al*, 2008; JORDÃO *et al*, 2011).

Na remoção biológica de nutrientes, consórcios microbianos são responsáveis por degradar o nitrogênio através de seu metabolismo. Assim, os substratos biodegradáveis são consumidos e transformados em produtos mais estáveis (CAO, 2014). Este tratamento, além de econômico e sustentável, elimina a necessidade de aditivos químicos.

Como o tratamento biológico se baseia nos processos naturais que ocorrem nos corpos hídricos, através do ciclo microbiano do nitrogênio e do metabolismo de compostos nitrogenados inorgânicos, implementar este tipo de processo requer conhecimento do metabolismo microbiano (ZHU *et al*, 2008).

Para se desenvolver, os microrganismos necessitam de uma fonte de carbono e de uma fonte de energia. De acordo com sua fonte de carbono, os seres podem ser classificados em autótrofos, isto é, seres cuja fonte é o carbono inorgânico (dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>), ou em heterótrofos, que se utilizam do carbono orgânico. Organismos autótrofos gastam mais energia para síntese celular do que os heterótrofos, resultando em menores taxas de crescimento, já que a conversão de CO<sub>2</sub> para compostos celulares requer um processo redutivo, o que necessita de uma grande quantidade de energia (METCALF *et al*, 2003).

Uma segunda classificação pode ser feita com base na fonte de energia: seres fototróficos ou quimiotróficos. Os primeiros produzem sua energia através de uma fonte luminosa, enquanto os outros obtêm energia a partir de reações químicas. A energia produzida em ambos os casos envolve transferência de elétrons. Em reações aeróbias, oxigênio é o aceptor de elétrons. Já no caso de reações anóxicas, nitrito e nitrato podem ser aceptores de elétrons no processo chamado de desnitrificação (METCALF *et al*, 2003).

De acordo com estas classificações, pode-se dizer que os microrganismos responsáveis pela nitrificação são autótrofos e quimiotróficos, enquanto os responsáveis pela desnitrificação se diferenciam por serem heterótrofos. Portanto, para fazer uso destes seres no tratamento biológico, é necessário atender às suas necessidades de carbono e energia de forma adequada.

### 3.3.1. Nitrificação e desnitrificação

No tratamento biológico de efluentes, a metabolização dos compostos nitrogenados é realizada essencialmente em duas etapas: a nitrificação e a desnitrificação (Figura 2). Estas etapas são realizadas de formas diferentes, tanto no que se refere às bactérias que atuam, quanto nas condições do processo e nos substratos utilizados.

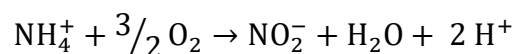
**Figura 2: Transformação do nitrogênio ao longo dos processos de nitrificação (oxidação) e desnitrificação (redução) (Elaboração própria).**



Considerada a etapa crítica no processo de remoção biológica de nitrogênio, a nitrificação é a oxidação do nitrogênio amoniacal, que tem como produto final o nitrato (TSUNEDA *et al*, 2003). Como mencionado, as bactérias nitrificantes são conhecidas por serem autotróficas quimiossintetizantes. Além disso, são aeróbias obrigatórias, visto que o oxigênio é o aceptor final de elétrons da oxidação (RITTMANN *et al*, 2001).

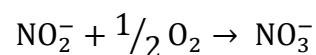
O processo de nitrificação é separado em duas fases. Na primeira fase, chamada nitrificação, o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrito por meio das bactérias oxidadoras de amônia (BOA) (Reação 2). Gêneros de bactérias com prefixo *Nitroso-* são comuns, em especial a *Nitrosomonas*, mas também são conhecidos na literatura os gêneros *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosolobus*, *Nitrosorobrio* e *Nitrosovibrio* (RITTMANN *et al*, 2001; METCALF *et al*, 2003).

**Reação 2: Reação de nitritação.**



Em seguida, na nitratação, ocorre a transformação de nitrito em nitrato mediada por bactérias oxidadoras de nitrito (BON) (Reação 3). Para esta segunda fase, o gênero *Nitrobacter* é um forte exemplo, mas também são comuns outros gêneros iniciados por *Nitro-*, como *Nitrococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrospina*, *Nitrooystis* e *Nitrocystis* (RITTMANN *et al*, 2001; METCALF *et al*, 2003).

**Reação 3: Reação de nitratação.**



Para a reação global são necessários 4,57 g  $\text{O}_2$ /g N oxidado, sendo 3,43 g  $\text{O}_2$  para oxidação do nitrogênio amoniacal e 1,14 g  $\text{O}_2$  para oxidação do nitrito (METCALF *et al*, 2003). A liberação de energia está entre 58 e 84 kcal/mol para o processo de nitritação e entre 15,4 e 20,9 kcal/mol para a nitratação, o que implica dizer que bactérias do tipo

BOA obtêm mais energia por mol de nitrogênio oxidado do que as classificadas como BON. Desta forma, considerando-se que a produção de novas células é proporcional à energia liberada, espera-se que a concentração de bactérias oxidadoras de amônia seja maior que a de bactérias oxidadoras de nitrito no meio (RITTMANN *et al*, 2001; BASSIN, 2008).

A Reação 4 apresenta a reação global da nitrificação. Deve-se observar que, por conta da liberação de H<sup>+</sup>, o processo de nitrificação tende a tornar o meio mais ácido, caso não haja alcalinidade suficiente para neutralizar os íons liberados (AHN, 2006; RUSTEN *et al*, 2006).

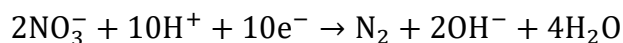
**Reação 4: Reação global de conversão do amônio a nitrato.**



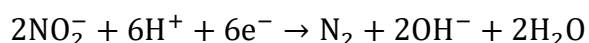
A desnitrificação é a segunda etapa do processo, que efetivamente remove o nitrogênio das águas. Segundo RITTMANN *et al* (2001), a desnitrificação é a redução de nitrito ou nitrato para nitrogênio gasoso. As bactérias desnitrificantes são classificadas como heterotróficas, quimiossintetizantes e anaeróbias facultativas, isto é, utilizam o carbono orgânico e podem realizar sua respiração com nitrito e nitrato quando o oxigênio é limitante. No tratamento biológico, esta capacidade é explorada, visto que a desnitrificação ocorre em condições anaeróbias, nas quais o nitrito ou o nitrato são os aceptores finais de elétrons da reação (RITTMANN *et al*, 2001).

A segunda etapa da remoção de nitrogênio é realizada por diversos gêneros de bactérias como *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Paracoccus*, *Thiobacillus* através de 4 enzimas diferentes e pode ser representada de forma resumida (Reação 5 e Reação 6) pela variação do estado de oxidação do nitrogênio, de +5 (nitrato) ou de +3 (nitrito), para 0 (nitrogênio gasoso) (RITTMANN *et al*, 2001; METCALF *et al*, 2003).

**Reação 5: Reação de desnitrificação a partir do íon nitrato.**



**Reação 6: Reação de desnitrificação a partir do íon nitrito.**



### 3.3.2. Fatores que influenciam o processo de nitrificação

Apesar do conceito relativamente simples, no qual o metabolismo microbiano é responsável por transformar as substâncias que se deseja remover do efluente, o controle desse tratamento pode ser bastante complexo, visto a grande quantidade de variáveis que podem afetá-lo. Por isso, é necessário atuar nas condições ideais do sistema quando se espera obter resultados satisfatórios, sendo, portanto, imprescindível conhecer os parâmetros que afetam o processo de nitrificação (Tabela 3).

**Tabela 3: Fatores que influenciam o processo de nitrificação.**

Fatores	
pH	Alcalinidade
Temperatura	Oxigênio dissolvido
Tipo de crescimento da biomassa	Presença de matéria orgânica
Substâncias presentes no meio	Carga aplicada

Segundo METCALF *et al* (2003), o crescimento de microrganismos é sensível a flutuações de pH e temperatura. A maioria das bactérias não suporta pH abaixo de 4,0 ou acima de 9,5. No caso das bactérias que participam da nitrificação, seu desenvolvimento se dá melhor em condições levemente alcalinas. Melhor desempenho do processo de nitrificação é atingido em pH entre 7,5 e 8,0, mas podem ser atingidas taxas razoáveis em torno de 7,0 a 7,2 (METCALF *et al*, 2003). De acordo com FLECK *et al* (2015), o rendimento da nitrificação diminui consideravelmente em pH abaixo de 6,0.

A alcalinidade também assume papel importante no processo, já que o tamponamento do meio de reação garante estabilidade ao pH. São consumidos 7,14 g  $\text{CaCO}_3/\text{g N}$  oxidado (o equivalente a 8,70 g  $\text{HCO}_3^-/\text{g N}$  oxidado) e deve-se ter atenção, pois, muitas vezes, pequenas variações de pH podem representar um grande consumo de alcalinidade (METCALF *et al*, 2003; BASSIN, 2008; FLECK *et al*, 2015).

Sabe-se que, em geral, temperaturas muito elevadas ou muito baixas afetam o crescimento das bactérias. VAN HAADEL *et al* (2009) afirmam que há uma forte dependência de temperaturas iguais ou maiores que 20°C no crescimento de bactérias nitrificantes. Outros autores já atingiram resultados ótimos com temperaturas entre 30 e 35°C para BOA e entre 35 e 40°C para BON (JONES *et al*, 1980; GRUNDITZ *et al*,



2001; BAE *et al.*, 2002). Mas estudos apontam que, apesar de extremos de temperatura dificultarem o processo, especialmente no caso de temperaturas mais baixas, já foi possível tratar efluentes nitrogenados com temperaturas entre 4°C e 45°C com taxas de remoção significativas (BASSIN, 2008; DELATOLLA *et al.*, 2009b; SHORE *et al.*, 2012).

Por conta da nitrificação ser um processo aeróbio, o oxigênio dissolvido (OD) é um fator chave. A temperatura influencia na concentração de oxigênio no meio, visto que quanto mais alta a temperatura, menor a solubilidade do gás. De acordo com METCALF *et al.* (2003), o OD pode inibir a nitrificação quando em concentrações menores que 0,50 mg/L. WIESMANN (1994), por sua vez, afirma que a concentração mínima necessária de OD para BOA é de 0,3 mg/L, enquanto para BON é de 1,1 mg/L.

O tipo de crescimento dos microrganismos também afeta a nitrificação, seja ele com biomassa em suspensão ou aderida, especialmente por conta da difusão de oxigênio no meio. A faixa de OD necessária para sistemas com biomassa em suspensão é de 0,5 a 2,5 mg/L de acordo com BASSIN (2008). Em reatores com biofilme, isto é, de biomassa aderida, o nível de oxigênio requerido é maior, por conta da resistência à difusão dentro do biofilme. Quando o oxigênio é limitante, o prejuízo se mostra maior para BON do que para BOA, resultando numa nitrificação incompleta, com maiores concentrações de nitrito no efluente (METCALF *et al.*, 2003; CAMPOS *et al.*, 2007).

A presença de matéria orgânica em relação à concentração de nitrogênio (razão C/N) também deve ser levada em consideração. Elevadas concentrações de carbono no efluente resultam em um maior desenvolvimento de bactérias heterotróficas que, por possuírem maiores taxas de crescimento, competem por oxigênio, nutrientes e espaço com as bactérias responsáveis pela nitrificação (RITTMANN *et al.*, 1992; FURUMAI *et al.*, 1994).

RUSTEN *et al.* (2006) afirmam que com uma carga orgânica de 1 g DBO<sub>5</sub>/m<sup>2</sup>d, atingiu-se uma taxa de remoção de nitrogênio amoniacal total (TAN) de 1 g N/m<sup>2</sup>d com uma concentração de OD de 5 mg/L. Para atingir a mesma taxa de remoção de amônia com uma carga orgânica de 3 g DBO<sub>5</sub>/m<sup>2</sup>d, foi necessário operar o reator com uma concentração de OD de 8 mg/L. Por isso, quando há matéria orgânica presente no meio, seja ela particulada ou solúvel, a nitrificação pode ser afetada e até inibida (FIGUEROA *et al.*, 1992).

Segundo FURUMAI *et al* (1994), sistemas de biomassa aderida tornam a nitrificação mais estável, beneficiando o crescimento das bactérias que realizam este processo, já que elas têm um crescimento mais lento. Enquanto as bactérias heterotróficas se localizam na parte mais externa do biofilme, as autotróficas encontram-se em camadas mais profundas. Esta relação protege as bactérias nitrificantes do desprendimento do biofilme, porém, dificulta a difusão de OD (FURUMAI *et al*, 1994).

Estes fatores podem se configurar em benefício ou em prejuízo dependendo das condições apresentadas. FIGUEROA *et al* (1992) conseguiram atingir taxas de remoção de amônia de 2,2 e 0,7 g N/m<sup>2</sup>d para cargas de DBO de 2 e 8 g DBO/m<sup>2</sup>d respectivamente, em um contactor biológico rotativo (do inglês *Rotating Biological Contactor* – RBC). De acordo com o estudo, o aumento da espessura do biofilme é diretamente proporcional ao aumento da carga orgânica aplicada, o que dificulta a difusão de oxigênio para o interior da biomassa, onde as bactérias nitrificantes se encontram, já que as heterotróficas se sobrepõem a estas no biofilme (FIGUEROA *et al*, 1992; RITTMANN *et al*, 1992).

Tratando-se de sistemas de biomassa aderida, deve ser observada também a possibilidade de entupimento dos suportes utilizados, especialmente em situações de excesso de carga. YOUNG *et al* (2016) avaliaram três tipos de suporte em reatores MBBR e afirmaram que suportes com espaços entupidos diminuem a área superficial efetiva do suporte e resultam em menores taxas de remoção de amônia. BASSIN *et al* (2016), por outro lado, estudaram o aumento gradual de cargas orgânicas, atingindo até 12,8 g DQO/m<sup>2</sup>d e mantendo altos níveis de remoção de amônia apesar da saturação dos suportes.

Em sistemas com biomassa em suspensão que contenham ambos os tipos de bactérias, deve-se ter atenção com tempo de retenção hidráulica (TRH) do sistema, bem como o tempo de retenção de sólidos, pois eles definirão o nível de atuação das nitrificantes em função da difusão do OD e dos substratos (METCALF *et al*, 2003).

Nota-se, portanto, a relevância da relação entre o aumento da carga orgânica e da concentração de OD com a eficiência da remoção de amônia. Por este motivo, segundo METCALF *et al* (2003), quando há DBO carbonácea no efluente a ser tratado, a recomendação é que esta seja removida antes da etapa de nitrificação.

Além das fontes de carbono e de energia, necessidades básicas de qualquer ser vivo, os nutrientes podem ser o fator limitante para o crescimento das bactérias que

realizam a nitrificação. Segundo METCALF *et al* (2003), os principais nutrientes necessários à vida dos microrganismos são nitrogênio, enxofre, fósforo, potássio, magnésio, cálcio, ferro, sódio e cloro. No entanto, além destes, chamados macronutrientes, também são necessários outros nutrientes em menor quantidade. Micronutrientes como zinco, manganês, molibdênio, selênio, cobalto, cobre e níquel são compostos constituintes do material celular e sua ausência pode afetar o crescimento dos microrganismos (METCALF *et al*, 2003).

Apesar de serem substâncias essenciais, o excesso de nutrientes pode ser prejudicial. METCALF *et al* (2003) afirmam que a presença de 0,25 mg/L de níquel ou até mesmo 0,10 mg/L de cobre são suficientes para inibir a nitrificação. A própria presença de nitrogênio, na forma de amônia não ionizada (NH<sub>3</sub>) ou de ácido nitroso não ionizado (HNO<sub>2</sub>), pode afetar o processo, dependendo da concentração total das espécies de nitrogênio, da temperatura e do pH do meio (METCALF *et al*, 2003).

Em relação à presença de compostos tóxicos, as bactérias nitrificantes são muito mais sensíveis à toxicidade, sendo afetadas por concentrações muito menores do que aquelas que afetariam bactérias heterotróficas. Em alguns casos, mesmo que o crescimento microbiano continue, a nitrificação é inibida (METCALF *et al*, 2003). Já em outros casos, as bactérias podem até mesmo morrer por conta da toxicidade de substâncias como solventes químicos orgânicos, aminas, proteínas, compostos fenólicos, álcoois, benzeno, sais e metais, entre outros (MOUSSA *et al*, 2006; METCALF *et al*, 2003). Fatores como pH, concentração e solubilidade da substância inibidora, presença de outras espécies e de outras moléculas no meio, concentração de sólidos suspensos e idade do lodo influenciam o grau de inibição. Mas por conta desta alta sensibilidade, muitas vezes é difícil apontar qual composto foi a fonte tóxica (METCALF *et al*, 2003).

A carga aplicada também é uma variável bastante importante, visto que pode afetar a eficiência de nitrificação. Para cargas orgânicas em reatores com biofilme, ØDEGAARD *et al* (2000) afirmam que o fator chave para a eficiência é a taxa de remoção por área superficial efetiva. FORREST *et al* (2015) obtiveram resultados análogos para cargas nitrogenadas estáveis e moderadas, não havendo diferença significativa nos resultados de eficiência dos variados suportes utilizados no estudo. No entanto, ainda há poucos estudos sobre como altas cargas de nitrogênio amoniacal afetam a eficiência de remoção dos reatores.

CAMPOS *et al* (1999) atingiram efetivas taxas de conversão para cargas entre 0,5 e 7,7 kg N/m<sup>3</sup>d em um reator de lodo ativado com nitrificação, isto é, um sistema de biomassa em suspensão. YOUNG *et al* (2017b), por sua vez, investigaram a nitrificação em reatores MBBR em condições de excesso e de carência de carga. Em altas cargas (2,32 g N/m<sup>2</sup>d), a taxa de remoção máxima atingida foi de 2,13 g N/m<sup>2</sup>d. Por outro lado, em condições de carência amoniacal, o MBBR atingiu uma eficiência média de 57%, agindo como uma unidade de polimento, isto é, uma unidade complementar.

### 3.3.3. Reatores empregados na nitrificação

Os processos biológicos são comumente classificados em função da biomassa empregada (Tabela 4), sendo divididos em dois tipos: processos com biomassa em suspensão e processos com biomassa aderida a um meio de suporte, isto é, processos com biofilme. Esta classificação é baseada na forma de crescimento predominante, visto que geralmente ambas as formas coexistem. Assim, existem atualmente também os chamados reatores híbridos, nos quais tanto biomassa suspensa quanto aderida estão presentes.

**Tabela 4: Exemplos de reatores empregados na nitrificação.**

<b>Biomassa suspensa</b>	<b>Biomassa aderida</b>	<b>Híbrido</b>
Lodos ativados	Filtro biológico aerado	
Reator em batelada sequencial	Oxidação biológica de contato	Reator de leito
Lodo granular aeróbio	Sistemas alagados construídos ( <i>wetlands</i> )	móvel com biofilme

Um dos processos mais conhecidos e difundidos de biomassa em suspensão é o de lodos ativados, no qual flocos microbianos são formados pela aeração do esgoto (JORDÃO *et al*, 2011). Tradicionalmente utilizado para remoção de matéria orgânica, este processo pode ser utilizado para tratar nitrogênio amoniacal de forma eficiente (CAMPOS *et al*, 1999; CAMPOS *et al*, 2007; JORDÃO *et al*, 2011).

Este tratamento depende de alta oxigenação, tanto para formar os flocos como para manter níveis adequados de OD para os microrganismos. Além disso, o sistema conta com recirculação da maior parte do lodo produzido, o que permite maior eficiência. Somente uma parcela excessiva do lodo é retirada para tratamento e disposição final

(JORDÃO *et al*, 2011). Uma das desvantagens deste processo é a necessidade de grandes áreas para implementação, por conta dos grandes tanques de aeração e decantadores (PASTORELLI *et al*, 1999).

O uso de reatores em batelada sequencial (RBS) dá flexibilidade ao processo de lodos ativados, já que todo o sistema ocorre em um único tanque, através de etapas realizadas em sequência. Enchimento, aeração, sedimentação, retirada do efluente e repouso ou ajustes são as 5 fases utilizadas, operando a unidade de tratamento de acordo com o tempo necessário para realizar a sequência e não de acordo com o espaço necessário para todos os tanques (PASTORELLI *et al*, 1999; JORDÃO *et al*, 2011).

Uma tecnologia emergente para remoção de nutrientes baseada no uso de RBS é a de lodo granular aeróbio, capaz de remover simultaneamente nitrogênio e fósforo. Este sistema é um tanto complexo e seu controle necessita de muitos ajustes, apesar de atingir bons resultados (BASSIN *et al*, 2012)

Baseados nos processos com biomassa em suspensão, os sistemas de tratamento com biofilme são tecnologias bastante empregadas atualmente devido às suas vantagens frente aos processos tradicionais. Nestes sistemas são usados meios de suporte para crescimento do biofilme, que pode ser definido como uma matriz complexa, aderida a uma superfície, formada por microrganismos, material particulado e substâncias poliméricas extracelulares (do inglês *extracellular polymeric substances* – EPS) (METCALF *et al*, 2003).

ØDEGAARD *et al* (1994) afirmam que os processos com biofilme tornam as unidades de tratamento mais compactas, com menos requisitos de área e o resultado do tratamento é menos dependente da separação do lodo, visto que ele está aderido a uma superfície. Por este motivo, o interesse neste tipo de processo tem aumentado ao longo dos anos.

Segundo LARAZOVA *et al* (1995), culturas aderidas são menos afetadas pelas condições do meio, como pH, temperatura e nutrientes, do que aquelas em suspensão, o que torna sistemas de biomassa aderida mais estáveis. Além disso, permitem maior concentração de biomassa, aumentando, conseqüentemente, a eficiência do processo. ZHANG *et al* (2013) afirmam que alguns dos principais processos com biofilme aplicados para remoção de compostos nitrogenados são o filtro biológico aerado (FBA),

a oxidação biológica de contato (do inglês *Biological Contact Oxidation* – BCO) e o reator de leito móvel com biofilme (MBBR).

Os filtros biológicos aerados são exemplos de sistemas de biomassa aderida utilizados para tratamento de amônia e possuem um funcionamento de compreensão mais simples. São utilizados suportes inertes que, além de filtrar sólidos suspensos, ainda servem como superfície para o crescimento bacteriano (DELATOLLA *et al*, 2009a). A oxidação biológica de contato é realizada em reatores com biomassa aderida a suportes fixos. Nestes reatores, onde ocorrem o fluxo de efluente e a aeração, os microrganismos realizam a remoção dos compostos nitrogenados (CHU *et al*, 2011). Já foram utilizados também contactores biológicos rotativos (RBC) para remover compostos nitrogenados. O sistema consiste de uma série de discos plásticos que giram, parcialmente submersos no efluente a ser tratado. O biofilme cresce nos discos que se alternam entre o contato com o efluente e com o ar (FIGUEROA *et al*, 1992)

Outros métodos já foram utilizados para tratar nitrogênio amoniacal, como os sistemas alagados construídos, também conhecidos como *wetlands*. Estes sistemas contam com a presença de plantas cuidadosamente selecionadas para os compostos que se deseja remover, além dos microrganismos presentes no meio suporte alagado (JONES *et al*, 1980; MENDONÇA *et al*, 2012).

Por fim, o reator de leito móvel com biofilme, conhecido como MBBR, pode ser considerado um sistema híbrido, por nele coexistir biomassa aderida e suspensa (JORDÃO *et al*, 2011). Maiores detalhes acerca desse processo serão fornecidos a seguir.

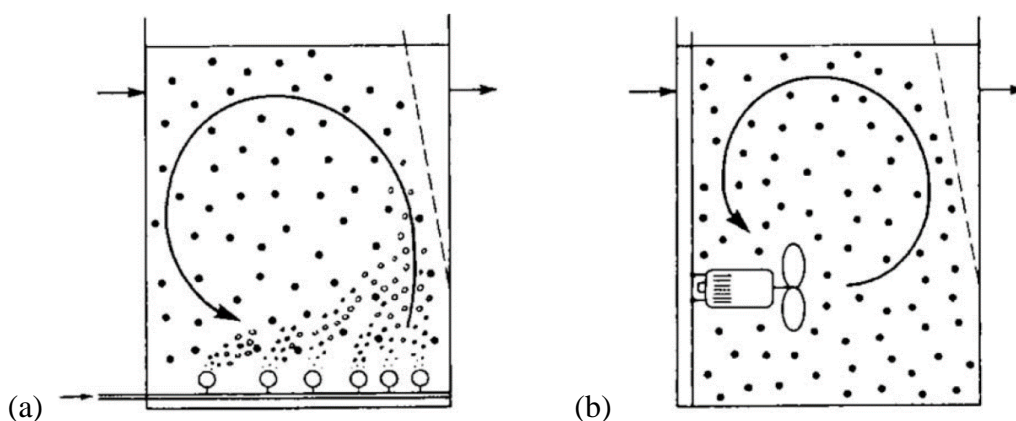
#### 3.3.4. Reator de leito móvel com biofilme (MBBR)

Originado na Noruega, no fim dos anos 80, o sistema MBBR surgiu baseado na ideia de introduzir um meio suporte flutuante em um tanque de aeração de lodos ativados, adaptando a unidade pré-existente e incorporando vantagens e excluindo as desvantagens do processo tradicional e dos processos de biofilme (RUSTEN *et al*, 2006; JORDÃO *et al*, 2011).

O objetivo com a criação desse processo era ter um reator de operação contínua, sem entupimentos, com pouca perda de carga e uma alta área superficial específica para crescimento do biofilme, o que se conseguiu utilizando pequenos suportes que se movem

dentro do efluente presente no reator (ØDEGAARD *et al*, 1994). A movimentação se dá através de aeração (Figura 3a), no caso dos reatores aeróbios, ou agitação mecânica (Figura 3b), para os reatores anóxicos ou anaeróbios (RUSTEN *et al*, 2006; JORDÃO *et al*, 2011).

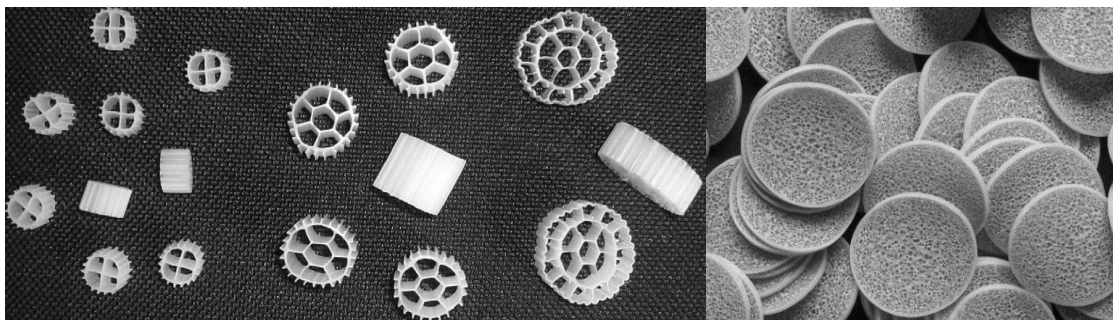
**Figura 3: Princípio do Reator de Leito Móvel com Biofilme (MBBR): reator aeróbio (a) e reator anóxico ou anaeróbio (b) (Adaptado de RUSTEN *et al*, 2006).**



Os suportes, também conhecidos como *biomedias*, são geralmente poliméricos e possuem densidade um pouco menor do que a da água. Atualmente, são encontrados em diferentes formas, tamanhos, porosidades e áreas superficiais. Recomenda-se que a fração de enchimento dos reatores esteja abaixo de 70% para permitir o livre movimento dos suportes, e, para que se mantenham dentro do reator, é colocada uma peneira na saída do mesmo (ØDEGAARD *et al*, 1994; JORDÃO *et al*, 2011).

Por conta da possibilidade de variação da fração de enchimento do reator, bem como das diversas opções de modelos de suporte (Figura 4), este sistema é muito flexível e sua capacidade pode ser aumentada ou diminuída simplesmente alterando estes fatores, provando ser vantajoso frente a outros sistemas de biomassa aderida. Além disso, como o biofilme cresce aderido às *biomedias*, não há necessidade de retrolavagem nem reciclo de biomassa, o que é uma vantagem em relação a sistemas de biomassa suspensa (ØDEGAARD *et al*, 1994; ØDEGAARD, 2006; RUSTEN *et al*, 2006).

**Figura 4: Exemplos de suportes utilizados: da esquerda para a direita, Kaldnes® K1, K2 e K3, fabricados pela AnoxKaldnes, e Mutag Biochip™, produzido pela Multi Umwelttechnologie AG (RUSTEN *et al*, 2006; MULTI UMWELTTECHNOLOGIE AG, 2019a).**



Segundo ØDEGAARD *et al* (1994), os reatores MBBR já se mostraram eficientes no tratamento de uma grande variedade de efluentes, tanto de esgotos domésticos quanto de efluentes industriais. O maior tempo de retenção de sólidos deste sistema facilita o crescimento de microrganismos de crescimento lento, como as bactérias que participam da nitrificação. Com esse tipo de reator, é possível atingir altas taxas de conversão de compostos nitrogenados com requisitos de área e volume muito menores, já que o sistema é compacto e utiliza todo o volume do tanque para crescimento da biomassa (RUSTEN *et al*, 2006; JORDÃO *et al*, 2011).

Em reatores de biomassa aderida, a nitrificação é afetada pelos fatores já discutidos anteriormente, mas o substrato limitante em geral é o oxigênio dissolvido, pela dificuldade na sua difusão através do biofilme. Por isso, concentrações mais altas de OD são necessárias para atingir uma nitrificação eficiente (RUSTEN *et al*, 2006; JORDÃO *et al*, 2011).

YOUNG *et al* (2017a) afirmam que os suportes utilizados nos sistemas MBBR protegem o biofilme da abrasão causada pela turbulência do reator. No entanto, segundo ØDEGAARD (2006), se a turbulência for baixa demais, pode haver um crescimento excessivo de biomassa, impedindo a passagem de água e substratos para o biofilme, o que pode diminuir a eficiência do reator.

De acordo com RUSTEN *et al* (2006), o histórico do biofilme, isto é, o uso anterior do suporte, também pode afetar o desempenho do sistema. Como bactérias nitrificantes são microrganismos de crescimento lento, demora um certo tempo até que o reator alcance seu potencial total. Por isso, biofilmes aclimatados a altas cargas de nitrogênio tem melhores taxas de remoção desse nutriente do que aqueles utilizados para



baixas cargas. Assim, se a nitrificação for iniciada em suportes nunca antes utilizados, um período de *start-up* com aumento lento e gradual da concentração dos compostos nitrogenados é essencial para adaptação dos microrganismos (RUSTEN *et al*, 2006).

Por suas inúmeras vantagens, os MBBR têm sido cada vez mais utilizados. Como já mencionado, o projeto do sistema deve ser baseado na área superficial efetiva, levando em conta que o formato e o tamanho dos suportes influenciam neste valor (ØDEGAARD *et al*, 2000). Estudos sobre a nitrificação em situações de aumento de carga amoniacal e ausência de matéria orgânica já obtiveram bons resultados, com eficiência de remoção de 84 e 92% para cargas de 2,36 e 2,32 g N/m<sup>2</sup>d, respectivamente (YOUNG *et al*, 2017a; YOUNG *et al*, 2017b). A ausência de substrato orgânico propicia um meio ideal para as bactérias nitrificantes, permitindo conhecer a influência da carga nitrogenada de forma isolada no processo de remoção de nitrogênio amoniacal. Existem ainda estudos sobre a influência do aumento de carga orgânica na nitrificação, com eficiências maiores que 90% para cargas de até 12,8 g DQO/m<sup>2</sup>d e 0,8 g N/m<sup>2</sup>d (BASSIN *et al*, 2016). Entretanto, ainda são encontrados poucos estudos sobre remoção de nitrogênio amoniacal tanto em presença, quanto em ausência de substrato orgânico, que investiguem faixas de carga nitrogenada mais altas.

## 4. Metodologia

Neste capítulo serão abordados os procedimentos que foram utilizados na realização deste trabalho, descrevendo a preparação do efluente sintético aplicado bem como a unidade experimental e a operação dos reatores. Serão descritas ainda as metodologias e os equipamentos utilizados nas análises.

### 4.1. Efluente

O efluente utilizado neste estudo foi preparado em laboratório semanalmente, contendo cloreto de amônio, como fonte de nitrogênio amoniacal, e bicarbonato de sódio, como fonte de carbono inorgânico. A composição completa, adaptada de BASSIN *et al* (2016), encontra-se na Tabela 5.

**Tabela 5: Composição do efluente sintético.**

Substância	Concentração (mg/L)
NH <sub>4</sub> Cl	1167
NaHCO <sub>3</sub>	2187
NaCl	111
MgSO <sub>4</sub>	27
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	27
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	40,5

As concentrações apresentadas na Tabela 5 são relativas ao início da operação e a concentração de cloreto de amônio em questão corresponde a 305 mg N/L. A composição do efluente foi alterada ao longo do estudo variando a carga de nitrogênio amoniacal de 3,80 g N/m<sup>2</sup>d a 10,55 g N/m<sup>2</sup>d, mas sem alterar a relação bicarbonato/nitrogênio de aproximadamente 7. As concentrações dos outros compostos utilizados permaneceram constantes.

Uma solução de micronutrientes também era adicionada à mistura, à razão de 0,5 mL por litro de efluente preparado (BASSIN *et al*, 2012). A Tabela 6 detalha a composição desta solução.

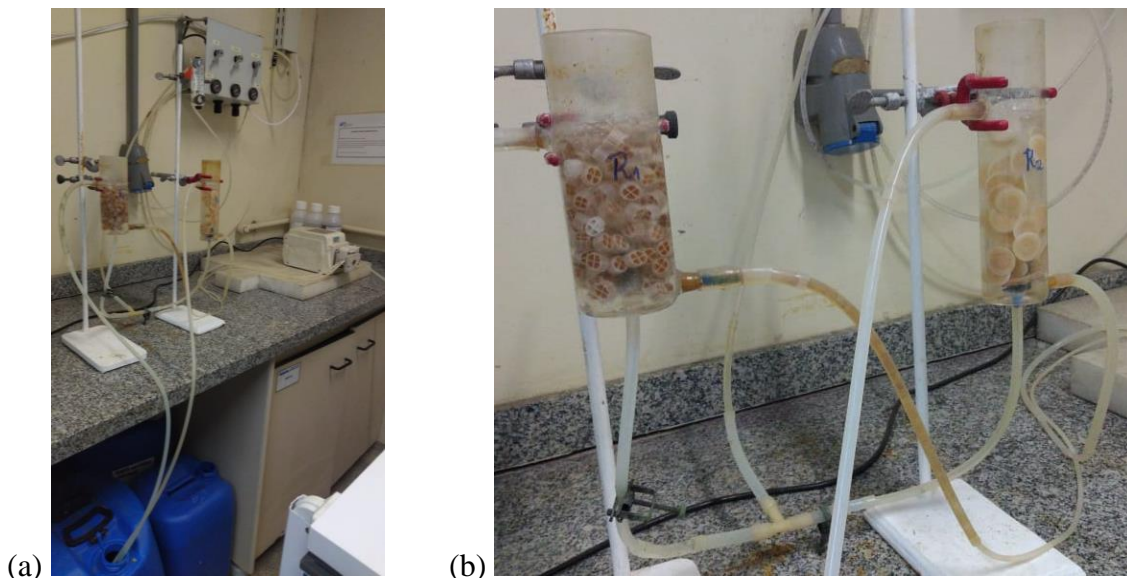
**Tabela 6: Composição da solução de micronutrientes.**

Substância	Concentração (mg/L)
EDTA	50000
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	1036
$\text{MnCl}_2$	3220
$\text{ZnSO}_4$	12354
$\text{CaCl}_2$	5540
$\text{CoCl}_2$	880
$\text{CuSO}_4$	1004
$\text{FeSO}_4$	2728

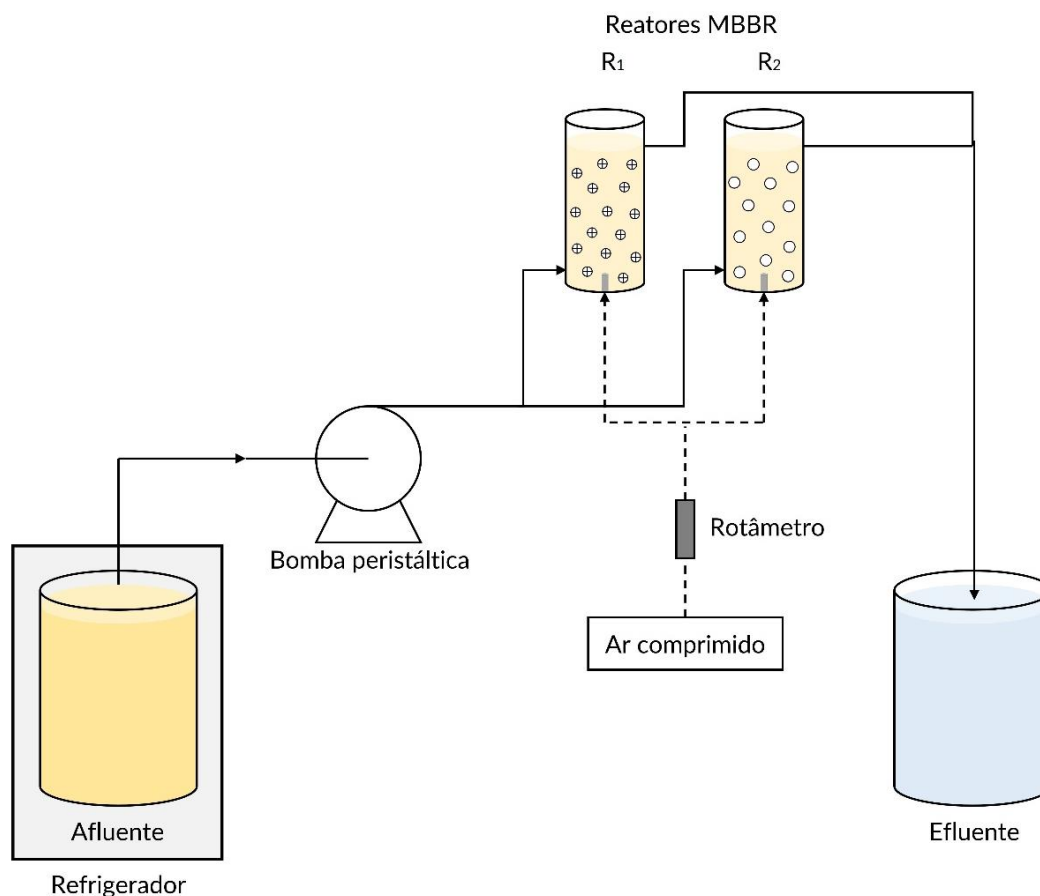
#### 4.2. Unidade experimental

O estudo foi conduzido em dois sistemas MBBR independentes, em escala de laboratório, montados conforme apresentado na Figura 5 e Figura 6. O efluente sintético, armazenado sob refrigeração a 4°C para garantir sua integridade, era alimentado aos reatores através de mangueiras de silicone com o auxílio de uma bomba peristáltica LongerPump BT100-2J.

**Figura 5: Unidade experimental (a), com destaque para os sistemas MBBR (b).**



**Figura 6: Desenho esquemático da unidade experimental.**

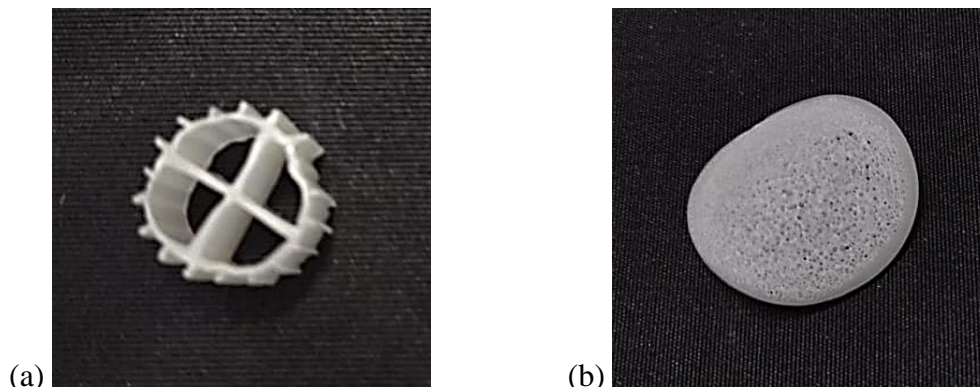


Ambos os reatores foram operados com fluxo ascendente. Em cada um dos reatores, a alimentação era realizada por um orifício na parte inferior e a saída se dava através de um orifício na parte superior, do lado oposto ao da alimentação. Os reatores, cilíndricos e feitos de vidro, possuíam o mesmo volume útil (200 mL) e foram denominados R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>.

Como suporte para crescimento do biofilme, foram selecionadas duas *biomedias*, ambas de polietileno. No reator denominado R<sub>1</sub>, foi utilizada a *biomedia* Kaldnes<sup>®</sup> K1, da fabricante AnoxKaldnes, apresentada na Figura 7a. O suporte K1 possui formato cilíndrico com uma cruz em seu interior, apresentando 7,2 mm de altura, 9,1 mm de diâmetro e densidade aparente de 150 kg/m<sup>3</sup>. Sua área superficial específica é de 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> (RUSTEN *et al*, 2006). No reator R<sub>2</sub>, utilizou-se a *biomedia* Mutag Biochip<sup>™</sup>, produzida pela Multi Umwelttechnologie AG (Figura 7b). Este suporte tem formato circular parabolóide, possui diâmetro de 22 mm, espessura de aproximadamente 1,1 mm e densidade aparente de 170 kg/m<sup>3</sup>. O seu diferencial é que, por ser poroso, uma vez colonizado, seus poros (de aproximadamente 0,5 mm) são preenchidos permanentemente

com biofilme, gerando uma área superficial específica de  $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (MULTI UMWELTTECHNOLOGIE AG, 2019b; BASSIN *et al*, 2016).

**Figura 7: Suportes utilizados no experimento: suporte Kaldnes® K1 (a), utilizado no reator R<sub>1</sub>, e suporte Mutag Biochip™ (b), utilizado no reator R<sub>2</sub>.**



Para que fosse mantida a mesma área superficial total para crescimento microbiano em ambos os reatores, foram definidas diferentes frações de enchimento em relação ao volume dos reatores (BASSIN *et al*, 2016), de acordo com a área superficial específica de cada *biomedia* utilizada (Tabela 7).

**Tabela 7: Parâmetros relacionados às *biomedias* utilizadas nos reatores.**

Reator	Suporte utilizado	Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )	Fração de enchimento (%)	Número de <i>biomedias</i>
R <sub>1</sub>	Kaldnes® K1	500	50	100
R <sub>2</sub>	Mutag Biochip™	3000	8,3	29

O oxigênio fornecido aos microrganismos, bem como a agitação dos suportes, era proporcionado através de ar comprimido introduzido no fundo dos reatores por meio de difusores cilíndricos porosos. A vazão de ar foi ajustada por meio de um rotâmetro, para garantir a mobilidade dos suportes nos reatores (BASSIN *et al*, 2016). O efluente tratado era então armazenado em uma bombona à temperatura ambiente (aproximadamente  $23^\circ\text{C}$ , mantidos através de aparelho condicionador de ar).

### 4.3. Condições operacionais

É importante ressaltar que este estudo é parte de uma pesquisa que já estava em andamento, portanto, quando este projeto foi iniciado, os reatores já estavam em operação. A pesquisa na qual este projeto se insere, tem por objetivo analisar o processo de nitrificação como um todo, utilizando uma faixa de carga aplicada mais abrangente ao longo de um período de tempo maior e realizando ainda outras análises para caracterizar todo o balanço de nitrogênio.

O crescimento das bactérias responsáveis pela nitrificação foi favorecido ao se utilizar substrato sem matéria orgânica, visto que desta forma, o crescimento de bactérias heterotróficas não seria capaz de suprimir as bactérias desejadas para o estudo. O tempo de retenção hidráulica (TRH) dos reatores foi fixado em 3 h durante todo o período de operação. Para tal, ajustou-se a velocidade de rotação da bomba, de modo a fornecer a vazão de alimentação desejada, como mostra a Tabela 8.

**Tabela 8: Parâmetros operacionais dos reatores MBBR.**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
TRH (h)	3
Vazão de alimentação (L/d)	1,6

Ao longo da operação do sistema, a concentração de cloreto de amônio no efluente sintético foi aumentada gradualmente, de modo a atender ao objetivo de avaliação da nitrificação frente ao incremento da carga de amônia. Somente a concentração de bicarbonato de sódio acompanhou este aumento, mantendo constante a relação de bicarbonato/nitrogênio em aproximadamente 7 ao longo de 6 regimes operacionais (Tabela 9), para garantir a alcalinidade necessária ao processo de nitrificação. No último regime, a faixa de carga superficial aplicada foi mais abrangente, havendo um aumento em torno de 8,0 até 10 g N/m<sup>2</sup>d. Cada carga nitrogenada foi aplicada até que a taxa conversão de amônia ficasse estável.

**Tabela 9: Regimes operacionais aplicados aos reatores MBBR.**

<b>Regime operacional</b>	<b>Carga superficial aplicada (g N/m<sup>2</sup>d)</b>	<b>Tempo de operação (dias)</b>
1	8,0	83
2	4,0	57
3	5,0	76
4	6,0	100
5	7,0	173
6	8,0 - 10,0	153

Para atingir os objetivos deste estudo, foi imprescindível determinar alguns parâmetros. Por isso, foram realizadas análises, com diferentes frequências, avaliando as amostras de entrada (AE) e de saída de ambos os reatores (A1, do reator R<sub>1</sub> e A2, do reator R<sub>2</sub>). A frequência das análises realizadas está discriminada na Tabela 10.

**Tabela 10: Relação e frequência das análises realizadas**

<b>Análise</b>	<b>Frequência analítica</b>
Nitrogênio amoniacal	2 vezes por semana
pH	2 vezes por semana
Sólidos suspensos totais (SST)	A cada 2 meses
Sólidos suspensos fixos (SSF)	A cada 2 meses
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	A cada 2 meses
Sólidos aderidos totais (SAT)	A cada 2 meses
Microscopia	Aleatória

#### 4.4. Teste de nitrificação

O teste de nitrificação foi realizado em batelada, com o objetivo de avaliar o perfil de consumo de nitrogênio amoniacal nos reatores MBBR ao longo do tempo, a partir de uma dada concentração inicial. Para isso, a bomba peristáltica foi desligada e foi adicionado a cada um dos reatores um pulso de alta concentração de cloreto de amônio. Quando a carga presente nos reatores já era alta o suficiente, não havia necessidade do pulso.

Durante um período de 4 horas, com intervalos definidos, foram retiradas amostras do reator. Os intervalos foram de 30 minutos, com exceção da primeira meia hora, na qual o intervalo foi de 15 minutos. Foram definidas as concentrações de nitrogênio amoniacal das amostras coletadas, de modo a obter a taxa volumétrica de consumo desse substrato.

Este teste foi reproduzido com a presença das *biomedias*, isto é, com os sólidos totais (aderidos e em suspensão) e com a retirada das *biomedias*, isto é, apenas com os sólidos em suspensão.

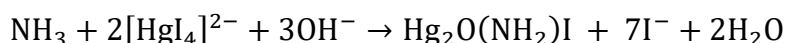
#### 4.5. Metodologia analítica

Os métodos empregados para a análise dos diversos parâmetros, bem como suas metodologias e equipamentos necessários, são relatados a seguir. São descritas as análises de nitrogênio amoniacal, pH, sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV) e sólidos aderidos totais (SAT), todas essas realizadas periodicamente ao longo do estudo, assim como a análise microscópica do biofilme, realizada pontualmente.

##### 4.5.1. Nitrogênio amoniacal

A concentração de nitrogênio amoniacal nas amostras foi determinada através do método colorimétrico de Nessler, segundo o protocolo 4500 C (APHA, 1992). O método se baseia na reação do nitrogênio amoniacal com uma solução alcalina de iodeto de mercúrio e potássio (Reação 7). Esta reação gera uma dispersão coloidal castanho-amarelada, cuja intensidade de cor é proporcional à concentração de amônia na amostra.

##### **Reação 7: Reação do nitrogênio amoniacal com o reagente de Nessler.**



Para esta análise, é necessário que as amostras sejam previamente filtradas em membranas de nitrato de celulose, com diâmetro poro de 0,45 µm. O procedimento envolve adição de 5 mL de amostra diluída e 0,1 mL do reagente de Nessler a tubos de ensaio.



Os tubos contendo a amostra são agitados e, após um período de 10 minutos, é realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-Vis Sovereign DR 2800, no comprimento de onda de 425 nm. Os ensaios foram realizados em triplicata, tanto para amostras do efluente sintético de entrada quanto para as amostras de saída dos reatores.

#### 4.5.2. pH

O pH das amostras do efluente sintético, bem como dos reatores R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>, foi determinado pelo método potenciométrico, através de um eletrodo de pH Hanna Instruments HI 2221, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,01, 6,86 e 9,18.

#### 4.5.3. Sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV)

Os sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV) da biomassa não aderida aos suportes foram determinados de acordo com os métodos 2540 D e 2540 E (APHA, 1992). Para o procedimento, realizado em triplicata, utilizou-se um volume variável de amostra (V), entre 10 e 200 mL. As amostras foram filtradas por meio de bomba de vácuo, em membrana de fibra de vidro com diâmetro de 47 mm, e colocadas em cadinhos previamente pesados (P<sub>1</sub>), para secar a 105°C por um período de 24h em estufa Icamo modelo 4.

Após esse período, o cadinho contendo a membrana foi pesado novamente (P<sub>2</sub>) em balança analítica Mettler Toledo XS205, fornecendo a concentração de SST. A partir deste procedimento, foram calculados os sólidos suspensos totais (Equação 1).

#### **Equação 1: Cálculo da concentração de SST.**

$$[\text{SST}] = \frac{P_1 - P_2}{V} \quad (\text{g/L})$$

Em seguida, o material foi submetido à calcinação em mufla Fornitec a 560°C por 1 h, sendo pesado novamente (P<sub>3</sub>) para fornecer a concentração de SSF. A Equação 2 apresenta o cálculo dos sólidos suspensos fixos.

### **Equação 2: Cálculo da concentração de SSF.**

$$[\text{SSF}] = \frac{P_1 - P_3}{V} \quad (\text{g/L})$$

A concentração de SSV foi obtida pela diferença entre os valores anteriores, representada na Equação 3.

### **Equação 3: Cálculo da concentração de SSV.**

$$[\text{SSV}] = [\text{SST}] - [\text{SSF}] \quad (\text{g/L})$$

#### **4.5.4. Sólidos aderidos totais (SAT)**

A análise de sólidos aderidos totais (SAT) sofreu uma mudança de procedimento durante o estudo, pois percebeu-se que, por conta do preenchimento permanente dos poros das *biomedias* Mutag Biochip™ com biofilme, o método anterior não fornecia resultados confiáveis. Por este motivo, foram desconsiderados os resultados anteriores ao 5º regime operacional.

O método adotado para quantificação de SAT, adaptado de SHORE *et al* (2012), utiliza 3 *biomedias* de cada um dos reatores. Estas *biomedias* foram colocadas em um cadinho previamente pesado ( $P_1$ ) e levadas à estufa Icamo modelo 4 por um período de 4 horas a 105°C. Este conjunto foi pesado novamente ( $P_2$ ) em balança analítica Mettler Toledo XS205. A diferença entre a massa média final e a massa média encontrada para 100 *biomedias* limpas e secas ( $P_0$ ) permitiu quantificar os SAT em uma *biomedia* (Equação 4).

### **Equação 4: Cálculo da quantidade de SAT em uma biomedia.**

$$\text{SAT}_{\text{biomedia}} = \frac{P_2 - P_1}{3} - P_0 \quad (\text{g/biomedia})$$

Considerando o volume do reator e a quantidade de *biomedias* presentes (n), foi possível estimar a concentração de SAT para o reator. A Equação 5 mostra o cálculo utilizado.

### **Equação 5: Cálculo da quantidade de SAT no reator.**

$$\text{SAT}_{\text{reator}} = \text{SAT}_{\text{biomedia}} \times n \quad (\text{g/reator})$$

#### 4.5.5. Microscopia do biofilme

Para observar a biomassa aderida aos suportes, foram retiradas 2 *biomedias* de cada reator em 3 ocasiões ao longo do último regime operacional. Os suportes coletados foram fotografados em microscópio com câmera acoplada Zeiss Axio Zoom.V16 para visualizar a estrutura do biofilme aderido às *biomedias*.

#### 4.6. Procedimento de cálculo

##### 4.6.1. Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal

Os resultados de absorvância obtidos no espectrofotômetro UV-Vis foram utilizados primeiramente para calcular a concentração do íon amônio presente na solução, de acordo com a equação da curva de calibração do equipamento, atualizada a cada preparação da solução de Nessler. A partir desse dado, foi calculada a concentração de nitrogênio amoniacal, de acordo com a Equação 6:

**Equação 6: Cálculo da concentração de nitrogênio amoniacal.**

$$[N_{\text{NH}_4^+}] = \frac{[\text{NH}_4^+] \times \text{MM}_\text{N}}{\text{MM}_{\text{NH}_4^+}} \text{ (mg/L)}$$

Onde  $[N_{\text{NH}_4^+}]$  é a concentração de nitrogênio na forma de amônia,  $[\text{NH}_4^+]$  é a concentração média calculada para o íon amônio e MM é a massa molar dos compostos em questão, nitrogênio e íon amônio.

A eficiência de remoção global ( $\eta$ ) de cada um dos reatores foi calculada a partir do valor médio da concentração de íon amônio na amostra de entrada (AE) e na amostra de saída (AS), como pode ser visto na Equação 7.

**Equação 7: Cálculo da eficiência de remoção de amônia.**

$$\eta = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{AE}} - [\text{NH}_4^+]_{\text{AS}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{AE}}} \times 100 \text{ (\%)}$$

#### 4.6.2. Carga de nitrogênio amoniacal

Foram calculadas também as cargas de nitrogênio amoniacal envolvidas no processo para cada um dos reatores. Na Equação 8, pode ser visto o cálculo da carga de amônia aplicada aos reatores:

**Equação 8: Cálculo da carga de amônia aplicada aos reatores.**

$$C_{\text{aplicada}} = \frac{[N_{\text{AE}}] \times V_{\text{reator}}}{\text{TRH} \times (A_{\text{sup}} \times \text{FE} \times V_{\text{reator}})} \quad (\text{g N/m}^2\text{d})$$

Onde  $[N_{\text{AE}}]$  é a concentração de nitrogênio amoniacal de entrada,  $V_{\text{reator}}$  é volume do reator em questão,  $Q$  é a vazão aplicada aos reatores,  $\text{TRH}$  é o tempo de retenção hidráulica,  $A_{\text{sup}}$  é a área superficial específica da *biomedia* utilizada e  $\text{FE}$  é a fração de enchimento.

O cálculo da carga de amônia na saída dos reatores é exibido na Equação 9:

**Equação 9: Cálculo da carga de amônia na saída dos reatores.**

$$C_{\text{saída}} = \frac{[N_{\text{AS}}] \times V_{\text{reator}}}{\text{TRH} \times (A_{\text{sup}} \times \text{FE} \times V_{\text{reator}})} \quad (\text{g N/m}^2\text{d})$$

Onde  $[N_{\text{AS}}]$  é a concentração de nitrogênio amoniacal de saída.

Na Equação 10, finalmente, a carga removida é calculada pela diferença das duas anteriores.

**Equação 10: Cálculo da carga de amônia removida.**

$$C_{\text{removida}} = C_{\text{aplicada}} - C_{\text{saída}} \quad (\text{g N/m}^2\text{d})$$

## 5. Resultados e Discussão

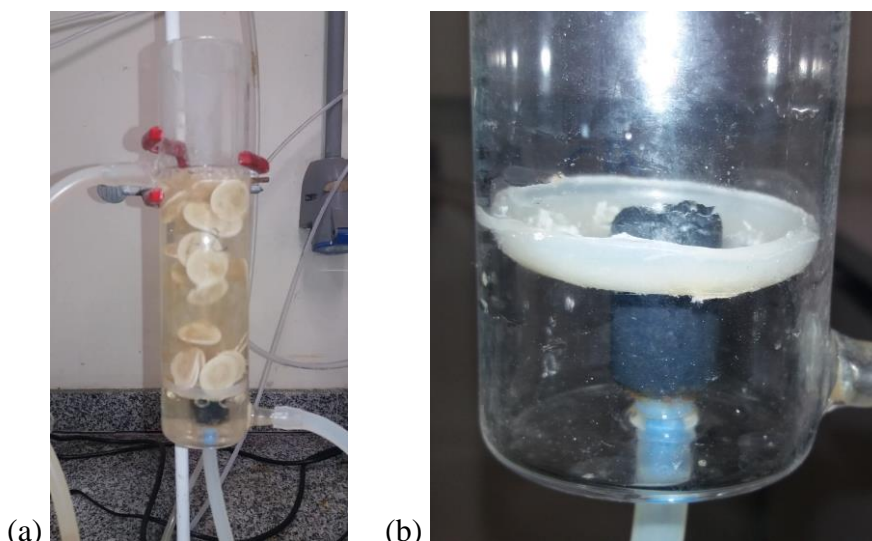
Neste capítulo, serão apresentados resultados referentes ao estudo experimental proposto neste trabalho. O desempenho da nitrificação em sistemas MBBR com dois tipos de suporte diferentes será descrito e avaliado com base nas análises realizadas.

### 5.1. Operação dos reatores

Ambos os reatores MBBR foram responsáveis pela nitrificação do efluente sintético, de forma independente. Os parâmetros operacionais se mantiveram constantes ao longo de todo o experimento e os regimes foram divididos com base no aumento da carga aplicada, que variou de 3,80 até 10,55 g N/m<sup>2</sup>d ao longo de toda a operação.

A vazão de ar empregada garantiu que o OD não fosse limitante à nitrificação, além de permitir uma boa agitação das *biomedias* em ambos os reatores durante a maior parte do projeto. No entanto, durante o 4º regime operacional, percebeu-se que as *biomedias* do reator R<sub>2</sub> estavam se acumulando no fundo do reator, abaixo do difusor de ar. Devido ao maior crescimento da biomassa por conta da alta carga de nitrogênio amoniacal aplicada, as *biomedias* tornaram-se mais pesadas e, portanto, mais propensas a afundar. Para impedir que isso ocorresse, foi inserido um suporte polimérico na altura do difusor de ar (Figura 8), de modo que elas permanecessem em movimento e sob a concentração de OD adequada.

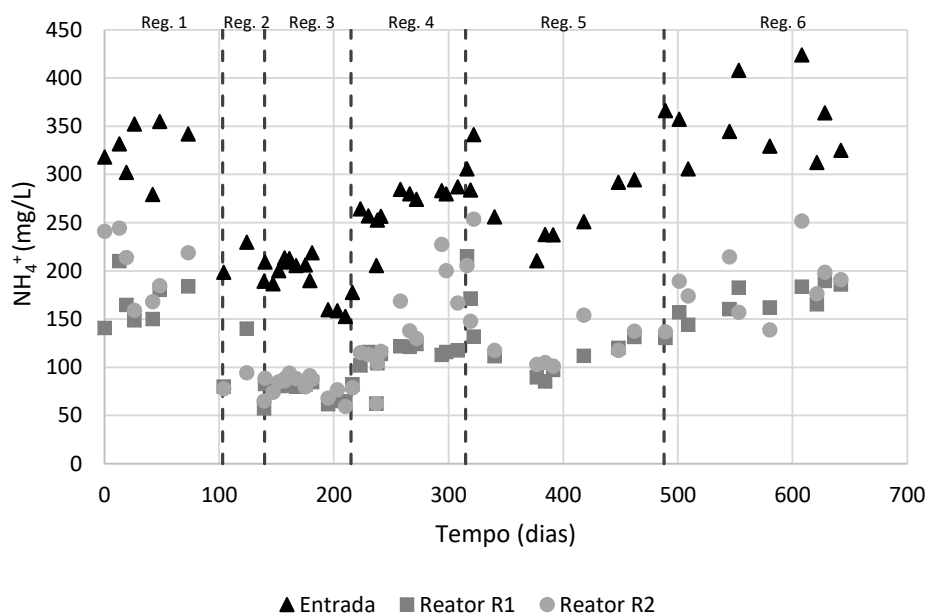
**Figura 8: Suporte utilizado no reator R<sub>2</sub> para evitar que as *biomedias* afundassem: reator em funcionamento com o suporte já inserido (a) e destaque do suporte no reator vazio (b).**



## 5.2. Remoção de amônia

A remoção de amônia foi avaliada com base nas concentrações, cargas e eficiências atingidas pelos reatores MBBR. Na Figura 9, são apresentadas as concentrações de amônia de entrada e saída dos reatores ao longo de todos os regimes operacionais.

**Figura 9: Concentrações de amônia de entrada (▲) e de saída dos reatores R1 (■) e R2 (●) ao longo da operação. As linhas tracejadas representam a separação dos regimes operacionais.**



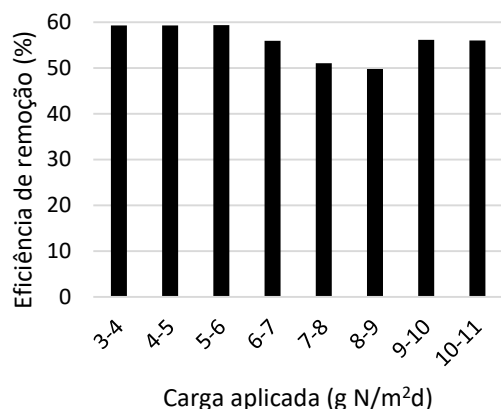
Como dito anteriormente, este estudo é parte de um projeto mais abrangente. Por esse motivo, somente entre o primeiro e o segundo regimes operacionais a concentração de amônia na entrada diminuiu. Ao longo dos outros regimes, a concentração aumentou como planejado, de modo que fosse possível avaliar a remoção de amônia frente ao incremento da carga de entrada.

É possível observar na Figura 9 que as concentrações de saída do reator R<sub>1</sub>, preenchido com *biomedia* Kaldnes<sup>®</sup> K1, são, em geral, menores que aquelas do reator R<sub>2</sub>, que foi preenchido com suportes Mutag Biochip<sup>™</sup>. Além disso, percebe-se que o aumento da concentração amoniaca afetou a remoção biológica, o que indica uma inibição dos microrganismos pela alta carga aplicada. Após um período de aclimação, a concentração de saída volta a diminuir, aumentando a eficiência de remoção.

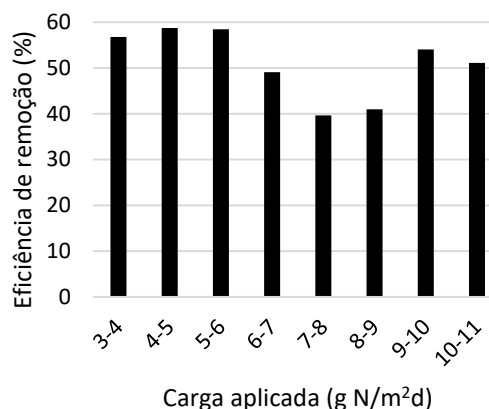
Na Figura 10, é apresentada a eficiência de remoção dos reatores por faixas de carga aplicada.

**Figura 10: Eficiências médias de remoção de amônia atingidas pelos reatores R<sub>1</sub> (a) e R<sub>2</sub> (b) em relação às faixas de carga aplicadas.**

(a) Reator R<sub>1</sub> (Kaldnes® K1)



(b) Reator R<sub>2</sub> (Mutag Biochip™)



Nota-se que a eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal de ambos os reatores foi afetada pelo aumento da carga nitrogenada. A eficiência global nunca superou os 70% ao longo do estudo (entre 29,7 e 69,6% para o reator R<sub>1</sub> e entre 19,6 e 69,6% para o reator R<sub>2</sub>).

Os gráficos mostram como o aumento da carga aplicada influenciou na eficiência de remoção de amônia. Apesar de não muito brusca, a eficiência sofreu uma queda. Os maiores valores de eficiência foram encontrados para cargas aplicadas de 4,71 g N/m<sup>2</sup>d para o reator R<sub>1</sub> e 5,11 g N/m<sup>2</sup>d para o reator R<sub>2</sub>, enquanto os menores ocorreram em cargas de 7,05 e 7,61 g N/m<sup>2</sup>d, respectivamente.

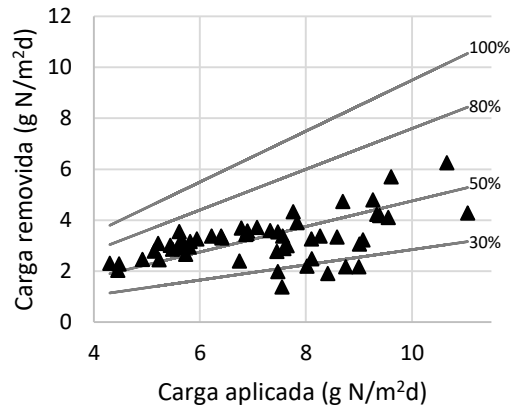
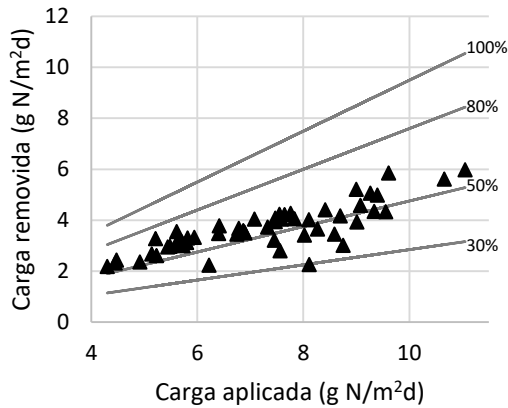
Não foi possível identificar nenhuma tendência futura de incremento ou diminuição na eficiência. A oscilação nos valores sugere que a eficiência possa estar atingindo uma estabilização. Apesar disso, é possível perceber que o reator R<sub>1</sub> atingiu eficiências maiores que o reator R<sub>2</sub> para todas as faixas de carga estudadas.

A carga removida é relacionada a sua respectiva carga aplicada na Figura 11.

**Figura 11: Relação entre carga aplicada e carga removida para os reatores R<sub>1</sub> (a) e R<sub>2</sub> (b).**

(a) Reator R<sub>1</sub> (Kaldnes® K1)

(b) Reator R<sub>2</sub> (Mutag Biochip™)



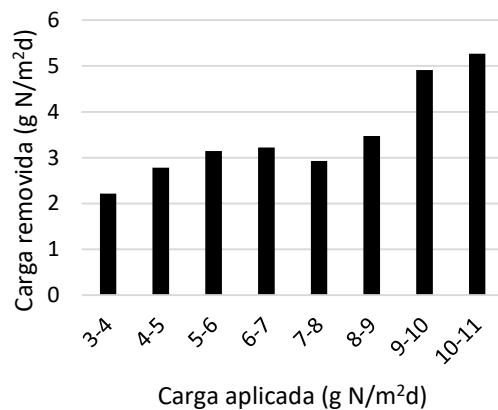
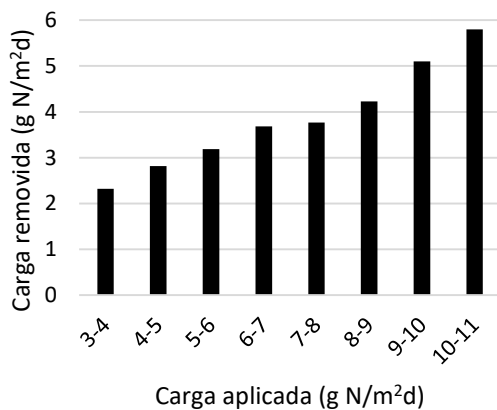
É possível perceber também nestes gráficos a estabilidade do desempenho dos reatores, visto que a maioria dos pontos para ambos os sistemas se concentra próximo à linha de base de 50% de remoção. Entretanto, além da eficiência, é essencial avaliar a carga removida, já que a carga aplicada não foi constante. Observa-se que mesmo com o aumento de carga amoniacal, ainda foi possível remover metade do que foi aplicado em grande parte do tempo. Os maiores valores de cargas removidas atingidos foram 5,98 g N/m<sup>2</sup>d e 6,25 g N/m<sup>2</sup>d para os reatores R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>, para cargas de 10,55 e 10,16 g N/m<sup>2</sup>d, respectivamente.

Na Figura 12 são apresentadas as cargas removidas por faixas de carga aplicada.

**Figura 12: Cargas removidas médias em relação às faixas de carga aplicadas aos reatores R<sub>1</sub> (a) e R<sub>2</sub> (b).**

(a) Reator R<sub>1</sub> (Kaldnes® K1)

(b) Reator R<sub>2</sub> (Mutag Biochip™)

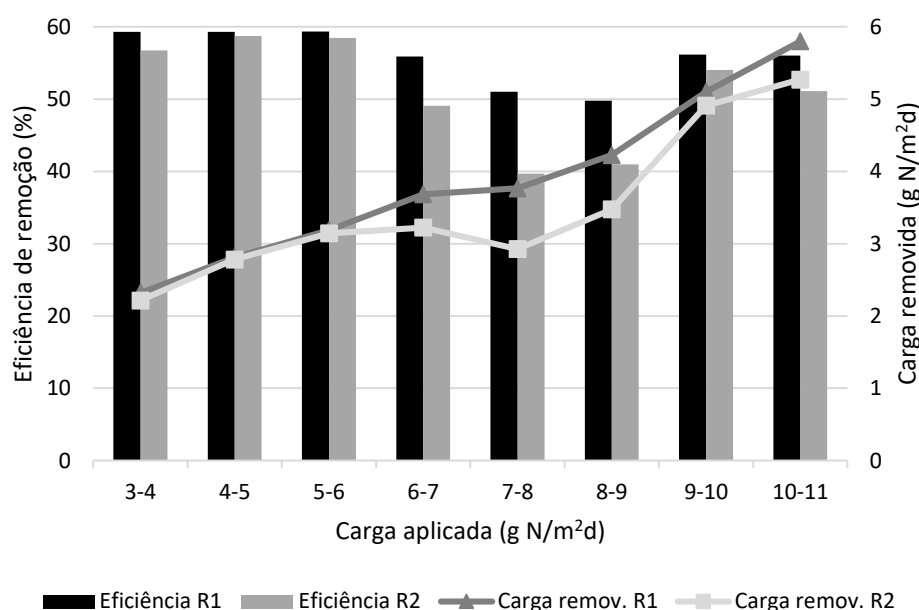




Apesar da aparente estabilidade da eficiência, a carga removida aumentou em valores absolutos, acompanhando o acréscimo de carga aplicada. É possível perceber mais uma vez que, no reator R<sub>2</sub>, as cargas removidas são menores que aquelas obtidas no reator R<sub>1</sub> para os mesmos valores de carga de entrada.

Os resultados de eficiência e carga removida de ambos os reatores são visualizados na Figura 13 para melhor comparação.

**Figura 13: Comparação entre os resultados de eficiência de remoção e carga removida de ambos os reatores, em relação às faixas de carga aplicadas.**



Através da Figura 13, constata-se que o MBBR preenchido com *biomedias* Kaldnes® K1 obteve melhores resultados ao longo de todo o estudo, apesar de ambos os reatores terem atingido o mesmo valor de eficiência máxima e do reator R<sub>2</sub> ter alcançado um maior valor absoluto de carga removida que o reator R<sub>1</sub>. O reator R<sub>1</sub> mostrou-se mais estável, atingindo melhores resultados de eficiência e carga removida mesmo quando a carga de entrada já atingia níveis muito mais altos.

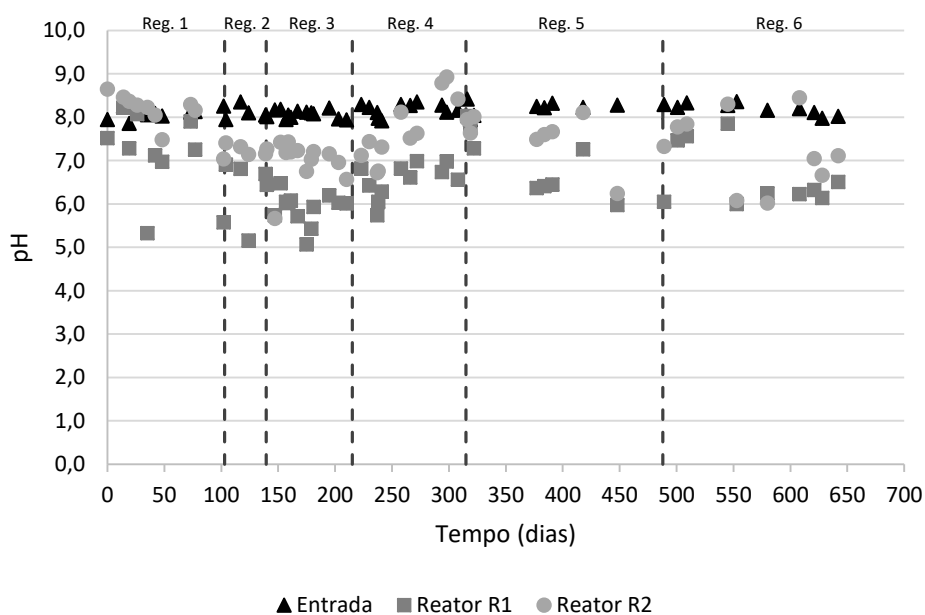
O desempenho dos reatores foi bastante estável, atingindo aproximadamente 55% de eficiência para o R<sub>1</sub> e 50% para o R<sub>2</sub> ao longo da operação apesar do aumento da carga de entrada. Outros pesquisadores, utilizando variados tipos de suportes, reportam maiores eficiências para cargas mais baixas. YOUNG *et al* (2017a), por exemplo, atingiram valores de 84% de eficiência para cargas de 2,36 g N/m²d, enquanto FORREST *et al* (2015) conseguiram alcançar remoções de até 99% com cargas aplicadas de 1,89 g N/m²d.

BASSIN *et al* (2016) observaram a remoção de 90% para uma carga de nitrogênio afluente de 0,8 g N/m<sup>2</sup>d, mesmo com a imposição de altas cargas orgânicas de 12,8 g DQO/m<sup>2</sup>d. Isso pode indicar que a baixa eficiência atingida neste estudo seja uma consequência das altas cargas amoniacais às quais os microrganismos foram submetidos.

### 5.3. Acompanhamento do pH

Durante todo o estudo, o pH de entrada do efluente e de saída dos reatores foi determinado, para garantir que estivessem em condições adequadas para a nitrificação. Os resultados das análises podem ser observados na Figura 14.

**Figura 14: Variação do pH ao longo do tempo de operação para entrada (▲), reator R<sub>1</sub> (■) e reator R<sub>2</sub> (●).**



Foram obtidos os valores médios de 8,14 para o efluente sintético, 6,45 para o reator R<sub>1</sub> e 7,44 para o reator R<sub>2</sub>, sendo apontada a maior variação nos valores para o reator R<sub>1</sub>. Segundo RUSTEN *et al* (2006), a diminuição do pH é esperada no processo de nitrificação, o que foi controlado neste estudo pelo uso de bicarbonato de sódio, para o controle de alcalinidade, e pela presença de um tampão, composto de fosfatos de potássio monobásico e dibásico. Apesar disso, houve uma queda no pH de ambos os reatores, o que pode ter sido causado pela nitrificação de efluente contendo altas cargas nitrogenadas. Ao mesmo tempo, é possível que o pH mais ácido também tenha sido um obstáculo ao processo, dificultando a remoção do nitrogênio amoniacal do afluente.

#### 5.4. Avaliação da concentração de sólidos suspensos e aderidos

Por conta do projeto em que este estudo está inserido, somente foram avaliados sólidos para as faixas de carga entre 6 e 8 g N/m<sup>2</sup>d, realizadas no 5º regime operacional. Para avaliar os sólidos aderidos totais, primeiramente foi calculada a massa média de uma *biomedia* limpa e vazia de cada um dos tipos utilizados. Os resultados se encontram na Tabela 11.

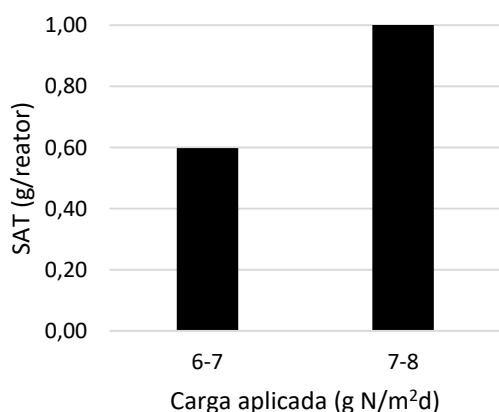
**Tabela 11: Massa média calculada para uma *biomedia* vazia.**

<i>Biomedia</i> utilizada	Massa média (g)	Erro padrão (g)
Kaldnes® K1	0,1658	0,00079
Mutag Biochip™	0,2079	0,00168

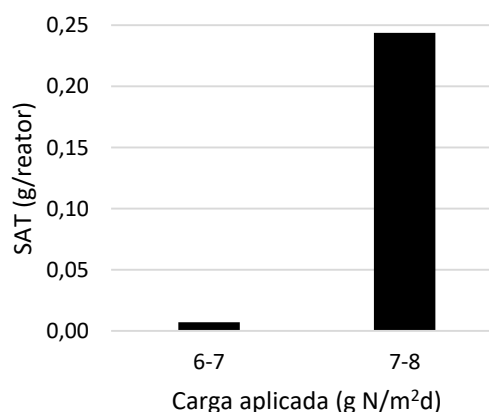
Na Figura 15 são apresentados os resultados de sólidos aderidos totais para os reatores R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>.

**Figura 15: Quantidade de sólidos aderidos nos reatores R<sub>1</sub> (a) e R<sub>2</sub> (b).**

(a) Reator R<sub>1</sub> (Kaldnes® K1)



(b) Reator R<sub>2</sub> (Mutag Biochip™)



Sabe-se pela literatura que o fator chave para a operação de MBBR é a área superficial efetiva disponível para crescimento do biofilme (ØDEGAARD *et al*, 2000). Por este motivo, neste estudo, as frações de enchimento utilizadas foram definidas de modo que a área superficial total de ambos os reatores fosse a mesma, apesar do uso de *biomedias* com diferentes áreas superficiais específicas. Considerando isso e também o fato de que os reatores foram alimentados com a mesma vazão durante todo o período de

operação, era esperado que a concentração de biomassa aderida em ambos os sistemas fosse afetada de forma igual pelo aumento de substrato.

Em ambos os reatores, houve aumento da quantidade de sólidos aderidos com o incremento da carga aplicada. No entanto, observa-se que a *biomedia* Kaldnes® K1 permitiu obter uma maior concentração de sólidos aderidos, possivelmente por conta de seu formato cilíndrico com área interna protegida para o crescimento microbiano, favorecendo a acumulação de biofilme. Trabalhando com os mesmos suportes, BASSIN *et al* (2016) obteve resultados similares, o que indica que a *biomedia* utilizada no reator R<sub>1</sub> apresenta maior facilidade para o crescimento de biomassa aderida.

Apesar da maior quantidade de biomassa em valores absolutos no reator R<sub>1</sub> (de 0,60 para 1,00 g/reator), o aumento ocorrido no reator R<sub>2</sub> foi muito mais significativo (de 0,01 para 0,24 g/reator, isto é, um aumento de 97%), a ponto de fazer com que os suportes ficassem mais pesados e afundassem no reator, abaixo do nível do difusor de ar. Segundo o fabricante, os poros presentes na *biomedia* do reator R<sub>2</sub> permitem adesão permanente do biofilme, o que pode ter favorecido o crescimento microbiano e causado a notável acumulação de biomassa nos suportes (MULTI UMWELTTECHNOLOGIE AG, 2019a).

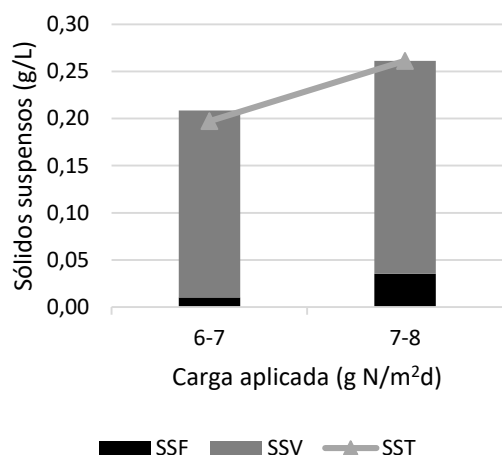
Estes resultados sugerem que, apesar da área superficial disponível para o crescimento do biofilme ser um fator chave, a biomassa aderida a um suporte pode não depender apenas deste valor. O formato e o tamanho das *biomedias* também devem ser levados em conta, situação apontada também por BASSIN *et al* (2016) em estudo sobre nitrificação em presença de substrato orgânico.

Outro ponto importante foi a dificuldade em avaliar a concentração de sólidos aderidos na *biomedia* porosa Mutag Biochip™. Apesar do desenvolvimento de um novo método para quantificação de SAT que tentasse contornar a dificuldade de remover a biomassa aderida apresentada pelo método anterior, o procedimento alternativo criado pode não ser ainda o mais adequado. O erro padrão para o peso médio calculado para *biomedias* limpas e vazias no caso dos suportes utilizados no reator R<sub>2</sub> foi quase o dobro do encontrado para as *biomedias* do reator R<sub>1</sub> (0,48% para Kaldnes® K1 contra 0,81% para Mutag Biochip™). Esta diferença pode ser explicada pela porosidade apresentada pelo segundo tipo de suporte e pode ter influenciado nos resultados apresentados, necessitando de mais estudos para desenvolvimento de metodologias de análises confiáveis.

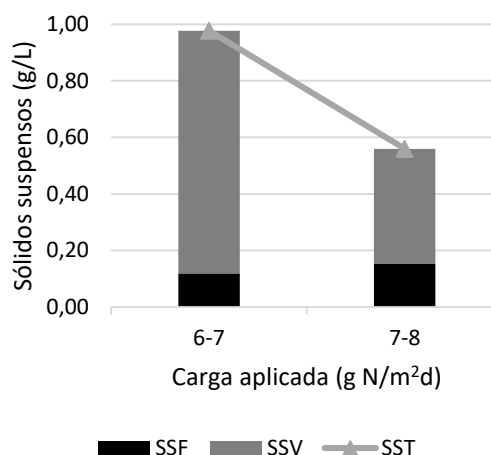
Na Figura 16 podem ser observadas as concentrações de SST, SSF e SSV encontradas para os dois reatores.

**Figura 16: Concentração de sólidos suspensos nos reatores R<sub>1</sub> (a) e R<sub>2</sub> (b).**

(a) Reator R<sub>1</sub> (Kaldnes<sup>®</sup> K1)



(b) Reator R<sub>2</sub> (Mutag Biochip<sup>™</sup>)



A concentração de sólidos suspensos totais no reator R<sub>1</sub> aumentou de 0,20 para 0,26 g/L, enquanto a concentração no R<sub>2</sub> sofreu uma queda com o aumento da carga aplicada (de 0,98 para 0,56 g/L).

O crescimento de biomassa aderida nas *biomedias* Kaldnes<sup>®</sup> K1 pode ter causado o desprendimento de parte desse biofilme, aumentando a concentração de sólidos suspensos no reator R<sub>1</sub>. Outros estudos também concluíram que o aumento da carga de entrada, particularmente a carga orgânica, causou o aumento da concentração de sólidos aderidos, levando à saturação dos suportes e ao desprendimento de sólidos para o meio líquido, aumentando assim a concentração de sólidos suspensos (BASSIN *et al*, 2016).

No caso do reator R<sub>2</sub>, como as *biomedias* possuem poros para crescimento permanente do biofilme, isso pode ter feito com que uma menor concentração de sólidos se desprendesse para o meio líquido, diminuindo a concentração de SST no reator.

Em ambos os reatores, a concentração de SSV foi muito maior que a de SSF. No reator R<sub>1</sub>, os SSV constituíram entre 95 e 86% do total de sólidos (contra 5 e 14% de SSF), enquanto no R<sub>2</sub> essa porcentagem variou de 88 a 72% (para 12 e 28% de SSF). Isso mostra que a maior parte dos sólidos suspensos tem forte relação com a atividade microbiana e podem ter apresentado função importante na nitrificação da carga nitrogenada aplicada.

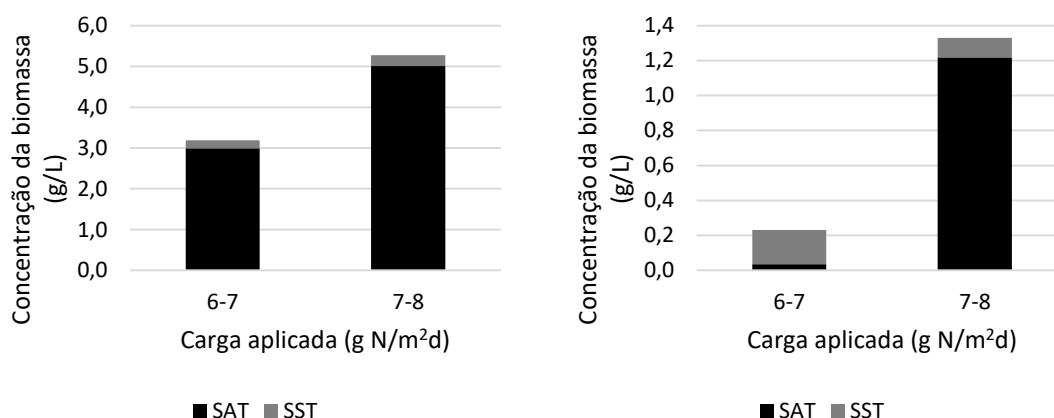
Apesar disso, a porcentagem de sólidos suspensos fixos aumentou nos dois reatores, acompanhando o aumento da carga aplicada, o que permite inferir que o aumento da carga amoniacal imposta aos sistemas teve como consequência a produção de material inerte em detrimento da produção de biomassa ativa. Segundo CAMPOS *et al* (1999), a densidade de biomassa suspensa em reatores nitrificantes é alta, o que pode fazer com que a concentração deste material inerte aumente devido à dificuldade na difusão de OD e substratos.

Na Figura 17 os sólidos suspensos e aderidos são visualizados de forma conjunta. Para efeito de comparação, os sólidos aderidos foram representados na mesma unidade dos sólidos suspensos, isto é, em g/L. A transformação foi feita com base no volume dos reatores (200 mL).

**Figura 17: Concentração de SAT e SST nos reatores R<sub>1</sub> (a) e R<sub>2</sub> (b).**

(a) Reator R<sub>1</sub> (Kaldnes® K1)

(b) Reator R<sub>2</sub> (Mutag Biochip™)



Em geral, os SAT representaram a maior porcentagem dos sólidos totais, exceto na menor carga aplicada no reator R<sub>2</sub>. Isso ocorreu por conta da baixa concentração encontrada para os sólidos aderidos nesta faixa de carga aplicada. Neste estudo, o tipo de suporte influenciou na concentração de biomassa e na forma como ela se apresentava em cada um dos sistemas. No reator R<sub>1</sub>, a concentração de biomassa aumentou em todas as suas formas, seja como biofilme ou biomassa suspensa e ainda nas formas volátil e fixa. No caso do reator R<sub>2</sub>, somente as concentrações de SAT e SSF aumentaram, enquanto as concentrações de SST e SSV diminuíram com o incremento de carga aplicada. Isto indica que deve-se escolher o tipo de *biomedia* com cautela para o uso em tratamentos biológicos, já que causam efeitos diferentes em relação à biomassa aderida e suspensa.

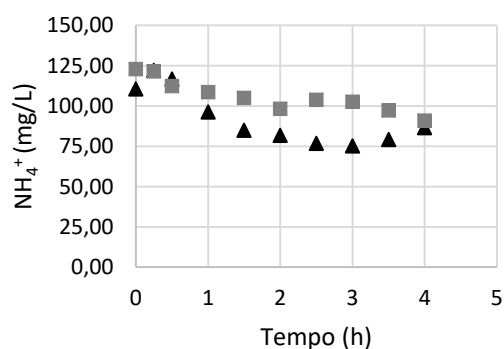
É importante ressaltar, no entanto, que o tipo de suporte utilizado não afetou diretamente o desempenho do sistema. A baixa concentração de SAT no reator R<sub>2</sub> em relação ao reator R<sub>1</sub> parece ter sido compensada pelos valores mais altos de SST. Essa pode ser a causa de, apesar das diferentes concentrações de sólidos, a remoção de amônia ter sido bem parecida em ambos os reatores. Conclusões similares foram alcançadas por BASSIN *et al* (2016) utilizando os mesmos suportes para avaliar remoção de amônia em presença de matéria orgânica.

### 5.5. Teste de nitrificação

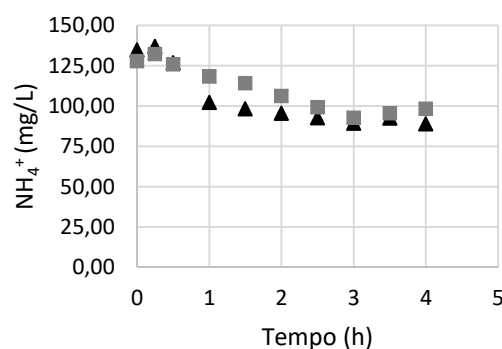
Foram realizados experimentos em batelada nos reatores MBBR, com o intuito de obter o perfil de consumo de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo. Os resultados podem ser observados na Figura 18.

**Figura 18: Resultados do teste de nitrificação realizado para os reatores R<sub>1</sub> (a) e R<sub>2</sub> (b), com presença de sólidos suspensos e aderidos (▲) e somente sólidos suspensos (■).**

(a) Reator R<sub>1</sub> (Kaldnes® K1)



(b) Reator R<sub>2</sub> (Mutag Biochip™)



▲ Sólidos suspensos e aderidos    ■ Sólidos suspensos    ▲ Sólidos suspensos e aderidos    ■ Sólidos suspensos

É possível perceber que a diminuição da concentração de amônia foi mais afetada pela presença de sólidos aderidos do que pelos sólidos suspensos, especialmente no caso do reator R<sub>1</sub>, em que os pontos são mais distantes. Isto pode ser altamente relacionado à concentração de cada um dos tipos de sólidos presentes nos reatores, visto que, como mencionado anteriormente, os sólidos aderidos compõe grande parte da biomassa tanto no reator preenchido com suportes Kaldnes® K1 quanto no reator que contém Mutag

Biochip™. No caso do reator R<sub>2</sub>, a proximidade dos pontos da curva pode indicar que a participação dos sólidos suspensos teve maior peso. Esta pode ser a explicação para os reatores terem eficiências tão próximas mesmo com concentrações tão distintas de sólidos.

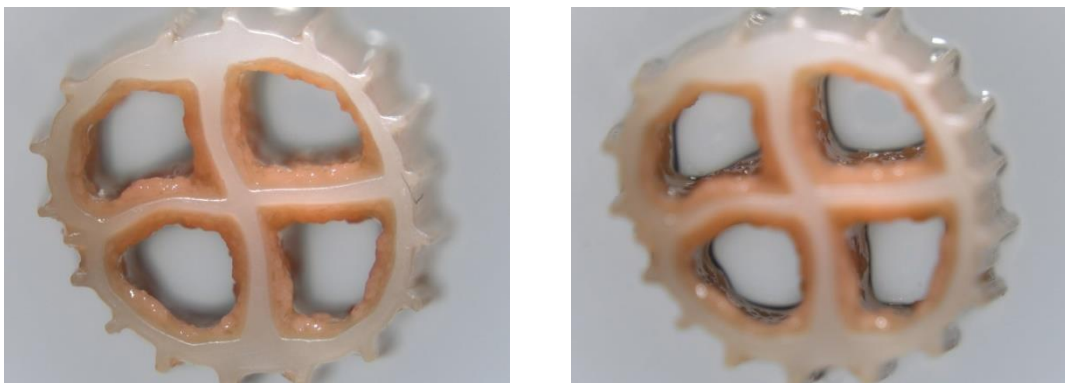
BASSIN *et al* (2016), em seu estudo, também concluíram que apesar da atividade nitrificante ser realizada em sua maior parte pelas bactérias presentes no biofilme, a biomassa suspensa também apresentou papel relevante na remoção de amônia.

### 5.6. Microscopia do biofilme

Foram realizadas algumas análises microscópicas da biomassa aderida aos suportes de ambos os reatores. Todas as análises ocorreram durante o último regime operacional do estudo.

O equipamento permitiu utilizar o foco da câmera para capturar imagens do biofilme em vários níveis da *biomedia* Kaldnes® K1 (Figura 19).

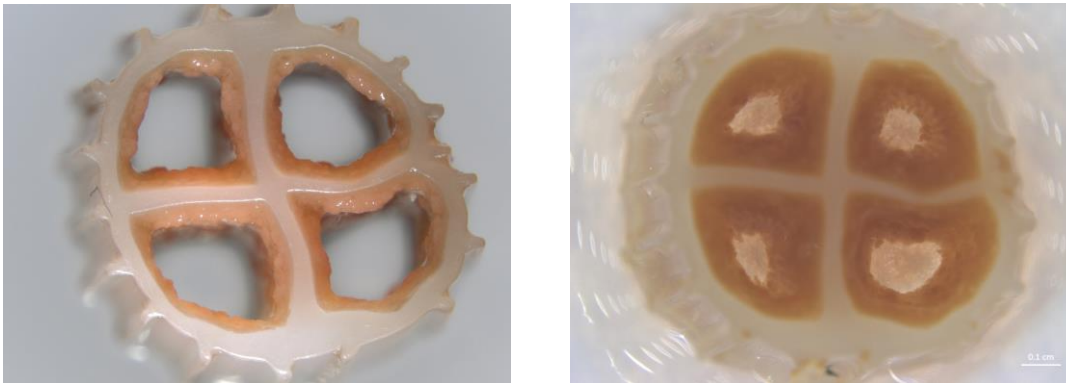
**Figura 19: Imagens obtidas através da análise microscópica da *biomedia* Kaldnes® K1, mostrando diferentes níveis do biofilme no interior da mesma.**



A Figura 19 mostra imagens feitas no mesmo dia, para uma mesma *biomedia* do tipo Kaldnes® K1. É possível ver através do foco adotado para a câmera as diferentes camadas de biofilme no interior do suporte. Na Figura 20, observa-se o crescimento do biofilme na *biomedia* após intervalo de aproximadamente 2 meses entre as imagens.



**Figura 20: Imagens obtidas através da análise microscópica da *biomedia* Kaldnes® K1, mostrando o crescimento do biofilme após um período de 2 meses.**



A análise foi feita em intervalo de tempo semelhante ao utilizado para os sólidos aderidos e foi possível visualizar o crescimento do biofilme nos suportes utilizados no reator R<sub>1</sub>. O método utilizado se mostrou bastante adequado, permitindo visualizar várias camadas do biofilme aderido no interior dos suportes.

Na Figura 21 é possível visualizar os resultados da análise para o suporte Mutag Biochip™, utilizado no reator R<sub>2</sub>, com intervalo de aproximadamente 1 mês entre as imagens.

**Figura 21: Imagens obtidas através da análise microscópica da *biomedia* Mutag Biochip™, mostrando o crescimento do biofilme após um período de 1 mês.**



Devido à estrutura porosa da *biomedia* Mutag Biochip™, o método de análise por microscópio com câmera acoplada não se mostrou adequado, já que só foi possível ver uma fina camada da biomassa aderida, enquanto há uma quantidade considerável de sólidos dentro dos poros do suporte. Apesar disso, foi possível observar o crescimento do biofilme nos poros externos das *biomedias* do reator R<sub>2</sub>.

## 6. Conclusões

Diante dos dados apresentados, este trabalho permitiu avaliar a nitrificação em dois reatores biológicos paralelos ( $R_1$  e  $R_2$ ), preenchidos com diferentes suportes, nos quais a carga amoniacal aplicada variou de 3,80 até 10,55 g N/m<sup>2</sup>d. Os reatores  $R_1$  e  $R_2$  obtiveram desempenhos similares, sendo o primeiro levemente superior ao segundo. O aumento de carga foi um obstáculo à nitrificação, contudo, a remoção de amônia foi alcançada, atingindo níveis em torno de 55 e 50% para o  $R_1$  e  $R_2$ , respectivamente.

Apesar da aparente estabilização da eficiência, houve um aumento na carga removida de ambos os reatores, acompanhando a elevação da carga de entrada. Foram atingidos valores máximos de carga removida de 5,98 g N/m<sup>2</sup>d no  $R_1$  e 6,25 g N/m<sup>2</sup>d no  $R_2$  para os dois valores mais altos de carga aplicada (10,55 e 10,16 g N/m<sup>2</sup>d, respectivamente). Desta forma, conclui-se que é possível remover cargas nitrogenadas bastante elevadas em sistemas MBBR em ausência de substrato orgânico.

O tipo de suporte utilizado não parece ter afetado o desempenho dos reatores, visto que os resultados foram bastante similares. No entanto, o aumento de carga teve grande influência na eficiência, obtendo resultados muito inferiores àqueles atingidos em outros estudos.

Os suportes empregados apresentaram grande influência ao crescimento da biomassa, ao contrário do esperado pela literatura. O suporte utilizado no reator  $R_1$  acumulou maiores quantidades de sólidos aderidos em valores absolutos. Por outro lado, no reator  $R_2$ , a variação foi muito maior, com um crescimento de biomassa de 97%. Desta forma, percebe-se que a área superficial disponível para crescimento não deve ser o único fator a ser considerado no desenvolvimento de um sistema MBBR, já que o formato e tamanho das *biomedias* parecem ter influência no crescimento da biomassa.

Em relação aos sólidos suspensos, houve grande relação com a atividade microbiana em ambos os reatores, já que a maior parcela era composta por sólidos voláteis. Entretanto, o aumento da carga causou o crescimento de uma maior quantidade de sólidos inertes, em detrimento da produção de biomassa ativa que poderia aumentar o rendimento da nitrificação.

O crescimento de SAT no reator  $R_1$  pode ter causado a saturação dos suportes e o desprendimento de biomassa, aumentando assim a concentração de sólidos suspensos. Já

no reator R<sub>2</sub>, o crescimento permanente diminuiu a quantidade de SST. Ainda assim, ambos os reatores exibiram maiores concentrações de biomassa aderida do que em suspensão ao longo da operação.

Observou-se que o reator R<sub>1</sub>, contendo *biomedias* Kaldnes® K1, possuía maior concentração de SAT que o reator R<sub>2</sub>. No caso dos SST, ocorreu o oposto: o reator preenchido com *biomedias* Mutag Biochip™ teve maiores concentrações que o primeiro. Apesar da diferença na distribuição do crescimento da biomassa, em ambos os sistemas percebeu-se através do teste de nitrificação que a contribuição da biomassa aderida para a remoção de amônia foi muito maior que a da biomassa suspensa. Importante ressaltar aqui que a maior concentração de sólidos aderidos tem relação estreita com este resultado. No entanto, é possível assumir que no reator R<sub>2</sub> a biomassa em suspensão teve maior importância para o resultado final do que no reator R<sub>1</sub>, já que, mesmo com menores concentrações de biomassa aderida, foram encontrados valores similares de eficiência nos dois reatores.

Por conta do crescimento permanente nos poros do suporte Mutag Biochip™, foi necessário desenvolver um método alternativo para quantificação de sólidos aderidos a esta *biomedia*. Esta metodologia permitiu encontrar a concentração de SAT nos reatores sem a necessidade de remover a biomassa aderida, mas ainda pode apresentar erros, influenciando nos resultados encontrados. Esta dificuldade não foi isolada, já que a microscopia também não apresentou resultados adequados para o suporte poroso utilizado no reator R<sub>2</sub>.

Este trabalho fornece apoio para que outros estudos sejam desenvolvidos com vistas ao aumento de carga de nitrogênio amoniacal, tanto na presença como na ausência de substrato orgânico. As conclusões deste estudo permitem avaliar a influência do aumento de carga nitrogenada em ausência de carbono orgânico, servindo como referência para estudos futuros em presença deste substrato, bem como estudos sobre remoção de nitrogênio pós tratamento para remoção de matéria orgânica. Além disso, neste estudo só foi possível avaliar a remoção de amônia. É de grande valia analisar a formação dos produtos da nitrificação (nitrato e nitrito) de modo que o balanço de nitrogênio seja avaliado.

Recomenda-se ainda a realização de mais estudos comparativos entre suportes para crescimento microbiano aderido, visto que os resultados atingidos sugerem que não

só a área superficial efetiva tem influência na eficiência do tratamento biológico. Finalmente, sugere-se que outras metodologias para estudo de suportes porosos sejam desenvolvidas, de modo que os resultados sejam mais confiáveis e possam ser replicados.

## 7. Referências Bibliográficas

AHN, Y. H., 2006, "Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review", **Process Biochemistry**, v. 41, n. 8, agosto, pp. 1709-1721.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005, **Standard methods for examination of water and wastewater**. 21 ed. Washington D.C., USA.

BAE, W. *et al*, 2001, "Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors", **Biodegradation**, v. 12, n. 5, setembro, pp. 359-366.

BASSIN, J. P., 2008, **Nitrificação de efluentes salinos em reatores de leito móvel com biofilme e biorreatores agitados**. Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BASSIN, J.P. *et al*, 2012, "Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures", **Water Research**, v. 46, n. 12, agosto, pp. 3805-3816.

BASSIN, J. P. *et al*, 2016, "Effect of increasing organic loading rates on the performance of moving-bed biofilm reactors filled with different support media: Assessing the activity of suspended and attached biomass fractions", **Process Safety and Environmental Protection**, v. 100, março, pp. 131-141.

BAUR, L., 2012, **Estudo e identificação de nitrogênio em efluentes de curtume**. Dissertação de M.Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

BRASIL, 2011, **Resolução CONAMA Nº 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

CAMPOS, J. L. *et al*, 1999, "Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit", **Bioresource Technology**, v. 68, maio, pp. 141-148.

CAMPOS, J. L. *et al*, 2007, "Stability of a nitrifying activated sludge reactor", **Biochemical Engineering Journal**, v. 35, n. 1, julho, pp. 87-92.

CANADÁ, 2019. Justice Laws Website. **System of Points: Final Discharge Point**. Disponível em: <<https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-2012-139/page-12.html#h-42>>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2019, 20:03:09.

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. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CHU, W. *et al*, 2011, "Impacts of drinking water pretreatments on the formation of nitrogenous disinfection by-products", **Bioresource Technology**, v. 102, n. 24, dezembro, pp. 11161-11166.

DELATOLLA, R. *et al*, 2009a, "In situ characterization of nitrifying biofilm: Minimizing biomass loss and preserving perspective", **Water Research**, v. 43, n. 6, abril, pp. 1775-1787.

DELATOLLA, R. *et al*, 2009b, "Kinetic analysis of attached growth nitrification in cold climates", **Water Science & Technology**, v. 60, n. 5, pp. 1173-1184.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1989. **Ambient Water Quality Criteria for Ammonia (Saltwater)**. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/00001N64.PDF?Dockey=00001N64.PDF>>. Acesso em: 19 de novembro de 2018, 23:02:16.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2013. **Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria for Ammonia: Freshwater**. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P100IKWL.PDF?Dockey=P100IKWL.PDF>>. Acesso em: 19 de novembro de 2018, 23:02:20.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2014. **Summary Table for the Nutrient Criteria Documents**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-08/documents/criteria-nutrient-ecoregions-sumtable.pdf>>. Acesso em: 19 de novembro de 2018, 23:25:51.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2018. **National Primary Drinking Water Regulations**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2019, 20:05:26.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2019a. **National Recommended Water Quality Criteria: Aquatic Life Criteria Table**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table>>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2019, 20:04:03.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2019b. **National Recommended Water Quality Criteria: Human Health Criteria Table**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-human-health-criteria-table>>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2019, 20:05:05.

FIGUEROA, L. A., SILVERSTEIN, J., 1992, "The effect of particulate organic matter on biofilm nitrification", **Water Environment Research**, v. 64, n. 5, pp. 728–733.

FLECK, L., TAVARES, M. H. F., EYNG, E., "Remoção biológica de nitrogênio em efluentes líquidos: Uma revisão", **Revista Eixo**, v. 4, n. 2, julho-dezembro, pp. 77-88

FORREST, D., DELATOLLA, R., KENNEDY, K., 2015, "Carrier effects on tertiary nitrifying moving bed biofilm reactor: An examination of performance, biofilm and biologically produced solids", **Environmental Technology**, v. 37, n. 6, setembro, pp. 662-671.

FOSTER, S., HIRATA, R., 1991, **Determinación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas: Una metodología basada en datos existentes**. 2 ed. Lima, Peru. CEPIS - Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente.

FURUMAI, H., RITTMANN, B. E., 1994, "Evaluation of multiple-species biofilm and floc processes using a simplified aggregate model", **Water Science & Technology**, Great Britain, v. 29, n. 10-11, pp. 439-446.

GRUNDITZ, C., DALHAMMAR, G., 2001, "Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of Nitrosomonas and Nitrobacter", **Water Research**, v. 35, n. 2, fevereiro, pp. 433-440.

JONES, R. D., HOOD, M. A., 1980, "Effects of temperature, pH, salinity, and inorganic nitrogen on the rate of ammonium oxidation by nitrifiers isolated from wetland environments", **Microbial Ecology**, v. 6, n. 4, dezembro, pp. 339-347.

JORDÃO, E. P., PESSÔA, C. A., 2011. **Tratamento de esgotos domésticos**. 6 ed. Rio de Janeiro. ABES.

KARTHIK, M. *et al*, 2008, "Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment", **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, junho, pp. 721-730.

- KNOBELOCH, L., *et al*, 2000 “Blue babies and nitrate-contaminated well water”, **Environmental Health Perspectives**, v. 108, n. 7, julho, pp. 675-678.
- KUBITZA, F., 1998, “Qualidade da água na produção de peixes - Parte II”, **Panorama da Aqüicultura**, v. 8, n. 46, março-abril, pp. 35-41.
- LAZAROVA, V., MANEM J., 1995, “Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment”, **Water Research**, v. 29, n. 10, outubro, pp. 2227-2245.
- LIMA, P. S., 2015, **Avaliação do efeito da carga orgânica na operação de um sistema MBBR de dois estágios visando a remoção de matéria orgânica e nitrogênio**. Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MAHLER, R. L., COLTER, A., HIRNYCK, R., 2007, **Nitrate in Groundwater**. University of Idaho - Extension.
- MENDONÇA, H. V. *et al*, 2012, “Remoção de nitrogênio e fósforo de águas residuárias de laticínios por sistemas alagados construídos operando em bateladas”, **Revista Ambiente e Água**, v. 7, n. 2, agosto, pp. 75-87.
- METCALF, L., EDDY, H., 2003, **Wastewater engineering: Treatment and reuse**. 4. ed. New York. Mcgraw Hill.
- MOUSSA, M. S. *et al*, 2006, “Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial cultures of nitrifiers”, **Water Research**, v. 40, n. 7, abril, pp.1377-1388.
- MOUSSAVI, G., BARIKBIN, B., MAHMOUDI, M., 2010, "The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR", **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, abril, pp. 498-504.
- MULTI UMWELTTECHNOLOGIE AG, 2019a. **Information**. Disponível em: <<https://www.mutag.de/en/information-en>>. Acesso em: 9 de janeiro de 2019, 16:21:24
- MULTI UMWELTTECHNOLOGIE AG, 2019b. **Specification data sheet**. Disponível em: <<https://www.mutag.de/files/pdf/en/specification-mbc-30-eng.pdf?fe6cfe4f9b>>. Acesso em: 18 de fevereiro de 2019, 19:59:00.



ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., WESTRUM, T., 1994, “A new moving bed biofilm reactor - applications and results”, **Water Science & Technology**, v. 29, n. 10-11, outubro, pp. 157-165.

ØDEGAARD, H., GISVOLD, B., STRICKLAND, J., 2000, “The influence of carrier size and shape in the moving bed biofilm process”, **Water Science & Technology**, v. 41, n. 4-5, pp. 383-391.

ØDEGAARD, H., 2006, “Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process”, **Water Science & Technology**, v. 53, n. 9, abril, pp. 17-33.

PASTORELLI, G. *et al*, 1999, “Phosphorus and nitrogen removal in moving-bed sequencing batch biofilm reactors”, **Water Science & Technology**, v. 40, n. 4-5, pp. 169-176.

PIVELI, R. P., 2009, "Utilização de Esgoto Tratado na Agricultura: Aporte de Água e Nutrientes". In: MOTA, F. S. B., VON SPERLING, M. (eds), **Nutrientes de esgoto sanitário: Utilização e remoção**. 1 ed., capítulo 3. Rio de Janeiro. ABES.

RIO DE JANEIRO, 1986, **Norma Técnica Nº 202 R-10**, de 12 de dezembro de 1986. Critérios e Padrões Para Lançamento de Efluentes Líquidos.

RITTMANN, B. E., MANEM, J. A., 1992, “Development and experimental evaluation of a steady-state, multispecies biofilm model”, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 39, n. 9, abril, pp. 914–922.

RITTMANN, B. E., MCCARTY, P. L., 2001, **Environmental biotechnology: Principles and applications**. 1 ed. New York: Mcgraw Hill.

RUSTEN, B., *et al*, 2006, “Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors”, **Aquacultural Engineering**, v. 34, n. 3, maio, pp. 322-331.

SÃO PAULO, 1976, **Decreto Estadual Nº 8.468**, de 08 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei Nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente.

SHAO-LAN, D., LING, L., MENG-JUN, Z., 2009, “Investigation on the distribution of COD and nitrogen emissions during cattlehide leather-making process”. In: **XXX Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies**, Pequim, China, outubro.

SHORE, J. L. *et al*, 2012, "Application of a moving bed biofilm reactor for tertiary ammonia treatment in high temperature industrial wastewater", **Bioresource Technology**, v. 112, maio, pp. 51-60.

SILVA, L. M., 2010, "Gestão ambiental de recursos hídricos: pressupostos básicos, conceitos, modelos e instrumentos", **Caminhos de Geografia**, v. 11, n. 36, dezembro, pp. 207-223.

TEIXEIRA, R. M., 2006, **Remoção de nitrogênio de efluentes da indústria frigorífica através da aplicação dos processos de nitrificação e desnitrificação em biorreatores utilizados em um sistema de lagoas de tratamento**. Tese de D.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

TSUNEDA, S. *et al*, 2003, "Characterization of nitrifying granules produced in an aerobic upflow fluidized bed reactor", **Water Research**, v. 37, n. 20, dezembro, pp. 4965–4973.

VAN HAANDEL, A., KATO, M., VON SPERLING, M., 2009, "Remoção Biológica de Nitrogênio: Aplicações para o Sistema de Lodo Ativado". In: MOTA, F. S. B., VON SPERLING, M. (eds), **Nutrientes de esgoto sanitário: Utilização e remoção**. 1 ed., capítulo 6. Rio de Janeiro. ABES.

VOET, D., VOET, J. G., PRATT, C. W., 2014, **Fundamentals of biochemistry: Life at the molecular level**. 4 ed. New York. John Wiley & Sons.

VON SPERLING, M., 1996, **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. Belo Horizonte. DESA-UFMG.

VON SPERLING, M. *et al.*, 2009, "Impacto dos Nutrientes do Esgoto Lançado em Corpos de Água". In: MOTA, F. S. B., VON SPERLING, M. (eds), **Nutrientes de esgoto sanitário: Utilização e remoção**. 1 ed., capítulo 2. Rio de Janeiro. ABES.

WIESMANN, U., 1994, "Biological nitrogen removal from wastewater". In: **Advances in Biochemical Engineering Biotechnology**, v. 51, Springer Verlag, pp. 113-154.

YOUNG, B. *et al*, 2016, "Meso and micro-scale response of post carbon removal nitrifying MBBR biofilm across carrier type and loading", **Water Research**, v. 91, n. 15, março, pp. 235-243.

YOUNG, B. *et al*, 2017a, "Low temperature MBBR nitrification: Microbiome analysis", **Water Research**, v. 111, março, pp. 224-233.

YOUNG, B. *et al*, 2017b, "Post carbon removal nitrifying MBBR operation at high loading and exposure to starvation conditions", **Bioresource Technology**, v. 239, setembro, pp. 318-325.

ZHANG, S. *et al*, 2013, "Responses of biofilm characteristics to variations in temperature and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N loading in a moving-bed biofilm reactor treating micro-polluted raw water", **Bioresource Technology**, v. 131, março, pp. 365-373.

ZHANG, S. *et al*, 2014, "Impacts of temperature and nitrifying community on nitrification kinetics in a moving-bed biofilm reactor treating polluted raw water", **Chemical Engineering Journal**, v. 236, janeiro, pp. 242-250.

ZHU, G. *et al*, 2008, "Biological removal of nitrogen from wastewater", **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 192, pp.159-195.

ZINATIZADEH, A. A. L., GHAYTOOLI, E., 2015, "Simultaneous nitrogen and carbon removal from wastewater at different operating conditions in a moving bed biofilm reactor (MBBR): Process modeling and optimization", **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, agosto, pp. 98-111.